

**Л. М. Якименко**

---

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ  
В ПРИКЛАДНОЙ  
ЭЛЕКТРОХИМИИ**



**МОСКВА  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
1977**

Якименко Л. М.

Электродные материалы в прикладной электрохимии  
М., «Химия», 1977 г.

В книге подробно рассмотрен подход к выбору материалов для электродов. Кратко изложены физико-химические, электрохимические и коррозионные свойства электродных материалов. Описаны способы изготовления электродов, используемых в основных электрохимических производствах (получение хлора, каустической соды, хлоратов, перхлоратов, перекиси водорода, электролиз воды, соляной кислоты и морской воды); приведены эксплуатационные характеристики электродов. Основное внимание уделено анодам с активным слоем из двуокиси рутения, платиновым и платинотитановым анодам, а также электродам, полученным при нанесении на титановую основу окислов неблагородных металлов (свинца, марганца, железа и др.). Рассмотрено влияние выбора материала и конструкции анодов на электрохимические показатели электрохимических производств.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников предприятий, сотрудников научно-исследовательских и проектных институтов химической промышленности и цветной металлургии.

264 с; 17 табл.; 140 рис.; список литературы 1083 ссылки.

Я  $\frac{31403-037}{050(01)-77}$  37-77

Предисловие . . . . .	6
<i>Глава I. Основные процессы промышленной электрохимии и общие требования к электродам . .</i>	8
Развитие электрохимических методов производства в химической промышленности . . . . .	8
Требования к материалу электродов в прикладной электрохимии . . . . .	10
Основные критерии для выбора электродных материалов . . . . .	13
Малоизнашивающиеся аноды . . . . .	17
(МИА)	
Активный слой составного анода . . . . .	23
Условия анодной пассивации металлической основы МИА . . . . .	27
Л и т е р а т у р а . . . . .	29
<i>Глава II. Конструкция электродов . . . . .</i>	32
Общие требования к электродам . . . . .	32
Требования к конструкции электродов . . . . .	35
Электрохимические свойства материала электрода . .	37
Жидкие электроды и электроды с движущейся поверхностью . . . . .	37
Пористые электроды . . . . .	41
Кусковые электроды . . . . .	42
Основные типы стационарных электродов . . . . .	43
Способы уменьшения газонаполнения электролита в межэлектродном пространстве . . . . .	54
Подвод тока и распределение его по поверхности электрода . . . . .	63
Поддержание расстояния между электродами . . . . .	72
Л и т е р а т у р а . . . . .	76
<i>Глава III. Графитовые аноды . . . . .</i>	81
Области применения . . . . .	81
Перенапряжение выделения хлора на графитовом аноде . . . . .	84
Совместное выделение хлора и кислорода на графитовом аноде . . . . .	88
Влияние рН электролита и температуры на износ графитовых анодов . . . . .	89
Химическое окисление графита хлорноватистой кислотой . . . . .	91

Окисление графита в порах анода . . . . .	94
Критическое значение потенциала . . . . .	96
Влияние состава электролита на износ графитовых анодов . . . . .	98
Пропитка графитовых анодов . . . . .	100
Использование графита как основы составных анодов . . . . .	103
Л и т е р а т у р а . . . . .	103

**Глава IV. Металлическая основа малоизнашивающихся анодов . . . . . 107**

Общая характеристика металлов, используемых в качестве основы МИА . . . . .	107
Основные свойства титана . . . . .	108
Растворы водорода в титане и гидриды титана . . . . .	112
Термические окисные пленки на титане . . . . .	117
Электрохимическое окисление поверхности титана . . . . .	119
Поведение титана в растворах серной и соляной кислот . . . . .	122
Поведение титана в щелочных электролитах . . . . .	124
Поведение титана в хлоридных электролитах . . . . .	125
Пробой защитной пленки . . . . .	127
Поведение других пленкообразующих металлов, сплавов титана и некоторых его соединений в хлоридных электролитах . . . . .	128
Л и т е р а т у р а . . . . .	131

**Глава V. Платинотитановые аноды . . . . . 136**

Области применения платины в качестве анодного материала . . . . .	136
Свойства платины и металлов платиновой группы . . . . .	140
Коррозионная стойкость металлов платиновой группы и их сплавов при анодной поляризации . . . . .	142
Коррозионная стойкость платины при электролизе морской воды . . . . .	148
Образование окисных слоев на платине . . . . .	150
Пассивирование платины и ПТА в процессе разряда ионов хлора . . . . .	153
Поведение платинированных титановых анодов при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов . . . . .	155
Поведение ПТА при электролизе щелочных карбонатных растворов . . . . .	161
Поведение платины и ПТА при анодной поляризации в растворах соляной и хлорной кислот . . . . .	168
Поведение платины и ПТА при анодной поляризации в серной кислоте . . . . .	173
Нанесение платины на поверхность анода . . . . .	174
Гальваническое покрытие титана платиной . . . . .	175
Л и т е р а т у р а . . . . .	179

**Глава VI. Окиснорутениевые аноды . . . . . 185**

Общий обзор предложений по окисным анодам, содержащим металлы платиновой группы . . . . .	185
Окисные рутениевотитановые аноды (ОРТА) . . . . .	188
Электрохимические и коррозионные свойства рутения . . . . .	189
Поведение анодов на основе $RuO_2$ в хлоридных электролитах . . . . .	196

Поведение анодов на основе $\text{RuO}_2$ в хлорид-хлоратных электролитах . . . . .	203
Технические и экономические преимущества анодов на основе $\text{RuO}_2$ . . . . .	206
Использование ОРТА в производстве хлора и каустической соды электролизом с ртутным катодом . . . . .	209
Использование ОРТА в производстве хлора и каустической соды электролизом с твердым катодом . . . . .	213
Использование ОРТА в других процессах прикладной электрохимии . . . . .	217
Л и т е р а т у р а . . . . .	218

*Глава VII. Аноды из неблагородных металлов и их окислов . . . . .* 222

Аноды из неблагородных металлов . . . . .	222
Аноды на основе окислов железа . . . . .	224
Аноды из двуокиси свинца . . . . .	224
Аноды из $\text{PbO}_2$ в производстве хлоратов . . . . .	226
Аноды из $\text{PbO}_2$ в производстве перхлоратов . . . . .	227
Другие области применения анодов из $\text{PbO}_2$ . . . . .	228
Аноды из окислов марганца . . . . .	228
Другие типы анодов на основе неблагородных металлов и их соединений . . . . .	232
Л и т е р а т у р а . . . . .	233

*Глава VIII. Катод и катодные материалы . . . . .* 237

Катодные процессы и поведение катодных материалов . . . . .	237
Перенапряжение выделения водорода на металлах . . . . .	239
Перенапряжение выделения водорода на титане . . . . .	242
Катодные материалы с высоким перенапряжением выделения водорода . . . . .	243
Взаимодействие металлов с водородом . . . . .	246
Растворимость водорода в переходных металлах IV группы . . . . .	249
Наводороживание металлов при катодной поляризации . . . . .	250
Изменение перенапряжения выделения водорода при наводороживании металлов . . . . .	255
Поведение катодов в различных средах . . . . .	256
Л и т е р а т у р а . . . . .	260

Электрохимические методы производства очень широко применяются в настоящее время в химической промышленности, цветной металлургии и во многих других отраслях народного хозяйства.

В дальнейшем можно ожидать быстрый рост электрохимических методов производства, поскольку в ряде случаев они позволяют получать продукты высокой чистоты более удобным и экономичным способом по сравнению с чисто химическими методами.

При осуществлении электрохимических процессов в промышленности большое значение имеет правильный выбор электродных материалов и конструкции электродов. От правильного решения этих задач зависят такие основные технико-экономические показатели производства, как удельная затрата электроэнергии, селективность процесса, выход целевого продукта по току и чистота получаемого продукта, затраты на организацию производства, а также затраты материальных и трудовых ресурсов на ремонт электролизеров.

Обычно конструкции электродов и применяемые для их изготовления материалы рассматриваются в монографиях, посвященных отдельным производствам прикладной электрохимии; опубликованы также монографии, посвященные производству отдельных видов электродов, например угольных и графитовых анодов.

В настоящей работе автор делает попытку осветить весь круг вопросов, связанных с электродами и электродными материалами.

Необходимость издания такой книги особенно актуальна в связи с тем, что в настоящее время очень широко проводятся работы по разработке различных типов малоизнашивающихся электродов и внедрению их в различные производства прикладной электрохимии. Важную роль играют составные электроды, в которых на металлическую основу электрода (из титана или аналогичного ему пленкообразующего металла или сплава), служащую для придания электроду механической прочности, а также для подвода и разводки тока по всей поверхности электрода, наносят электрохимически активный слой. Основная часть книги посвящена рассмотрению составных электродов; старые и хорошо известные электроды и электродные материалы, такие, как графит, освещены менее подробно.

Электродные материалы и конструкции электродов рассмотрены применительно к процессам электролиза без выделения металлов. Такие процессы используются для получения химических продуктов.

В книге освещены только основные вопросы затронутой проблемы, так как объем книги не позволяет дать полное описание всего накопившегося информационного материала.

Вопросы технологии освещались только в той мере, которая была необходима, чтобы дать характеристики электрохимических и коррозионных свойств описываемых электродов.

Значения электродных потенциалов, за исключением особо оговоренных случаев, приведены по сравнению с нормальным водородным электродом.

Автор приносит глубокую благодарность И. Д. Модылевской за большую помощь, оказанную ею при написании книги, полезные советы и участие в обсуждении многих вопросов в процессе работы над книгой.

## ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭЛЕКТРОДАМ

### РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРОИЗВОДСТВА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Электрохимические методы широко используют во многих отраслях промышленности. Электролизом расплавленных электролитов получают такие металлы, как алюминий, магний, кальций, литий, натрий; электрохимические методы применяют в гидроэлектрометаллургии для выделения меди, никеля, цинка и других металлов из их водных растворов и для рафинирования черновых металлов, полученных металлургическими методами. Широко применяют гальванические покрытия технических металлов медью, хромом, никелем, цинком, золотом, серебром, платиной и другими металлами.

В химической промышленности электрохимические процессы без выделения металлов широко используют для производства многих химических продуктов (хлора, каустической соды, хлоратов, перхлоратов и хлорной кислоты, перекиси водорода, персульфатов и перборатов, перманганата калия, двуокиси марганца и ряда других).

Для получения многих органических соединений используют процессы электрохимического окисления, восстановления и димеризации. Химические источники тока и электрохимические аккумуляторы широко применяют в радиотехнике, средствах связи, автоматизации, в различного вида транспортных устройствах.

Электроды и электродные материалы будут рассмотрены применительно к электрохимическим процессам, протекающим без выделения металлов и используемым для получения тех или иных химических продуктов.

В последние десятилетия производства прикладной электрохимии получили очень большое развитие, мировое потребление электроэнергии на процессы промышленной электрохимии возросло до 300—350 млрд. кВт·ч/год. Наиболее крупными потребителями электроэнергии в процессе электролиза являются производства алюминия и магния. На электролитическое получение химических продуктов расходуется около одной трети всей электроэнергии, потребляемой электрохимической промышленностью [1]. В дальнейшем, в связи с быстрым ростом этих производств, можно ожидать увеличение расхода электроэнергии.

Из процессов электролиза без выделения металлов наиболее крупным потребителем электрической энергии является производство хлора и каустической соды (мировое потребление около 100 млрд. кВт·ч/год) [2]. На процесс электролиза воды расходуется около 10 млрд. кВт·ч/год и на электрохимический синтез неорганических и органических продуктов 7—10 млрд. кВт·ч/год [3], в том числе на производство хлоратов и перхлоратов 4—5 млрд. кВт·ч/год.



С 1940 по 1970 г. объем мирового производства и затраты электроэнергии на получение хлора и каустической соды выросли почти в 14 раз, а на производство хлоратов натрия и калия — примерно в 4 раза.

Различные отрасли прикладной электрохимии развиваются очень неравномерно. При общем бурном развитии промышленной электрохимии в производстве некоторых продуктов электрохимические методы уступают химическим, которые оказываются более экономичными, например производство перекиси водорода и электролиз воды. Электрохимические способы получения перекиси водорода, которые еще недавно широко использовались в промышленности, в настоящее время практически полностью вытеснены во многих странах более экономичными химическими методами.

Электролиз воды с выделением водорода и кислорода получил большое развитие в первой половине XX столетия в странах, богатых гидроэлектроэнергией, для производства синтетического аммиака и метанола. Так, например, в скандинавских странах, Италии, СССР были созданы установки по электролизу воды. Однако в последние десятилетия для производств, потребляющих водород в больших количествах (производство синтетического аммиака), водород получают из природного газа и углеродсодержащего сырья [4].

Электролитический водород широко используется для гидрогенизации жиров и других органических продуктов, для охлаждения мощных электрогенераторов, в металлообработке для создания восстановительной атмосферы и многих других целей [5, 6].

Электрохимический способ получения водорода и кислорода имеет преимущества перед другими способами там, где по условиям технологии требуется газ высокой чистоты в малых количествах. Высказываются предположения, что в связи с ограниченностью запасов природного газа, нефти и других углеродсодержащих видов энергетического сырья в будущем производство водорода электролизом воды может послужить основой для создания глобальной энергетической системы [7, 8].

Интересно предложение по производству водорода с помощью электролиза перегретого пара в твердом электролите, например из окиси циркония, активированной добавками. Такой электролит является селективным проводником ионов  $O^{2+}$  при температуре выше  $900^\circ C$  [9]. Кислород перегретого пара ионизируется, переносится в виде иона  $O^{2+}$  через твердый электролит и разряжается на аноде, выделяясь в виде газообразного кислорода. Водород отделяют затем от оставшегося неразложенным перегретого пара.

В некоторых отраслях прикладной электрохимии не удается создать химические процессы, близкие по экономичности к используемым электрохимическим. Происходит очень быстрый рост производства электрохимическими методами таких продуктов, как хлор и каустическая сода, хлораты, перхлораты, и хлорная кислота, перманганат калия, щелочные металлы и ряд других продуктов.

В настоящее время применение новых технических решений создает основу для возрождения в промышленности старых электрохимических процессов, не используемых ранее из-за меньшей их рентабельности по сравнению с химическими способами [10, 11]. Так, например, вновь используется процесс электролиза морской воды, а также электролиз растворов поваренной соли с целью получения растворов гипохлорита натрия, для замены жидкого хлора, используемого в настоящее время для хлорирования питьевой и хозяйственной воды, обеззараживания коммунальных и промышленных сточных вод. При электрохимическом методе получения гипохлорита натрия нет необходимости использовать жидкий хлор, а следовательно, строить хранилища для жидкого хлора. Это исключает возможные неприятности, возникающие при нарушениях герметичности хранилищ жидкого хлора и значительных утечках его в атмосферу.

Находят применение в народном хозяйстве новые электрохимические процессы и методы производства. В последнее время успешно развиваются электрохимические способы обессоливания морской и сильно минерализованных грунтовых вод, обезвреживание промышленных сбросов. Хотя применение электрохимических способов получения питьевой воды еще невелико, в ближайшем будущем для приморских районов и районов засушливых степей и полупустынь можно ожидать более широкое использование этого метода.

Несмотря на успешное применение процессов электроорганического синтеза в начале нашего столетия, они не получили дальнейшего развития. Некоторые производства, основанные на этих процессах, были заменены химическими способами производства. В 50—60-х годах были проведены исследовательские работы по теоретическим основам процессов электроорганического синтеза и по препаративному синтезу ряда органических соединений [12—15]. Это привело к разработке технологии и организации промышленного производства электрохимическим методом пока еще небольшого ассортимента органических продуктов.

К числу таких производств относятся получение  $\alpha$ -рибозы восстановленным  $\gamma$ -лактона, получение адиподинитрила катодной гидродимеризацией акрилонитрила [3] и некоторые другие.

Изучение адсорбции органических веществ при сильно положительных потенциалах и протекания процессов анодного замещения и присоединения радикалов открывает перспективы использования электрохимических способов для синтеза высокомолекулярных ненасыщенных дикарбоновых кислот и других органических соединений, которые могут найти широкое применение в производстве полимеров, лекарственных препаратов, лакокрасочной промышленности и др. [16—18].

Возможно, что процессы электроорганического синтеза получат в ближайшее время значительно большее использование в промышленности, чем это было до последнего времени [3, 19].

## ТРЕБОВАНИЯ К МАТЕРИАЛУ ЭЛЕКТРОДОВ В ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Одной из наиболее важных технических проблем прикладной электрохимии является правильный выбор материала и конструкция электродов. От решения этих задач зависят во многом конструкция электролизера, энергетический баланс электролитической ячейки и расход электрической энергии, а также направление и селективность протекания электродных процессов. Продукты коррозии электродов могут загрязнять электролит и конечные продукты электролиза и вызывать ряд побочных, вредных процессов.

Затраты на изготовление и последующую замену изношенных электродов часто составляют значительную часть стоимости электролизера, а затраты электрической энергии на процесс электролиза — основную статью затрат на производство.

В каждом из процессов прикладной электрохимии есть своя специфика в протекании электродных процессов и свои требования к условиям проведения технологического процесса, материалу и конструкции электродов, к устройству электролизера.

Во многих производствах прикладной электрохимии желательно иметь минимальное напряжение на ячейке и поэтому применять для анода и катода материалы с возможно более низким перенапряжением для процессов, протекающих на электродах. К таким процессам относятся электролиз водных растворов хлоридов с целью получения хлора и каустической соды, хлоратов, гипохлорита натрия, электролиз водных растворов сульфата натрия для получения серной кислоты и щелочи, электролиз воды для получения водорода и кислорода и некоторые другие.

Однако в ряде случаев для протекания желательных электродных процессов необходимо высокое значение электродного потен-

циала: на аноде — положительнее потенциала выделения кислорода, а на катоде — отрицательнее потенциала выделения водорода. Поэтому стараются подобрать материал электрода и условия протекания электродного процесса так, чтобы иметь возможно более высокое перенапряжение выделения на аноде кислорода или галоида, а на катоде — водорода, и затормозить нежелательные процессы их выделения. Так, например, в процессах анодного окисления хлоратов до перхлоратов, электрохимического синтеза хлорной кислоты, получения надсерной кислоты и в ряде процессов электрохимического синтеза перекисных соединений на аноде параллельно с главным процессом синтеза продуктов высшей степени окисления происходит выделение кислорода, а в хлоридсодержащих электролитах — и хлора. Поэтому для обеспечения протекания желательного анодного процесса и повышения выхода целевого продукта необходимо затруднить процесс разряда кислорода и хлора путем повышения перенапряжения их выделения.

На графитовых анодах могут протекать процессы окисления водных растворов хлоридов щелочных металлов до элементарного хлора, гипохлоритов и хлоратов, однако невозможно осуществить окисление хлоратов до перхлоратов. На платиновых анодах с высоким перенапряжением выделения кислорода электрохимический синтез перхлоратов протекает с хорошим выходом по току. Но на платиновых анодах невозможно достичь высокой степени окисления хлорида до хлората без параллельно протекающего при этом процесса синтеза перхлората в той или иной степени. При проведении на аноде электрохимического синтеза органических соединений в качестве анода необходимо также применять материалы с высоким перенапряжением для выделения кислорода.

При электролизе водных растворов на катоде обычно выделяется водород. Изменения возможны только в том случае, если в растворе присутствуют катионы, разряжающиеся на данном катоде при потенциалах, более положительных, чем потенциал выделения водорода, либо если присутствуют вещества, легко восстанавливающиеся на катоде. Для того чтобы на катоде протекали другие реакции с потенциалами, отрицательнее потенциала выделения водорода, необходимо принять меры для повышения перенапряжения выделения водорода на катоде. Так, например, при проведении процессов электрохимического восстановления органических соединений используют катоды из материалов с высоким перенапряжением выделения водорода, таких, как ртуть, свинец, магнетит и др.

При электролизе водных растворов хлорида натрия с ртутным катодом, вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на ртути и амальгамах щелочных металлов, вместо водорода на катоде выделяется металлический натрий, образующий с ртутью амальгаму. Процесс образования амальгамы щелочного металла способствует снижению потенциала выделения щелочного металла. При содержании в электролите даже незначительных примесей катионов металлов, которые легко восстанавливаются на катоде, не растворяются в ртути и плохо ею смачиваются, на поверхности

ртути образуются металлические включения, которые являются катодными участками с малым перенапряжением выделения водорода. Такие примеси обычно называют амальгамными ядами. Амальгамные яды, присутствующие в электролите или в образовавшейся амальгаме, приводят к увеличению скорости выделения водорода на амальгамном катоде и снижению выхода щелочного металла по току.

При электрохимическом восстановлении, когда получаемый на аноде кислород не представляет интереса, рационально применять

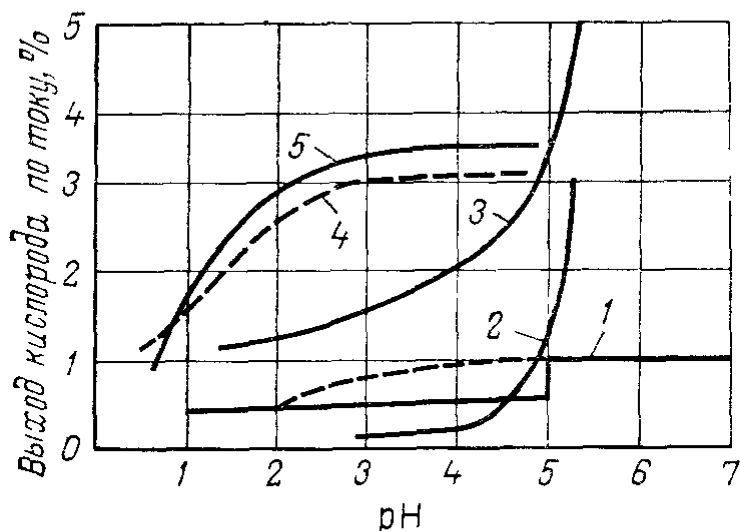


Рис. I-1. Зависимость выхода кислорода по току от рН для различных типов анодов:

1 — ПТА, 80 °С, 2 кА/м<sup>2</sup>; 2 — RuO<sub>2</sub>, 80 °С, 10 кА/м<sup>2</sup>; 3 — PbO<sub>2</sub>, 80 °С, 2 кА/м<sup>2</sup>; 4 — MnO<sub>2</sub>, 90 °С, 1 кА/м<sup>2</sup>; 5 — MnO<sub>2</sub>, 90 °С, 2 кА/м<sup>2</sup>.

аноды с водородной деполяризацией. При этом уменьшение анодного потенциала может приводить не только к снижению расхода электроэнергии на процесс, но и к уменьшению или предотвращению вредных процессов окисления исходного сырья в электролите, а также промежуточных или конечных продуктов восстановления на катоде. При электрохимическом окислении также целесообразнее использовать катод с кислородной деполяризацией. Такие предложения были опубликованы, например, для процесса электролитического получения хлората натрия [20—25]. К анодам и катодам, работающим с деполяризацией (водородной и кислородной соответственно), предъявляются определенные требования, аналогичные требованиям для электродов кислородно-водородных топливных элементов.

Обычно на электродах, как на аноде, так и на катоде, протекает одновременно не одна, а несколько реакций. Селективность протекания реакции и соответственно распределение тока между целевой и побочными реакциями можно в определенной степени регулировать выбором материала электрода, его обработкой и условиями проведения электродного процесса. Так, например, при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов на графитовом аноде параллельно с выделением хлора всегда протекает в большей или меньшей степени разряд кислорода и образование CO<sub>2</sub>.

На рис. I-1 приведена зависимость выхода кислорода по току от величины рН при электролизе водных растворов поваренной соли (300 г/л) на различных анодах. На платиновых и окиснорутениевых анодах выход кислорода по току ниже, чем на анодах из других материалов.

Стандартный потенциал разряда молекул воды с образованием кислорода на аноде ( $E_0 = 1,229$  В) ниже потенциала разряда иона хлора с образованием газообразного хлора ( $E_0 = 1,358—1,359$  В)

[26]. Получение практически чистого хлора при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов на графитовых, платиновых и окиснорутениевых анодах возможно только в результате более высокого перенапряжения выделения кислорода на этих анодах по сравнению с перенапряжением выделения хлора.

На катоде при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов в электролизерах с твердым катодом кроме разряда водорода могут протекать процессы восстановления гипохлорита и хлората, присутствующих в виде примесей в растворе, поступающем через диафрагму в катодное пространство. Эти процессы нельзя рассматривать как вредные, так как они приводят к полной или частичной очистке электролитических щелоков от гипохлорита и хлората. Однако в производствах гипохлоритов, хлоратов или при электролитическом окислении хлоратов до перхлоратов в бездиафрагменных электролизерах процессы катодного восстановления гипохлоритов и хлоратов могут значительно снижать выход целевого продукта по току. Для уменьшения процессов катодного восстановления промежуточных продуктов и конечных продуктов при проведении окислительных процессов принимают специальные меры — разделение электродных пространств диафрагмами, подбор материала катода, введение специальных добавок. Так, например, добавляют хромовокислые соли к электролиту при электрохимическом окислении водного раствора хлористого натрия до хлората. Образующаяся на поверхности катода пористая пленка хромовых соединений затрудняет диффузию ионов гипохлорита и хлората к работающей поверхности катода, что снижает потери тока на катодное восстановление.

Естественно, что для каждого из электрохимических процессов как на аноде, так и на катоде должны быть разработаны способы повышения селективности протекания процесса с учетом специфики протекающих процессов.

### ОСНОВНЫЕ КРИТЕРИИ ДЛЯ ВЫБОРА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Свойствами материалов, применяемых для изготовления электродов, в значительной степени определяются не только протекание, кинетика электродных процессов и энергетические показатели технологического процесса, но также и возможные конструктивные формы электродов и электролизеров в целом. От стойкости электродных материалов, их удельного износа зависят продолжительность эксплуатации, затраты на ремонт и обслуживание электролизеров.

При выборе электродного материала необходимо учитывать также экономические факторы — стоимость электродных материалов, затраты на производство, обслуживание и ремонт электролизеров, которые могут меняться в зависимости от электродного материала.

В большинстве электрохимических процессов наибольшие трудности возникают при выборе материалов для анодов; выбор материала для катодов, как правило, решается легче. В наиболее широко применяемых в промышленности электрохимических процессах полу-

чения хлора и каустической соды, хлоратов, перхлоратов, надсерной кислоты или ее солей, водорода и кислорода (электролиз воды) и ряда других продуктов на катоде происходит выделение водорода, поэтому катодный материал должен иметь низкое перенапряжение выделения водорода, причем катодное восстановление продуктов, получаемых на аноде, как это происходит, например, в производстве гипохлоритов и хлоратов, должно подавляться.

Для большинства электрохимических процессов в качестве катодного материала может использоваться обычная сталь, которая в условиях катодной поляризации достаточно стойка во многих применяемых электролитах. При использовании сильно кислых агрессивных электролитов, например при электролизе соляной кислоты, получении надсерной кислоты, применяют графитовые катоды, не боящиеся перерывов в катодной поляризации.

В некоторых процессах в электролит вводят специальные добавки, образующие на стальном катоде пленки, препятствующие катодному восстановлению получаемых в процессе продуктов (в производстве хлоратов), или для снижения потенциала разряда водорода наносят на стальной катод слой активного покрытия (при электролизе воды). В процессах электрохимического восстановления химических соединений на катоде к катодному материалу предъявляют другие требования, в частности, необходимы материалы с высоким перенапряжением выделения водорода.

Использование материалов, пригодных для изготовления анодов, довольно ограничено вследствие высокой коррозионной активности среды для большинства электрохимических процессов. Только в процессах электролиза воды при использовании щелочных электролитов в качестве анодов можно применять сталь, покрытую никелем. При соблюдении определенных условий никелевые или стальные никелированные аноды довольно стойки.

Из металлов высокой коррозионной стойкостью при анодной поляризации в большинстве электролитов обладают чистая платина и ее сплавы с другими металлами платиновой группы (иридий, родий). Высокая коррозионная стойкость и приемлемые электрохимические характеристики платины и ее сплавов позволили использовать ее в качестве анодного материала на первых этапах развития процесса получения хлора и хлоратов электрохимическими методами, а также применять аноды из платины и ее сплавов в производстве перхлоратов, хлорной кислоты, надсерной кислоты и ее солей.

До последнего времени не было разработано анодов, которые бы полностью могли заменить платиновые в производствах перхлоратов, хлорной и надсерной кислот и некоторых других, поэтому в этих производствах широко применяют платиновые, а в последнее время платино-титановые аноды. Применение платиновых анодов ограничивалось вследствие их высокой стоимости.

Дефицитностью платины объяснялись попытки изготавливать аноды в виде тонкой фольги или проволоки. Конструкции таких электродов и устройств для подвода и разводки тока по всей поверхности анода

были сложны, требовалась ювелирность в изготовлении анодов. Поэтому в процессе развития промышленной электрохимии в производстве хлора и хлоратов платиновые аноды были заменены сначала на угольные и магнетитовые, а затем на графитовые.

Одним из наиболее важных требований к материалу для изготовления электродов является его коррозионная устойчивость в условиях протекания электрохимического процесса. Это очень важно для материала анодов, обычно работающих в коррозионных средах.

В процессе электролиза по мере износа электродов увеличивается электрическое сопротивление электрода и межэлектродное расстояние, что существенно влияет на величину напряжения электролитической ячейки. При этом изменяется энергетический баланс электролитической ячейки, ее температурный режим, и поддерживать оптимальные условия процесса становится трудно. Замена электродов новыми вызывает перерывы производственного процесса и требует больших затрат труда. Продукты коррозии электродов загрязняют электролит и целевые продукты электролиза, снижая их качество, что вызывает необходимость дополнительных производственных операций по очистке. Такие осложнения возможны при электрохимическом получении хлора и каустической соды, а также хлоратов с использованием графитовых анодов.

Электроды и электродные материалы должны выдерживать перерывы в процессе электролиза. Иногда электроды, удовлетворительно стойкие в непрерывном процессе электролиза, быстро выходят из строя в случае прерывания тока, например окисловинцовые аноды в производстве хлоратов. При остановках и шунтировании электролизеров с анодами из  $PbO_2$  происходит включение электролизера в работу как аккумулятора и восстановление анодного активного слоя, приводящее к выходу из строя анода при последующей его анодной поляризации. Это происходит и с окисными анодами других типов, если они способны восстанавливаться при катодной поляризации.

Иногда в результате остановки происходит изменение состояния поверхности электрода, что приводит к изменению соотношения скоростей процессов, протекающих на аноде.

При включении электролизеров (со стальным катодом) для получения хлоратов после длительного перерыва в работе возможно резкое увеличение восстановления гипохлорита и хлоратов на катоде.

При использовании в качестве катода ртути или амальгамы щелочных металлов вероятны кратковременные контакты анода со ртутью или амальгамой и короткие замыкания анодов с ртутным катодом. Материал анода должен быть устойчив в этих условиях. Хотя в условиях длительного контакта с ртутью и амальгамой из известных анодных материалов достаточно стоек только графит, предложен ряд приемов, повышающих стойкость окиснорутениевых или платиновых анодов при кратковременном контакте с амальгамой или ртутью. Этот вопрос будет более подробно рассмотрен в VI гл.

Полностью нерастворимых анодов нет. Аноды, удовлетворительно или хорошо устойчивые в одних условиях, в других

оказываются малостойкими. Для каждого вида анодного материала и анода существуют условия, при которых пассивность анодного материала нарушается и наступает интенсивное коррозионное разрушение его. Такие условия получили название критических для данного материала или электрода в заданном процессе.

При изменениях состава электролита, его рН, плотности тока, температуры, потенциала анода могут возникнуть неблагоприятные условия, способствующие быстрому разрушению устойчивых в обычных условиях анодов (графитовых, окиснорутениевых, платинотитановых и других типов анодов). Чтобы гарантировать устойчивость анодов, нельзя допускать их работу в критических или близких к ним условиях.

Для материала электродов важными являются такие свойства, как электропроводность, плотность, механические свойства. Способность металлических материалов к прокатке, штамповке, сварке, перфорированию и другим видам механической обработки создает им большие преимущества по сравнению с углеродистыми и окисными материалами, так как открывает широкие возможности конструирования рациональных и оптимальных форм электродов (этот вопрос более подробно освещен в следующей главе). Кроме того, материал электродов должен быть недорогостоящим.

Новые возможности для создания более удобных и более экономичных анодов появились после того, как стали доступны для использования металлы, обладающие достаточной коррозионной стойкостью в ряде электролитов в условиях анодной поляризации. К ним относятся такие металлы, как титан, тантал, другие пленкообразующие металлы IV и V групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева и их сплавы.

Металлы, применяемые широко в технике, по их поведению в случае анодной поляризации можно условно разделить на 3 группы. Поведение того или иного металла при анодной поляризации зависит от ряда условий и, в частности, от состава электролита, рН, потенциала и др. К первой группе относятся металлы, для которых основной анодной реакцией является их растворение с образованием простых или сложных гидратированных ионов. К этой группе можно отнести Mn, Zn, Cd, V, Cr, Fe, Mo.

Для металлов второй группы основной реакцией является окисление металла и образование на поверхности анода окисного слоя, имеющего полупроводниковые свойства. К этой группе относятся титан и другие пленкообразующие металлы. Образовавшийся защитный окисный слой на этих металлах делает их в зависимости от условий в большей или меньшей степени пассивными. Сами по себе эти металлы не могут служить анодами, так как окисная пленка образует запорный слой, ограничивающий плотность тока, с которой может работать такой электрод, очень малой величиной. Однако высокая стойкость металла, защищенного окисной пленкой, позволяет использовать его для подвода тока к активно работающей в качестве анода поверхности или активному слою, без какой-либо дополнительной защиты от коррозионного разрушения.



К третьей группе относятся металлы платиновой группы, для которых в зависимости от условий основным анодным процессом является выделение хлора, кислорода или образование кислородных соединений в электроокислительных процессах. Это прежде всего платина и металлы платиновой группы, а также ряд сплавов этих металлов. При анодной поляризации в щелочных средах к этой же группе может быть отнесен никель или свинец в растворах серной кислоты. Никель вполне устойчив при анодной поляризации в растворах щелочей и может использоваться как анодный материал в промышленном электролизе воды. В хлоридных и кислых электролитах он ведет себя как металл I группы.

На металлах III группы в процессе анодной поляризации образуются окисные слои, обладающие достаточной коррозионной стойкостью, способные проводить ток и служащие активным покрытием анода.

Аналогично ведут себя окислы таких металлов, как рутений, свинец, марганец и некоторых других, которые могут служить в ряде электрохимических процессов в качестве активного покрытия анодов.

### МАЛОИЗНАШИВАЮЩИЕСЯ АНОДЫ (МИА)

Малоизнашивающиеся аноды (МИА) в настоящее время представляют собой композицию, в которой на основу из металла, способного к образованию защитных окисных пленок и стойкого в условиях анодной поляризации, наносят слой, активно работающий в качестве анода. Такие электроды называют составными.

Ранее применявшиеся платиновые аноды, изготавливаемые из проволочной сетки или фольги, монокристаллические магнетитовые и свинцовые, а также никелевые или никелированные аноды для процесса электролиза воды также можно отнести к малоизнашивающимся анодам.

Новые перспективы в создании малоизнашивающихся анодов появились в последние десятилетия, когда титан по масштабам производства и стоимости стал доступным для широкого промышленного использования. Электрохимические характеристики титана позволяют применять его в качестве незащищенного токоподвода к активной поверхности, работающей как анод [27—29].

Титан является уникальным материалом для анодной основы, сочетая в себе широкие возможности для механической обработки и сварки с высокой химической стойкостью при анодной поляризации во многих электролитах, в частности, в растворах хлоридов и многих окислителей.

Применение титана как конструкционного материала для изготовления электродов и подвода тока к активной поверхности электрода открывает возможности создания рациональных и оптимальных геометрических форм электродов. Механические свойства титана, возможность применения сварки и различных приемов механической обработки металла (штамповка, перфорация и др.) позволяют

создавать конструкции электродов сложных геометрических форм, приспособленных для эффективного отвода и удаления из рабочей зоны электролиза образующихся в процессе электролиза продуктов и выделяющихся при этом пузырьков газа. В ряде случаев применение титановой основы для образования анодов позволяет конструировать рациональные формы биполярных электродов.

В качестве основы анода могут быть использованы также и другие пленкообразующие металлы, например тантал. Однако в прикладной электрохимии в настоящее время наибольшее распространение имеет титан вследствие его большей доступности (6—8 руб/кг за тонкий лист или трубы) и хороших экономических показателей.

Удельное электрическое сопротивление титана  $0,435 \times 10^{-6}$  Ом·м в 15—35 раз ниже, чем у графита, и только в 4,5 раза выше стали.

На титановую поверхность анода наносят слой активной массы, которая создает анодно работающую поверхность электрода, определяя потенциал анода и все электрохимические показатели его в процессе электролиза. На поверхности титана, не покрытой активной массой, в процессе электролиза образуется запорный слой окислов титана, предотвращающий коррозию титана и снижающий плотность тока на открытых поверхностях титана до очень малой величины.

Напряжение пробоя этого защитного слоя в растворах хлоридов щелочных металлов в зависимости от условий составляет от 4 до 14 В, т. е. значительно выше потенциала анода при обычном электролизе водных растворов хлоридов. Поэтому при нанесении активного слоя на титановую основу электрода не обязательно добиваться сплошного беспористого покрытия. Это позволило применить ряд покрытий, которые ранее многократно, но безуспешно пытались использовать в качестве основы электрода таких обычных конструкционных материалов, как сталь, медь и др.

Активный слой, нанесенный тем или другим способом на титановую основу электрода, может состоять из металлов платиновой группы или их сплавов, а также из окислов металлов, стойких в условиях анодной поляризации и обладающих достаточной электронной электропроводностью. Из большого числа предложенных вариантов лучше всего разработаны и используются в промышленности электроды с активным слоем из платины или металлов платиновой группы,  $PbO_2$ , осажденной электролитически из азотнокислого электролита [30],  $MnO_2$ , наносимой термическим методом [31—35], и смеси окислов на основе двуокиси рутения и титана [36—39].

Активные электрохимические покрытия в подавляющем большинстве обладают значительной пористостью и не могут полностью защитить основу электрода от контакта с электролитом и участия в той или иной степени в электрохимическом процессе, протекающем на электроде. Достаточно полная защита основы электрода от участия в электрохимическом процессе осуществляется, например, в случае стальных никелированных анодов, применяемых в процессе электролиза воды с использованием щелочного электролита. Однако это

достигается только при получении защитного беспористого или малопористого слоя никелевого покрытия толщиной порядка 100 мкм.

При использовании активных покрытий на основе платиновых металлов, их окислов или смешанных окислов металлов платиновой группы с окислами неблагородных металлов толщина активного покрытия обычно не превышает нескольких микрометров и покрытие всегда обладает значительной пористостью. При активном покрытии из окислов Fe, Pb, Mn толщина его может достичь 2—3 мм. На таких электродах скорость электрохимического процесса, потенциал и другие электрохимические характеристики будут определяться составом и качеством активного покрытия электрода.

Для длительного срока службы составного электрода необходимо, чтобы активное покрытие имело достаточную коррозионную устойчивость в условиях процесса электролиза. Однако этого недостаточно для получения пригодного для работы электрода. Вследствие пористости активного слоя в электрохимическую работу может включаться металл основы электрода и окисление или коррозия его могут определить срок службы электрода. Хотя титан обладает высокой коррозионной стойкостью при анодной поляризации в окислительных, слабощелочных и слабокислых средах, окисление титановой основы платинотитановых электродов (ПТА) оказалось фактором, в значительной степени определяющим срок службы ПТА при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов и щелочных карбонатных электролитов [40—42].

Поведение титановой основы таких электролизеров изучено на примере платинотитанового анода. При анодной поляризации с постоянным значением потенциала плотность тока на титановой поверхности анода быстро уменьшается и асимптотически приближается к небольшой величине, называемой остаточным током, или током утечки. Величина его зависит от степени окисления поверхности титана.

На рис. 1-2 приведены значения плотности тока при поляризации в хлоридных растворах с потенциалом около 1,9 В для образцов титана с поверхностью различной обработки. В растворах, содержащих 300 кг/м<sup>3</sup> (г/л) NaCl, плотность тока на незащищенной титановой поверхности в 10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup> раз меньше, чем на платине, при одинаковом значении потенциала (рис. 1-3). Одинаковые формы кривых зависимости плотности тока от потенциала на Pt и Ti позволяют предположить, что на обеих поверхностях электрода происходят одинаковые анодные процессы.

Значение остаточного тока на титановой поверхности зависит от состава раствора и его pH. Так, при потенциале 1,9 В в растворах NaCl 300 г/л, pH = 5,5 плотность остаточного тока на титане составляет около 1 · 10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup>, а в карбонатных растворах при pH = 9,5 — около 3 · 10<sup>-5</sup> А/см<sup>2</sup>. В хлоридных растворах около 1% остаточного тока расходуется на окисление титановой основы анода. Ориентировочная скорость окисления поверхности титана в ПТА составляет примерно 0,2—0,4 мкм/год, что близко к скорости окисления

титана в анолите хлорного электролизера без анодной поляризации [27, 43].

При использовании титана как токопроводящей основы к активно работающей поверхности анода может происходить процесс окисления титановой основы с образованием переходного сопротивления на границе активный слой электрода — титан. Для анодов из платинированного титана или с активным слоем из смешанных окислов

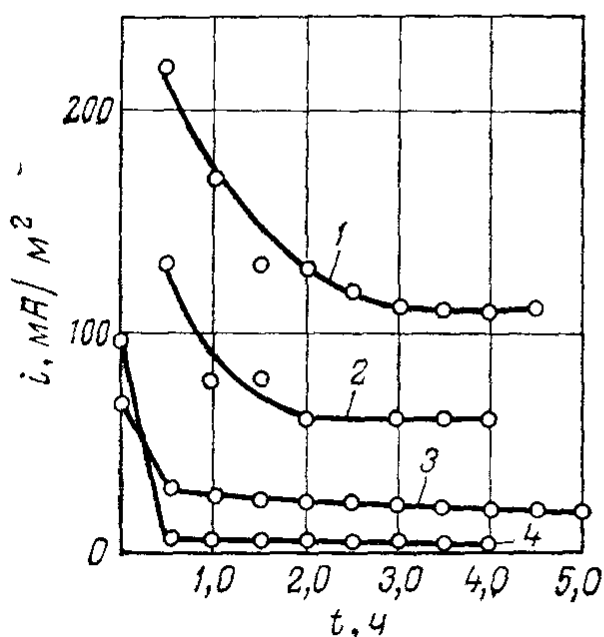
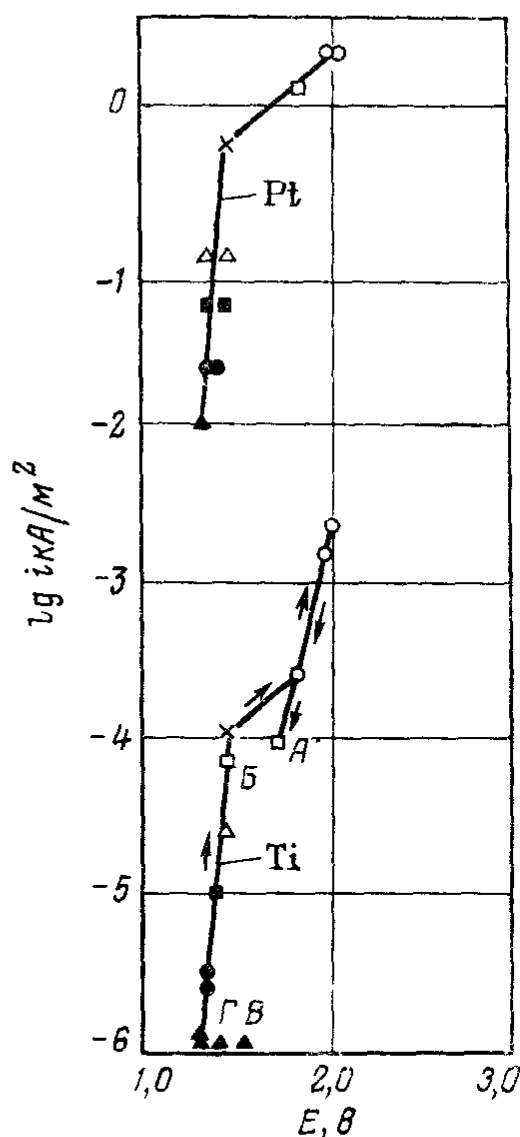


Рис. 1-2. Зависимость плотности остаточного тока на титане от обработки его поверхности:

1 — свежеччищенная поверхность; 2 и 3 — травленая поверхность после различной выдержки на воздухе; 4 — химически окисленная.

Рис. 1-3. Зависимость плотности тока на Ti и Pt от потенциала.



рутения, титана и других металлов, процесс окисления поверхности титановой основы протекает медленно и такие электроды годами могут работать без заметного увеличения переходного сопротивления. В платинированных титановых анодах (при толщине платинового слоя 2—3 мкм) в хлоридных растворах окисление титановой основы начинает проявляться примерно через 4 года, а в карбонатных электролитах при толщине платины 6 мкм — через 2—2.5 года.

Если активное анодное покрытие состоит из окислов марганца, свинца или кобальта, то окисление поверхности титановой основы происходит интенсивно и через сравнительно короткое время анодной поляризации переходное сопротивление на границе  $MnO_2 - Ti$  и  $PbO_2 - Ti$  возрастает настолько, что пользоваться такими электродами становится невозможно [44—48].

Поэтому необходимо принимать специальные меры, чтобы предотвратить рост переходного сопротивления и сохранить хороший

электрический контакт между титановой основой электрода и активным слоем из двуокиси свинца или марганца. Для этого на титановую основу наносят слой, надежно защищающий титан от окисления на длительное время в процессе анодной поляризации, например тонкий слой платины. Платиновый слой толщиной менее микрометра и даже долей микрометра достаточно защищает титановую поверхность в течение работы. Способы предотвращения возникновения переходного сопротивления между титановой основой и окисным слоем электрода рассмотрены также в VII гл.

Для объяснения механизма окисления поверхности титана под активным покрытием анода может быть предложено несколько вариантов протекания процесса [32, 49]:

а) окислением поверхности титана в результате электрохимического процесса в открытых порах покрытия, заполненных электролитом;

б) химическим окислением поверхности титана кислородом, выделяющимся на активном покрытии из  $MnO_2$  или  $PbO_2$  и диффундирующим через слой покрытия к титановой основе;

в) химическим окислением кислородом, содержащимся в  $MnO_2$  или  $PbO_2$  при длительном контакте;

г) электрохимическим окислением титановой основы кислородом окислов, являющихся твердым электролитом.

Окисление титановой основы в электродах с активной поверхностью из  $MnO_2$  и  $PbO_2$  в процессе электролиза в сквозных порах покрытия представляется маловероятным, так как при платинированном титане и анодах с покрытием на основе  $RuO_2$ , несмотря на пористость их покрытия, образование переходного сопротивления на границе между активным покрытием и титаном происходит очень медленно. Также маловероятным является предположение о химическом окислении титана кислородом, содержащимся в окислах. При длительном хранении электродов  $MnO_2-Ti$  и  $PbO_2-Ti$ , образование и рост переходного сопротивления не наблюдается, а наступает только при анодной поляризации электрода. Наиболее правдоподобны варианты окисления титана по схемам б) и г).

Экспериментально показано [49], что при пропускании тока через контакты  $MnO_2-Ti$  в отсутствие жидкого электролита (в воздушной среде) на титановой поверхности, имеющей анодный потенциал, быстро образуется окисный слой и возникает переходное сопротивление. Скорость образования переходного сопротивления зависит от силы тока и приложенного напряжения. Окисление анодно-поляризованной поверхности титановой основы происходит в этом случае в результате электрохимического окисления титана кислородом, содержащимся в окислах  $MnO_2$  или  $PbO_2$ , работающих как твердый электролит.

Повышая анодный потенциал, можно достигнуть потенциала пробоя защитной окисной пленки на титане, после чего наступает быстрое разрушение титановой основы электрода. Потенциал пробоя зависит от состава электролита и температуры, при которой проводится процесс. Потенциал пробоя обычно значительно превышает

анодный потенциал в производстве хлора, перекиси водорода и сильно снижается в концентрированных хлоратных или перхлоратных растворах при низких концентрациях хлорида и при повышенных температурах. При правильном выборе условий проведения электролиза процессы получения хлора, хлоратов, перхлоратов, перекиси водорода и других продуктов можно проводить с потенциалами анода ниже критического потенциала пробоя. Это позволяет использовать аноды на титановой основе для перечисленных процессов.

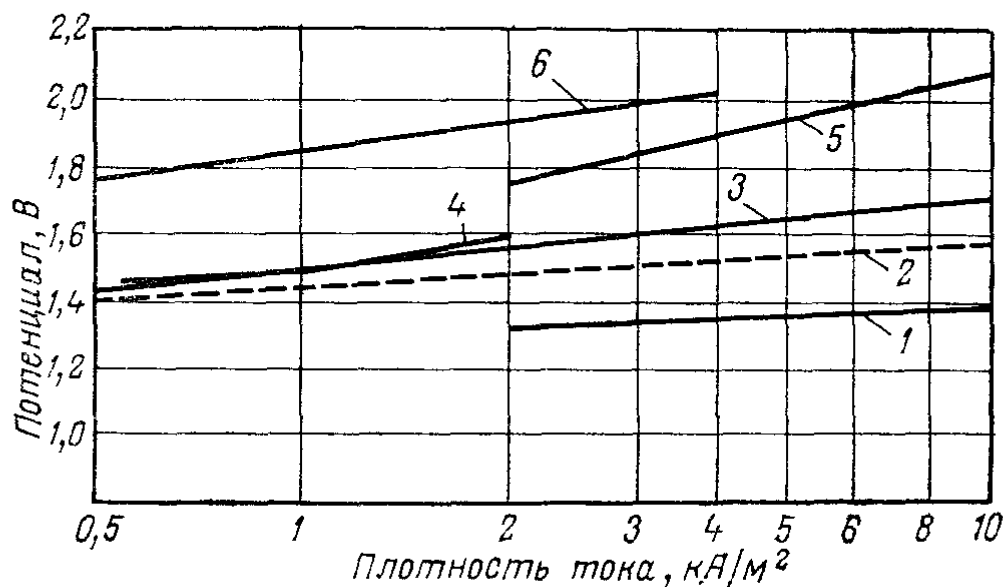


Рис. 1-4. Поляризационные кривые различных типов анодов в растворе 300 г/л NaCl при 80 °С:

1 — RuO<sub>2</sub>; 2 — графит; 3 — MnO<sub>2</sub>; 4 — PbO<sub>2</sub>; 5 — ПГА; 6 — магнетит.

Значение потенциала пробоя может быть увеличено формированием более плотного слоя защитных окислов на поверхности титана и специальной обработкой.

Титановые электроды с активным слоем, нанесенным на анодную сторону, удобны для использования в качестве биполярных электродов. Тогда катодом служит титановая поверхность обратной стороны анода. При этом необходимо учитывать возможность наводороживания титана и, как следствие, некоторое разрушение титановой поверхности. Процесс наводороживания титана может быть замедлен введением некоторых добавок в электролит.

Чтобы снизить стоимость таких составных анодов, было предложено в качестве основы использовать графитовые плиты, которые сначала покрывают слоем титана или тантала, а затем наносят активный слой [50]. Однако трудности, связанные с получением сплошного титанового или танталового покрытия на графите, не позволяют рассчитывать на использование этого предложения в ближайшее время.

Перспективнее изготавливать аноды биметаллических композиций титана с другими, более дешевыми металлами (сталь, алюминий и др.).

Основные электрохимические характеристики различных типов малоизнашивающихся анодов с активным слоем, нанесенным на титановую основу, приведены на рис. 1-1 и 1-4.

На рис. 1-4 приведены поляризационные кривые, снятые в концентрированных растворах поваренной соли (300 г/л) при температуре 80 °С в широком интервале плотностей тока до 10 кА/м<sup>2</sup> для образцов анодов с активным слоем из Pt, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и смеси окислов RuO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> [3].

## АКТИВНЫЙ СЛОЙ СОСТАВНОГО АНОДА

Активный слой составного электрода образуется при нанесении на анод слоя металла или сплава, стойкого в условиях анодной поляризации, окислов одного металла или смешанных окислов нескольких металлов. Из такого типа покрытий анодов наибольшее распространение в последние годы получили смешанные окислы рутения и титана и эти окислы с различными добавками к ним. Применяют также покрытия из платины и платиновых металлов, двуокиси свинца, марганца, окислов железа, кобальта и композиции из окислов нескольких металлов.

Протекание электрохимических процессов во многом зависит от природы металла или окислов активного слоя электрода. Так, например, процесс синтеза надсерной кислоты на платиновом аноде протекает с высокими выходами по току и практически не идет на электродах из Au, Pb и некоторых других металлов [51]. В зависимости от состояния поверхности электрода на одном и том же металле возможно различное протекание электрохимических реакций [52, 53]. Так, на длительно поляризованном при высоких положительных потенциалах родиевом аноде синтез надсерной кислоты протекает с бóльшими выходами, чем на полированном [54, 55]; незначительное легирование титана платиной приводит к резкому увеличению выхода по току надсерной кислоты [56].

Состояние поверхности анода может влиять на протекание электрохимического процесса, изменяя непосредственно природу, свойства и количество адсорбированных на аноде промежуточных частиц, образующихся в процессе электролиза. Изменение состояния поверхности может вызвать также перераспределение скачка потенциалов на границе электрод — электролит, что повлечет за собой изменение анодного процесса.

Несмотря на различные электрохимические свойства и физико-химические особенности этих покрытий, можно отметить некоторые общие для всех закономерности, распространяющиеся в большей или меньшей степени на рассматриваемые типы анодов.

На металлических анодах — платиновых, платинотитановых, никелевых, и на анодах, образуемых из слоя окислов металлов (Ru, Mn, Pb, Fe, Co и др.), анодный процесс протекает на поверхностном окисном слое анода. В одном случае (металлические аноды) окисные слои на поверхности анода образуются в процессе анодной поляризации; состав и структура их зависят от условий поляризации. В другом (окисные аноды) окисные слои формируются в процессе изготовления анодов; однако в процессе анодной поляризации

они меняются в зависимости от ее условий и длительности, как это показано на примере двуокиси марганца (см. VII гл.).

Таким образом, на всех типах рассматриваемых МИА анодный процесс протекает на поверхности окисла, состав которого может изменяться в процессе анодной поляризации, что, в свою очередь, влияет на ход анодного процесса.

С этим можно связать общую для платинового, ПТА и анода из двуокиси марганца закономерность: увеличение выхода кислорода по току в хлоридных электролитах с ростом потенциала анода и соответственно степени окисленности поверхности электрода. [33] (см. также рис. I-1).

В процессе анодной поляризации с изменением потенциала происходит образование на поверхности металлического анода хемосорбционных слоев и фазовых окислов. Если толщина хемосорбционных слоев обычно не превышает нескольких атомных слоев в пересчете на адсорбированный кислород, то фазовые окислы могут достигать толщины в десятки монослоев [57—61]. Природа хемосорбционных слоев во многом определяет направление протекающих на аноде реакций, их селективность и кинетику. Для электролиза неорганических систем — серной, хлорной кислот и их смесей, смеси хлорной и соляной кислот — это показано во многих работах [52, 55, 62—67]. То же происходит в органических системах, в частности в процессе электролиза водных и неводных растворов карбоновых кислот, моноэфиров карбоновых кислот и др. [42, 68].

При потенциалах положительнее 1,5 В, согласно этим представлениям, на поверхности платинового анода образуется соединение типа  $Pt \cdot PtO [A_{адс}]$ , где  $Pt \cdot PtO$  — некоторый окисел нестехиометрического состава (меняющегося в зависимости от анодной поляризации), на котором хемосорбирован радикал  $A_{адс}$ . В зависимости от электролита и условий процесса это может быть  $-O-$ ,  $-OH$ ,  $-O-O-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $CH_3COO-$  и т. п.

Хемосорбированные радикалы при определенных потенциалах участвуют в анодных превращениях, образуя промежуточные поверхностные соединения [52].

Конечные продукты реакции образуются десорбцией этих радикалов. При потенциалах 2,1—2,2 В в промежуточных поверхностных соединениях обнаруживается радикал  $[-O-O-]_{адс}$ , при потенциалах 2,3—2,6 В — радикалы  $[HSO_4]_{адс}$ ,  $[ClO_4]_{адс}$  и при потенциалах выше 3,0 В в поверхностные соединения включаются продукты более глубокого окисления анионов.

подавляющее большинство реакций электрохимического окисления протекает через промежуточные стадии образования на поверхности анода лабильных частиц радикального типа [12, 13]. Конечные стабильные продукты электролиза образуются в результате дальнейших преобразований поверхностных промежуточных соединений, превращения радикалов и ион-радикалов, их взаимодействия друг с другом и составными частями электролита.

В присутствии органических соединений как в водных, так и в неводных средах наблюдается их адсорбция на платиновом аноде



не только при низких потенциалах, но и при потенциалах более положительных, чем равновесный кислородный потенциал.

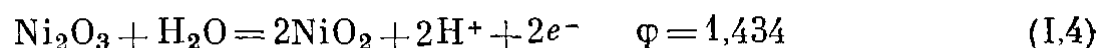
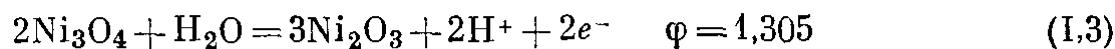
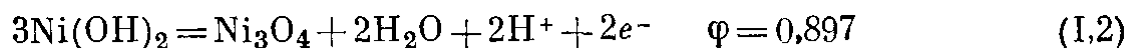
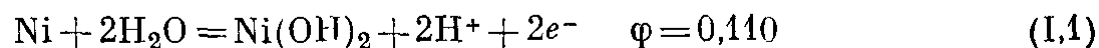
Образование новых продуктов реакции, как правило, происходит в определенном интервале потенциалов на определенном участке поляризационной кривой, которому обычно предшествует переходная область, где скорость анодного процесса тормозится сорбцией компонентов раствора, подвергаемых интенсивному окислению при более положительном потенциале, обуславливая образование нового продукта.

Получению продуктов высшей степени окисления или электрохимическому окислению органических веществ обычно сопутствует разряд молекул растворителя, начинающийся при более низких значениях анодного потенциала. При электролизе водных растворов эти процессы сопровождаются выделением кислорода и иногда, помимо электрохимического, может наблюдаться также процесс химического окисления выделяющимся кислородом.

В ряде работ, посвященных изучению анодного поведения никеля [69—75], отмечается, что на поверхности анода образуются окисные слои с полупроводниковыми свойствами и при увеличении анодного потенциала постепенно возрастает степень окисленности никеля. Изучалось влияние состава окисной пленки на величину кислородного перенапряжения, скорость диффузии протона и другие электрохимические показатели никелевого анода [76]. Электрохимическое поведение никеля, покрытого окисной пленкой, должно определяться типом проводимости, отклонениями от стехиометрии, распределением этих отклонений в толще окисной пленки. Наличие окисной пленки изменяет адсорбционные свойства поверхности, строение двойного электрического слоя и распределение скачка потенциала на границе поверхность анода — электролит и определяет механизм и кинетику анодного процесса. Легирование окисной никелевой пленки литием [77] существенно влияет на электрохимические характеристики анода [78].

При анодной поляризации в растворах щелочей (KOH, LiOH) с ростом анодного потенциала происходит окисление поверхности никеля, проходящее через ряд промежуточных стадий.

На поверхности анода могут образовываться различные кислородные соединения никеля по реакциям, приведенным ниже (потенциал дан против щелочного водородного элемента, В)



Рост окисной пленки при анодной поляризации никеля сопровождается постепенным изменением ее стехиометрического состава и переходом от низших окислов никеля к высшим. При этом происходят также и изменения полупроводниковых свойств окисного

слоя. При низких значениях потенциала происходит образование гидрата закиси никеля, причем толщина пленки достигает нескольких монослоев [72, 74]. При этом образуется окисная пленка *p*-типа. При дальнейшем повышении потенциала увеличивается степень окисления и при потенциалах выделения кислорода окисная пленка состоит из высших окислов никеля и имеет проводимость *n*-типа [78].

Толщина активного покрытия составных электродов и способы его нанесения определяются типом покрытия, его коррозионной стойкостью, процессом, для которого будет применен данный анод. Если толщина платинового или окиснорутениевого покрытия может колебаться от нескольких десятых долей до нескольких микрометров, то окисномарганцевого, магнетитового или окисносвинцового покрытия часто должна быть от 2 до 4 мм.

Металлические покрытия наносят гальваническим способом, однако часто применяют также приварку тонкой фольги, электронно-вакуумные или другие виды напыления металла. Окисные слои иногда наносят электрохимическим методом, как, например,  $PbO_2$ . Применяют и термохимические методы образования слоя окислов термическим разложением соли металла, нанесенной на электрод. Таким способом наносится слой смешанных окислов на основе двуокиси рутения, окисномарганцевые покрытия. Можно применять способ нанесения на основу электрода тем или иным способом металлического покрытия с последующим его окислением, чтобы получить активный слой из окислов нужного металла или смеси окислов. Более подробно эти способы будут рассмотрены в главах, где описаны конкретные виды и типы электродов.

Анодное выделение кислорода в зависимости от условий протекания электролиза (величина *pH* и материал анода) может протекать и в результате разряда молекул воды в кислых электролитах, и в результате разряда ионов гидроксила в щелочных электролитах. При промежуточных значениях *pH* в слабокислых, нейтральных и слабощелочных электролитах выделение кислорода может протекать в результате совместного разряда как молекул воды, так и ионов гидроксила [79, 80]. По-видимому, разряд молекул воды и ионов гидроксила при промежуточных значениях *pH* происходит независимо, по характерным для этих процессов закономерностям, однако протекание каждого из этих процессов связано с изменением состояния поверхности анода, что, в свою очередь, может оказывать влияние на протекание другого сопутствующего процесса.

Указанные закономерности анодного выделения кислорода установлены на графитовых анодах [81, 82], анодах из  $MnO_2$  [83], а также на *Pt* и на анодах из  $PbO_2$  [84]. Хотя на всех перечисленных электродах наблюдаются аналогичные зависимости, на протекание процесса выделения кислорода на различных электродах влияют специфические особенности материала электрода. Так, например, на платиновых анодах изменение механизма процессов, протекающих на аноде, наступает при более высоком значении *pH* ( $\sim 10$ ) по сравнению с графитовыми анодами и анодами из  $MnO_2$  и  $PbO_2$ , где такой переход происходит при *pH*  $\sim 8$  [84].

При разряде молекул воды в кислых электролитах на поверхности анода образуется адсорбированный атомарный кислород, который может диффундировать в глубь анода [80], тогда как при разряде ионов гидроксидов в щелочных электролитах кислород на поверхности анода выделяется в молекулярном виде и не способен диффундировать в глубь анода или на его обратную сторону.

Изменение механизма выделения кислорода при переходе в другую область рН электролита связано с изменением природы частиц, адсорбированных на поверхности анода, что приводит к изменению состояния поверхности анода и потенциала выделения кислорода. Для анодов из Pt,  $MnO_2$  и  $PbO_2$  при прочих одинаковых условиях потенциал разряда кислорода в сильнощелочных растворах менее положителен, чем в кислых. Зависимость перенапряжения кислорода от рН для процесса разряда молекул воды и ионов гидроксидов неодинакова для различных материалов. Поэтому, например, при прочих равных условиях потенциал выделения кислорода из кислых растворов на анодах из  $PbO_2$  выше, чем на Pt, а в сильнощелочных растворах наоборот [84].

Вследствие различного механизма выделения кислорода при разном значении рН в сильнощелочных средах на графитовом аноде почти не наблюдается окисление графита, а в кислых электролитах, где разряжаются молекулы воды с образованием адсорбированного на аноде атомарного кислорода, происходит интенсивное окисление анода с образованием  $CO_2$  [85].

### УСЛОВИЯ АНОДНОЙ ПАССИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ МИА

По современным представлениям пассивность и коррозионная устойчивость металлов или их сплавов в электролите и при анодной поляризации, в частности, обусловлена образованием на поверхности металла адсорбционных, а в некоторых случаях и более утолщенных фазовых слоев, преимущественно окисной или гидроокисной природы [86]. Для различных условий, зависящих от природы металла и коррозионной среды, механизм возникновения пассивного состояния может быть разным. Заметная пассивность, т. е. торможение анодного процесса, может возникнуть уже при адсорбции на поверхности металла менее одного монослоя кислорода. Так, адсорбция кислорода в количестве долей монослоя заметно тормозит растворение платины в растворах HCl и никеля в растворах NaOH [60]. Это объясняется ростом скачка потенциалов в двойном слое, затрудняющем прохождение через него ионов, и блокированием адсорбированным кислородом отдельных активных центров на поверхности металла.

Пассивность многих металлов (никель, хром, железо и др.) обычно связана с образованием сплошных моно- или полимолекулярных адсорбционных слоев каких-либо соединений, чаще хемосорбционных слоев кислорода. Толщина таких адсорбционных пассивных пленок составляет  $1 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-9}$  м [86].

При повышении анодного потенциала хемосорбционный слой может утолщаться и его защитные свойства будут увеличиваться, если не произойдет при этом нарушение его сплошности. Такие слои при толщине от  $5 \cdot 10^{-9}$  до  $10^{-8}$  м имеют аморфную или неявно кристаллическую структуру и являются переходными от чисто адсорбционных к фазовым. Пассивность таких металлов, как Al, Ti, Ta, Nb, связана с образованием слоев, получивших название барьерных.

При дальнейшем повышении анодного потенциала могут образоваться фазовые окислы большей толщины. При утолщении слоя окислов происходят процессы рекристаллизации, часто сопровождающиеся образованием трещин и нарушением сплошности покрытия. При таких окисных слоях значительной толщины анодное торможение определяется в основном прилегающим к металлу хемосорбционным, или барьерным, слоем, хотя в отдельных случаях оно может зависеть и от утолщенных фазовых слоев окислов.

Создание структуры окислов фазового слоя, образующегося при анодной поляризации или при окислительном процессе, происходит постепенно.

Механизм торможения анодного процесса хемосорбционной, или барьерной, пленкой, по-видимому, не может быть сведен к механической (кроющей, изолирующей) защите поверхности, а имеет электрохимический и, кроме того, полупроводниковый характер. Если в пассивном слое отсутствует ионная проводимость, а перенос зарядов осуществляется движением электронов, — состояние пассивного слоя и его величина во времени не изменяются. Такие электроды полностью устойчиво пассивны при анодной поляризации (например, платина в большинстве сред или никель в щелочном растворе). Если пассивирующая пленка имеет помимо электронной также и ионную проводимость, образуется менее совершенная пленка. При этом в результате переноса анионов через защитную пленку будет происходить ее утолщение с затормаживающейся скоростью вследствие возрастающего сопротивления пленки.

Растворение металла возможно как в результате химического растворения наружной поверхности пленки, так и электрохимического растворения металла с переносом его ионов через пленку при наличии катионной проводимости пленки [60].

Если пассивная пленка обладает полупроводниковыми свойствами, то в зависимости от типа ее проводимости электродные процессы, связанные с переносом электронов через пассивный слой, будут тормозиться по-разному. При полупроводниковой пленке *n*-типа будут тормозиться анодные процессы, при пленке *p*-типа — катодные [87—89].

Если на пассивную пленку химически не воздействует среда и не происходит ее механическое разрушение в результате рекристаллизации, то скорость ее роста быстро замедляется, приближаясь к нулевому значению. Чем меньше ионная проводимость, тем быстрее наступает полная пассивность и прекращается рост барьерной пленки. При химическом взаимодействии пленки с электролитом через определенное время может устанавливаться равновесие между

ее растворением и электрохимическим (анодным) процессом ее образования.

Анионы, присутствующие в электролите, могут существенно влиять на кинетику растворения металлов не только в активном, но и в пассивном состоянии и в процессе пассивации. Анионы и молекулы коррозионных сред адсорбируются на поверхности электрода и могут образовывать комплексы с атомами или ионами металла и их окислов, расположенными на поверхности. Прочность связи и реакционная способность таких комплексов оказывают существенное влияние на тип процесса растворения и его скорость [90].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Walde H.*, Chem.-Ing.-Techn., 1969, Bd. 41, S. 185—191.
2. *Якименко Л. М.* Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., «Химия», 1974. 600 с.
3. *Якименко Л. М., Серышев Г. А., Фиошин М. Я.*, Хим. пром., 1972, № 10, с. 727—735.
4. *Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. А.* Электролиз воды. М., «Химия», 1970. 264 с.
5. *Иванов В. С., Серебрянский Ф. З.* Газо-масляное хозяйство генераторов с водородным охлаждением. Изд. 2-е. М., «Энергия», 1970. 320 с.
6. *Pichler A. V.*, Chem.-Ing.-Techn., 1961, Bd. 33, № 2, S. 95—98; *James G. R.*, Chem. Eng., 1960, v. 67, № 25, p. 161—166.
7. *Costa R., Grimes P.*, Chem. Eng. Progr., 1967, v. 63, № 4, p. 56—58; № 7, p. 45.
8. *Tobias Ch. W.*, J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, p. 994.
9. *Spacil H. S., Tedman C. S.*, J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 1627—1633.
10. *Etsell T. H., Flengas S. N.*, J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 1—7.
11. Chem. Eng. News, 1968, v. 46, p. 48.
12. *Томилов А. П. и др.* Электрохимия органических соединений. Л., «Химия», 1968. 522 с.
13. Прогресс электрохимии органических соединений. Т. 1, 2. Под ред. А. Н. Фрумкина и А. А. Эршлера. М., «Наука» — «Химия», 1969—1972.
14. Электрохимические процессы с участием органических веществ. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Наука», 1970. 195 с.
15. *Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.* Электрохимический синтез органических веществ. Л., «Химия», 1976. 424 с.
16. *Козаринов В. Е. и др.*, ДАН СССР, 1973, т. 208, № 5, с. 1130—1133.
17. *Миркин Л. А., Фиошин М. Я., Романов В. И.*, ЖФХ, 1964, т. 38, № 9, с. 2223.
18. *Миркин Л. А., Фиошин М. Я., Дубинин А. Г.*, «Электрохимия», 1973, т. 9, № 2, с. 257—261.
19. *Фиошин М. Я., Томилов А. П., Феоктистов Л. Г.*, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, № 6, с. 678—685.
20. Бельг. пат. 630224 (1962).
21. Японск. пат. 2888 (1965).
22. Англ. пат. 991079 (1965).
23. Пат. США 3203882 (1965); 3329594 (1967).
24. Канад. пат. 755602 (1967).
25. Пат. ФРГ 1261837 (1968).
26. *Глестон С.* Введение в электрохимию. Пер. с англ. Под ред. Б. Н. Кабанова. М., Издательство, 1951. 767 с. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. Под ред. Н. В. Астахова. М., Издательство, 1954. 399 с.
27. *Якименко Л. М. и др.*, Хим. пром., 1962, № 1, с. 43—47.

28. Якименко Л. М. и др., Хим. пром., 1962, № 10, с. 728—735.
29. Такахаси Масао, «Сода то Энсо», 1968, v. 19, № 1, p. 9; Jacob W. R., Corros. Prev. Contr., 1975, v. 22, № 4, p. 6—12.
30. Шумахер И. Перхлораты, свойства, производство и применение. Пер. с англ. Под ред. Л. С. Генина. М., Госхимиздат, 1963. 274 с.
31. Стендер В. В., Никифоров А. Ф., Коновалов М. Б. Авт. свид. № 195121 (1967); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 9.
32. Стендер В. В. и др., ЖПХ, 1969, т. 42, № 3, с. 584—587.
33. Калиновский Е. А., Шембель Е. М., Стендер В. В., ЖПХ, 1972, т. 45, № 4, с. 810—815.
34. Пат. США 2631115 (1953).
35. Якименко Л. М. и др. Авт. свид. № 289823 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарные знаки, 1971, № 2.
36. Бельг. пат. 710551 (1968); 725491, 725492 (1969).
37. Франц. пат. 1479762 (1967); 1523738 (1968); 2005403, 2020680, 2021041 (1970); 2040107, 2040116 (1971).
38. Англ. пат. 1111767, 1127484 (1968); 1147442, 1186454 (1969); 1206863 (1970).
39. Пат. США 3236756 (1966); 3491014 (1970).
40. Веселовская И. Е., Ходкевич С. Д., Якименко Л. М., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 8, с. 906—909.
41. Ходкевич С. Д. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 11, с. 1332—1335.
42. Ходкевич С. Д. и др., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 1, с. 135—138.
43. Attar J. A., Kamal J., Electrochem. Acta, 1971, v. 16, № 9, p. 1539—1555.
44. Труды института химических наук АН КазССР, 1967, 123 с.
45. Smyth D. M., J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, № 1, p. 19—24.
46. Англ. пат. 1104078 (1968).
47. Якименко Л. М., Хим. пром., 1973, № 3, с. 198—204.
48. Бай А. С. и др. Окисление титана и его сплавов. М., «Металлургия», 1970. 317 с.
49. Кожанов Г. Н., Авксентьев В. В., Агапова Р. А., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 1, с. 30—33.
50. Японск. пат. 18283 (1970).
51. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. Позина М. Е. Л.—М., Госхимиздат, 1951. 475 с.
52. Веселовский В. И. В кн.: Труды 4-го совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 241—251.
53. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. Под ред. А. Н. Фрумкина и Б. Б. Дамаскина. М., «Наука», 1972. 280 с.
54. Поспелова Н. В. Кандидатская диссертация. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970.
55. Поспелова Н. В., Раков А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 1, с. 56—64.
56. Кузнецова Е. Г., Борисова Т. И., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1967, т. 3, № 11, с. 1364—1369.
57. Обручева А. Д., ЖФХ, 1952, т. 26, с. 1448—1457.
58. Chibata S., Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 36, p. 525—527; 1967. v. 40, p. 696—701.
59. James S. D., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 1681—1688.
60. Кабанов Б. Н., Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966. 166 с.
61. Володин Г. Ф., Тюрин Ю. М. В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Т. 2. Тарту, изд. ТГУ, 1970, с. 124.
62. Красилова Т. Я. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 1, с. 44—49.
63. Касаткин Э. В. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 2, с. 139—144.
64. Поспелова Н. В., Раков А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 11, с. 797, 1318—1320.
65. Шимонис И. В., Раков А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 5, с. 698—700; № 7, с. 1073—1075.
66. Яковлева А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 7, с. 967—974.

67. Красилова Т. Я., Касаткин Э. В., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 3, с. 356—358.
68. Тюрин Ю. М., Афоншин Г. Н., Гончарук В. К. В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Т. 1. Тарту, изд. ТГУ, 1968, с. 162.
69. Турьян Я. И., ЖФХ, 1959, т. 33, с. 947—952.
70. Елина Л. М., Борисова Т. И., Залкинд Ц. И., ЖФХ, 1954, т. 28, с. 785—796.
71. Красильщиков А. И., ЖФХ, 1963, т. 37, с. 531—537.
72. Weininger J. L., Breiter M. W., J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 484.
73. Цинман А. И., ЖФХ, 1963, т. 37, с. 1343—1348.
74. Лин-Ин Гу, Шумилова Н. А., Багоцкий В. С., «Электрохимия», 1967, т. 3, № 4, с. 460—466.
75. Kronenberg M. L., J. Electroanalyt. Chem., 1967, v. 13, p. 120.
76. Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д., ДАН СССР, 1962, т. 142, № 5, с. 1130—1133; ЖФХ, 1964, т. 38, с. 556—566.
77. Дасоян М. А. Химические источники тока. М.—Л., Госэнергоиздат, 1961. 349 с.
78. Черных Ю. Н., Яковлева А. А., «Электрохимия», 1970, т. 6, с. 1671.
79. Hoare J. P., Adv. Electrochemistry and Electrochem. Eng., 1967, v. 6, p. 202—207.
80. Коханов Г. Н., Агапова Р. А., Баранова Н. Г., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 7, с. 1067—1070.
81. Коханов Г. Н., Милова Н. Г., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 1, с. 93—96.
82. Коханов Г. Н., Милова М. Г., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 1, с. 73—77.
83. Коханов Г. Н., Агапова Р. А., Милова Н. Г., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 6, с. 862—864.
84. Коханов Г. Н., Баранова Н. Г., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 6, с. 864—866.
85. Коханов Г. Н., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 11, с. 1606—1609.
86. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973. 232 с.
87. Палеолог Е. Н., Федотова А. З., Фитюлина В. Д., «Электрохимия», 1968, т. 4, № 6, с. 700—703.
88. Палеолог Е. Н., Федотова А. З., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 11, с. 1336—1339.
89. Дерягина О. Г., Палеолог Е. Н., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 3, с. 315—318.
90. Колотыркин Я. М., «Защита металлов», 1967, т. 3, № 2, с. 131—144.

## КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

### ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭЛЕКТРОДАМ

Электроды являются одним из основных конструктивных элементов электролизера. В большинстве электролизеров электроды — это наиболее сложная и дорогостоящая их часть.

От устройства электродов в большой степени зависит напряжение на ячейке и расход электроэнергии на проведение процесса электролиза. Тип и конструкция электродов во многом определяют технологические и технико-экономические показатели работы электролизеров. При разработке рациональной конструкции электродов необходимо соблюдать ряд условий и требований. Наиболее общие из них следующие.

Материал электрода должен быть недорогим, доступным, удобным в обработке, механические свойства которого позволяли бы придать электроду необходимые размеры и геометрические формы.

Электрохимические характеристики материала электрода должны соответствовать проводимому процессу. Необходимы достаточная селективность, чтобы получить высокий выход целевого продукта по току, возможно более низкое перенапряжение для процессов, протекающих на электродах.

Должна быть высокая коррозионная стойкость материала, чтобы обеспечить длительный тур работы электролизера между ремонтами и исключить загрязнения электролита и конечных продуктов электролиза продуктами коррозии.

Электроды должны иметь такую конструкцию, которая обеспечивала бы достаточно развитую рабочую поверхность для интенсификации процесса и создания компактных электролизеров, рассчитанных на большие нагрузки. Кроме того, в конструкции электродов должна быть предусмотрена возможность максимального сближения работающих поверхностей анода и катода и соблюдения равенства межэлектродного расстояния (МЭР) по всей поверхности электродов с достаточной точностью, а в электролизерах с существенно изнашивающимися электродами — специальная система для возобновления МЭР по мере износа электродов.

В конструкции электродов необходимо предусмотреть и облегченный отвод газовых продуктов электродных реакций из зоны прохождения тока по электролиту, чтобы снизить потери напряжения на преодоление электрического сопротивления газонаполненного электролита.



Конструкция электродов должна способствовать внутренней циркуляции электролита в ячейке и внешней циркуляции в тех случаях, когда это необходимо либо по технологическим соображениям, либо для того, чтобы поддерживать заданный тепловой режим работы электролизеров.

Желательно, чтобы электроды были просты в изготовлении. Всегда к электродам предъявляются требования взаимозаменяемости и удобства при хранении, транспортировке и монтаже электролизеров.

В ряде случаев электроды используют также для охлаждения или подогрева электролита, подвода или отвода из ячейки электролита и продуктов электролиза, как элемент корпуса электролизера и для других специальных целей.

Некоторые из этих требований противоречат друг другу. Так, например, чтобы обеспечить максимально развитую рабочую поверхность электродов, быстрый отвод газовых продуктов электролиза и циркуляцию электролита, приходится отказываться от простых и недорогостоящих конструкций электродов и создавать более сложные. Так и для работы в коррозионных средах приходится применять коррозионноустойчивые, но и более дорогостоящие материалы: графит вместо угольных электродов, титан с покрытием, содержащим металлы платиновой группы, вместо графита и др. Поэтому основной задачей конструктора является нахождение наиболее оптимального с точки зрения технологии и технико-экономических показателей варианта конструкции электродов для каждого из рассматриваемых процессов.

В подавляющем большинстве процессов прикладной электрохимии материалом для катода служит обычная сталь. Только в таких процессах, как электролиз соляной кислоты, получение хлорной и надсерной кислот и некоторые процессы электровосстановительного синтеза, применяются другие материалы. В первом случае это обычно графит, так как стальные катоды не стойки при перерывах в процессе электролиза, а в электровосстановительных процессах — материалы с высоким перенапряжением водорода.

Сталь как материал для изготовления катодов вполне доступна, недорога и хорошо поддается обработке. Стальные катоды устойчивы в условиях катодной поляризации и имеют сравнительно невысокое перенапряжение выделения водорода. Разработаны и предложены различные методы активации металлических электродов [1—4] и, в частности, катодов [5—7] для снижения перенапряжения выделения водорода. Обычно в процессе катодной поляризации на катоде выделяется тонкий осадок губчатого железа в результате восстановления его ионов, всегда присутствующих хотя бы в небольших количествах в электролите. Потенциал выделения водорода на поверхности губчатого железа ниже, чем на гладкой стальной поверхности [8]. В производственных условиях не удастся снизить на длительное время потенциал выделения водорода ниже потенциала на поверхности, покрытой слоем губчатого железа. Металлы с перенапряжением водорода более низким, чем на железе, или

активация железа различными способами обычно не дают длительного выигрыша в напряжении, так как катоды быстро покрываются слоем губчатого железа, определяющего в дальнейшем катодное поведение электрода и величину потенциала катода при разряде водорода [8—12].

Для сохранения эффекта активации катода необходимо предотвращать возможность загрязнения электролита железом. Необходимо, чтобы растворы, поступающие на электролиз, не содержали соединений железа и не загрязнялись в результате коррозии стальных деталей электродов или электролизеров вообще.

В качестве материала для анодов или активного покрытия их в зависимости от процесса и технико-экономических условий производства применяют графит и углеграфитовые материалы, металлы платиновой группы, свинец и его сплавы, окислы металлов платиновой группы и неблагородных металлов, а также смешанные, нанесенные на основу из титана или другого пленкообразующего металла. Эти типы анодов будут подробно рассмотрены. Ниже приведены [13] характеристики некоторых технических металлов, которые могут быть использованы как конструкционный материал при создании электродов, служить основой составных электродов, либо использоваться для подвода и разводки тока на поверхности электродов.

Характеристика некоторых технических металлов

Свойства	Ti	Zr	Nb	Ta	Al	Fe	Ni	Cu	Mo
Атомный номер	22	40	41	73	13	26	28	29	42
Атомная масса	47,90	91,22	92,91	180,95	26,98	55,85	58,71	63,54	95,94
Высшее кислородное соединение	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO <sub>2</sub>	CuO	MnO <sub>3</sub>
Стойкость * в растворах хлоридов щелочей	ст	н/ст	ст	ст	н/ст	н/ст	н/ст	н/ст	н/ст
Плотность, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	4,50	6,49	8,57	16,60	2,71	7,86	8,96	8,92	10,20
Температура, °С									
плавления	1668	1855	2469	2997	660,5	1538	1455	1084	2617
кипения	3169	4325	4842	5287	2520	2872	2897	2543	4827
Теплота, кДж/моль									
плавления	17,3	20,9	27,6	31,4	10,8	13,8	17,5	13,0	36,6
испарения	471	600	722	780	329	417	429	338	662
Удельная теплоемкость, (α Ti)	0,52	0,28	0,27	0,14	0,90	0,45	0,44	0,38	0,25
Теплопроводность при 298 К, Вт/(м·К)	21,9	29,5	53,2 **	51,8 **	291,5	74,0	67,0	401,5	138

Коэффициент линейного расширения, $10^{-6}/K$	23,4	4,9 **	7,1 **	6,6 *	23,4	10,7	13,2	16,6	5,0
Удельное сопротивление ***, Ом·м· $10^{-8}$	58,0	46,0	15,0	15,0	2,62	10,0	7,5	1,7	5,0
Предел прочности при растяжении, Па	0,25— 0,50	0,24	0,30— 0,34	0,70— 0,80	0,10	0,20— 0,30	0,30— 0,40	0,24	0,50— 0,90

\* При анодной поляризации.  
 \*\* Температура 373 К.  
 \*\*\* При комнатной температуре.

Вследствие большого разнообразия электрохимических процессов и материалов, используемых для изготовления электродов, в промышленной электрохимии применяется большое число электродов разнообразных конструкций.

Ниже будут рассмотрены некоторые общие вопросы конструирования электродов для проведения электрохимических процессов и наиболее широко применяемые типы электродов.

### ТРЕБОВАНИЯ К КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ

Электрод, как элемент конструкции электролизера, должен отвечать определенным механическим показателям. В зависимости от размеров электродов, конструкции электролизера и других факторов к электроду предъявляют требования по механической прочности, способности выдерживать механические нагрузки, точности изготовления, устойчивости к короблению при длительной работе и др.

Эти требования трудно сформулировать в общем виде, так как они определяются спецификой электрохимического процесса и конкретной конструкцией электрода и электролизера. При использовании графитовых, магнетитовых и подобных им анодов необходимо учитывать их хрупкость и выбирать такие конструктивные решения, где возможность обрыва электродов сведена до минимума. Обрыв электродов обычно приводит к возникновению коротких замыканий внутри электролизера. В современных мощных электролизерах с ртутным катодом даже при локальных коротких замыканиях внутри электролизера возникают мощные электромагнитные поля, воздействия которых на электроды и другие металлические детали электролизера необходимо учитывать при механических расчетах электродов [12]. Влияние сильных магнитных полей необходимо учитывать при определении условий работы жидкого катода (в электролизерах с ртутным катодом).

Если катодом служит титановый лист, то вследствие неравномерности наводороживания лобовой и обратной сторон катодный лист изгибается и искривляется, так как возникают внутренние

напряжения в материале катода в результате изменения объема при образовании гидридов титана или растворов водорода в титановом катоде. Часто со временем наблюдается коробление стальных катодных днищ электролизеров для получения хлора и каустической соды с ртутным катодом, если термообработкой не были сняты внутренние напряжения в металле, возникающие в процессе сварки и изготовления катода электролизера. Явления коробления возможны в стальных корпусах различных электролизеров, в сложных конструкциях электродов, изготавливаемых с использованием сварки.

В энергетическом балансе современных электролизеров, работающих при высокой плотности тока, большое значение приобретает падение напряжения на преодоление сопротивления электролита, поэтому стремятся уменьшить расстояние между анодом и катодом до минимального. Межэлектродное расстояние (МЭР) в электролизерах для получения хлора и каустической соды с ртутным катодом, для разложения воды, получения растворов гипохлорита натрия электролизом морской воды и других аналогичных процессов снижают до 2—5 мм.

Малые МЭР стремятся поддерживать также и в других электрохимических процессах, чтобы максимально снизить напряжение на электролизере и уменьшить удельные затраты электроэнергии на производство. Для обеспечения равномерного распределения плотности тока по всей площади электродов помимо некоторых других требований, о которых будет сказано ниже, необходимо выдерживать величину МЭР с достаточной точностью. А при общей поверхности электродов в электролизере в несколько квадратных метров или даже десятков квадратных метров это требует большой точности при изготовлении электродов и сравнительно сложных и точных устройств, фиксирующих взаимное расположение электродов относительно друг друга. Это необходимо для того, чтобы при сборке электролизера исключить возможность появления, с одной стороны, мест с увеличенным МЭР, а с другой, — местные сближения или короткие замыкания между электродами.

Соблюдение постоянства и равенства МЭР по всей площади электродов осложняется в том случае, если применяют электроды, заметно изнашивающиеся в процессе их эксплуатации, как это бывает, например, при использовании графитовых анодов. При этом разрабатывают специальные устройства для восстановления МЭР в процессе работы по мере износа электродов. Этот вопрос более подробно будет рассмотрен ниже.

Для каждой конструкции электролизера должны быть разработаны детальные требования к изготовлению и механическим показателям электродов с учетом их материала, условий их изготовления, хранения, транспортирования и монтажа, а также условий и воздействий, испытываемых электролизером и, в частности, его электродами при нормальной работе и возможных нарушениях технологического процесса. Выполнение этих требований позволяет создать конструкции электролизеров, успешно работающих в течение длительного

времени в промышленности. Примером этому может служить конструкция советских электролизеров для разложения воды ФВ-500, успешно эксплуатирующихся уже более 35 лет.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА

Для каждого процесса должны быть подобраны материалы для электродов по их электрохимическим и коррозионным свойствам.

Электрохимические требования к электроду сводятся к максимально высокой селективности электрода по отношению к интересующему нас электродному процессу и, если это не входит в противоречие с этим требованием, — к минимальной величине электродного потенциала. Как уже было сказано, эти требования часто взаимно противоречивы. В ряде случаев для проведения электроокислительных и электровосстановительных процессов необходимо создавать условия для высокого переапряжения кислорода на аноде и водорода на катоде, чтобы подавить эти процессы и достичь высокого значения электродных потенциалов, необходимых для получения высокого выхода целевого продукта по току.

Однако в процессах получения хлора и каустической соды, хлоратов, растворов гипохлоритов, электролиза воды и ряде других как для анода, так и для катода требуются материалы с минимальными потенциалами выделения хлора или соответственно в процессе электролиза воды — кислорода на аноде и водорода на катоде. Потенциал электрода для одного и того же материала зависит от плотности тока и изменений, которые могут происходить с поверхностью электрода в процессе длительной работы, а также условий их эксплуатации. Конструкция электродов влияет на величину газонаполнения электролита и потери напряжения на преодоление сопротивления газонаполненного электролита.

Электроды должны обладать возможно более высокой коррозионной стойкостью. Чем ниже коррозионная стойкость электрода, тем больше его удельные расходы на единицу продукции и тем выше затраты на приобретение электродов. Помимо того, при малостойких электродах сокращается тур работы электролизера между ремонтами, увеличиваются простои оборудования, затраты трудовых и материальных ресурсов на ремонт. Чтобы увеличить длительность работы электролизера между заменами электродов, приходится увеличивать толщину электрода, а следовательно, и затраты на его изготовление. О недостатках изнашивающихся электродов, которые приводят к нарушению энергетического и теплового режимов работы электролизера, а также загрязнению электролита и продуктов электролиза продуктами коррозии электродов, говорилось в I гл.

## ЖИДКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОДЫ С ДВИЖУЩЕЙСЯ ПОВЕРХНОСТЬЮ

В прикладной электрохимии наиболее широко применяют стационарные твердые электроды самых разнообразных форм и конструкций.

Конструкции отдельных типов этих электродов показаны ниже.

В промышленной электрохимии часто используют и жидкие электроды; так, например, в производстве алюминия и магния, где целесообразнее процесс вести при температуре выше плавления металла. Катодом в этом случае служит получаемый расплавленный металл. При этом отбор металла из электролизера, подвод тока к жидкому катоду значительно облегчаются.

Широко применяют также жидкий свинцовый и ртутный катоды. На свинцовом катоде в процессе электролиза расплавленных хлоридов калия или натрия разряд ионов щелочных металлов происходит при более низком потенциале, так как образуются сплавы свинца с натрием и калием, которые можно использовать как конечный продукт в производстве тетраэтилсвинца или перерабатывать на чистые натрий или калий. Жидкий ртутный катод часто применяют при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов.

Свинцово-щелочные сплавы и ртутные амальгамы могут быть использованы как биполярные электроды, у которых на катодной стороне идет разряд щелочного металла из расплавов или водных растворов солей, а на анодной стороне — ионизация этого металла с последующим получением чистой щелочи в водных растворах или чистого металла в неводном электролите. На таком включении амальгамного электрода основывается большинство предложений по полезному использованию энергии разложения амальгамы в производстве хлора и каустической соды по методу с ртутным катодом. Возможно сочетание амальгамного электрода с катионообменной мембраной для осуществления непрерывного процесса электролиза с неподвижным ртутным катодом [14]. При использовании неподвижных жидких катодов такого типа обычно наблюдается высокий градиент концентрации щелочного металла в слое жидкого катода, и чтобы повысить выход по току, необходимо перемешивать жидкий электрод или работать с движущимся жидким электродом.

Движущиеся электроды используют в промышленности реже, чем стационарные, но все же довольно широко. В полярографии часто применяют капельный ртутный электрод, т. е. электрод с непрерывно обновляющейся рабочей поверхностью. Обновление рабочей поверхности происходит также при работе с движущимся жидким катодом, например ртутным в производстве хлора и каустической соды. Движущийся ртутный катод получают в результате движения потока ртути по горизонтальной слегка наклонной плоскости (горизонтальные электролизеры с ртутным катодом в производстве хлора и каустической соды, а также некоторых других продуктов).

Движущийся ртутный катод может быть получен и при непрерывном орошении вертикальной поверхности ртутью или амальгамой щелочных металлов небольшой концентрации. Жидкий катод, полученный в результате свободно стекающих в раствор электролита струй ртути, не дает желаемых результатов, так как струи падающей ртути уже на небольшой высоте разделяются на отдельные, электри-

чески оторванные друг от друга капли, которые не могут работать как электрод. Поэтому при использовании вертикального жидкого движущегося катода всегда возникают трудности, связанные с равномерным орошением ртутью всей поверхности вертикального электрода.

Обычно применяют для орошения не чистую ртуть, плохо смачивающую сталь и большинство металлов, которые используют как основу ртутного катода, а слабые растворы амальгам щелочных металлов, легко амальгамирующие металлическую поверхность катода. Для равномерного орошения катод выполняют в виде конуса [15] или пластин, расположенных под небольшим углом к вертикальной плоскости. Поверхность, смачиваемую амальгамой, выполняют в виде сетки или снабжают параллельными горизонтальными перегородками, расположенными друг над другом [16].

Если горизонтальные электролизеры с движущимся ртутным катодом получили очень широкое распространение в производстве хлора и щелочей электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов и ограниченное использование в некоторых других процессах, то электролизеры с вертикальным расположением жидкого ртутного катода все еще разрабатывают и испытывают на отдельных опытных аппаратах. Это объясняется большими трудностями в обеспечении гарантированного постоянного покрытия всей поверхности вертикального катода амальгамой и значительными затратами, связанными с подъемом ртути на большую высоту.

При работе с движущимся ртутным катодом помимо постоянного обновления работающей поверхности электрода происходит также и значительное перемешивание электролита, так как движущийся поток ртути увлекает за собой граничащий с ним слой электролита. Особенно сильно это проявляется при вертикальной конструкции катода. Иногда в конструкциях электролизеров с вертикальным ртутным катодом такое интенсивное перемешивание электролита потоком ртути приводит к сильному снижению выхода по току в результате увеличения расхода тока на восстановление на катоде растворенного в электролите хлора и гипохлорита. Чтобы снизить потери, в электролизеры с вертикальным ртутным катодом вводят диафрагму, затрудняющую поступление хлорсодержащего электролита к поверхности амальгамного катода.

Движущийся электрод может быть получен также при вращении металлического электрода. Такие электроды довольно часто применяли в исследовательской практике для снятия диффузионных ограничений при изучении катодных и анодных процессов. Хотя использование вращающихся электродов в крупнотоннажных процессах прикладной электрохимии не получило широкого развития, известны случаи использования их в препаративном электрохимическом синтезе органических соединений. Известны также вращающиеся электроды в промышленных электролизерах с движущимся ртутным катодом.

Разработана и использовалась в промышленности конструкция электролизера с ртутным катодом типа Хонзберга, в котором катодом

служили стальные диски, вращающиеся на горизонтальном валу и размещенные между графитовыми анодами. Нижняя часть стальных дисков — катодов погружается в корыто с амальгамой натрия, и при вращении вала с дисками на поверхности последних происходит постоянное обновление амальгамы на амальгаму с низкой концентрацией щелочного металла, которая заполняет корыто электролизера [17]. Цех, оборудованный такими электролизерами, длительное время эксплуатировался, и только в последние годы эти электролизеры были заменены на более современные [18].

Предложен также электролизер с ртутным катодом, в котором непрерывная циркуляция ртути осуществляется при вращении горизонтально расположенного катодного стального диска вокруг вертикальной оси [19, 20]. Ртуть или слабая амальгама подается к центру вращающегося стального диска и равномерно распределяется по всей его поверхности, передвигаясь к периферии вследствие центробежной силы. При вращении катода увлекается также и электролит в межэлектродном пространстве, что облегчает отвод пузырьков газа. Однако сведений о промышленном использовании такого типа катода нет. Можно полагать, что преимущества движущегося катода не оправдывают усложнений конструкции электролизера, связанных с вращением крупных его деталей. В традиционных типах электролизеров с неподвижными металлическими электродами или в обычных конструкциях горизонтальных электролизеров с движущимся ртутным катодом эти же преимущества могут быть достигнуты с меньшими затратами.

Предложена также конструкция электролизера с твердыми монополярными [21] и биполярными электродами, вращающимися вокруг оси электролизера [22]. При подводе электролита по центру вращения электролизера и отводе электролита с периферии облегчается также отвод продуктов электродных реакций, кроме того, уменьшается отложение твердых осадков на поверхности электродов [23].

Однако есть много предложений, позволяющих добиться тех же результатов без движущихся электродов, так, например, при увеличении скорости движения электролита вдоль поверхности работающего электрода [24—28]. Это достигается в результате интенсивной рециркуляции электролита [29] (электролизеры с ртутным катодом) или при последовательном включении по ходу жидкости большого числа ячеек [30] (электролиз морской воды, получение хлората натрия и другие электрохимические процессы).

Высокая скорость движения жидкости вдоль электродов позволяет при рациональной конструкции осуществить быстрый отвод газовых пузырьков из зоны прохождения тока по электролиту и затрудняет отложение твердых осадков на поверхности электродов, например солей Mg и Ca на катоде при электролизе морской воды.

Интересным решением в аппаратном оформлении и осуществлении процесса электролиза является разработка твердых анодов, погруженных в жидкий катод. В процессе электролиза водных растворов NaCl в электролизерах с ртутным катодом при условии непрерывной подачи электролита для смачивания контакта между



графитовым анодом и ртутным катодом может быть получен удовлетворительный выход по току при высоких плотностях тока (около  $30 \text{ кА/м}^2$ ) и напряжении около  $4,5 \text{ В}$  [31, 32].

## ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В связи с исследованиями топливных элементов большое внимание привлекли к себе работы по пористым электродам, обеспечивающим подвод газов, используемых в элементах, к активно работающей поверхности электродов [33, 34]. Такие электроды были предложены для целого ряда процессов, которые могут протекать с деполяризацией на одном из электродов, например электрохимический синтез хлората натрия с кислородной деполяризацией пористого катода [35, 36] или электрохимическое восстановление органических веществ с водородной деполяризацией пористого анода.

Пористые электроды в настоящее время начинают использовать в разнообразных электрохимических процессах. Предложено применять пористые катоды для очистки растворов щелочей от примесей катионов, выделяющихся на электроде при катодной поляризации. Процесс очистки протекает при очень низких концентрациях загрязняющих примесей, плотность тока очистки лимитируется скоростью подвода ионов примесей к поверхности катода. Для повышения эффективности очистки и выхода по току растворы щелочей, подвергаемые очистке, фильтруют через пористый катод. После некоторого времени работы поры катода забиваются осадками металлов, и электрод необходимо регенерировать [37—42].

Для очистки растворов могут быть использованы толстые электроды ( $0,64—10 \text{ см}$ ) с большой удельной поверхностью [43] от  $50$  до  $600 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ м}^3$ , собранные из тонкой проволоки диаметром  $0,025—0,75 \text{ мм}$ .

Пористые электроды предложены как средство, помогающее увеличить стойкость МИА при контакте с амальгамой. Для увеличения стойкости устанавливают защитные сетки или решетки, либо наносят активное покрытие на обратную сторону основы из пористого титана или другого пленкообразующего металла, либо на поверхность электрода дополнительно наносят пористый слой, стойкий при контакте с амальгамой и защищающий активное покрытие от разрушения. Этот вопрос более подробно будет рассмотрен в V гл.

В некоторых процессах продукты электролиза удаляют просасыванием их вместе с частью электролита через пористый электрод, чтобы предотвратить попадание продуктов электролиза к электроду противоположного знака. Таким образом, можно в электролизере без диафрагмы обеспечить хорошее разделение анодных и катодных продуктов с хорошим выходом по току целевых продуктов. В качестве примера такого использования пористых электродов можно привести электролиз хлоридов меди для регенерации хлора из соляной кислоты [44]. Пористые электроды могут быть использованы и для отделения газов от жидкости в установках электролиза воды для регенерации воздуха в закрытых герметичных объектах в условиях невесомости.

Отдельным направлением в разработке конструкций электродов является создание электродов из отдельных частиц, постоянно не связанных между собой механически. Наиболее четко выражена эта идея в конструкции кусковых насыпных анодов в процессе электролиза соляной кислоты. В анодную камеру помещают куски (зерна) дробленого графита (рис. II-1), которые работают как анод [44].

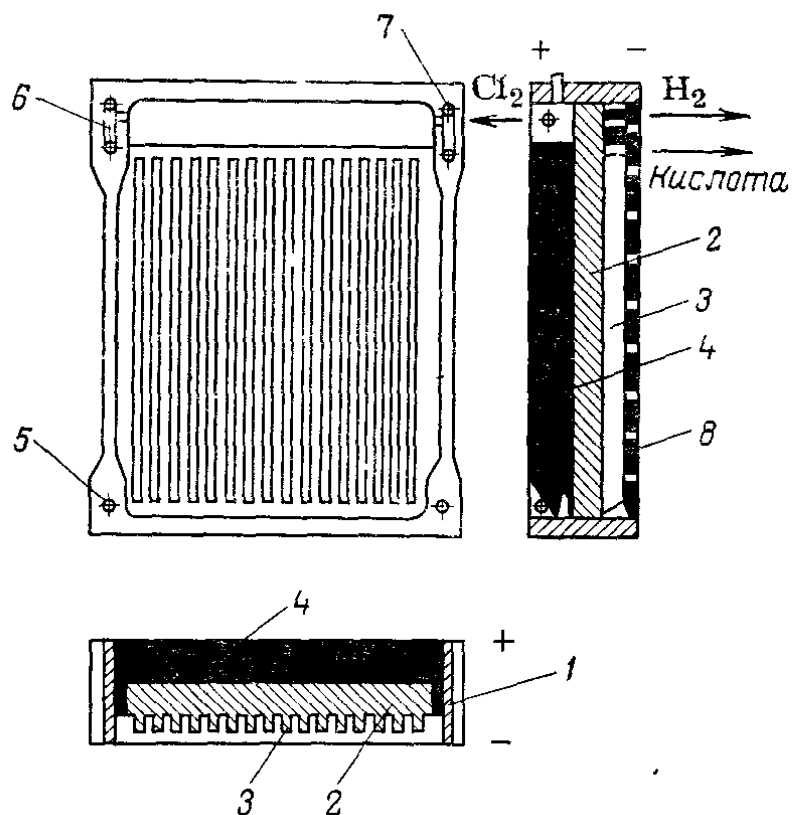


Рис. II-1. Схема устройства ячейки для электролиза соляной кислоты с кусковым насыпным анодом:

1 — рама ячейки; 2 — графитовая разделяющая плита; 3 — катодные выступы; 4 — насыпной кусковой анод; 5 — канал для подвода кислоты; 6 — канал для отвода хлора; 7 — канал для отвода водорода; 8 — диафрагма.

Ток к анодно работающим кускам подводят от графитовой плиты. Контакт между зернами и токоподводящей графитовой плитой осуществляется при естественном касании их друг друга. По мере срабатывания зерен анодную камеру пополняют.

Электрод может быть также выполнен в виде корзины из платинированной титановой сетки или решетки, заполненной кусками графита. В этом случае токоподвод осуществляют через сетку или решетку. Аналогичное решение предложено для процесса получения перманганата калия электрохимическим окислением ферромарганца. Применение насыпного кускового анода из ферромарганца снижает затраты на изготовление электродов по сравнению с растворимыми монокристаллическими анодами.

Недостатками насыпных анодов являются ненадежный электрический контакт между отдельными частицами кускового электрода и затруднения, связанные с выводом газов и циркуляцией электролита в таком электролизере.

К насыпным электродам можно отнести также используемые в промышленности насадки разлагателей амальгамы электролиза растворов  $\text{NaCl}$  с ртутным катодом. Насадки обычно состоят из кусков дробленого графита; в последнее время предложены насадки из кусков карбидов вольфрама [45] или других металлов, либо кускового материала, покрытого слоем карбидов. Такие насадки работают в качестве катода короткозамкнутого элемента при разложении амальгамы щелочного металла. Для снижения потенциала выделения водорода на такой насадке предложено много вариантов активирования ее поверхности пропиткой растворами

солей металлов с последующей термообработкой при 500—1000 °С. Предложена пропитка графитовой насадки солями Cr, W, Mo, V, Ti, Co, Ni и Fe [46].

Интересно использование электродов, представляющих собой твердые проводящие частички, взвешенные в электролите. Если градиент падения в электролите по длине такой частицы достигает определенной величины, каждая проводящая частица действует как биполярный электрод [40].

Предложено использование электродов из псевдооживленных электропроводящих частиц, разделенных ионообменными мембранами, а также в виде двухфазной системы из кускового электродного материала, взвешенного в электролите и работающего как электрод [47]. Рассмотрен механизм передачи и распределения тока в такой системе [48].

Насыпной электрод можно использовать для получения гипохлорита натрия при пропускании через такую систему раствора поваренной соли [49]. Известно о проведении работ по использованию насыпного графитового электрода как биполярного для этой же цели.

Систему из кусков ферромарганца в электролите успешно используют для получения перманганата калия электрохимическим окислением ферромарганца. Куски ферромарганца работают как биполярные электроды с высоким выходом по току [50].

## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТАЦИОНАРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В большинстве процессов прикладной электрохимии применяют твердые, стационарные электроды, изготовленные из углеграфитовых материалов, металлов, их окислов или комбинации из этих материалов.

По типу включения различают монополярные и биполярные электроды. У монополярных электродов вся поверхность электрода поляризуется одним знаком, и требования к материалу и поверхности электрода одинаковы для всех его частей. В биполярных электродах одна их часть работает как катод, а другая как анод. Требования к материалу и активно работающей поверхности этих частей электрода неодинаковы. Обе части биполярного электрода должны быть надежно электрически соединены между собой с возможно более низким электрическим сопротивлением.

Наиболее простой формой электрода являются плоские металлические электроды в виде сплошного листа, а также плиты или стержни из углеграфитовых материалов. Металлические листовые электроды применяют во многих конструкциях электролизеров, например для разложения воды как монополярного типа (Ноуэльс) [51], так и биполярного (Пехкранц) [52], как катоды в электролизерах Грисгейм Электрон для получения хлора и каустической соды [44] и во многих других конструкциях электролизеров в прикладной электрохимии. На последних стадиях концентрирования тяжелой воды электрохимическим способом и в электролизерах для

получения гремучего газа также применялись гладкие металлические электроды, как плоские, так и коаксиальные при моно- и биполярном включении. Хотя по энергетическим характеристикам гладкие электроды уступают многим другим типам электродов, они позволяют создавать электролизеры с малым удельным объемом электролита на единицу нагрузки электролизера, что очень важно в некоторых процессах, например при концентрировании тяжелой воды. Такие электроды простой формы обычно недороги и удобны в производстве.

Широко применяли и применяют в настоящее время графитовые электроды простых геометрических форм в виде прямоугольных плит различного размера или стержней круглого или прямоугольного сечения. Они используются как монополярные аноды в электролизерах с ртутным и с твердым катодом для производства хлора, при получении хлоратов, а также как биполярные электроды в электролизерах для производства хлоратов и электролиза соляной кислоты. Однако при использовании биполярных графитовых электродов конструкция их усложняется вследствие различных условий работы графита при анодной и катодной поляризации.

Биполярные графитовые электроды часто по толщине делают составными, причем для предотвращения снижения выхода по току применяют специальную пропитку графита, а катодную и анодную стороны биполярного электрода выполняют из графита с различной обработкой; предложено также отделять анодную и катодную части биполярного графитового анода прокладкой или слоем смолы, препятствующей утечке тока по порам электрода [53].

В последнее время широко применяют составные малоизнашивающиеся аноды с титановой или биметаллической основой и электрохимически активным покрытием из металлов платиновой группы или их окислов, а также окислов некоторых неблагородных металлов.

Геометрические формы электродов очень разнообразны, так как они зависят от многих факторов. Форма электрода определяется прежде всего требованием электрохимического процесса и свойствами материала, из которого изготовляют электрод. Часто для одного и того же процесса могут быть применены различные формы электродов: более простые и недорогостоящие, но менее экономичные в эксплуатации, и наоборот.

На рис. II-2 приведены различные варианты конструкций металлических электродов, применяемых в электролизерах для разложения воды, как моно-, так и биполярного типа. Аналогичные формы металлических электродов можно применять и в ряде других электрохимических процессов, а также при изготовлении составных электродов с активным слоем на титановой основе.

Показанные на рис. II-2 электроды удобны в случае их вертикального расположения. При горизонтальном расположении электродов, например в электролизерах с ртутным катодом, применяют электроды из перфорированных металлических листов, пластинчатые и стержневые. Принципиальные схемы устройства некоторых типов этих электродов показаны на рис. II-3—II-5. Конструкция их усложнена из-за необходимости обеспечения минимальной потери

напряжения в теле электрода. Для этого обычно вводят дополнительные элементы в конструкцию электрода, чтобы развести ток от токоподводящего стержня по всей поверхности электрода.

На рис. II-6 приведен дисковый анод с одним токоподводом, который можно использовать как для горизонтальной, так и для вертикальной установки.

На рис. II-7 показаны различные варианты конструкций электродов с основой из титана, на которую нанесен активный слой платины

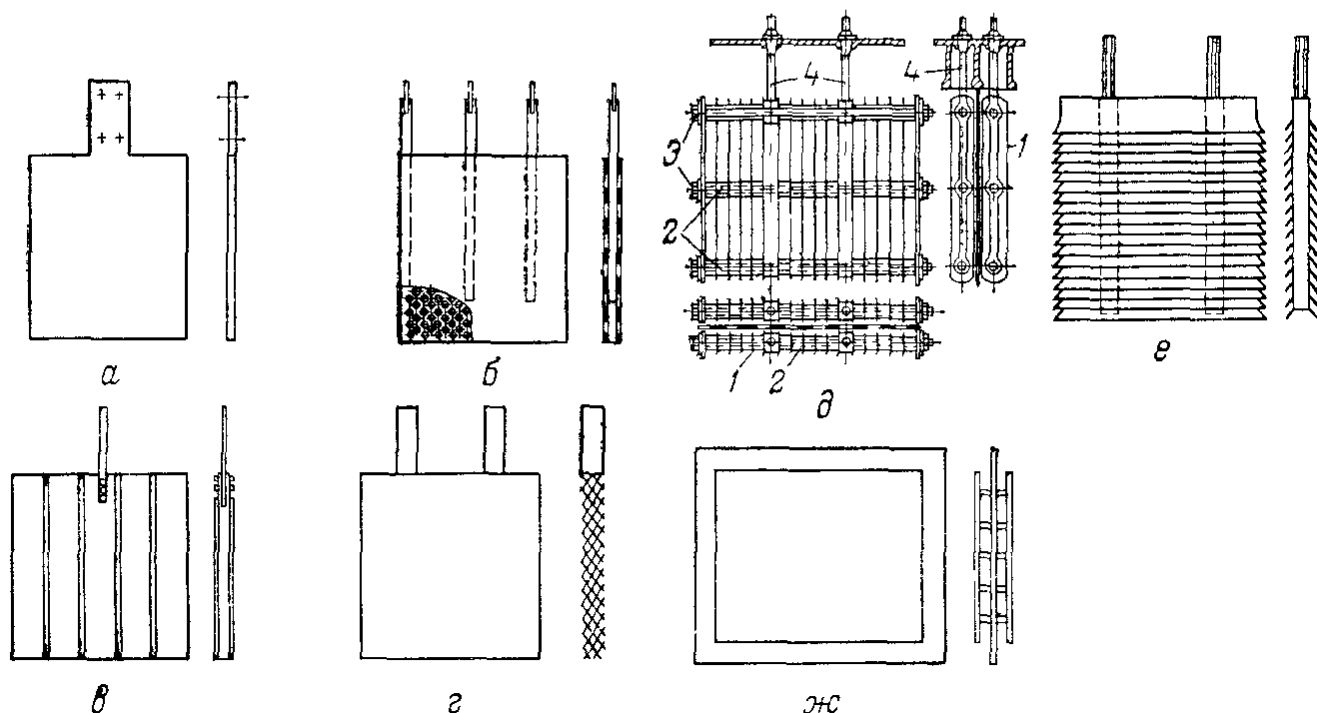


Рис. II-2. Варианты конструкций металлических электродов:

*a* — одинарный плоский; *б* — двойной перфорированный; *в* — двойной неперфорированный; *г* — сетчатый; *д* — пластинчатый; *е* — жалюзийный; *жс* — биполярный с выносными листами; *1* — стальные пластины; *2* — дистанционные кольца; *3* — болты; *4* — стержни.

или слой окислов металлов платиновой группы. На рис. II-8 приведены платинированные титановые аноды, используемые в установках электролизной очистки сильно минерализованных вод.

Широкое распространение в настоящее время получают газопроницаемые электроды в виде различного рода сеток или листов металла с перфорацией или просечкой отверстий без потери металла. Такие электроды применяют с прямым прилеганием к диафрагме, например в катодах электролизеров для получения хлора, и без прилегания к ней, что часто используется в том же процессе для анода.

На рис. II-9 приведены некоторые образцы перфорации электродных листов, а на рис. II-10 показан один из типов сетки для электродов с осажденной диафрагмой.

Выше (см. рис. II-3) были показаны электроды с листами, перфорированными круглыми отверстиями, и с просечкой перфорацией отверстиями без потери металла. При прилегании электрода к диафрагме форма электрода в значительной степени зависит от свойств диафрагмы и способа ее нанесения на электрод. Для листовой диафрагмы применяют преимущественно электроды простой формы, удобные для обкладки их листовым материалом; при насосной

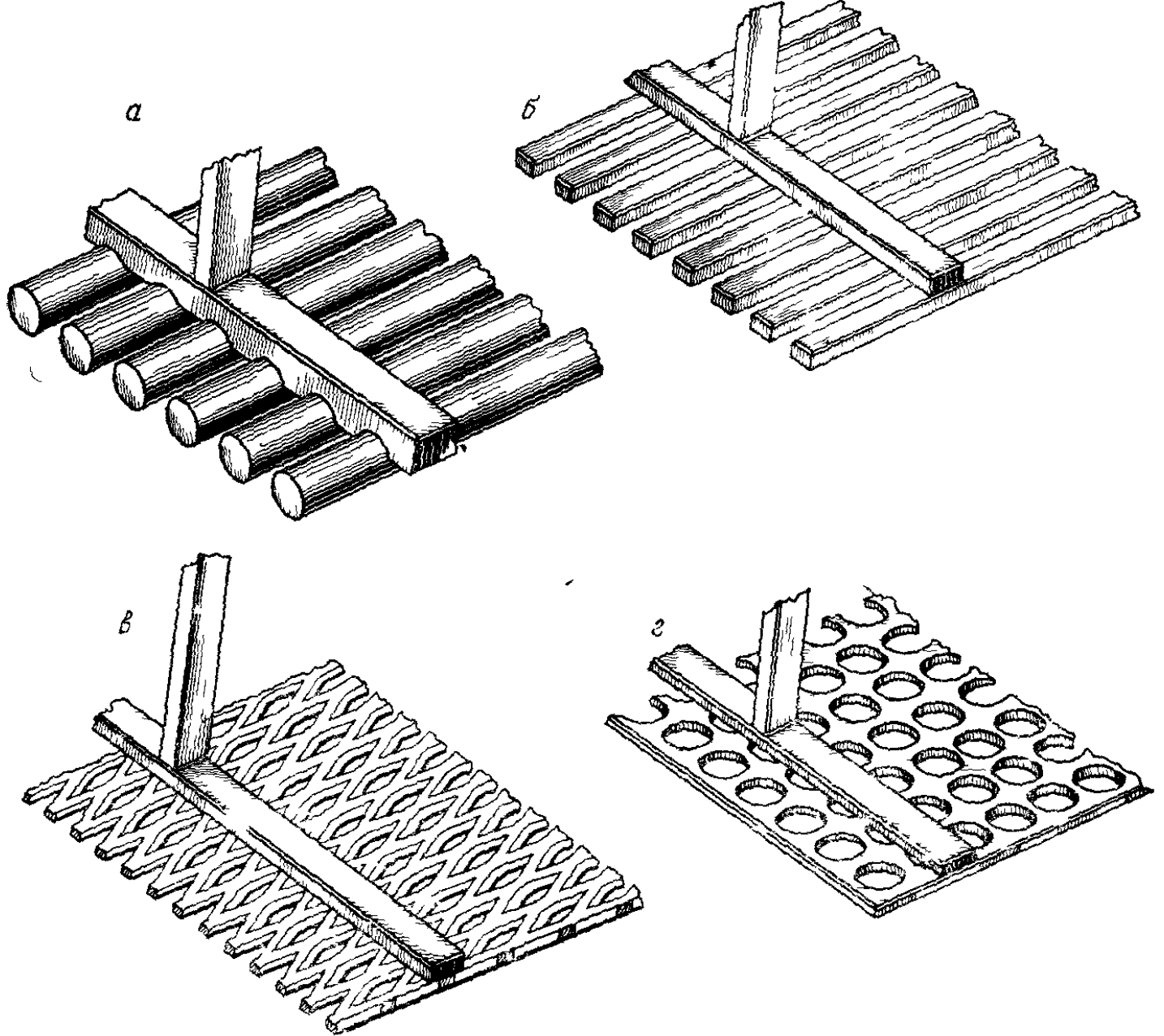


Рис. II-3. Некоторые типы металлических электродов для горизонтальной установки:

*а* — из круглых стержней, *б* — из четырехугольных стержней, *в* — из листа с просечной перфорацией; *г* — из листа с перфорацией круглыми отверстиями

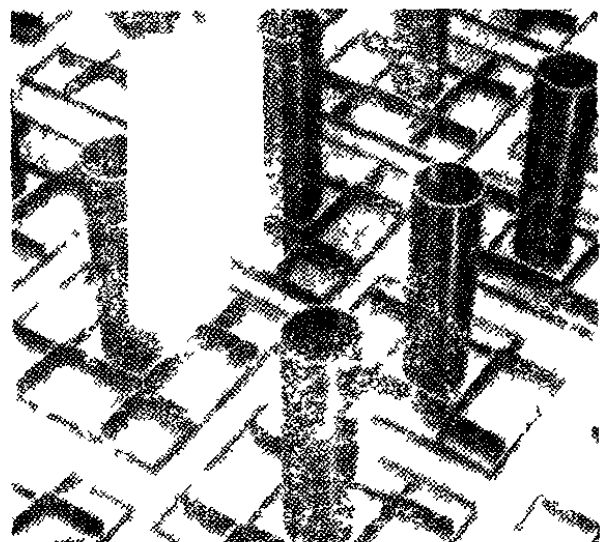
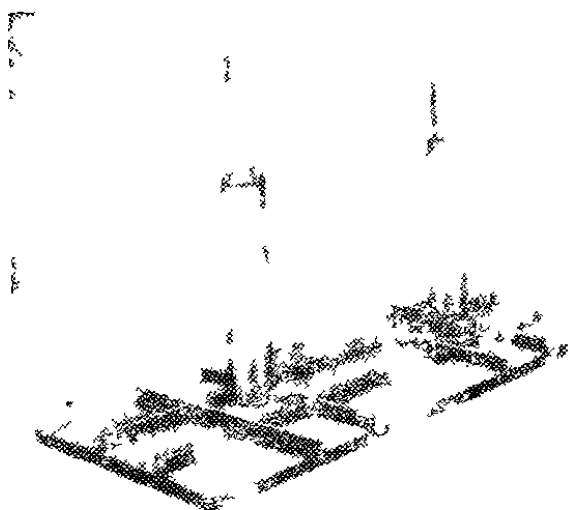


Рис. II-4. Электрод для горизонтальной установки с двумя токоподводами.

Рис. II-5. Электрод для горизонтальной установки с одним токоподводом.



Рис. II-6 Дисконный электрод с одним токоподводом.

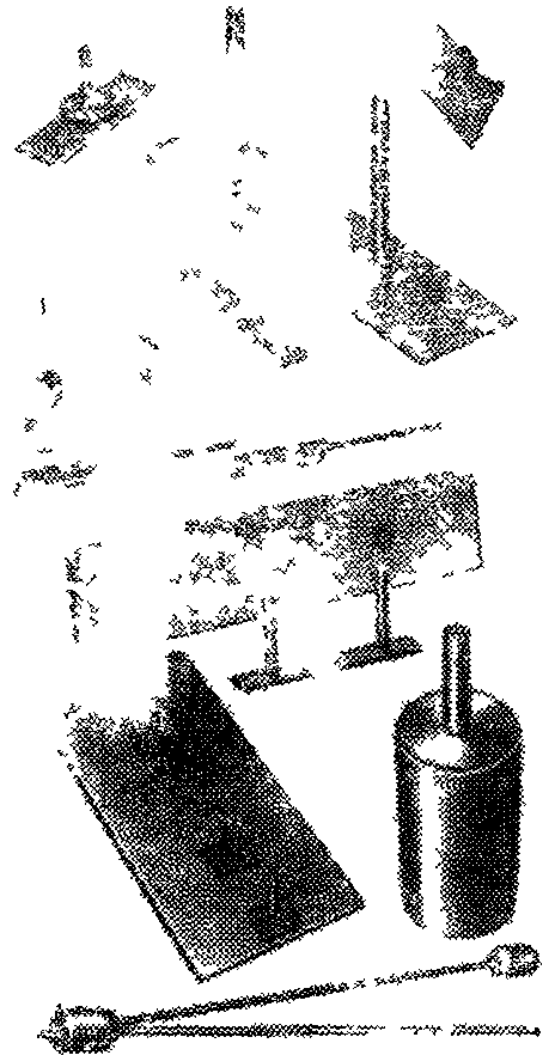


Рис. II-7. Варианты конструкции анодов с основой из титана и активным слоем, содержащим металлы платиновой группы.

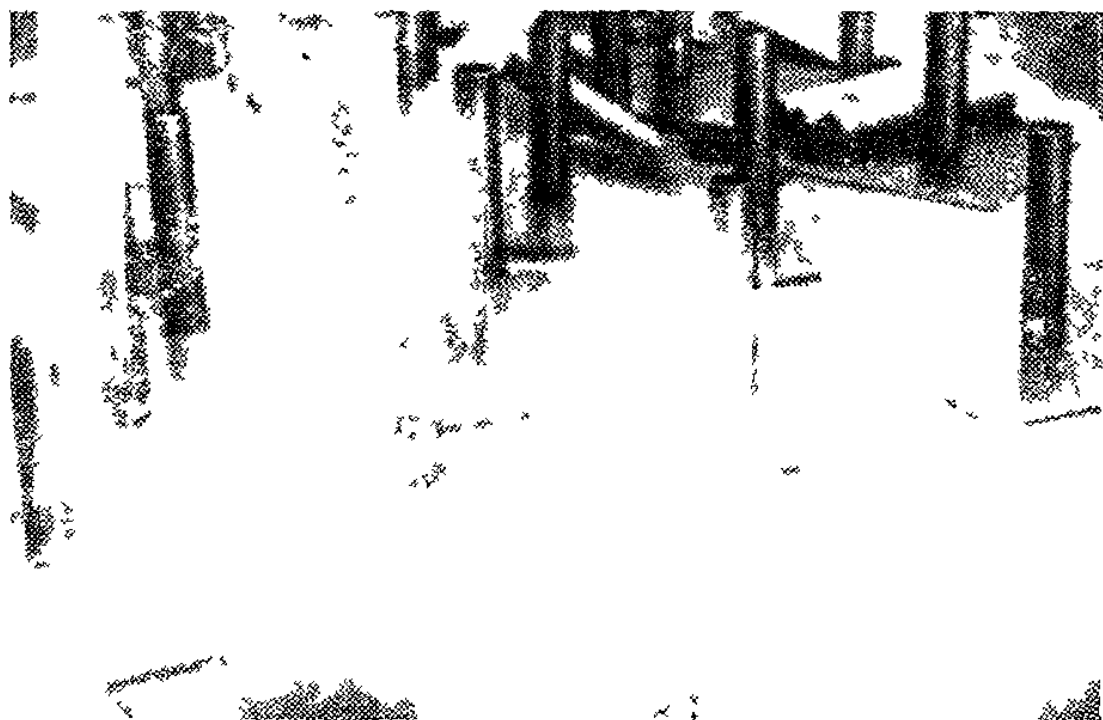


Рис II-8. Платинированные титановые аноды, используемые для электродиализной очистки воды

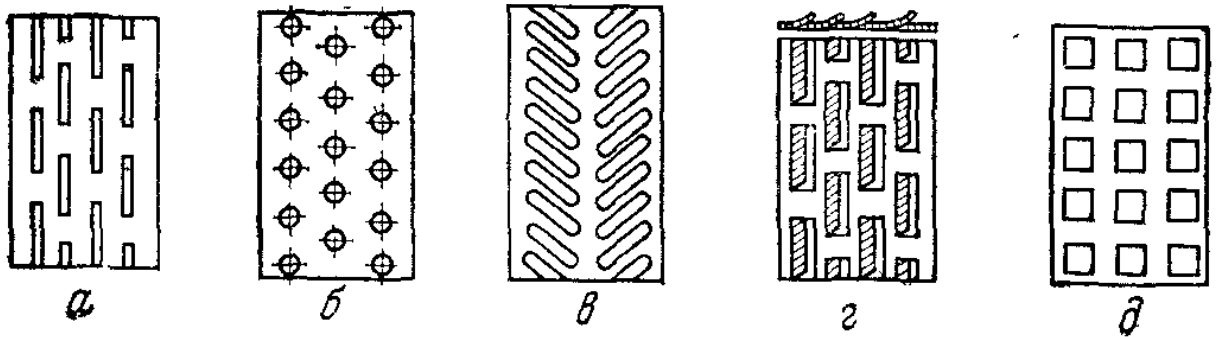


Рис. II-9. Типы перфорации электродных листов:  
*a* — щелевидная; *б* — круглая; *в* — елочкой; *г* — просечная; *д* — с квадратными отверстиями.

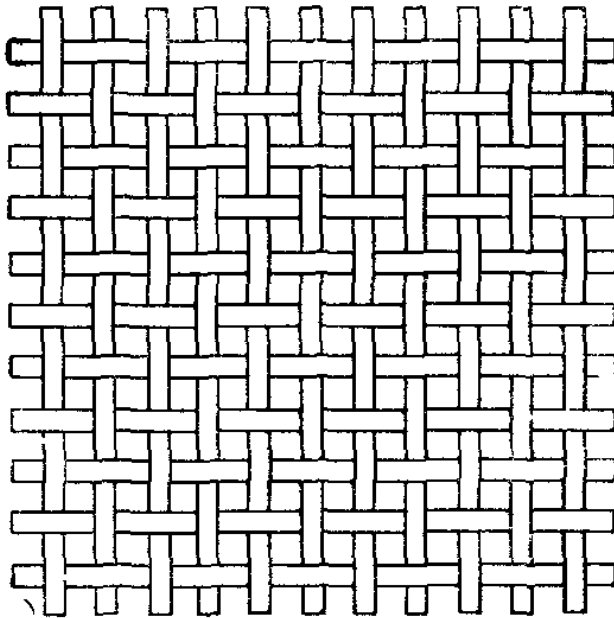


Рис. II-10. Металлическая сетка для электродов с осажденной диафрагмой.

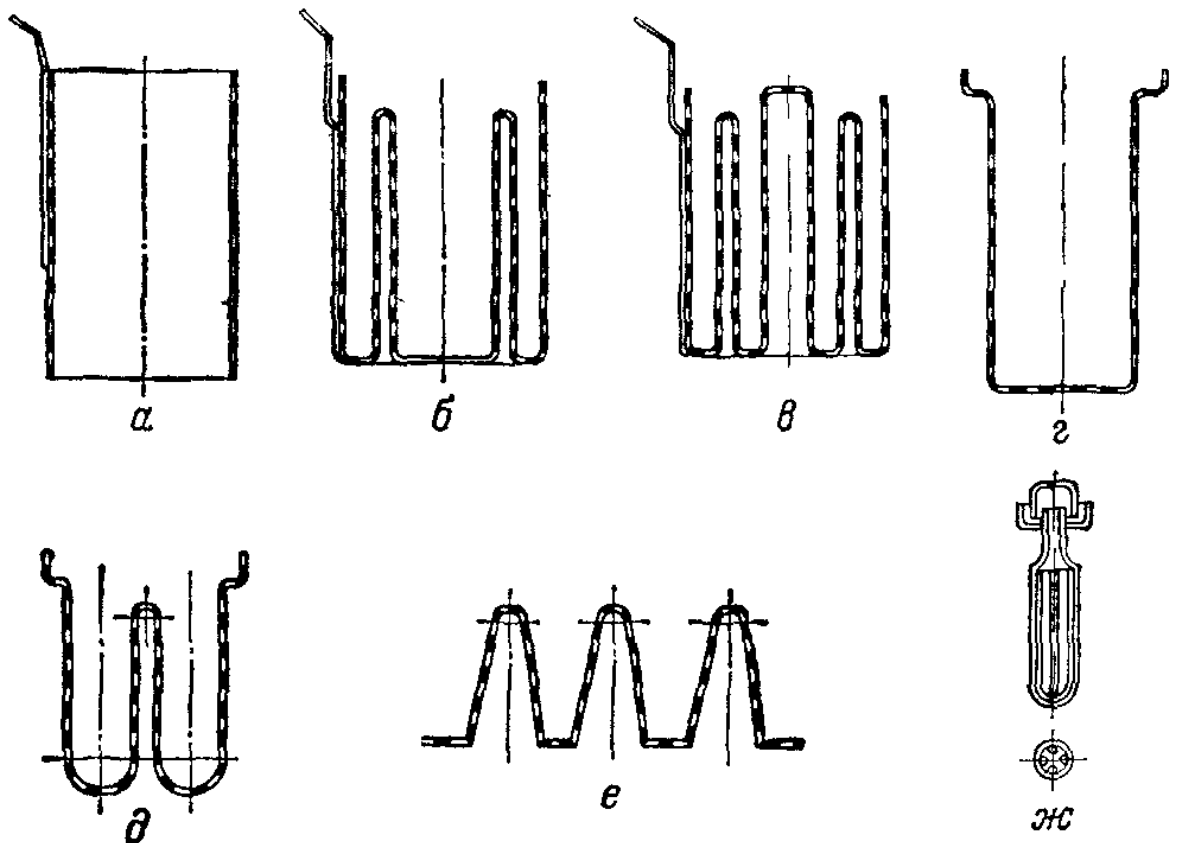


Рис. II-11. Конструкции стальных катодов с прилегающей к ним листовой фрагмой для электролизеров:  
*a* — X-2; *б* — К-3; *в* — БГК-12; *г* — Нельсона; *д* — Кребса; *е* — Рене-Морица; Циба-Монтей.



диафрагме можно использовать электроды более сложных, развитых форм, так как отпадают затруднения, связанные с обкладкой всей поверхности электрода диафрагмой.

На рис. II-11 показано схематическое устройство некоторых типов катодов при применении листовой диафрагмы, а на рис. II-12 — при насосной диафрагме.

Усложнение конструкции электродов шло от простых гладких форм к конструкциям с развитой рабочей поверхностью: двойным

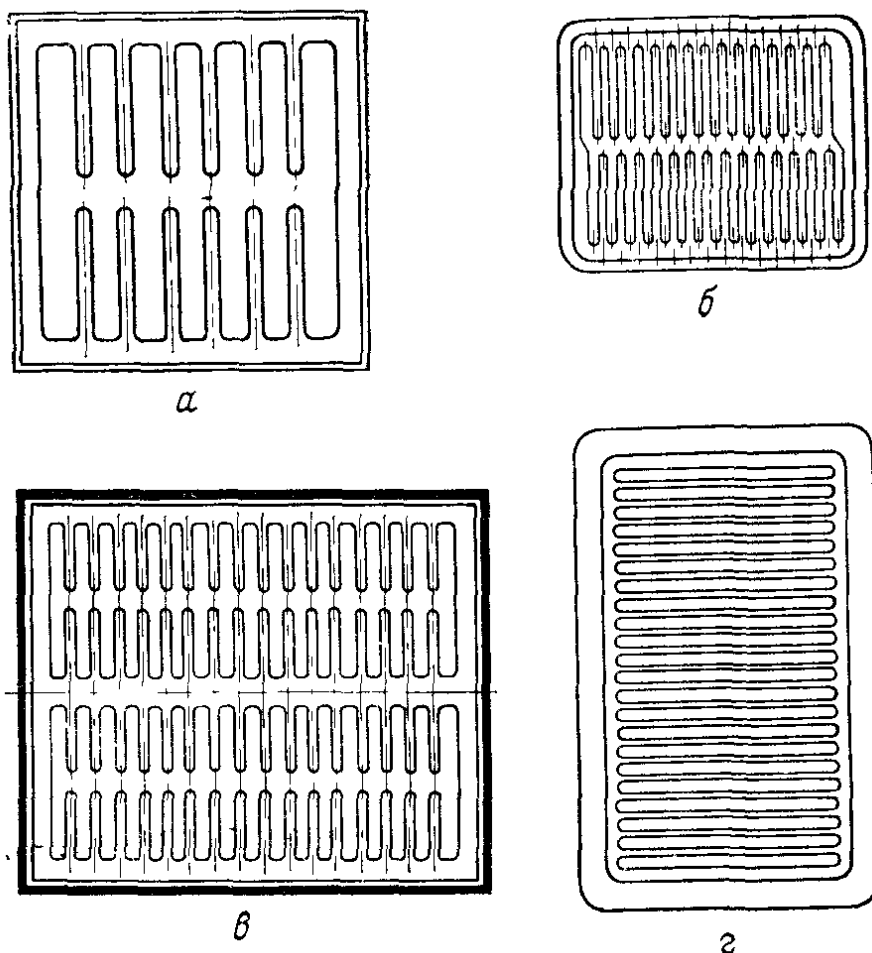


Рис. II-12. Конструкция гребенчатых катодов с осажденной диафрагмой: а — двухрядная; б — двухрядная со сдвинутыми пальцами; в — четырехрядная; г — одно-рядная.

перфорированным, сетчатым, пластинчатым, щеточным электродам, электродам, собранным из отдельных стержней, и др.

В ряде случаев электроды использовали и для регулирования температурного режима работы электролизера. Электроды выполнялись как теплообменники, чтобы можно было подводить или отводить тепло из электролизера. Так, в теле графитовых электродов высверливалась целая система каналов для протока охлаждающего агента или пара в случае нагрева.

При малоизнашивающихся, металлических электродах конструирование электрода — теплообменника облегчается. Если основой для нанесения активного слоя служит титан, электрод можно выполнять в виде коробки, полым внутри, удобным для отвода газов и осуществления внутренней циркуляции электролита в ячейке [54], либо в виде многоходовых теплообменников [55], позволяющих осуществлять процесс электролиза при заданной температуре, или

другой формы, с отверстиями и устройствами для отвода выделяющихся газов из зоны прохождения тока по электролиту [56].

Для электролизеров с горизонтальным расположением анодов предложены металлические аноды с основой из титана, служащие одновременно крышкой электролизера [57].

Получили развитие конструкции электродов, проницаемых для газов и жидкости, что позволяет рационально осуществлять отвод газовых и жидкостных продуктов электродных реакций из зоны процесса электролиза [58]. Эти формы прежде всего нашли применение там, где можно было использовать сталь или сталь, покрытую слоем никеля. В качестве примера приведем электролизеры с проницаемым твердым катодом для получения хлора и каустической соды. Здесь непосредственно на катодную сетку наносится диафрагма, через которую происходит непрерывный проток электролита, препятствующий проникновению ионов  $\text{OH}^-$  из катодного пространства в анодное. Варианты конструкций катодов такого типа приведены выше (см. рис. II-11 и II-12).

В тех процессах, где анодом служат углеродистые или другие неметаллические электродные материалы (магнетит и т. д.), создать проницаемые электроды было трудно.

- Разработка МИА на титановой основе позволила сконструировать разнообразные типы анодов с развитой поверхностью из перфорированного листа или пластины [59], титановой проволоки [60] или сетки [61] с активным покрытием, а также в виде набора различных элементов [62], пластин [63], штырей или трубок [64].

Дальнейшее усовершенствование проницаемых электродов позволило создать ряд типов электролизеров не только с проницаемыми катодами, но и анодами, непосредственно прилегающими к фильтрующей или разделяющей диафрагме [65, 66].

Выделяющиеся на таких электродах газы через отверстия или щели в металлическом теле электрода отводятся в заэлектродную полость, конструктивно приспособленную для вывода газовых продуктов. Такие электроды успешно использовались ранее в качестве катодов и анодов в электролизерах для разложения воды фирмы «Лонца» и в последнее время, после создания ОРТА, их применяют как аноды в современных конструкциях электролизеров для производства хлора с МИА и твердым катодом.

- Проницаемые электроды можно использовать в электролизерах для процессов, не требующих разделения электродных пространств в виде перфорированных или сетчатых дисков, с протоком электролита вдоль электролизера через биполярно работающие электроды [67]. Однако при этом необходимо учитывать возможность снижения выхода по току вследствие утечки тока по электролиту вдоль электролизера.

Наиболее простые формы конструкций биполярных электродов применяются в том случае, если и для катода и для анода может быть использован один и тот же материал (например, графит в биполярных электролизерах для получения хлората натрия или электролиза соляной кислоты), а также тогда, когда основой для катодной и

анодной сторон электрода служит один и тот же материал и анод от катода отличается только покрытием [68]. Так, например, в процессе электролиза воды используют биполярные электроды, выполненные из стали, а анодная сторона дополнительно покрыта гальванически плотным слоем никеля толщиной 100—150 мкм.

Такой электрод показан на рис. II-2. К основному листу электрода на анкерах крепятся выносные листы электрода — анодный и катодный. При этом в процессе работы основной лист электрода с катодной стороны и выносной катодный лист поляризуются катодно, а обратная сторона электрода — анодно. Основной лист



Рис. II-13. Основной лист биполярного электрода с анкерами для крепления выносного листа.

электрода с анкерами для крепления выносного листа виден на рис. II-13, где показана стадия пескоструйной очистки основного листа перед установкой выносного листа электрода. На рис. II-14 показан вариант круглого биполярного электрода аналогичной конструкции.

В производстве хлора и каустической соды при использовании графитовых анодов конструкция биполярных электродов усложняется. В биполярном электроде, схема которого показана на рис. II-15, практически мы имеем агрегат, в котором на общей плите смонтирован гребенчатый стальной катод с насосной диафрагмой, применяемой в обычных монополярных электролизерах, и анодный блок с типичным решением подвода тока и защиты мест токоподвода от воздействия анолита и анодной поляризации. Такой биполярный электрод можно устанавливать в корпусе таким образом, чтобы края его заходили и уплотнялись в пазах стенок корпуса электролизера [69], либо его монтируют другим способом. Варианты элементов конструкции узлов анодной и катодной сторон такого биполярного электрода показаны на рис. II-16.

Концевые электроды биполярного электролизера (концевой анод и концевой катод) по устройству аналогичны анодной или катодной

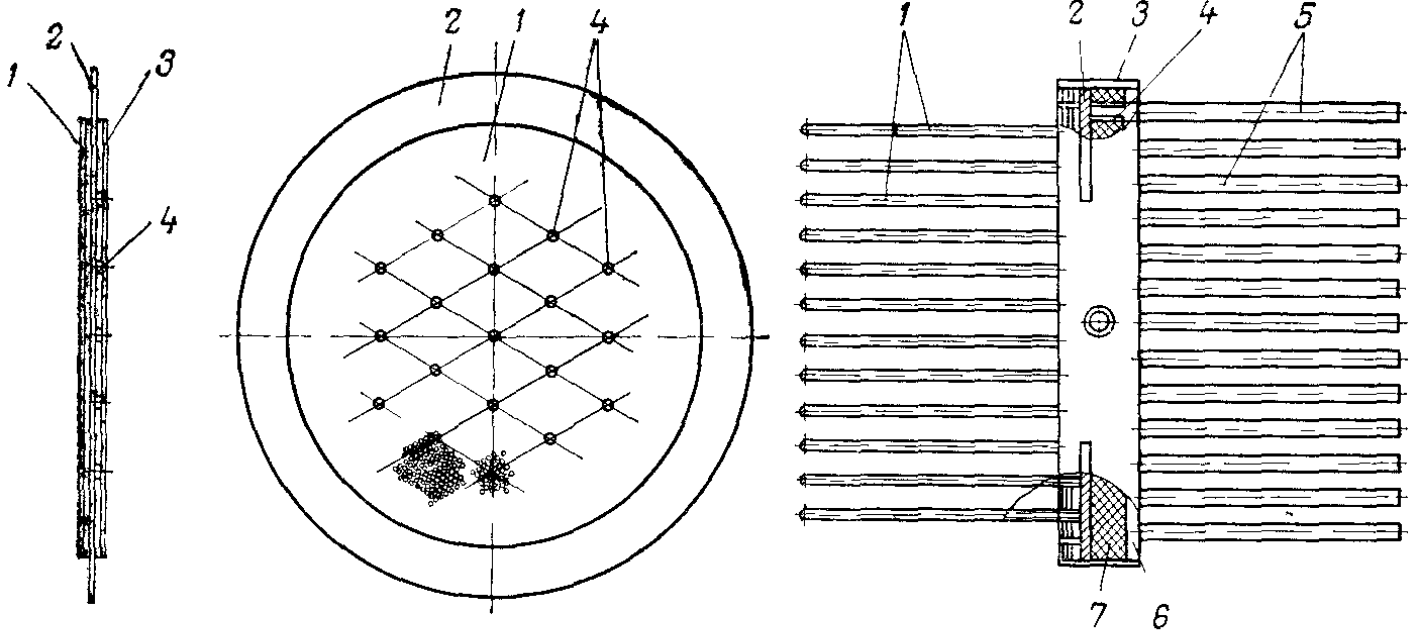


Рис. II-14. Биполярный электрод круглого сечения:

1 — выносной лист анод; 2 — основной лист; 3 — выносной лист катод; 4 — анкер.

Рис. II-15. Схема устройства биполярного электрода в производстве хлора с графитовыми анодами:

1 — катодные пальцы; 2 — плита; 3 — борт плиты; 4 — крепление и подвод тока к анодным плитам; 5 — анодные плиты; 6 — защитный слой кислотобетона; 7 — защитный битумный слой.

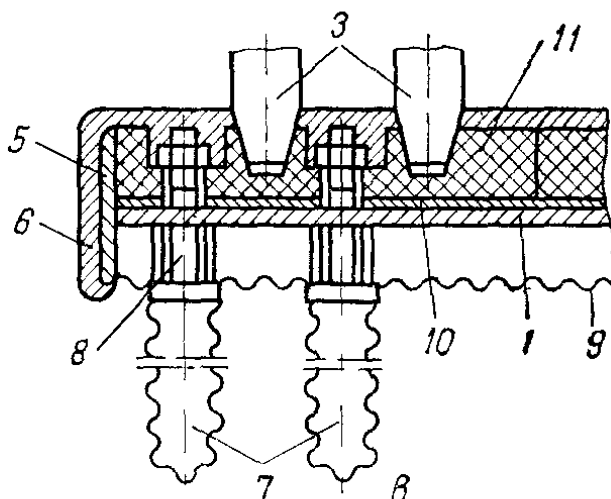
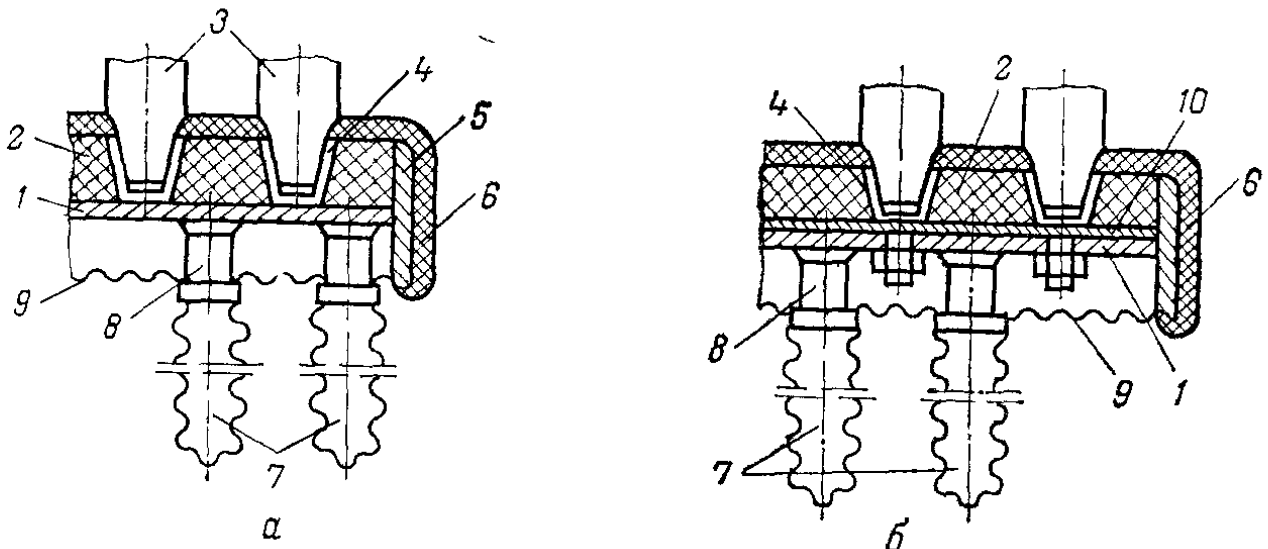


Рис. II-16. Варианты конструкции биполярных электродов с графитовыми анодами:

1 — разделительная плита; 2 — хлоростойкая масса; 3 — графитовые аноды; 4 — медные желоба; 5 — стальная рама; 6 — защитное покрытие; 7 — катодные пальцы; 8 — стержни катодных пальцев; 9 — катодная сетка; 10 — токораспределительная шина; 11 — графитовые плиты.

стороне биполярного электрода. На рис. II-17 показана конструкция концевого катода для электролизера с биполярным включением электродов (см. рис. II-15).

С созданием МИА на титановой основе были разработаны не только разнообразные типы конструкций анодов с развитой поверхностью, но и расширились возможности конструирования рациональных форм биполярных электродов. Предложены конструкции биполярных электродов из титана, на анодную сторону которых наносят соответствующее активное покрытие из металлов платиновой группы [70] или окислов рутения, свинца, марганца и других металлов [71—74]; в качестве катода в ряде конструкций предложено использовать титан.

Такие электроды удобны в производстве хлоратов, в процессах электролиза морской воды и некоторых других. В этих конструкциях возможно наводороживание титанового катода и его частичное разрушение. Для предотвращения или снижения скорости наводороживания катодную сторону биполярного электрода предложено выполнять из гидрида титана либо силицида металла или покрывать слоем, устойчивым к процессам гидрирования [75].

Для компенсации искривления биполярного электрода при наводороживании катодной титановой стороны его нужно изготавливать так, чтобы катодная поверхность его была выгнута, а анодная вогнута [76].

В производстве хлора и каустической соды электролизом с твердым катодом нет необходимости использовать катодную титановую сетку, и предлагаются другие типы конструкций биполярных электродов. Например, предложено изготавливать анодную сторону биполярного электрода из титана с нанесением на него активного слоя, а катодную сторону из стали [77], соединяя эти элементы механически и электрически в биполярный электрод и предусматривая защиту контакта от воздействий кислого анолита [78].

Разработаны также металлические биполярные электроды, анодная сторона которых защищена пленкообразующим металлом (например, титаном), на который нанесен активный слой, а катодная сторона покрыта металлом или сплавом, удовлетворяющим требованиям к материалу для катода (Fe, Cu, Ni и др.) [79]. Предложена также конструкция биполярного электрода для электролизера с ртутным катодом для получения хлора [80]. Катодная, например стальная сторона, электрода электрически соединена с анодной стороной, защищенной титаном и покрытой активным слоем.

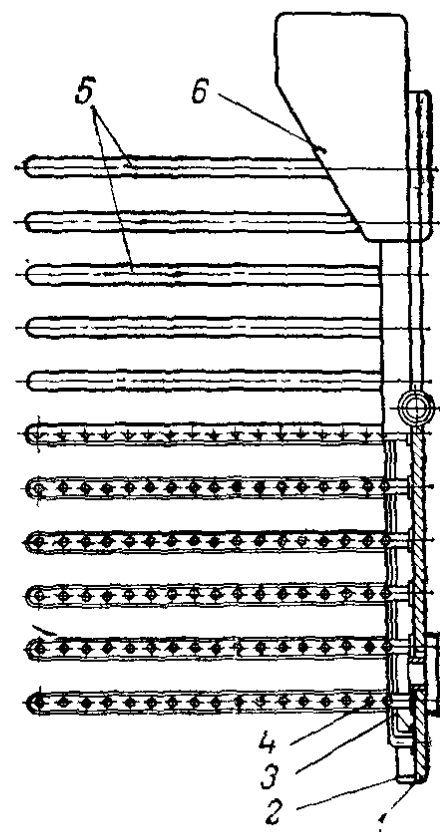


Рис. II-17. Монополярный концевой электрод катод:

1 — катодная плита; 2 — бортик плиты; 3 — боковой каркас для крепления сетки; 4 — каркас катодных пальцев; 5 — катодные пальцы; 6 — подвод тока.

Для предотвращения диффузии водорода, растворяющегося в металле катодной стороны биполярного электрода, на анодную сторону, состоящую из титана, в таких составных электродах предложено применять промежуточные листы между анодной и катодной сторонами из материала, затрудняющего этот процесс [81].

### СПОСОБЫ УМЕНЬШЕНИЯ ГАЗОНАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА В МЕЖЭЛЕКТРОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

В процессах электролиза, протекающих с выделением газа, пузырьки газа уменьшают свободное сечение электролита, что приводит к увеличению омического сопротивления и потерь напряжения на преодоление сопротивления газонаполненного электролита. Влияние газонаполнения на сопротивление электролита и зависимость величины газонаполнения от условий проведения электролиза, конструкции электродов, а также способы уменьшения газонаполнения освещены в ряде работ [11, 12, 44, 82—88].

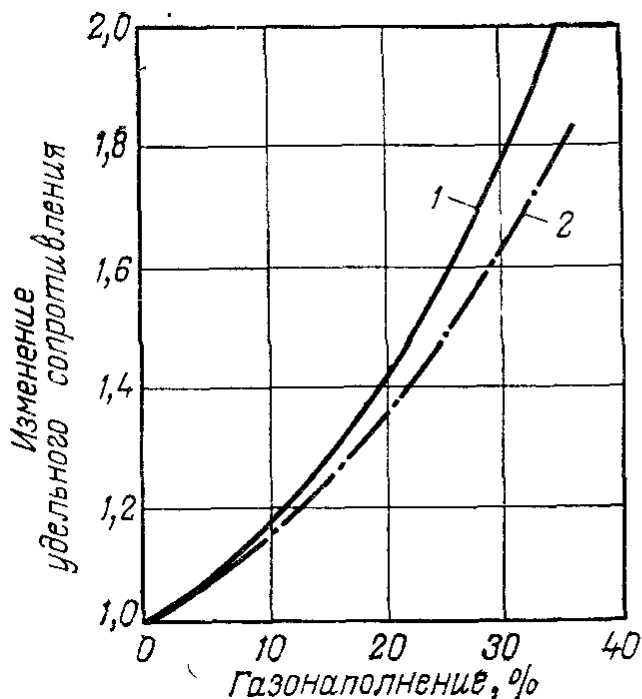


Рис. II-18. Зависимость коэффициента удельного электрического сопротивления электролита от газонаполнения:

1, 2 — экспериментальная и расчетная кривые

Изменение удельного сопротивления электролита в зависимости от газонаполнения показано на рис. II-18. Эффективным способом уменьшения газонаполнения электролита в случае вертикально расположенных электродов является применение проницаемых электродов, когда газовые пузырьки отводятся в заэлектродную область и осуществляется естественная или принудительная циркуляция электролита. Возможные типы проницаемых электродов были рассмотрены выше.

Используют разные формы электродов, способствующих хорошему отводу газов из зоны прохождения тока: перфорированные пластинчатые, жалюзийные, с выносными листами. Облегчается отвод газов также и в том случае, если лобовую поверхность электродов выполняют с вертикальными пазами или выступами, как это показано на рис. II-19.

Помимо увеличения рабочей поверхности электрода при этом облегчаются отвод газа и циркуляция электролита через вертикальные каналы для газожидкостной смеси.

Для этой же цели предложено на поверхности вертикальных анодов оставлять полосы шириной около 2 см (20% площади анода), не покрытые активным слоем [89]. В этих местах процесс электролиза не идет, на электродах не выделяются газы и, следовательно,

создаются условия для возникновения нисходящего потока в внутренней циркуляции электролита.

Особое значение газонаполнение приобретает в случае горизонтальных электродов. При таком расположении электродов пузырьки газов скапливаются под ними, образуя местные газовые подушки и экранируя некоторую часть поверхности электрода. Это приводит к увеличению плотности тока не только на оставшейся в работе поверхности электрода, но и в слое электролита, граничащего с электродом [90—93]. При неблагоприятной форме электрода газовые пузырьки могут экранировать до 90% и даже более поверхности электрода. В местах скопления газовых пузырьков под анодом плотность тока в электролите будет близка к нулю, а в местах, свободных от газовых скоплений, — повышенной. Если увеличение действительной плотности тока на электродах вследствие экранирования части поверхности анодов газовыми скоплениями приводит к сравнительно небольшому увеличению перенапряжения на электродах, то повышение плотности тока в электролите влечет за собой пропорциональный рост потерь напряжения на преодоление омического сопротивления электролита.

С увеличением плотности тока влияние газонаполнения электролита и экранирования газовыми скоплениями поверхности горизонтально расположенных электродов сильно возрастает, так как при этом объем газа, выделяющегося на единицу поверхности анода, растет пропорционально увеличению плотности тока.

Чтобы снизить потери напряжения, вызванные газонаполнением электролита, необходимо создать условия для быстрого отвода пузырьков газа из зоны прохождения тока. Для этого разрабатывают геометрические формы электродов, облегчающие вывод газа из межэлектродного пространства. Это прежде всего электроды с различной формой и степенью перфорации, пластинчатые и стержневые электроды.

Удалению газовых пузырьков может способствовать также интенсивный проток электролита в пространстве между электродами, уносящий газовые пузырьки вместе с жидкостью [94, 95]. Объем газов уменьшается под давлением, поэтому, проводя процесс при избыточном давлении, соответственно снижают величину газонапол-

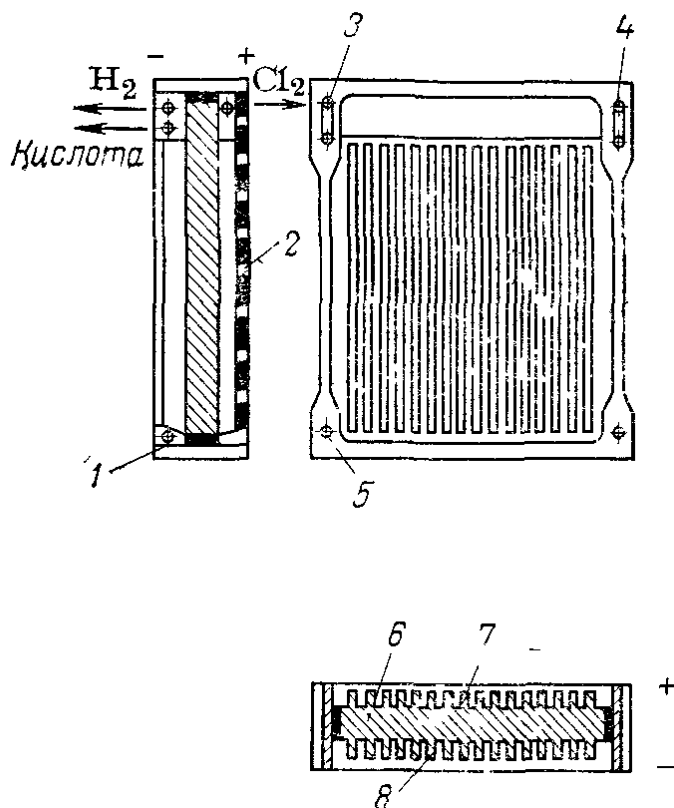


Рис. II-19. Биполярный графитовый электрод с вертикальными выступами:

1 — рама ячейки; 2 — диафрагма; 3 и 4 — каналы для отвода газа и циркулирующего электролита; 5 — канал для подвода электролита; 6 — разделяющая плита; 7 — анодные выступы; 8 — катодные выступы.

нения, а следовательно, и сопротивление электролита. Применение пульсаций или ультразвуковых колебаний также способствует улучшению отвода газов [96].

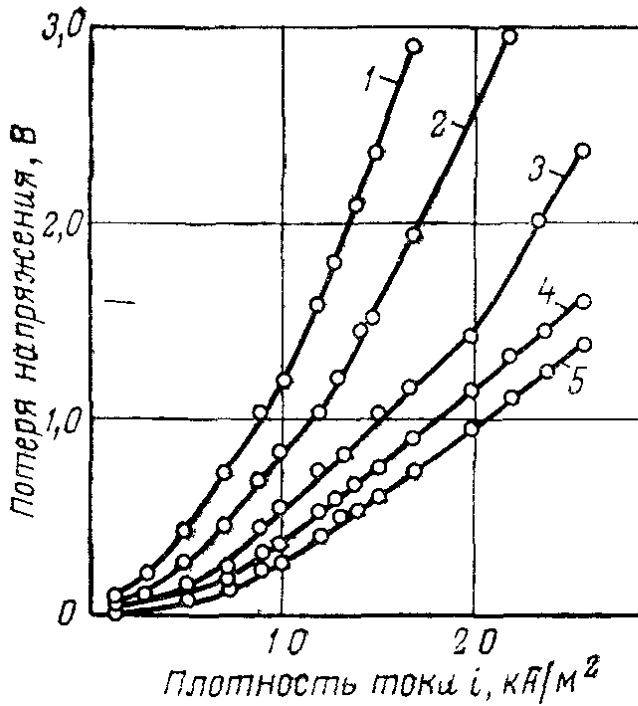


Рис. II-20. Потеря напряжения в прианодном слое от газонаполнения электролита при 70 °С и ширине рабочей полосы графитового анода, мм:  
1 — 17; 2 — 12; 3 — 7; 4 — 5; 5 — 3.

На рис. II-20 показаны дополнительные потери напряжения, обусловленные газонаполнением в прианодном слое для различной ширины рабочей поверхности анода при различной плотности тока [100] в электролизере с ртутным катодом. Для отвода газов достаточно глубина газотводных канавок в 6 мм [91]. Предложены конструкции графитовых анодов для электролизеров с ртутным катодом, предусматривающие непрерывную внутреннюю циркуляцию электролита [101] в результате перфорации анода отверстиями разного диаметра [102] (мелкими для отвода газовых пузырьков и крупными для опускания электролита и замыкания цикла внутренней циркуляции), а также наборные аноды из узких графитовых пластинок, расположенных перпендикулярно потоку ртути [103].

Однако слишком частые прорезы или отверстия в материале анода сильно ослабляют его механическую прочность и могут привести к разрушению и осыпанию анода в процессе работы. Различ-

Чтобы облегчить отвод выделяющегося хлора при использовании графитовых анодов, их снабжают перфорацией — отверстиями [97, 98] или прорезами различной конфигурации. При определении оптимальной перфорации графитовых плит необходимо учитывать разрушение материала анода во время работы. Чтобы создать наиболее благоприятные условия для отвода газовых пузырьков, графитовая плита должна иметь частую перфорацию, т. е. размеры горизонтальных площадок на рабочей поверхности анода должны быть минимальными, а путь газового пузырька от места его образования на нижней поверхности анода до ближайшего отверстия перфорации или ближайшей прорези был как можно мал.

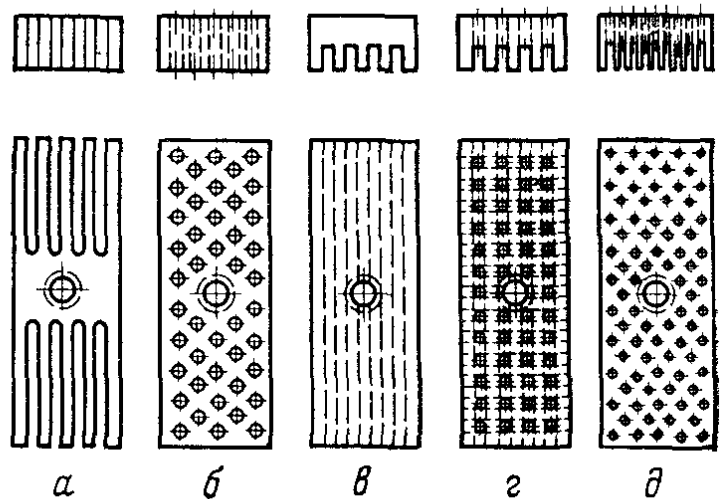


Рис. II-21. Формы перфорации анодов из графитовых плит.



ные формы перфорации графитовых плит, применяемых в электролизерах с горизонтальным расположением анодов, приведены на рис. II-21.

Предпочтительнее конструкции плит *г* и *д*. Конструкция плиты *а* неудобна, так как в этом случае сильнее снижается механическая прочность, чем в плитах *в*, *г* и *д*.

Учитывая механические свойства графитовых анодов, их выполняют обычно с желобами шириной в 2—3 мм и отверстиями для отвода газа из желобков [95—99]. Если тело анода без перфорации, то при плотности тока  $0,5 \text{ А/см}^2$  сопротивление газонаполненного электролита под графитовым анодом может в 3—4 раза превышать сопротивление чистого электролита [100].

Известны конструкции графитовых анодов с внутренними каналами для подачи рассола в межэлектродное пространство [104], сбора и отвода газа из-под анода [105] в электролизерах для получения хлора с ртутным катодом или для отвода продуктов электролиза в электролизерах для получения хлора и водорода из соляной кислоты [106]. Аналогичные конструкции предложены также и для металлических МИА [107].

После разработки МИА с неизменяющейся в ходе электролиза геометрией появилась возможность создания оптимальных конструкций электродов. Была детально исследована зависимость напряжения на ячейке от способа и степени перфорации листовых металлических анодов на модели из никелевого анода при электролизе щелочных растворов с ртутным катодом [90], а также при электролизе растворов поваренной соли на металлических перфорированных [91] и пластинчатых [108] анодах.

На рис. II-22 приведена зависимость напряжения от плотности тока на горизонтальном электролизере с ртутным катодом и с металлическими листовыми анодами толщиной 3 мм, перфорированными отверстиями диаметром 6 мм, при электролизе 2,5 н. раствора щелочи при  $50^\circ\text{C}$ . С увеличением степени перфорации от 2 до 32% наблюдаются уменьшения напряжения на электролизере и угла наклона кривой. Высокое напряжение на электролизере объясняется сравнительно большими МЭР (15 мм) и соответственно высокими потерями напряжения в слое электролита.

Для определения влияния диаметра отверстий перфорации на условия отвода газов исследовали аноды с одинаковой степенью перфорации (35%) и различными диаметрами отверстий перфорации:

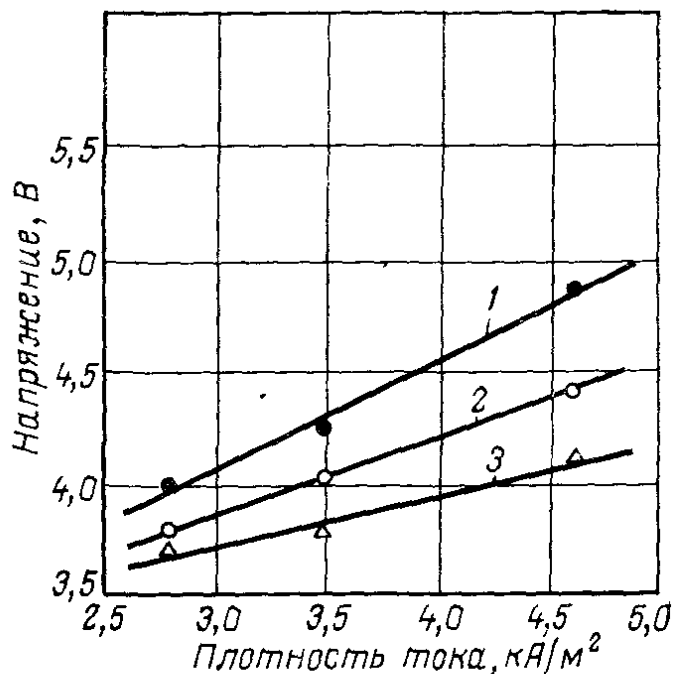


Рис. II-22. Зависимость напряжения на ячейке от плотности тока на анодах с различной степенью перфорации (%):  
1 — 2; 2 — 8; 3 — 32.

аноды толщиной 3 мм, перфорированные отверстиями диаметром 2, 4, 6, 8 и 12 мм, и аноды толщиной 10 мм, перфорированные отверстиями диаметром 4, 6, 8 и 12 мм. Центры отверстий перфорации расположены по углам правильной треугольной сетки ( $<60^\circ$ ).

Электролиз проводили при температуре  $60^\circ\text{C}$ , концентрации электролита 2,25 г-экв/л, расстоянии между анодом и дном электролизера 15 мм и плотностях тока 2, 4, 6 и 8  $\text{кА/м}^2$ .

В опытах с анодом толщиной 3 мм, перфорированным отверстиями диаметром 2 мм, при всех плотностях тока наблюдались большие колебания напряжения и нагрузки на электролизере. Такие же явления наблюдались в опытах с анодом толщиной 3 мм, перфорированным отверстиями диаметром 4 мм, при плотности тока 8  $\text{кА/м}^2$ . В этих условиях перфорация анода не обеспечивала равномерного отвода газа из зоны прохождения тока. Под анодом образовывались подушки газа, экранирующие большую часть поверхности анода, на электролизере устанавливалось высокое напряжение и снижалась токовая нагрузка. Время от времени часть газа толчком выходила из-под анода, при этом напряжение на электролизере несколько падало, а проходящий через него ток резко возрастал. Затем по мере накопления газа под анодом напряжение вновь поднималось до наибольшего значения, а ток падал до минимального значения, после чего процесс вновь повторялся. Результаты испытания приведены в табл. II-1.

Таблица II-1. Зависимость напряжения от плотности тока на электролизерах с анодами, перфорированными отверстиями разного диаметра

Толщина анода, мм	Диаметр отверстий, мм	Степень перфорации, %	Напряжение (В) при плотности тока, $\text{кА/м}^2$			
			2,0	4,0	6,0	8,0
10	4	34,2	3,38	3,995	4,61	5,22
	6	34,5	3,35	3,97	4,57	5,18
	8	34,8	3,37	3,99	4,60	5,21
	12	34,5	3,41	4,05	4,67	5,27
3	4	34,0	3,35	3,97	4,57	5,155
	6	34,2	3,35	3,97	4,55	5,155
	8	34,6	3,37	4,025	4,64	5,23
	12	34,8	3,48	4,09	4,71	5,30

Изучалось влияние степени перфорации анода на напряжение электролизера. Исследовались аноды толщиной 10 мм, перфорированные отверстиями диаметром 8 мм, и аноды толщиной 3 мм, перфорированные отверстиями диаметром 6 мм. Результаты опытов приведены в табл. II-2.

Перфорация изменяет рабочую поверхность анода, вследствие чего возникает неравномерность в распределении тока в электролите, что необходимо учитывать при определении оптимальной формы

Т а б л и ц а II-2. Зависимость напряжения от плотности тока на электролизерах с анодами, перфорированными отверстиями одинакового размера при разной степени перфорации

Толщина анода, мм	Диаметр отверстий, мм	Степень перфорации, %	Напряжение (В) при плотности тока, $\text{KA}/\text{M}^2$			
			2,0	4,0	6,0	8,0
10	8	15,1	3,49	4,26	5,04	5,75
		21,9	3,46	4,18	4,875	5,52
		26,3	3,43	4,085	4,725	5,34
		34,8	3,38	4,005	4,61	5,19
		42,2	3,39	4,01	4,64	5,235
3	6	51,8	3,40	4,03	4,66	5,255
		15,0	3,50	4,20	4,87	5,465
		24,0	3,43	4,09	4,71	5,30
		29,6	3,39	4,01	4,60	5,20
		34,2	3,36	3,98	4,58	5,18
		40,4	3,36	3,98	4,57	5,18
		47,3	3,39	4,01	4,60	5,20

перфорации. Лобовая поверхность анода уменьшается из-за отверстий, однако при этом появляется дополнительная поверхность боковых стенок отверстий; в какой-то степени возможна работа также и тыльной стороны анодного листа.

При одной и той же степени перфорации анода с уменьшением диаметра отверстий перфорации увеличивается общая поверхность анода и сокращается путь прохождения газовых пузырьков от места выделения до края отверстия. В табл. II-3 приведены данные по увеличению общей поверхности анода по отношению к неперфорированному листу, средние расстояния от точек лобовой поверхности анода до края ближайшего отверстия, а также расстояние от максимально удаленной от отверстия точки до его края.

Т а б л и ц а II-3. Характеристика анодов с перфорацией отверстиями различного диаметра

Толщина анода, мм	Диаметр отверстий, мм	Степень перфорации, %	Увеличение общей поверхности анода	Удаление от края отверстия, мм	
				максимальное	среднее
3	2	34,2	2,71	0,88	0,19
	4	34,0	1,68	1,77	0,39
	6	34,2	1,34	2,64	0,58
	8	34,6	1,17	3,48	0,75
	12	34,8	1,00	5,18	1,11
10	4	34,2	4,08	1,76	0,38
	6	34,5	2,95	2,62	0,57
	8	34,8	2,39	2,46	0,74
	12	34,5	1,81	5,24	1,13

С уменьшением диаметра отверстий перфорации должна уменьшиться неравномерность в распределении плотности тока по электролиту. Это происходит, во-первых, вследствие уменьшения диаметра отверстий, а во-вторых, в результате лучшего отвода газов с плоских частей анода.

Как видно из данных табл. II-2, диаметр отверстий перфорации в исследованном интервале оказывает сравнительно небольшое влияние на напряжение. С уменьшением диаметра отверстий до некоторого предела напряжение на электролизере уменьшается в зависимости от плотности тока на 100—150 мВ. Снижение напряжения при уменьшении диаметра отверстий нельзя объяснить снижением анодного перенапряжения.

Уменьшение напряжения на электролизерах с уменьшением диаметра отверстий при одинаковой степени перфорации, по-видимому, объясняется тем, что путь, который должны пройти газовые пузырьки, выделяющиеся на плоской, обращенной к катоду поверхности анода, до края ближайшего отверстия в среднем короче, если анод перфорирован отверстиями меньшего диаметра. Это обеспечивает лучший отвод газа и меньшее его содержание в зоне прохождения тока. Кроме того, при меньшем диаметре отверстий электрическое поле между электродами имеет более равномерный характер, и эффективное сопротивление электролита в этом случае меньше, чем при большем диаметре отверстий. Однако снижение напряжения происходит при уменьшении диаметра отверстий лишь до некоторого предела.

В опытах с анодом толщиной 3 мм, перфорированным отверстиями диаметром 2 мм, выход газа из-под анода был сильно затруднен и электролизер работал при очень высоких значениях напряжения. При малых диаметрах отверстий перфорации затруднение выхода газа объясняется тем, что газовые пузырьки удерживаются в отверстиях силами поверхностного натяжения, образуя пробки. Пузырьки газа не будут задерживаться в отверстиях, если действующая на газовую пробку подъемная сила превышает силы поверхностного натяжения, удерживающие газовую пробку в отверстии. Силы поверхностного натяжения приобретают максимальное значение в том случае, если выступающая над отверстием часть газовой пробки имеет форму полусферы. При этом равнодействующая сил поверхностного натяжения направлена вниз и равна

$$\pi d\sigma$$

где  $d$  — диаметр отверстий;  $\sigma$  — поверхностное натяжение раствора.

Действующая на пробку подъемная сила равна

$$(\pi d^2 b / 4 + \pi d^3 / 12) \gamma$$

где  $b$  — толщина анодного листа;  $\gamma$  — плотность раствора.

Поскольку плотность газа пренебрежимо мала по сравнению с плотностью раствора, мы ее не учитываем. Задержки газа в отверстиях не произойдет, если будет выполнено неравенство

$$(\pi d^2 b / 4 + \pi d^3 / 12) \gamma > \pi d\sigma$$

или

$$d > d_{\text{пр}} = \sqrt{2,25b^2 + 12\sigma/\gamma} - 1,5b$$

где  $d_{\text{пр}}$  — предельное значение диаметра отверстий, при котором еще может происходить задерживание газа в отверстиях.

Величина  $\sigma/\gamma$  для растворов едкого натра 5—10%-ных, так же как и для растворов хлористого натрия 250—300 г/л, при температуре 60—100 °С изменяется в пределах 6,0—6,7 мм<sup>2</sup>. Предельные значения диаметра отверстий перфорации для листового анода толщиной 3 мм в этих условиях будут составлять 5,1—5,5 мм, а для анода толщиной 10 мм — 2,2—2,5 мм.

Однако для того, чтобы происходило задерживание пузырьков в отверстиях перфорации, недостаточно одного условия:  $d \leq d_{\text{пр}}$ . Необходимо также, чтобы размеры пузырьков газа были больше диаметра отверстий перфорации. Газ на аноде выделяется в виде мелких пузырьков, часть которых коалесцирует в более крупные. Размеры наиболее крупных пузырьков, образующихся в результате коалесценции газа, определяются, очевидно, условиями выделения газа, объемом и временем пребывания газа под анодом, т. е. плотностью тока и формой перфорации анодов. Во время опыта с анодом толщиной 3 мм, перфорированным отверстиями диаметром 4 мм, образование газовых подушек наблюдалось лишь изредка при плотности тока 8 кА/м<sup>2</sup>, несмотря на то, что диаметр отверстий в этом случае меньше предельного. Диаметр наиболее крупных пузырьков газа достигает 4 мм при данной форме перфорации анода лишь в случае высоких плотностей тока.

Таким образом, удерживание газа в отверстиях и под анодом силами поверхностного натяжения происходит лишь при малых диаметрах отверстий перфорации (менее 4 мм); можно было бы ожидать уменьшения напряжения при уменьшении диаметра отверстий с 6 до 4 мм в силу описанных выше обстоятельств. Однако, как видно из данных табл. II-2, уменьшения напряжения не происходит. На анодах толщиной 10 мм уменьшение диаметра отверстий с 6 до 4 мм также не снижает напряжения, а, наоборот, несколько увеличивает его. Это, по-видимому, обусловлено тем, что с уменьшением диаметра отверстий (при одинаковой степени перфорации) увеличивается гидродинамическое сопротивление движению газовых пузырьков (вместе с увлекаемой ими жидкостью) из-под анода через отверстия перфорации.

Влияние диаметра перфорации на напряжение при электролизе хлористого натрия, по-видимому, будет таким же, как при электролизе едкого натра, так как физические свойства растворов поваренной соли (вязкость, поверхностное натяжение) мало отличаются от физических свойств исследуемого раствора. То обстоятельство, что при электролизе хлоридов объем газовой фазы, выделяющийся в единицу времени, в два раза больше, чем при той же плотности тока при электролизе едкого натра, по-видимому, не окажет существенного влияния на выбор оптимального диаметра отверстий перфорации, поскольку (см. данные табл. II-2) при изменении плотности тока не меняется оптимальный диаметр отверстий перфорации.

При толщине электрода 3 мм самые малые значения напряжения получены при диаметре отверстий перфорации 4 и 6 мм, а при толщине анода 10 мм такие значения напряжения получены для электролизера с анодом, перфорированным отверстиями диаметром 6 мм; на электролизерах с анодами, перфорированными отверстиями 4 и 8 мм, напряжение выше на 20—40 мВ. Если электроды обладают примерно одинаковым напряжением, то для промышленного применения следует рекомендовать электроды, перфорированные отверстиями большего диаметра, поскольку их изготовление проще. Для промышленных электродов толщиной около 10 мм можно рекомендовать перфорацию отверстиями диаметром 6—8 мм; аноды толщиной 3—5 мм следует перфорировать отверстиями диаметром около 6 мм.

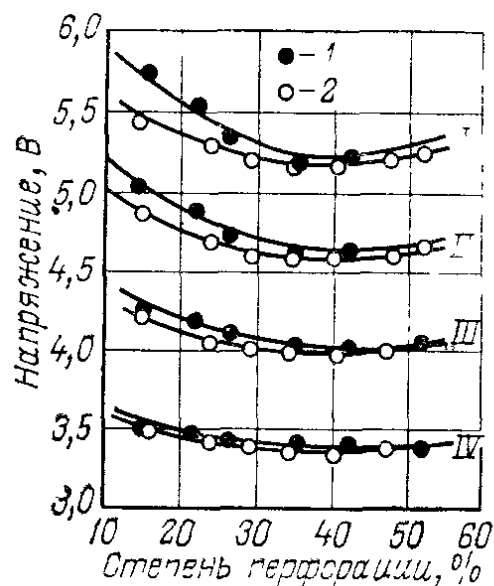


Рис. II-23. Зависимость напряжения на ячейке от степени перфорации анодов при различной плотности тока: толщина анода (мм) и диаметр отверстий перфорации (мм): I — 10 и 8; II — 3 и 6; плотность тока (кА/м<sup>2</sup>): I — 8; II — 6; III — 4; IV — 2.

Степень перфорации оказывает существенное влияние на напряжение. По данным табл. II-3 построены графики зависимости напряжения от степени перфорации электродов при различных плотностях тока (рис. II-23). С ростом степени перфорации напряжение сначала значительно снижается, затем, пройдя через минимум, несколько повышается. Минимальные значения напряжения получены при степени перфорации 35—40% при всех плотностях тока.

При малых степенях перфорации, когда выход газа из межэлектродного пространства затруднен, газовые пузырьки и подушки экранируют значительную часть анодной поверхности. В этих условиях электрическое поле между электродами неравномерное, и плотности тока в различных микрообластях межэлектродного пространства сильно отличаются друг от друга. Сопротивление слоя электролита между электродами в этих условиях значительно выше, чем в случае равномерного электрического поля между плоскими параллельными электродами, не экранированными друг от друга непроводящими включениями. Помимо этого, экранирование газом части анодной поверхности обуславливает увеличение плотности тока на неэкранированных участках анода и увеличение анодного перенапряжения, хотя это увеличение, по-видимому, невелико.

Увеличение степени перфорации анода облегчает выход газа из межэлектродного пространства. Хотя часть лобовой поверхности анода при этом уменьшается, работающая поверхность анода увеличивается вследствие дополнительной поверхности боковых стенок отверстий перфорации, а также уменьшения экранирующего действия газа. При этом сопротивление слоя электролита уменьшается и напряжение на электролизере снижается. Уменьшение напряжения на электролизере с ростом степени перфорации будет продолжаться

до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое оптимальное значение степени перфорации. При увеличении степени перфорации анода выше этого значения эффект облегчения отвода газа не будет перекрывать эффект уменьшения лобовой поверхности анода, обращенной к катоду, и потери напряжения в электролите начнут возрастать, вызывая увеличение напряжения на электролизере.

Исходя из аналогичных закономерностей разрабатывают также пластинчатые конструкции электродов для горизонтальной установки, конструкции с набором горизонтально расположенных прутьев, трубок и других элементов.

Исследовано влияние конструкции пластинчатого металлического анода (ПТА) на напряжение на электролизере с ртутным катодом для электролиза растворов NaCl. Изучено влияние шага между пластинами толщиной 1 и 2 мм на напряжение и предложена [108] зависимость для определения напряжения на электролизере

$$E = 3,1 \left( \frac{0,017 + 0,0031b + 0,01l}{0,11 + 0,0054t} \right) i$$

где  $i$  — плотность тока, кА/м<sup>2</sup>;  $b$  — ширина пластинчатого элемента, мм;  $l$  — межэлектродное расстояние, мм;  $t$  — температура электролиза, °С.

Разработан метод расчета распределения плотности тока на трубчатых анодах при ламинарном движении электролита в зависимости от положения, размеров электрода и омических параметров ячейки [109], а также для коаксиальных электродов и в общем виде для неэквипотенциальной поверхности электродов с учетом зависимости поляризации от плотности тока [110].

## ПОДВОД ТОКА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ПО ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

Одной из важных задач при конструировании электродов является подвод и распределение тока по работающей поверхности электрода.

При конструировании электродов необходимо предупреждать возможность значительных потерь напряжения в теле электрода. В большинстве случаев электродная поверхность погружена в жидкость. Поэтому в нормальных условиях работы при хорошем охлаждении жидкостью электрод может не нагреваться даже при чрезмерно высоких потерях напряжения на преодоление сопротивления в теле самого электрода. Однако часть электрода, не погруженная в жидкость, может при этом сильно разогреваться. Значительные потери напряжения в токоподводах, контактах и теле электрода могут приводить к существенной неравномерности в распределении плотности тока между отдельными электродами или по длине одного и того же электрода.

При использовании изнашивающихся электродов необходимо учитывать уменьшение сечения и удельной электропроводности электрода в процессе его эксплуатации. Износ электродов приводит в этих случаях к очень сильному увеличению потерь напряжения на преодоление омического сопротивления и неравномерности

в распределении тока по длине анодов. Наружные токоподводы и контакты, а также части электрода и токоподводов к нему внутри электролизера, не погруженные постоянно в жидкость, могут нагреваться, что, в свою очередь, будет приводить к усиленной коррозии, окислению и быстрому прогрессирующему росту их сопротивления.

При применении гуммировки или футеровки полимерными материалами токоподводов к электродам или деталям электролизера, близко расположенных к электродам, нагрев электродов или токоподводов к ним может приводить к усиленной коррозии защитных покрытий и выходу электролизера из строя. Поэтому разработка конструкции электродов и токоподводов к ним должна содержать расчет этих элементов как токопроводников с проверкой степени их нагрева и потерь напряжения в условиях нормальной эксплуатации с учетом рабочей температуры электролизера и условий отвода тепла от электродов и токоподводов.

В применяемых в промышленности электродах всегда есть некоторая неравномерность в распределении плотности тока по всей поверхности электрода. Это проявляется особенно сильно в случае изготовления электродов из материала с низкой электропроводностью, например из графита, магнетита или двуокиси свинца.

В электролизерах с графитовыми анодами, расположенными вертикально, неравномерность в распределении плотности тока по высоте электродов вызвана в основном двумя факторами. Наиболее важной причиной является значительная потеря напряжения на преодоление омических сопротивлений графитовых электродов. Обычно потеря напряжения в теле стального катода не превышает нескольких десятков мВ и мало влияет на распределение плотности тока по высоте. Потеря напряжения в теле графитового анода во много раз больше и является в большинстве случаев основной причиной неравномерного распределения плотности тока по высоте электродов [111].

Величина падения напряжения в теле анода растет по мере уменьшения его сечения вследствие разрушения в процессе работы, а также из-за повышения удельного сопротивления графита. Так, например, в электролизере БГК-17 для получения хлора и каустической соды с нижним подводом тока к анодам, работающего при низкой плотности тока около  $520 \text{ А/м}^2$ , за период работы падение напряжения в теле анода возрастает с  $0,18\text{—}0,20 \text{ В}$  в начальный период до  $1,2\text{—}1,4 \text{ В}$  к концу тура работы анодов.

С увеличением высоты анодов потери напряжения на преодоление омического сопротивления, естественно, возрастают. Уменьшение потерь напряжения в графитовом аноде возможно при уменьшении длины пути тока по телу электрода в результате применения двойного подвода тока к аноду — комбинирования нижнего и верхнего подвода или использования бокового токоподвода.

Второй возможной причиной, вызывающей неравномерность распределения плотности тока по высоте электродов, является изменение удельного сопротивления электролита вследствие различной степени его газонаполнения по высоте электролизера.



В зависимости от типа подвода тока к электродам влияние обоих факторов может или суммироваться, или частично компенсировать друг друга. При нижнем токоподводе к анодам влияние обоих факторов складывается и неравномерность распределения плотности тока по высоте электродов будет максимальной. Нижние части поверхности электродов будут работать с максимальной плотностью тока, верхние — с минимальной [112]. При верхнем токоподводе к анодам, наоборот, увеличение газонаполнения анолита в верхней части электролизера частично компенсирует влияние сопротивления анода. При комбинированном подводе тока для нижней части анода влияние

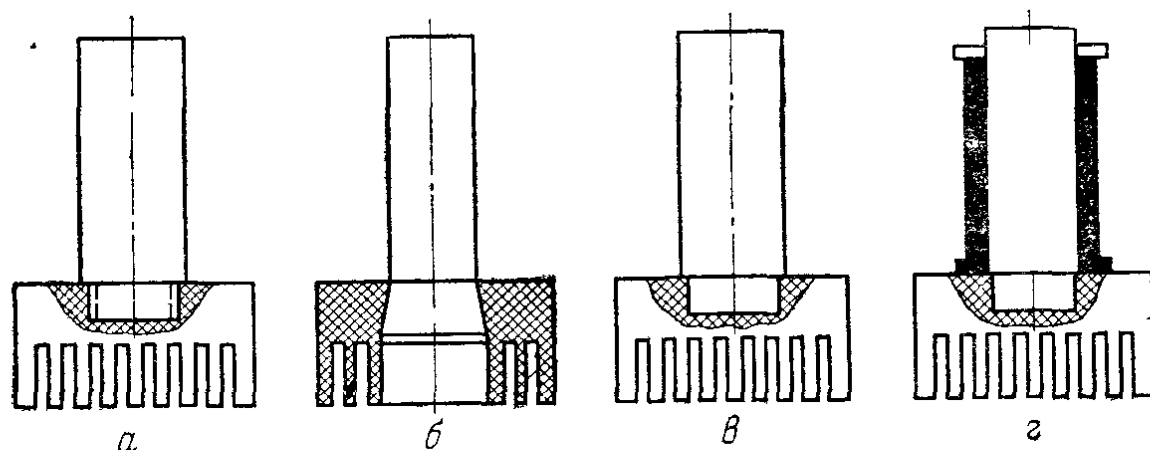


Рис. II-24. Типы соединения анодной графитовой плиты с токоподводящим стержнем:

а — на резьбе; б — на конусе; в — с запрессовкой; г — с защитной трубкой.

этих факторов будет суммироваться, а для верхней части частично компенсировать друг друга.

В зависимости от материала анода используют различные приемы для подвода тока к работающей поверхности электрода. В электродах из графита, магнетита, двуокиси свинца или марганца, имеющих сравнительно невысокое значение электропроводности, проблема подвода и распределение тока по всей поверхности электрода связаны со значительными трудностями.

В электролизерах с графитовыми вертикально расположенными анодами подвод тока обычно осуществляют непосредственно к одному из концов электрода, а распределение тока по работающей поверхности происходит как правило при помощи материала самого электрода — графита.

В конструкциях электролизеров с горизонтальным расположением графитовых анодов подвод тока к графитовым плитам выполняют обычно, используя токоподводящие вертикально расположенные элементы.

В качестве токоподводов используют графитовые стержни круглого сечения; применяют различные приемы для осуществления контакта между токоподводящим стержнем и плитой: резьба, соединение на конусе, запрессовка (рис. II-24). Соединения плиты со стержнем при помощи конуса или запрессовки предпочтительнее, так как сопряжены с меньшей затратой труда на изготовление и

обеспечивают надежный контакт с небольшим сопротивлением, однако требуют большей точности при производстве работ.

Наиболее широко распространен подвод тока к плите при помощи одного графитового токоподводящего стержня; в этом случае приходится уменьшать размеры анодной плиты (рис. II-25, а). При увеличении размеров графитовых плит и нагрузки на плиту требуется усиление токоподвода к ней. Применяли токоподвод при помощи двух стержней на одну плиту (рис. II-25, б), однако такое решение не нашло широкого применения. В промышленности предпочитают пользоваться одним токоподводящим стержнем. Этот способ удобнее,

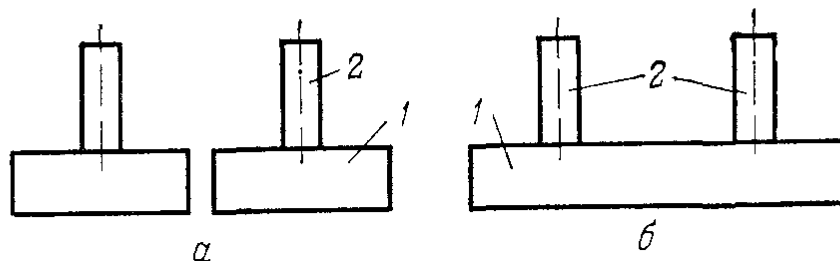


Рис. II-25. Подвод тока к плите с токоподводящим стержнем: а — одним; б — двумя; 1 — плита; 2 — токоподводящий стержень.

так как выполнить точную центровку обоих токоподводящих стержней значительно сложнее.

При неточной установке и закреплении токоподводящих стержней осложняется установка анода в крышке электролизера, и при регулировке межэлектродного расстояния возможны случаи отрыва плиты от токоподводящего стержня. Поэтому при конструировании электролизеров токоподвод к плите по двум токоподводящим стержням применяют только при использовании гибких резиновых крышек или эластичных уплотнений стержней в крышке. В случае жестких систем уплотнения токоподводящего стержня в крышке обычно увеличивают диаметр токоподводящего стержня и вставляют в него металлические вставки. В конструкциях электролизеров Матисон и Де Нора с ртутным катодом и графитовыми анодами применяют стержни диаметром до 100 мм.

При использовании малоизнашивающихся анодов с титановой основой можно применять конструкции с двумя и даже большим числом стержней, как это показано на рис. II-4 и II-7.

Для снижения потерь напряжения в токоподводящих графитовых стержнях внутри них помещают металлические проводники [113], используют также металлический токоподвод к плите, защищенный от действия агрессивного анолита чехлами или втулками из титана [114], фарфора или полимерных материалов [18].

В этом случае необходима тщательная пропитка графитовых стержней для защиты мест контакта металлических проводников с графитом от коррозионного воздействия хлорсодержащего анолита и хлора. Подвод тока к графитовому аноду можно осуществлять при помощи титановых токоподводов [115], для которых не требуется защита от воздействия анолита и хлора. Для подвода тока от наружной токоподводящей шины к графитовому токоподводящему стержню используют металлические проводники.

На рис. II-26 схематично показаны различные варианты установки токоподводящих металлических проводников, а также устройств для подвода тока к графитовым стержням без металлических вставок.

Для улучшения электрического контакта применяют металлизацию (покрытие медью) поверхности магнетитовых анодов или графита [114, 116], лужение металлических вставок и заливку мест контакта сплавами свинца с висмутом, имеющим отрицательный температурный коэффициент расширения [117]. Предложено также уплотнение металлических стержней в графитовом теле токоподвода

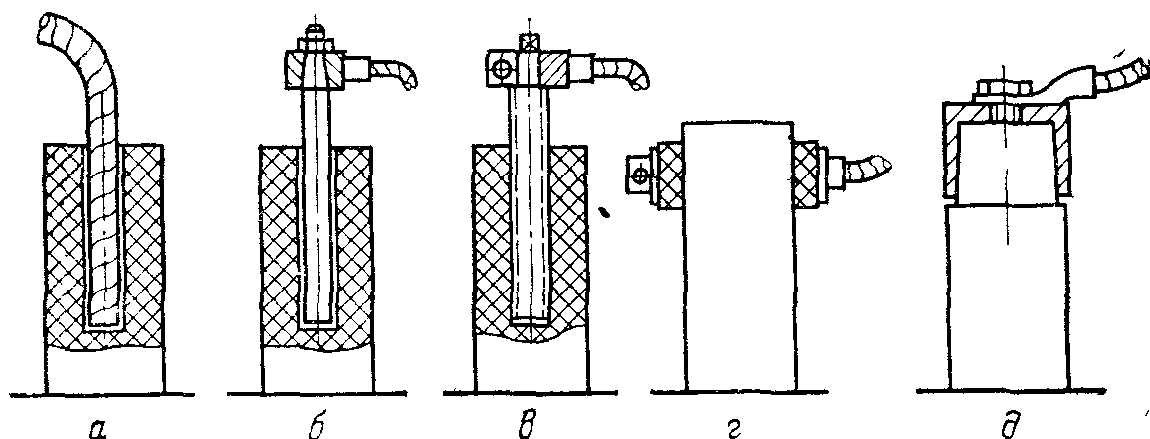


Рис. II-26. Варианты подвода тока к графитовым стержням:

*а* — вайка гибкого проводника в графитовый стержень; *б* — вайка металлического стержня и подсоединение гибкого проводника на конусной клемме; *в* — резьбовой контакт металлического стержня с графитовым и подсоединение гибкого проводника хомутом; *г* — скользящий контакт графитовых втулки и стержня; *д* — контакт чугунный колпак — графитовый стержень.

запрессовкой электропроводной массой из металлического порошка с полимерными связующими или пластичным графитом [118].

Чтобы снизить потери напряжения на преодоление электрического сопротивления графитовой плиты, желательно рассредоточить подвод тока к плите. Для этого иногда применяют конструкцию анода, составленную из ряда отдельных элементов с самостоятельным подводом тока к каждому из них. Так, для уменьшения потерь напряжения на преодоление омического сопротивления графита применяют аноды из графитовых пластин с металлическими хорошо проводящими токоподводами, защищенными от воздействия электролита стойкими в условиях электролиза покрытиями [119], или набор графитовых пластин, вставленных в пазы графитовой плиты [120].

К вертикальным графитовым стержням и плитам анодный контакт осуществляют непосредственно при помощи хомутов или накладок. Иногда плиты снабжают выступами для крепления токоподвода [121], применяют также соединение на припое из легкоплавкого сплава [122].

Защиту контактов от действия анолита осуществляют с помощью специальной пропитки токоподводящих стержней или так называемых головок электродов. Основное требование для такой пропитки — обеспечить полную непроницаемость графита для анолита

или хлора. Для пропитки токоподводящих стержней и головок электродов используют льняное масло (не раствор льняного масла в  $CCl_4$ ), парафин, горный воск и другие пропитывающие материалы.

В электролизерах с вертикальным расположением анодов подвод тока может быть верхним, нижним или боковым (рис. II-27).

При верхнем токоподводе верхний конец электрода обычно проходит через крышку электролизера и служит для присоединения к нему токоподводящей шины. При этом значительная часть электрода по его длине не используется и при ремонте электролизера выбрасывается. Чтобы уменьшить расход графита, приходится

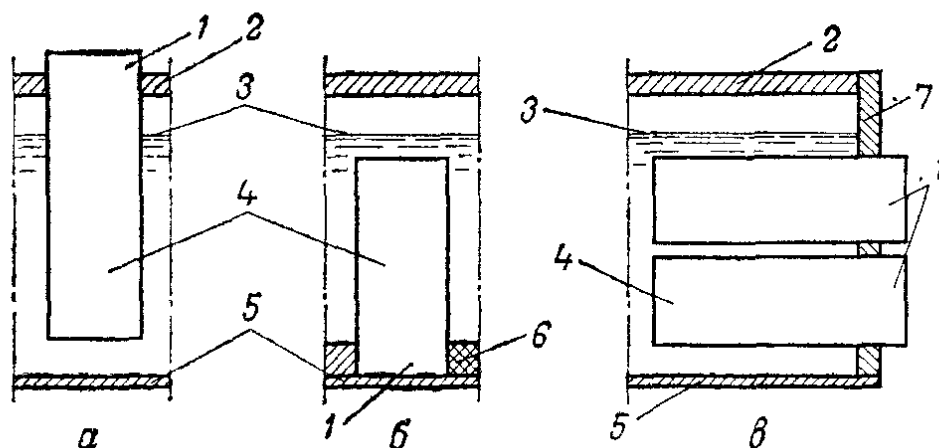


Рис. II-27. Схемы подвода тока к вертикальным анодам:

а — верхний; б — нижний; в — боковой; 1 — место подвода тока к аноду; 2 — крышка электролизера; 3 — уровень электролита; 4 — графитовый анод; 5 — днище электролизера; 6 — защита анодного контакта; 7 — боковая стенка.

уменьшать высоту газового пространства электролизера. В электролизерах для получения  $Cl_2$  и  $NaOH$  это ухудшает возможность регулирования протекаемости диафрагмы путем изменения уровня анолита; уменьшается также и сепарация брызг жидкости от хлора. При верхнем токоподводе приходится уплотнять большое число мест прохода электродов через крышку.

Нижний подвод к графитовым анодам сейчас применяют особенно широко. В наиболее мощных и совершенных конструкциях электролизеров с твердым катодом для получения хлора в настоящее время применяют этот метод подвода тока. С нижним токоподводом к анодам работают электролизеры типа БГК-17, БГК-50, Хукер, Даймонд. При нижнем подводе тока к анодам в крышке электролизера число отверстий минимально, поэтому электролизер значительно легче герметизировать. При таком подводе тока неработающая часть анода намного меньше, чем при верхнем токоподводе. В зависимости от конструкции токоподвода и его защиты от действия анолита высота неиспользованной части анода может меняться. Днище и сам контакт анода с днищем защищают от воздействия кислого анолита.

Нижний подвод тока в электролизерах, рассчитанных на большую нагрузку, осуществляют двумя методами: либо механическим контактом [123], либо заливкой свинцом. В последнем случае нижние концы графитовых анодов помещают в токоподводящую решетку из меди и заливают свинцом или легкоплавким сплавом [124]. В нашей промышленности применяют токоподвод к анодам без заливки свин-

дом. Подвод тока от анодной шины к графитовым плитам в электролизерах БГК-17 и БГК-50 осуществляется через стальное днище, служащее токопроводником, при помощи специального устройства, обеспечивающего надежный контакт анодов с днищем. Такой способ токоподвода обеспечивает удобство и безопасность монтажа (демонтажа) анодного блока электролизера. Конструкция токоподвода позволяет точно регулировать и фиксировать положение анодных плит, а при сборке электролизера обеспечивает точное соблюдение межэлектродного расстояния.

Для защиты от коррозии контактную часть анодов заливают слоем защитной массы, составленной на основе битумных материалов. Композицию защитной массы подбирают так, чтобы получить слой, стойкий к воздействию кислого анолита и растворенного в нем хлора. Для надежной защиты контактов масса при рабочей температуре электролизера должна быть пластичной для того, чтобы можно было обеспечить самоуплотнение в местах возможных нарушений плотности. Для удобства проведения ремонтных работ применяют защитную массу, которая при комнатной температуре достаточно хрупка и ее легко удалять обычными способами при механизации ремонтных работ. Для дополнительной защиты от действия растворенного в анолите хлора на защитную массу наносят тонкий слой бетона.

Чтобы уменьшить потери напряжения на преодоление омического сопротивления графитовых анодов и обеспечить более равномерное распределение плотности тока по всей рабочей поверхности анодов, можно применять двойной подвод тока к анодам (к верхней и нижней частям анода). Схема электролизера с двойным подводом тока приведена на рис. II-28.

Для верхнего и нижнего подвода тока могут быть использованы описанные ранее конструкции контакта и способы токоподвода.

Применение двойного токоподвода позволяет увеличить рабочую высоту электродов и мощность электролизера без расширения занимаемой им производственной площади. При этом, однако, возникает необходимость увеличения высоты производственного здания, а, кроме того, усложняется обслуживание и ремонт электролизеров. Чтобы удобнее обслуживать контакты на крышке электролизера, требуется двухэтажное расположение цеха электролиза или устройство дополнительных площадок.

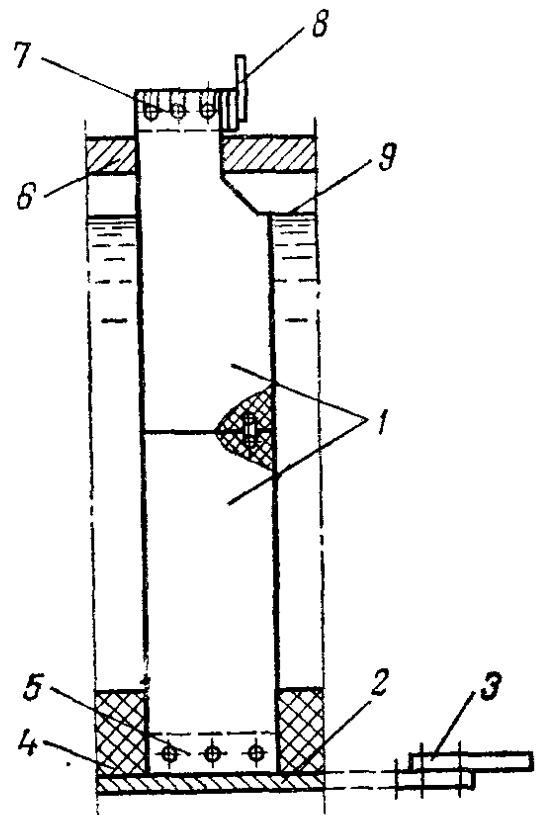


Рис. II-28. Схема двойного токоподвода к анодам:

1 — графитовый анод; 2 — токоподводящее днище; 3 — подвод тока к днищу; 4 — защита нижнего контакта; 5 — нижний анодный контакт; 6 — крышка электролизера; 7 — верхний анодный контакт; 8 — верхняя анодная шина; 9 — уровень электролита.

При боковом вводе анодов возникают затруднения в уплотнении места прохода графитового электрода или токоподвода к нему через стенку электролизера. Трудности усугубляются тем, что место прохода должно находиться под напором столба анодной жидкости.

Используя принцип бокового подвода тока к графитовым анодам, можно конструировать электролизеры с большой рабочей высотой электродов без соответствующего увеличения потерь напряжения на преодоление омического сопротивления электродов.

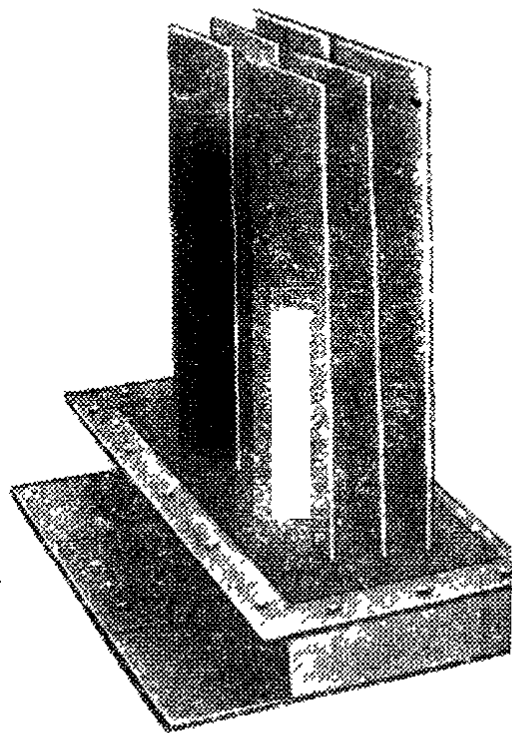


Рис. II-29. Анодный комплект опытного электролизера для получения хлора с нижним подводом тока к ПТА.

При использовании МИА можно осуществлять те же способы подвода тока, которые были описаны выше, однако в этом случае появляется возможность более легких конструктивных решений, в частности, крепить аноды к стальному днищу, покрытому слоем неэлектропроводного материала [125]. Отверстия для прохода токоподводов при этом тщательно уплотняются. Можно применять также платирование стального днища титаном и крепление МИА к днищу через слой титана.

На рис. II-29 показан нижний подвод тока в электролизере с анодами из платинированного титана.

При использовании МИА боковой подвод тока можно осуществить, не нарушая плотности боковой стенки, путем крепления металлических анодов к токоподводящим внутренним полосо́м, защищенным титаном [126].

Задача подвода и распределения тока облегчается, если электрод выполнен из дешевого, хорошо проводящего материала, например стали. Если же в качестве активно работающей поверхности электрода используют такие материалы, как платина с хорошей электропроводностью, но очень высокой стоимостью, то для уменьшения затрат на изготовление электродов подвод тока к электроду и в большой степени разводку тока по всей работающей поверхности электрода осуществляют, прибегая к доступным и недорогим металлам — проводникам тока (медь, алюминий, сталь). Но при этом возникает проблема обеспечения надежного контакта между активно работающим материалом электрода и токоподводом, а также проблема защиты контактов и токоподводов от воздействия электролита и продуктов электролиза в условиях анодной поляризации. Это привело к созданию очень сложных, ювелирных конструкций электродов из платиновой или платиноиридиевой проволоки, сетки или фольги. Эти конструкции электродов описаны в старых руководствах по прикладной электрохимии.

С того времени, когда стали доступны такие металлы, как титан, тантал и другие подобные им пленкообразующие металлы, конструкции электродов с активным слоем из платиновых металлов, их оксидов или оксидов неблагородных металлов развивались в направлении использования составных электродов, у которых подвод и разводка тока к активно работающему слою осуществляется по титановой основе, не принимающей участия непосредственно в электрохимическом процессе.

Титан имеет сравнительно высокое электрическое сопротивление, и титановые токоподводы для электродов с большой нагрузкой довольно громоздки. Все чаще при конструировании используют биметаллические композиции титан — медь, титан — алюминий, титан — сталь. Сложные геометрические формы современных конструкций электродов часто затрудняют использование биметаллических листов, однако применение медных, алюминиевых или стальных деталей для подвода и распределения тока по активно работающей поверхности в титановых чехлах или с титановой плакировкой широко используют в современных конструкциях электролизеров [127]. В более сложных конструкциях МИА на титановой основе в целях экономии титана применяют специальные защищенные титаном проводники для разводки тока по поверхности сетчатого, перфорированного или пластинчатого электрода [128].

Для анодов с высокой плотностью тока ( $11—14$  кА/м<sup>2</sup>) применяют звездообразное распределение тока, при котором значительно уменьшается расход конструктивных материалов (на 20%) при снижении омических потерь на 10% [129]. Для разводки тока по всей длине электролизера иногда используют элементы конструкции корпуса, днища или крышки электролизера. Так, в некоторых типах электролизеров с ртутным катодом для получения хлора и каустической соды используют стальную крышку для разводки тока к отдельным анодам [130]. Однако в большинстве типов конструкций таких электролизеров от этого отказываются, так как, несмотря на некоторую экономию металла на шипопроводы, такое решение связано с дополнительным нагревом крышки, что ухудшает условия работы ее гуммировки. Помимо того, наличие постоянной анодной поляризации на крышке резко снижает ее коррозионную устойчивость даже при незначительных нарушениях в плотности защитных покрытий крышки.

В электролизерах с твердым катодом для получения хлора и хлоратов корпус электролизера довольно часто используют для разводки тока к катодным элементам. Если корпус снабдить дополнительной шиной, то получается комбинированная разводка тока с помощью корпуса электролизера и дополнительных шин.

Во многих конструкциях электролизеров с ртутным катодом разводку тока по всей длине катода осуществляют при помощи стального днища, которое при этом служит токоподводом. Однако в ряде конструкций для повышения устойчивости работы электролизеров и снижения загрязнения хлора водородом избегают прямого контакта стального днища с ртутным катодом. При этом разводку тока

вдоль электролизера осуществляют при помощи наружных шин, а подвод тока к ртутному катоду — при помощи металлических токоподводящих дисков, расположенных в один или несколько рядов в стальном днище и утопленных несколько ниже отметки днища. Катодное днище покрывают при этом слоем резины или другим материалом для изоляции от слоя ртути и от токоподводящих дисков. Распределение тока от дисков по всей поверхности катода происходит по слою текущей по днищу ртути. Потеря напряжения на преодоление электрического сопротивления ртути приводит к некоторой неравномерности в распределении тока по поверхности электродов: плотность тока максимальна на токоподводящих дисках и уменьшается в местах катода, максимально удаленных от дисков.

### ПОДДЕРЖАНИЕ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОДАМИ

При использовании изнашивающихся в процессе электролиза анодов, например графитовых, меняются условия проведения процесса во времени. Напряжение на электролизере постоянно возрастает, во-первых, в результате увеличения электрического сопротивления анодов по мере их износа, а во-вторых, вследствие увеличения потерь напряжения на преодоление электрического сопротивления электролита из-за увеличения расстояния между электродами по мере износа анода. В электролизерах с диафрагмой дополнительно возрастает потеря напряжения в диафрагме из-за ее старения и забивки пор. Рост напряжения на электролизере приводит к увеличению тепловыделений, температуры и скорости коррозии деталей электролизера. Это приводит к нестационарному течению процесса, возрастает расход электроэнергии, а иногда и уменьшается выход целевого продукта по току. Поэтому во всех конструкциях электролизеров стараются устранить этот недостаток, а если это невозможно, уменьшить его влияние. Однако это осложняется тем, что электроды изнашиваются, как правило, неравномерно, особенно по длине электролизера.

В конструкциях электролизеров с горизонтальным расположением электродов применяют различные устройства для опускания графитовых анодов во время работы по мере их износа.

Одним из наиболее старых известных способов сближения электродов по мере износа графита была замена в середине тура работы анодов прокладки на более тонкую между крышкой электролизера, на которой жестко закреплены аноды, и корпусом электролизера. Такая регулировка МЭР требовала остановки процесса электролиза.

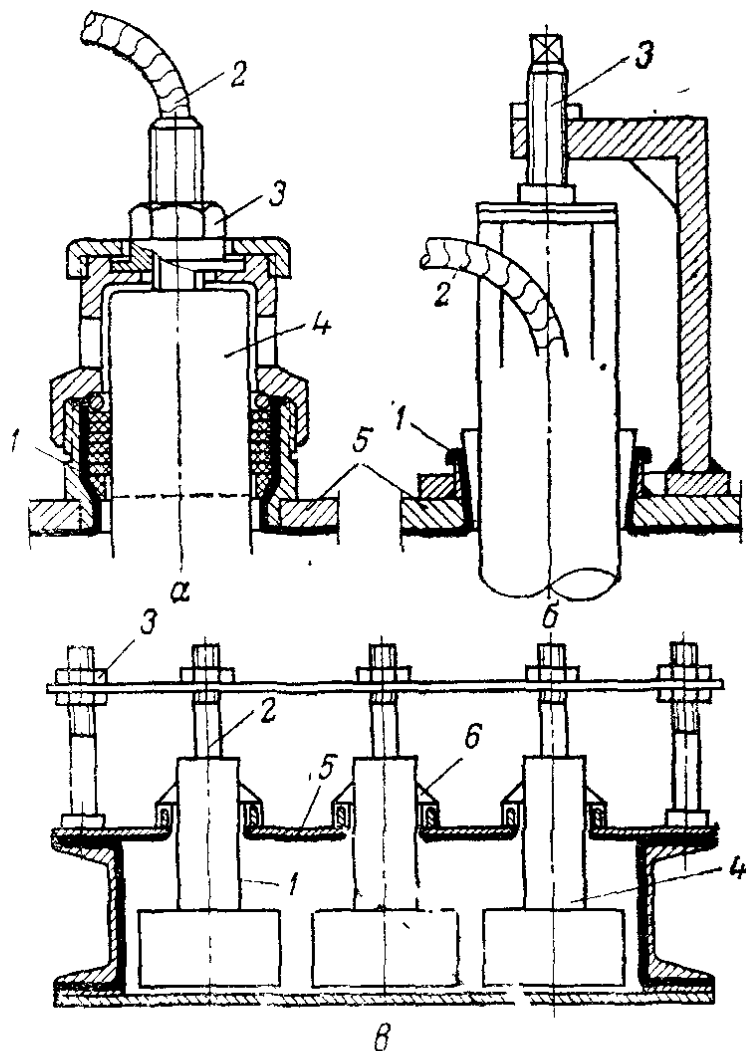
Для горизонтальных электролизеров с ртутным катодом разработаны различные варианты опускания анодов по мере их износа во время работы без перерыва тока. Пришлось отказаться от жесткого закрепления анодов в крышке электролизера и осуществлять уплотнение токоподводящего стержня при помощи устройства типа сальника или резиновой пробки. Применяют также эластичное уплотнение типа манжеты из хлоростойкой резины или из синтетических (фторопластовых) пленок. Применяют разнообразные устрой-



ства для опускания каждого из электродов по мере необходимости. Иногда эти устройства делают переносными, но в подавляющем большинстве конструкций электролизеров используют стационарные устройства, позволяющие поворотом регулирующей гайки опускать аноды на желаемую высоту [12, 18, 131, 132].

Некоторые конструкции таких устройств схематически показаны на рис. II-30. Они рассчитаны в основном на ручное регулирование МЭР. Помимо ручного предложено много вариантов автоматического опускания анодов по мере их износа [133].

Рис. II-30. Устройство для опускания анодов при горизонтальном расположении электродов:  
*a* — стационарное устройство для индивидуального опускания; *б* — переносное устройство для индивидуального опускания; *в* — устройство для группового опускания; 1 — сальниковое уплотнение; 2 — подвод тока; 3 — регулировочное устройство; 4 — токоподводящий стержень; 5 — крышка электролизера; 6 — эластичное уплотнение.



Индивидуальная регулировка положения каждого из электродов по показателям, характеризующим его нагрузку, дает лучшие результаты по снижению напряжения на электролизере. Однако число электродов в современных конструкциях мощных электролизеров велико и затраты труда на процесс регулирования велики. При осуществлении автоматического регулирования МЭР необходима установка большого числа приборов для определения нагрузки на каждый электрод и изменения их положения.

Поэтому во многих конструкциях электролизеров применяют принцип группового регулирования положения анодов относительно катода.

Хотя в этом случае из-за неточности установки и неравномерности износа отдельных анодов достигается меньшая точность регулирования и напряжение на электролизере несколько выше, затраты труда на регулирование резко снижаются. Поэтому по экономическим

соображениям часто предпочитают групповую систему индивидуальному регулированию. Иногда сочетают постоянно работающую систему группового регулирования с периодической индивидуальной подрегулировкой положения отдельных анодов.

В электролизерах с жидким горизонтальным катодом можно регулировать МЭР изменением толщины слоя жидкого катода, повышая уровень отвода катодного металла из электролизера [134].

Эта же задача одновременного изменения расстояния между катодами и всеми анодами, закрепленными в крышке, может быть решена поднятием или опусканием всей крышки электролизера при эластичном соединении крышки с корпусом электролизера [135], либо использования вместо прокладки надувного шланга; изменяя давление жидкости или газа в этом шланге, можно поднимать или опускать крышку с анодами [136].

Промежуточным вариантом является разбивка всей крышки электролизера на несколько частей и одновременное регулирование группы анодов каждой части, закрепленных на общей раме, которая приводится в движение механическими устройствами (вручную или автоматически) [137].

Наибольшей трудностью в процессе регулирования МЭР является контроль фактического расстояния между электродами, т. е. фактический контроль нагрузки на каждый из электродов. Установка стационарных измерителей тока на каждый из электродов требует больших затрат.

Предложено много вариантов контроля, позволяющих фиксировать короткие замыкания на электролизере, а также схем и устройств для ручного и автоматического регулирования МЭР на горизонтальных электролизерах с ртутным катодом [138—140]. Наиболее простой является система так называемого самоопускания, которая заключается в том, что аноды опираются на днище электролизера через специальные дистанционные подкладки или зонды, определяющие величину МЭР [141]. Причем предполагается, что сечение дистанционных подкладок невелико и они не мешают нормальному движению ртути по днищу и не изменяют скорость износа графита в точке опоры его на подкладку. Кроме того, необходимо обеспечить свободное опускание анодов под действием их собственной массы по мере износа. Все эти допущения в производственных условиях выполняются только частично, и, несмотря на большое число предложений и работ в этом направлении, не удалось разработать систему самоопускания анодов, пригодную для промышленного использования.

Предложена система регулирования МЭР, основанная на том, что периодически поочередно производится опускание всех анодов до короткого замыкания с амальгамой или до величины МЭР, близкой к короткому замыканию, а затем их поднимают на определенную, заранее заданную и постоянную для всех анодов высоту [142]. Такое регулирование МЭР можно производить в рабочем состоянии электролизера и при выключенном поляризующем токе, когда электролизер можно рассматривать как химический источник тока [143].

Наиболее широко используют системы последовательного регулирования отдельных анодов или групп анодов, опуская их на определенное расстояние и контролируя процесс по показателям, характеризующим нагрузку на каждый из анодов или на каждую группу анодов.

В разнообразных схемах ручной или автоматической регулировки МЭР для определения величины нагрузки на регулируемый анод или группу анодов в большинстве случаев используются электрические параметры — измерение магнитного поля проводника, перепад напряжения на сопротивлении определенного участка проводника или аналогичные показатели. Для управления процессом регулирования МЭР применяются также вычислительные машины [144—146].

С использованием МИА проблема регулирования межэлектродного расстояния не отпадает, а лишь приобретает иное направление. Износ анодов с переходом к МИА устраняется, однако опасность коротких замыканий не только не снижается, но во много раз возрастает. Короткие замыкания могут возникать при малых величинах МЭР, из-за всяких нарушений регулярности потока амальгамы, появления амальгамных пен и масел на поверхности амальгамного потока. Если при использовании графитовых анодов кратковременные короткие замыкания не приводят к разрушению анодов, то при использовании МИА даже кратковременные короткие замыкания выводят полностью аноды из строя за очень короткий срок. Поэтому возникает необходимость создания надежной и быстродействующей системы защиты МИА от коротких замыканий.

Было предложено помещать между МИА и ртутным катодом промежуточный пористый элемент или наносить на активно работающую поверхность анода пористый защитный слой, стойкий к воздействию амальгамы [147]. Разрабатывают устройства для быстрого подъема отдельных анодов или их групп при повышении на них нагрузки выше допустимой с последующим опусканием на заранее установленную величину [148]. Применяют также металлические плавкие вставки на токоподводах к электродам, которые, плавясь в случае превышения силы тока, выключают анод из цепи [149].

Регулирование межэлектродного расстояния указанными выше методами возможно в электролизерах с односторонней работой анодов. В большинстве конструкций электролизеров с диафрагмой и вертикальным расположением анодов используется двухсторонняя работа анодов. Для этих конструкций электролизеров нет достоверных сведений о практически применяемых методах восстановления межэлектродного расстояния по мере износа графитового анода. Имелись указания о регулировке межэлектродного расстояния на дисковых электролизерах с ртутным катодом.

Регулирование межэлектродного расстояния при двухсторонней работе анодов может быть осуществлено при применении анодов конической формы [150] или клиновидных [151], как это показано на рис. II-31. Перемещая анод в вертикальном направлении, можно изменять межэлектродное расстояние.

В электролизерах с твердым катодом типа БГК-17 иногда заменяют в середине тура работы анодов катодный блок другим с более толстыми катодными пальцами. При этом электроды сближаются. Аналогичные способы используют и за рубежом [152].

Для электролизеров с графитовыми анодами для получения гипохлорита натрия предложена система, в которой электроды противоположного знака сжимаются пружинами и сближаются

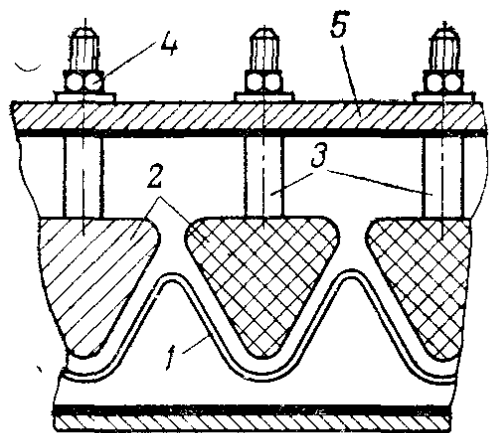


Рис. II-31. Схема устройства для восстановления межэлектродного расстояния при двухсторонней работе анодов:

1 — катод с диафрагмой; 2 — анод; 3 — токоподводящий стержень; 4 — устройство для опускания анодов; 5 — крышка электролизера.

по мере износа графита, а постоянство МЭР обеспечивают установкой дистанционных вставок [153]. Разрабатывают подвижные соединения электродов с токоподводящими элементами с целью обеспечения регулирования МЭР в вертикальных электролизерах с диафрагмой. Между электродами устанавливают дистанционные вставки из непроводящего материала, ограничивающие возможность сближения анода и катода [154]. Фирмы «Даймонд Шемрок» и «ППДж» приводят работу по использованию расширяющихся анодов в сочетании с дистанционными вставками для снижения напряжения и расхода электроэнергии на производство хлора в электролизерах с диафрагмой [155—157].

Практическая разработка способов регулирования расстояния между электродами для современных электролизеров с твердым катодом и вертикальным расположением электродов представляет большой интерес.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Миттауэр Э. С. Авт. свид. № 170473; Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1965, № 9.
2. Pichner A. V., Demag Nachrichten, 1961, № 163, p. 24.
3. Scharlan A., Fette-Seife Anstrichmittel, 1960, Bd. 62, № 3, S. 185.
4. Герм. пат. 411528 (1925).
5. Печерская А. Г., Стендер В. В., ЖФХ, 1950, т. 24, с. 856—859; ЖПХ, 1947, т. 20, с. 36—38.
6. Швейц. пат. 181800 (1935).
7. Федотьев Н. П., Березина Н. Б., Круглова Е. Г., ЖПХ, 1948, т. 21, с. 317—328.
8. Коханов Г. Н. и др., ЖПХ, 1962, т. 36, с. 480—488; Вестн. техн. эконом. информ. (НИИТЭхим), 1959, № 2, с. 36.
9. Кучинский Е. М., Веселовская И. Е. В кн.: Труды IV Совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 96—101.
10. McMullin R. V., J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 4, p. 135.
11. Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек Э. И. Электролиз воды. М., «Химия», 1970. 264 с.
12. Якименко Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., «Химия», 1974. 600 с.

13. Андреева В. В., Казарин В. И. Новые конструкционные химически стойкие металлические материалы. Под ред. И. Я. Клинова. М., Госхимиздат, 1961. 190 с.; Свойства элементов. Справочник. Под ред. Г. В. Самсонова. Т. 1. М., «Металлургия», 1976. 600 с.
14. Пат. США 3775272 (1973).
15. Пат. ФРГ 1245931 (1967).
16. Франц. пат. 1494021 (1967).
17. Герм. пат. 686551, 686618 (1939).
18. Волков Г. И. Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. М., «Химия», 1968. 220 с.
19. Sommers H. A., Chem. Eng. Progr., 1957, v. 53, № 10, p. 506; Electrochem. Techn., 1967, v. 5, p. 108; 1968, v. 6, № 3—4, p. 124.
20. Murazumi M., Electrochem. Techn., 1967, v. 5, p. 236.
21. Бельг. пат. 665086 (1965).
22. Пат. ФРГ 2229817 (1974); англ. пат. 1399898 (1975).
23. Пат. США 3709464 (1974).
24. Okada S. e. a., J. Electrochem. Soc. Japan, 1958, v. 26, № 4—6, p. 66.
25. Greens E. A. e. a., J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, № 11, p. 1063—1067.
26. Gardiner W. C., Sakowaki W. L., Electrochem. Techn., 1963, v. 1, № 1—2, p. 53.
27. Gardiner W. C., J. Electrochem. Techn., 1971, v. 1, № 3—4, p. 71.
28. Takada K. e. a., «Дэнки кагаку», 1964, v. 23, p. 101, 376, 378, 429.
29. Пат. США 3278410 (1966); 3627652 (1971); англ. пат. 1104728 (1968); 1185507 (1970); канад. пат. 853681 (1970); австр. пат. 420947 (1972); бельг. пат. 796583 (1973).
30. Якименко Л. М. Авт. свид. № 429020. Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 19, с. 72.
31. Англ. пат. 1021464 (1966); швейц. пат. 450372 (1968).
32. Адаев С. А., Волков Г. И., Кубасов В. Л., ЖПХ, 1969, т. 42, № 1, с. 123—127.
33. Багоцкий В. С., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, № 6, с. 685—690.
34. Пат. США 3864236 (1975).
35. Пат. ФРГ 1671477 (1971).
36. Jaksic M., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 3, p. 394.
37. Corlson G. A., Ester E. E., Jacquan D., Chem. Ing. Techn., 1973, Bd. 45, № 4, S. 217.
38. Feathers R. E., Wyche J. E., Chem. Eng., 1973, v. 80, № 11, p. 122.
39. Пат. ФРГ 1592022 (1971); канад. пат. 922663 (1973); пат. США 3784456 (1974).
40. Chem. Week, 1971, v. 108, № 28, p. 43.
41. Chem. Age Intern., 1972, v. 105, № 2786, p. 9.
42. Process Technol. Intern., 1973, v. 18, № 1, p. 416.
43. Пат. ФРГ 1567928 (1975).
44. Якименко Л. М. Электролизеры с твердым катодом. М., «Химия», 1966. 302 с.; Roberts S. P., Chem. Eng. Progr., 1950, v. 46, № 9, p. 456.
45. Пат. ГДР 760010 (1970).
46. Аронович И. М. и др. Авт. свид. № 481541 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 31, с. 70; Jaksic M. M., Jovanovic D. R., Schonka J. M., Electrochim. Acta, 1968, v. 13, № 11, p. 2077—2089.
47. Англ. пат. 1194181 (1970); пат. ФРГ 2227084 (1973); 1671463 (1974).
48. Eardly D. C., Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 11, p. 839.
49. Англ. пат. 1331251 (1973).
50. Агладзе Р. И. и др. В кн.: Тезисы 5-го Всесоюзного совещания по электрохимии. Т. 2. М., изд. АН СССР, 1974, с. 175—177.
51. Пат. США 1485461 (1924).
52. Герм. пат. 359299 (1922); 400375 (1924).
53. Англ. пат. 895385 (1962); пат. США 3468787 (1969).
54. Пат. США 350777 (1970); канад. пат. 859718 (1970); пат. ФРГ 2255742 (1973); бельг. пат. 791675 (1973); франц. пат. 2162248 (1973).
55. Франц. пат. 1543731 (1968); канад. пат. 851699 (1970).
56. Франц. пат. 1251050 (1961).

57. Пат. США 3318792 (1967).
58. Пат. ФРГ 1240827 (1967); 2248432; 2344647 (1973).
59. Англ. пат. 905141 (1962); франц. пат. 1301460 (1962); 1600249 (1970); 2273085 (1976); канад. пат. 748864 (1966); япон. пат. 37141 (1970); бельг. пат. 617390 (1972).
60. Пат. США 3880721 (1975).
61. Англ. пат. 896912 (1962); 958413 (1964); 1076973, 1087529 (1967); 1206762 (1970); франц. пат. 1494021, 1498250 (1967); 2014883 (1970); пат. США 3297561 (1967); 3409533 (1968); 3853738, 3856653 (1974).
62. Кубасов В. Л. и др. Авт. свид. № 483129 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 33, с. 17.
63. Англ. пат. 1076973, 1080919 (1967); 1113421, 1125493, 1127484 (1968); бельг. пат. 811155, 812704, 814829 (1974); 820295 (1975); пат. ФРГ 1251285 (1968); 2158259 (1973); 2408392 (1974); 2445579 (1975); франц. пат. 1419663 (1965); 2218139, 2223083, 2226211 (1974); пат. США 3055821 (1962); 3929607 (1975); 3953316 (1976).
64. Швейц. пат. 406163 (1966).
65. Англ. пат. 1324427 (1973).
66. Пат. ФРГ 2209917 (1973).
67. Пат. США 3864237 (1975).
68. Франц. пат. 2158436 (1973).
69. Пат. США 3337443 (1967).
70. Япон. пат. 20469 (1967); *Edwards C. E.*, «Дэнки кагаку», 1968, в. 2, № 3, р. 4.
71. Якименко Л. М. и др. Авт. свид. № 289823 (1968); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 2, с. 11.
72. Стендер В. В., Никифоров А. Ф., Коновалов М. Б. Авт. свид. № 195124; Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 9.
73. *Caro J. P.*, *Hampson N. A.*, *Chem. Rev.*, 1972, в. 72, № 6, р. 679—701.
74. Пат. ГДР 84175 (1971).
75. Пат. США 3732157 (1973); 3824174, 3824175, 3826731—3826733, 3836450 (1974); 3920535 (1975); англ. пат. 1403183 (1975).
76. Англ. пат. 1410270 (1975).
77. Пат. США 3515661 (1970); 3813326 (1974); пат. ФРГ 2357550 (1970); швед. пат. 357890 (1972); англ. пат. 1321109 (1973); 1367802, 1348419 (1974); бельг. пат. 807708 (1974).
78. Франц. пат. 2164478, 2262141 (1973); 2187414 (1974); пат. ФРГ 2158259, 2262141, 2262173 (1973); бельг. пат. 793045, 793122, 800600 (1973); 817132 (1975); швед. пат. 357890 (1973); пат. США 3752757 (1973); 3849279, 3849280 (1974); 3900384 (1975); англ. пат. 1321109 (1973); 1355797 (1974).
79. Пат. ФРГ 2148337 (1973); франц. пат. 2154690 (1973); 2187414 (1974), 2287528 (1976); канад. пат. 373834 (1975); пат. США 3915833 (1975); 3930980 (1976).
80. Япон пат. 14319 (1973).
81. Пат. США 3759813 (1973); 3919059 (1975); англ. пат. 1359210 (1974).
82. *Генин Л. С.*, *Кронгауз Е. А.*, Хим. пром., 1961, № 2, с. 116—118.
83. *Ротинян А. Л.*, *Алойц В. М.*, ЖПХ, 1957, т. 30, с. 1781.
84. *Колотухин А. Т.*, *Мулин Е. В.*, Хим. пром., 1961, № 5, с. 313—316; *Мулин Е. В.*, ЖПХ, 1970, т. 43, № 12, с. 2638—2643.
85. *Изосенков Р. И.*, «Электрохимия», 1966, т. 2, № 3, с. 371.
86. *Piontelli R.*, *Mezza B.*, *Electrochem. Metall.*, 1967, в. 2, № 3, р. 257—263.
87. *Venzel J.*, *Electrochim. Acta*, 1970, в. 15, № 12, р. 1909.
88. *Glas J. P.*, *Westwater J. W.*, *Inf. J. Heat and Mass Transfer*, 1964, в. 7, № 12, р. 1427—1432; *Hine F. e. a.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, в. 122, № 9, р. 1185—1190.
89. Заявка на пат. ФРГ 2344647 (1973).
90. Якименко Л. М., Изосенков Р. И., ЖПХ, 1962, т. 35, с. 342—350.
91. *Gardiner W. C.*, *Sakowski W. J.*, *Electrochem. Technol.*, 1963, в. 1, № 1—2, р. 53—56.
92. *Hine F.*, *Joshizawa S.*, *Okada S.*, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1956, в. 24, р. 370.
93. *Okada S.*, *Joshizawa S.*, *Hine F.*, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1958, в. 26, р. 55.

94. Пат. США 2898284 (1959).
95. *Sommers H.*, Chem. Eng. Progr., 1957, v. 53, p. 409.
96. Пат. США 3767543 (1973); пат. ФРГ 2248432 (1973).
97. *Gardiner W. C., Sakowski W. J.*, Electrochem. Technol., 1963, v. 1, № 3—4, p. 71—76.
98. *Jamari K.*, J. Electrochem. Soc. Japan, 1968, v. 36, № 1, p. 459—502.
99. *Якименко Л. М., Волков Г. И.*, Хим. пром., 1958, № 5, с. 55—60.
100. *Кубасов В. Л., Волков Г. И.*, «Электрохимия», 1966, т. 2, № 6, с. 718.
101. Канад. пат. 859718 (1970); пат. США 3507771 (1970).
102. Япон. пат. 14411 (1970).
103. Пат. США 3759812 (1973); пат. ФРГ 2029640 (1973).
104. Пат. США 3746631 (1973).
105. Франц. пат. 1341268 (1963); англ. пат. 988610 (1965); япон. пат. 21532 (1965); пат. ФРГ 1237993 (1967).
106. Пат. ФРГ 2213603 (1973).
107. Англ. пат. 1324427 (1973).
108. *Волков Г. И., Кубасов В. Л.*, ЖПХ, 1971, т. 44, № 2, с. 451; *Волков Г. И., Лядин Ю. В., Свирская И. И.*, Хим. пром., 1972, № 8, с. 608—610.
109. *Alkire R., Mirarefi A. A.*, J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 11, p. 1507—1515.
110. *Waber J.*, Trans. Electrochem. Soc., 1946, v. 93, p. 243—246.
111. *Колотухин А. Г., Мулин Е. В.*, Хим. пром., 1960, № 5, с. 395—399.
112. *Minagawa M., Ueda T.*, J. Electrochem. Soc., 1967, v. 114, № 1, p. 53.
113. Англ. пат. 1022982 (1966); 1074042, 1091774 (1967); канад. пат. 748863 (1966); пат. США 3505199 (1970); пат. ФРГ 1237482 (1972).
114. Англ. пат. 1069605 (1967).
115. Франц. пат. 1208618 (1960); англ. пат. 981747 (1965); пат. ЧССР 114120 (1965); пат. США 3260662 (1966); канад. пат. 740865 (1966).
116. Англ. пат. 1207171 (1970); пат. ФРГ 1665266 (1975).
117. Япон. пат. 16607 (1964); пат. ГДР 68682 (1969); 71987 (1970); пат. США 3497446 (1970); канад. пат. 822661 (1969).
118. Пат. ФРГ 1287052 (1969); япон. пат. 23013 (1969); пат. США 3439080 (1969).
119. Пат. ФРГ 1671441 (1971); 1467224 (1972).
120. Пат. США 2967142 (1961); 3037929 (1962).
121. Франц. пат. 1274429 (1964); англ. пат. 913266 (1962).
122. Канад. пат. 852204 (1970).
123. Пат. США 3244611 (1966); 3748250, 3752756 (1973); пат. ФРГ 2243094 (1973); бельг. пат. 739420 (1970); 790780 (1973); 817132 (1975).
124. Пат. США 2987463 (1961); 3390072, 3477938 (1968); 3527688 (1970).
125. Пат. ФРГ 1948803 (1971); 2243094 (1973); пат. США 3591483 (1971); 3719578 (1973).
126. Англ. пат. 1323131 (1973); пат. США 3876520 (1975).
127. Пат. ЧССР 107327 (1962); норв. пат. 104448 (1964); англ. пат. 1168558 (1969); пат. США 3297560 (1967); 3515661 (1970); пат. ГДР 73764 (1970); 85759 (1971); бельг. пат. 793222 (1973); пат. ФРГ 1182210 (1966); 1240827 (1967); 2311877 (1973); швед. пат. 351990 (1972).
128. Бельг. пат. 793282 (1973); пат. ФРГ 2031525, 2262525 (1973); пат. США 3859196 (1975).
129. *Koziol K. R.*, Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 161.
130. Пат. США 3547799 (1970).
131. Пат. США 3080310 (1963); 3390070 (1968); бельг. пат. 645682 (1964); пат. ЧССР 117251 (1966); польск. пат. 48984 (1965); пат. ФРГ 1103304 (1961); 1224285 (1967); 2317359 (1974); канад. пат. 808637 (1969).
132. *Волков Г. И. и др.* Авт. свид. № 269920; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 16, с. 21.
133. Англ. пат. 853360 (1960); япон. пат. 23309 (1961); франц. пат. 1482973, 1496144 (1967); пат. США 3361654, 3396095 (1968); пат. ГДР 69604 (1969); канад. пат. 852202 (1970).
134. Франц. пат. 1390872 (1965).
135. Пат. ГДР 42842 (1966).
136. Пат. ГДР 66413 (1969).

137. Англ. пат. 1148322, 1164423 (1969); канад. пат. 857858 (1970).
138. Пат. ГДР 69604 (1969); пат. США 3531392 (1970); пат. ФРГ 2162962 (1973).
139. *Schafer K.*, Chem. Ing. Techn., 1971, Bd. 43, № 4, S. 160.
140. *Hund H.*, *Hottebohm H.*, Chem. Ing. Techn., 1971, Bd. 43, № 4, S. 156.
141. Пат. ФРГ 1003193 (1960); япон. пат. 23161 (1965); пат. США 3390069 (1968); бельг. пат. 706879 (1968).
142. Бельг. пат. 654539 (1965); пат. США 3420528 (1969); канад. пат. 841596 (1970); пат. ГДР 112214 (1975).
143. *Яковенко Б. А.*, *Грищенко Л. Э.*, Хим. пром. Украины, 1970, № 1, с. 37—39.
144. *Büssing W.*, Chem. Ing. Techn., 1971, Bd. 43, № 4, S. 177.
145. *Stegen J. H. G.*, *Van Zirngiebl E.*, Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 153.
146. *Schmittinger P.*, Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 155.
147. Япон. пат. 14320 (1973); бельг. пат. 796297 (1973); франц. пат. 2175186 (1973).
148. Япон. пат. 35519 (1974); пат. США 3844913 (1974); франц. пат. 2228541 (1975).
149. Пат. ГДР 71804 (1970); пат. ФРГ 2012914 (1971); япон. пат. 37028 (1974).
150. Франц. пат. 1419637 (1965); англ. пат. 1117104 (1968).
151. Бельг. пат. 639014 (1964).
152. Пат. США 3541906 (1969).
153. Пат. США 3835020 (1974).
154. Пат. США 3674676 (1972); англ. пат. 1326673 (1973); япон. пат. 33278 (1974).
155. Chem. Week, 1974, v. 115, № 23, p. 45; Europ. Chem. News, 1974, v. 25, № 641, p. 30; 1975, v. 26, № 658, p. 32, 34.
156. *Sikstrom L. E.*, *Liderbach T. A.*, Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 157.
157. *Karpink R. S.*, *Argade S. D.*, J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, № 9, p. 301—318.



## ГРАФИТОВЫЕ АНОДЫ

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

До последнего времени в прикладной электрохимии материалами для изготовления анодов электролизеров, в которых получают такие крупнотоннажные продукты, как хлор, каустическая сода, хлораты, служили преимущественно графитированные материалы. Графитовые катоды применяют также при электролизе соляной кислоты и при получении надсерной и хлорной кислот.

На ранних стадиях развития электрохимических методов производства, когда технология получения искусственного графита еще не была освоена в промышленности, в качестве анодного материала использовали угольные блоки и в меньшей степени отливки из магнетита. Широко применяли как анодный материал платину, а также сплав платины и иридия. Высокая стоимость платины, ее дефицитность, сложность конструкций анодов из платиновой сетки или фольги и большой расход платины на изготовление электродов привели к тому, что платиновые аноды, так же как угольные и магнетитовые в производстве хлора, каустической соды и некоторых других продуктов, были полностью вытеснены графитированными анодами. Платиновые аноды сохранились только в производствах перхлоратов, перекиси водорода и других производствах.

Графитовые аноды обладают серьезными недостатками, осложняющими процесс электролиза. Графитовые аноды в процессе электролиза подвергаются разрушению. Так, например, при производстве хлора и каустической соды в электролизерах с твердым катодом и диафрагмой расход анодов на тонну хлора при правильном ведении процесса составляет от 3,5 до 6,0 кг [1] и при электролизе с ртутным катодом соответственно от 2 до 3 кг [2]. Вследствие износа анодов в электролизерах с твердым катодом и диафрагмой в течение тура работы изменяются напряжение и температурный режим. В электролизерах с ртутным катодом приходится часто регулировать межэлектродное расстояние по мере износа анодов. В производстве хлората натрия расход графитовых анодов в зависимости от схемы производства и технологического режима колеблется от 8 до 25 кг/т хлората натрия [3]. Необходимы большие затраты труда и материалов, чтобы заменить изношенные аноды в электролизерах.

Продукты разрушения графита загрязняют хлор и каустическую соду, ускоряют забивку пор диафрагмы при электролизе с твердым катодом и приводят к повышенному выделению водорода в электро-

лизерах с ртутным катодом. В производстве хлоратов требуется специальная очистка растворов электролита от графитового шлама перед подачей его на кристаллизацию.

Работы по улучшению качества графитовых анодов, разработке способов импрегнирования их и оптимизации процесса электролиза позволили несколько снизить удельные расходы графитовых анодов, однако полностью не устранили недостатки, связанные с значительным разрушением их в процессе работы.

В связи с разработкой малоизнашивающихся анодов (МИА) в ряде отраслей прикладной электрохимии происходит замена графитовых анодов на МИА: Однако замена графита на МИА в производстве хлора и каустической соды, хлоратов и других продуктов потребует значительного времени.

Несмотря на значительные преимущества МИА по сравнению с графитовыми анодами и очень интенсивную их рекламу, в мировом производстве хлора и каустической соды в настоящее время доля МИА составляет менее половины, и большое число предприятий по-прежнему работает пока на графитовых анодах. Можно предположить, что в ближайшее десятилетие графитовые аноды еще будут использоваться в значительном масштабе в прикладной электрохимии. Необходимо учитывать также, что в ряде стран проводят работы по усовершенствованию графитированных анодов с целью повышения их конкурентоспособности по отношению к МИА, особенно в электролизерах с ртутным катодом [4], где они устойчивы к коротким замыканиям с амальгамой.

Технология изготовления угольных и графитированных анодов описана в литературе [5—7]. Искусственный графит обладает свойствами, которые позволяют применять этот материал для изготовления анодов в ряде электрохимических процессов. Графитовые аноды химически стойки, имеют хорошую электропроводность и высокую механическую прочность. Материал графитовых электродов в отличие от материала угольных электродов имеет высокую степень чистоты, значительно меньшее содержание золы, обладает кристаллической структурой. Большинство примесей, содержащихся в сырье, применяемом для производства графитовых анодов, улетучиваются в процессе графитации при температуре около 2200 °С. Искусственный графит поддается механической обработке, электродам из графита можно придать геометрическую форму, необходимую и пригодную для конструирования анодного блока электролизера. Такие электроды сравнительно дешевы и доступны для использования.

Однако механические свойства графита, в частности, его хрупкость ограничивают возможные конструктивные формы анодов. Их конструируют в виде довольно толстых плит или стержней. Если плиты — электроды располагают горизонтально, то в них обычно для облегчения отвода газов делают прорезы или отверстия. Причем вследствие хрупкости графита и его износа при анодной поляризации, элементы конструкции графитовых анодов (выступы, канавки и др.) не должны быть очень маленькими. Этот вопрос более подробно рассмотрен в гл. II.

К графитовым анодам, применяемым в современных электролизерах с твердым катодом для получения хлора и каустической соды или хлоратов, после пропитки их раствором льняного масла в  $\text{CCl}_4$  или другим пропитывающим материалом предъявляют следующие требования [8]:

Удельное сопротивление, Ом·м, не более . . . . .	$9,5 \cdot 10^{-6}$
Содержание золы, %, не более . . . . .	0,3
Износ анодов при испытании в $\text{HCl}$ (5 г/л), г/1000 А·ч, не более . . . . .	95
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , не менее . . . . .	$1,67 \cdot 10^3$
Предел прочности при сжатии, Па, не менее . . . . .	$210 \cdot 10^5$

К электродам, используемым при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов с ртутным катодом, предъявляют дополнительные требования: в материале электродов должны отсутствовать примеси, способствующие разложению амальгамы щелочных металлов. Электроды, предназначенные для ртутного электролиза, должны содержать золы не более 0,2% и ванадия не более  $2 \cdot 10^{-5}\%$  (20 частей на миллион). Графитовые плиты для ртутного электролиза применяются без пропитки, поэтому допускается износ до 130 г/1000 А·ч, удельное сопротивление — от 8 до  $13 \cdot 10^{-6}$  Ом·м.

В растворах  $\text{NaCl}$  связующий материал изнашивается несколько быстрее, чем частицы графита [9], поэтому в процессе электролиза удельное сопротивление графита по сравнению с исходным возрастает вследствие нарушения контактов между отдельными зернами материала [10—12]. К концу тура работы удельное сопротивление графитового (непропитанного) анода может возрасти примерно в два раза; на пропитанных электродах удельное сопротивление увеличивается в меньшей степени. Так, например, удельное сопротивление пропитанных графитовых анодов после тура работы составляло от 10 до  $12,9 \cdot 10^{-6}$  Ом·м, непропитанных от 18,8 до  $22,0 \times 10^{-6}$  Ом·м по сравнению с удельным сопротивлением новых анодов  $8 \cdot 10^{-6}$  Ом·м.

В зависимости от конструкции электролизера аноды из искусственного графита могут быть различной формы — в виде плит, призм или стержней круглого или квадратного сечения. В современных конструкциях электролизеров большой мощности с ртутным катодом и с диафрагмой применяют графитовые плиты различных размеров. В электролизерах с ртутным катодом применяется горизонтальное расположение анодов; в электролизерах с диафрагмой, а также в электролизерах для производства хлоратов — преимущественно вертикальное. В зависимости от расположения электродов, плотности тока и способа подвода тока размеры графитовых плит, применяемых для конструирования электролизеров, изменяются по длине (от 300 до 1200 мм) и толщине (от 30 до 90 мм). Размеры наиболее распространенных (в мм) плит и стержней из искусственного графита, выпускаемых отечественной промышленностью для электролиза растворов хлоридов щелочных металлов, приведены ниже:

	Длина	Ширина	Толщина
Аноды графитированные для электролизеров с твердым катодом . . . . .	До 1100	51	51
	» 1100	180	50
	» 1100	250	50
Аноды для электролизеров с ртутным катодом . . . . .	550—700	230	90/70
	210—680	175	90
Стержни графитовые . . . . .	155—290	Диаметр 65; 68; 70; 70/65	

Для эффективного использования графитовых электродов в последнее время стремятся увеличить их толщину; так, толщина графитовых плит для ртутного электролиза достигает 90 мм и более. При использовании более толстых плит в электролизерах с ртутным катодом доля неиспользованной части графитового анода, выбрасываемой при ремонте, сокращается, а следовательно уменьшаются удельные затраты графитовых анодов. При увеличении толщины анодных плит уменьшаются омические потери напряжения в аноде. Необходимо учитывать, что увеличение начальной толщины графитовых анодных плит, расположенных горизонтально, может привести к увеличению высоты электролизера либо сокращению газового объема электролизера, что в свою очередь ухудшает сепарацию брызг электролита, уносимого с хлором.

Для процессов диафрагменного электролиза, наоборот, уменьшают толщину анодов до 35—40 мм. В электролизерах с твердым катодом и диафрагмой, для которых еще не разработаны методы восстановления межэлектродного расстояния по мере износа графитовых анодов, уменьшение начальной толщины анодов позволяет снизить расхождения между основными показателями процесса электролиза в начале и в конце тура работы.

### ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА НА ГРАФИТОВОМ АНОДЕ

Процесс разряда ионов хлора происходит при потенциалах более высоких, чем термодинамически обратимый, т. е. при перенапряжении. Перенапряжение зависит от материала электрода, состояния его поверхности, плотности тока, температуры процесса, состава электролита, длительности процесса электролиза и некоторых других причин.

Равновесный потенциал разряда на графитовом аноде молекул воды с выделением газообразного кислорода ниже равновесного потенциала выделения хлора, и получение практически чистого хлора при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов становится возможным вследствие большей, по сравнению с хлором, величины перенапряжения кислорода на графите. То же самое происходит и на других применяемых анодных материалах — платине, окислах рутения или магнетите.

При проведении электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов одновременно с выделением хлора в большей или

Таблица III-4. Перенапряжение хлора и кислорода (в мВ)

Материал анода	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>														
	10	50	100	145	200	220	400	500	600	700	1000	2000	5000	7500	10 000
Перенапряжение хлора в насыщенном растворе хлористого натрия															
Платинированная платина при 25 °С	5,8	14	—	18	—	19,1	21,2	—	24	24,5	26	35	—	—	—
Гладкая платина при 25 °С	7,7	19,9	29,9	—	—	37,2	44,5	—	48,2	—	54	87	161	—	—
Графит при 25 °С	—	—	—	—	—	—	186	—	—	193	251	298	417	467	495
Магнетит															
при 17 °С	—	—	—	—	650	—	700	—	—	1500	—	—	—	—	—
при 97 °С	—	—	—	—	270	—	340	—	—	375	400	—	—	—	—
Перенапряжение кислорода в 1 н. растворе КОН															
Платинированная платина при 25 °С	308	408	521	—	561	—	—	605	—	—	638	—	705	—	—
Гладкая платина при 25 °С	721	800	850	—	920	—	—	1160	—	—	1280	1340	1430	—	—
Графит при 25 °С	525	700	900	—	960	—	—	—	—	—	1090	1142	1186	—	—

меньшей степени выделяется также кислород. Доля тока, затрачиваемого на выделение кислорода, зависит от условий проведения процесса и, в частности, от состава электролита, его рН, температуры, плотности тока и применяемого материала анода. Обычно затраты тока на разряд кислорода в промышленных процессах электролиза водных растворов хлоридов с использованием графитовых анодов не превышают 2—4%. В производстве хлоратов эта доля возрастает.

Перенапряжение выделения хлора на графитовых анодах сравнительно невелико. В условиях работы промышленных хлорных электролизеров эта величина практически мало отличается от перенапряжения выделения хлора на платиновых анодах (если процесс на платиновых анодах ведется при низких значениях рН) и существенно ниже (на 0,3—0,5 В), чем на магнетитовых анодах.

Исследованию значения потенциала выделения хлора на графитовых анодах в условиях, аналогичных работе промышленных электролизеров, посвящено большое число работ и у нас в стране [13—15], и за рубежом [16—22]. Многие исследования посвящены выделению кислорода на графитовом аноде, условиям совместного выделения хлора и кислорода на этих анодах [23—30], механизму процесса выделения хлора и влиянию на процесс природы соединений, образующихся на поверхности графитового анода в ходе электролиза [31].

Перенапряжение выделения хлора и кислорода на платине, графите и магнетите приведено в табл. III-1. С увеличением плотности тока возрастает разность величин перенапряжения для кислорода и хлора.

В табл. III-2 приведены потенциалы выделения хлора на разных материалах при различных температурах. С ростом температуры потенциал выделения хлора несколько снижается.

Таблица III-2. Потенциал выделения хлора из 22—24%-ных растворов хлористого натрия (в В)

Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Платинированная платина			Графит			Магнетит		
	16,5 °С	50 °С	75 °С	25 °С	50 °С	75 °С	25 °С	50 °С	75 °С
100	1,36	1,34	1,34	1,43	1,38	1,33	1,85	1,75	1,74
200	1,37	1,35	1,35	1,49	1,44	1,35	1,90	1,80	1,79
300	1,37	1,35	1,35	1,52	1,47	1,38	1,95	1,84	1,83
400	1,38	1,36	1,35	1,55	1,48	1,40	1,98	1,87	1,87
500	1,38	1,36	1,35	1,58	1,50	1,42	2,01	1,90	1,90
600	1,39	1,36	1,36	1,61	1,51	1,44	2,04	1,92	1,91
700	1,39	1,37	1,37	1,64	1,52	1,45	2,10	1,94	1,92
800	1,40	1,38	—	1,66	1,53	1,46	2,12	1,96	1,93
900	1,40	1,38	—	1,68	1,54	1,47	—	1,99	1,94
1000	1,41	1,39	—	1,70	1,55	1,48	—	2,01	1,95

Переапряженние выделения хлора зависит также от сорта графитового материала. Потенциал выделения хлора на графите одного и того же сорта может существенно изменяться в зависимости от предварительной проработки анода.

В табл. III-3 даны потенциалы выделения хлора на графите в зависимости от предварительной проработки его.

На рис. III-4 приведены [2] значения потенциала выделения хлора на графитовом электроде в широком интервале плотностей тока и температур.

Т а б л и ц а III-3. Потенциалы выделения хлора из раствора NaCl 300 г/л при pH=4,0—4,5 в зависимости от плотности тока и температуры (после предварительной проработки анода при плотности тока 12,5; 20,0 и 30,0 кА/м<sup>2</sup>) [1]

Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>	Проработка при 12,5 кА/м <sup>2</sup>				Проработка при 20 кА/м <sup>2</sup>				Проработка при 30 кА/м <sup>2</sup>		
	37 °С	49 °С	58 °С	68 °С	37 °С	49 °С	58 °С	68 °С	37 °С	49 °С	68 °С
0,45	1,460	1,423	1,392	1,363	1,448	1,413	1,382	1,362	1,436	1,400	1,354
0,55	1,466	1,428	1,403	1,368	—	—	—	—	—	—	—
0,65	1,477	1,436	1,408	1,372	1,467	1,426	1,395	1,370	1,458	1,416	1,369
0,75	1,484	1,441	1,413	1,382	—	—	—	—	—	—	—
0,85	1,492	1,448	1,419	1,388	1,484	1,442	1,407	1,382	1,462	1,432	1,380
1,00	1,500	1,457	1,428	1,397	—	—	—	—	—	—	—
1,25	1,517	1,466	1,438	1,407	1,507	1,456	1,423	1,394	1,482	1,447	1,392
1,50	1,528	1,477	1,449	1,413	1,516	1,468	1,432	1,403	1,493	1,456	1,396
2,00	1,547	1,493	1,462	1,426	—	—	—	—	—	—	—
2,50	1,558	1,509	1,472	1,436	1,544	1,495	1,453	1,421	1,518	1,482	1,417
3,00	1,574	1,521	1,482	1,447	—	—	—	—	—	—	—
3,50	1,584	1,525	1,488	1,455	1,560	1,515	1,465	1,432	—	—	—
4,00	1,600	1,540	1,498	1,462	—	—	—	—	—	—	—
4,50	1,610	1,548	1,508	1,467	1,575	1,527	1,481	1,439	1,550	1,510	1,434
5,00	1,618	1,558	1,512	1,472	1,582	1,536	1,486	1,443	1,556	1,515	1,439
6,00	1,638	1,570	1,524	1,480	—	—	—	—	—	—	—
7,00	1,654	1,582	1,534	1,487	1,605	1,552	1,500	1,455	1,575	1,530	1,452
8,00	1,663	1,596	1,545	1,498	—	—	—	—	—	—	—
9,00	1,674	1,605	1,554	1,501	1,623	1,565	1,509	1,463	1,587	1,543	1,459
10,00	1,687	1,615	1,560	1,508	1,631	1,570	1,512	1,466	1,595	1,547	1,467
11,00	1,697	1,625	1,567	1,515	—	—	—	—	—	—	—
12,50	1,708	1,635	1,577	1,527	1,646	1,584	1,528	1,476	1,612	1,554	1,471
14,00	—	—	—	—	1,654	1,592	1,533	1,480	1,618	1,568	1,474
15,00	—	—	—	—	1,661	1,597	1,538	1,487	1,625	1,574	1,478
17,50	—	—	—	—	1,670	1,604	1,546	1,494	1,634	1,582	1,486
20,00	—	—	—	—	1,679	1,612	1,553	1,506	1,643	1,590	1,496
22,50	—	—	—	—	—	—	—	—	1,653	1,597	1,500
25,00	—	—	—	—	—	—	—	—	1,658	1,604	1,505
27,50	—	—	—	—	—	—	—	—	1,664	1,610	1,513
30,00	—	—	—	—	—	—	—	—	1,672	1,614	1,518

Анодные поляризационные кривые выделения хлора на графите из водных растворов хлористого натрия состоят из двух прямолинейных участков. Нижние участки имеют наклон по одним определе-

ниям [15] около 120 мВ, по другим — от 60 до 150 мВ [32], а верхние соответственно 200—240 мВ и от 120 до 240 мВ. Такие расхождения получены, возможно, в результате увеличения наклона Тафельевских кривых для пористых электродов [33, 34] и различной пористости графитовых образцов, на которых проводились исследования. На беспористых графитовых электродах наклон Тафельевских кривых соответственно снижается до 60—80 мВ для нижних и 120—130 мВ для верхних участков [34]. Значения, близкие к этим, получены при

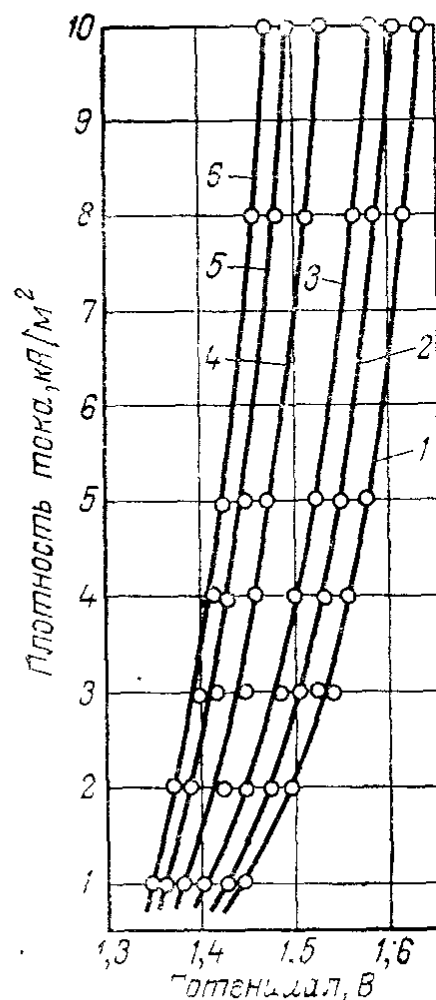


Рис. III-1. Зависимость потенциала выделения хлора на графитовом электроде от плотности тока при различных температурах:

1 — при 40 °C; 2 — при 50 °C;  
3 — при 60 °C; 4 — при 70 °C;  
5 — при 80 °C; 6 — при 85 °C.

исследовании перенапряжения выделения хлора из водных растворов хлоридов на пирографите [35—37].

Кинетика анодного выделения кислорода на пирографите и закономерности его окисления при анодной поляризации освещены в работах [28, 38, 39].

### СОВМЕСТНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И КИСЛОРОДА НА ГРАФИТОВОМ АНОДЕ

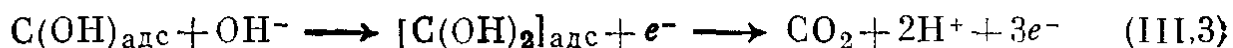
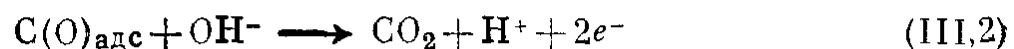
Выделение кислорода на графитовом аноде является сложным многостадийным процессом, механизм которого может меняться в зависимости от условий протекания процесса и, в частности, от величины рН. Первой стадией этого процесса является, очевидно, разряд ионов  $\text{OH}^-$  в щелочных средах или молекул воды в кислых электролитах с образованием адсорбированного радикала  $\text{OH}$  или атомарного кислорода. Удаление кислорода с поверхности анода в зависимости от условий протекания процесса может осуществляться по различному механизму в виде  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$ .



Равновесный потенциал окисления углерода до СО составляет 0,51 В, а до СО<sub>2</sub> 0,21 В [54]. Поскольку равновесный потенциал образования СО<sub>2</sub> ниже, чем СО, при окислении графита, как в щелочной, так и в кислой среде образуется преимущественно СО<sub>2</sub>. Образование СО<sub>2</sub> может происходить [28] как по химическому механизму



так и по механизму электрохимической десорбции



С ростом рН потенциал графитового анода снижается на 45—60 мВ на единицу рН. При рН < 2,5 в сульфатных и перхлоратных растворах потенциал анода остается постоянным при изменении рН. Высказаны предположения, что в этом случае медленной стадией является электрохимическая десорбция СО<sub>2</sub>, а при рН > 2,5 — распад поверхностных окислов [28, 55].

Предположим, что кинетика выделения кислорода на графитовом аноде и окисление графита при одновременном выделении хлора существенно не меняются по сравнению с электролизом в бесхлоридных электродах. Тогда плотность тока выделения кислорода в хлоридных электролитах, не содержащих SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (при 80 °С), с учетом работы пор графитового электрода может составлять около 5,6 А/м<sup>2</sup> [56]. В фосфатном электролите в аналогичных условиях (температура и потенциал) получена плотность тока, близкая к этой величине, — 9,3 А/м<sup>2</sup>. При такой плотности тока электрохимический износ графита соответствует 0,5—0,85 кг/т хлора или с учетом механического осыпания частиц графита 1—1,7 кг/т хлора, что в 2—3 раза меньше практически наблюдаемых удельных расходов графита.

### ВЛИЯНИЕ рН ЭЛЕКТРОЛИТА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗНОС ГРАФИТОВЫХ АНОДОВ

В зависимости от условий ведения процесса электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов (рН анолита, концентрации щелочи, концентрации хлористого натрия и сульфатов в анолите, температуры электролиза, качества анодов и др.) графитовые аноды подвергаются значительному разрушению [40—53]. Их расход колеблется от 2 кг до 10—12 кг графита на тонну хлора.

Разрушение графитовых анодов определяется в основном скоростью окисления графита кислородом, выделяющимся на аноде одновременно с хлором, а также воздействием гипохлорита и хлорноватистой кислоты, образующихся при гидролизе хлора, на материал анода. Окисление графита с выделением двуокиси углерода и небольших количеств окиси углерода приводит также к нарушению связи между отдельными зернами графита и механическому осыпанию частиц графитового анода.

Исследования [47] показали, что скорость износа графита резко уменьшается при увеличении концентрации кислоты в анолите от 0

до 0,01 г-экв/л и при дальнейшем возрастании кислотности остается практически неизменной. Полученная зависимость приведена на рис. III-2. Кислотностью анолита при неизменной концентрации хлорида определяются условия разрядки кислорода [48].

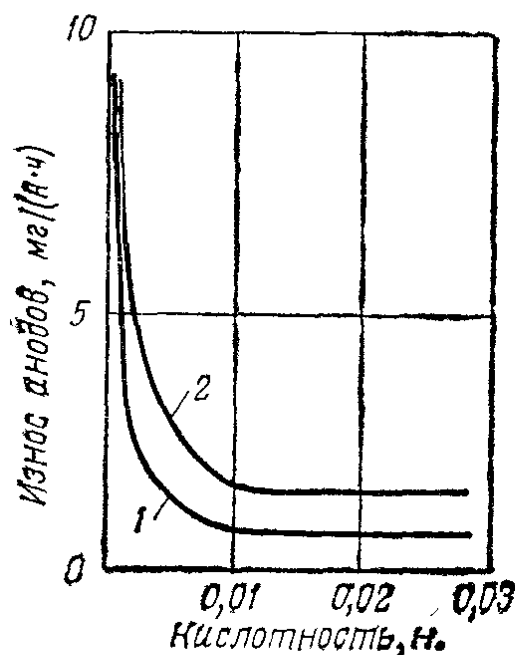


Рис. III-2. Зависимость износа анодов от содержания кислоты в анолите:

1 — новые аноды; 2 — аноды, бывшие в эксплуатации.

не изменяется. Одновременно с резким увеличением износа анода наблюдается также скачок перенапряжения выделения хлора на графите (рис. III-3) [15, 48].

При электролизе водных растворов NaCl коэффициент  $b$  в выражении Тафеля практически не зависит от pH ниже значений 6 и

Как уже говорилось выше, износ графитовых анодов в производстве  $Cl_2$  и NaOH зависит от pH. При  $pH < 1,5$  на износе графитовых анодов не сказывается кислотность электролита. С повышением pH износ анодов довольно резко возрастает, достигая максимума при  $pH \approx 6$  [57, 58]. В сильноокислых электролитах износ графита не зависит от pH. В этих условиях выделение кислорода происходит из молекул воды, а активность молекул воды в данном случае не зависит от pH [48]. Аналогичные результаты были получены при электролизе растворов NaCl при  $80^\circ C$  [47].

При увеличении pH выше определенного значения происходит резкое увеличение износа графита (скачок), и затем при дальнейшем росте pH износ графита почти

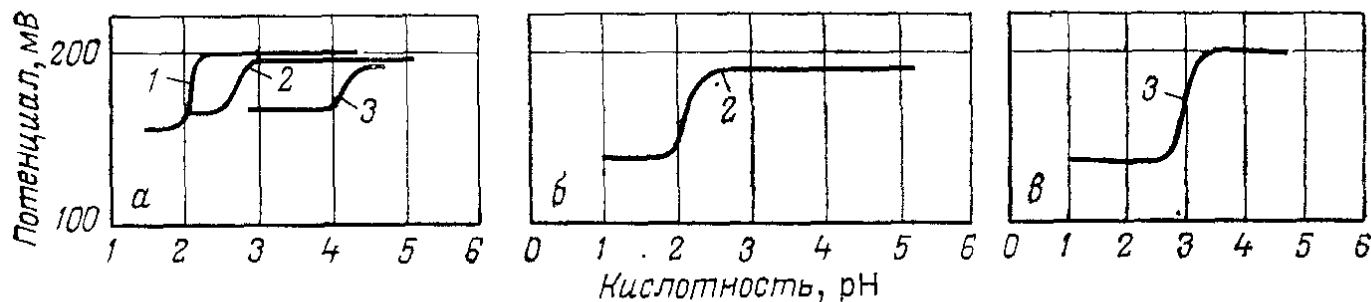


Рис. III-3. Зависимость перенапряжения хлора от pH раствора при температуре,  $^\circ C$ :

а — 50; б — 60; в — 70 и концентрации хлорида натрия, н.: 1 — 4,4; 2 — 4,8; 3 — 5,0.

выше 13. В интервале pH от 6 до 13 значения  $b$  изменяются примерно от 0,2 до 0,062 В [48].

Можно предполагать, что эти два явления взаимосвязаны. По-видимому, скачок потенциала и износа графита (при определенном pH электролита) при совместном разряде хлора и кислорода можно объяснить изменением соотношения разряда ионов гидроксила и молекул воды, достаточным для изменения состояния поверхности графита и придания ей новых свойств. Высказано предположе-

ние [45, 47, 48], что сильное увеличение износа графитового анода при определенном значении рН связано с резким изменением перенапряжения выделения хлора, которое наблюдается в данных условиях поляризации при том же значении рН.

Это значение рН зависит от концентрации хлорида и температуры, оно увеличивается с ростом концентрации хлорида и уменьшается с повышением температуры, как это показано на рис. III-3 [59]. Предполагается, что наблюдаемый скачок потенциала связан, в основном, не с изменением концентрации хлорида, а с воздействием на поверхность графитового анода гипохлорита, образование и концентрация которого в свою очередь зависят от концентрации хлорида, температуры и величины рН. Для уменьшения износа анодов до минимальной величины при заданной температуре и концентрации хлорида необходимо, чтобы рН электролита был меньше величины, при которой в данных условиях наблюдается скачок перенапряжения хлора.

Основываясь на этих предположениях, были проведены исследования зависимости износа графитового анода от температуры при концентрации хлорида около 300 г/л и значениях рН, обычно устанавливающихся в процессе электролиза, а также с подкислением анолита до рН ниже величины, при которой наблюдался скачок перенапряжения  $Cl_2$ . Полученные результаты приведены на рис. III-4 [59].

Для электролизера с подкисленным анолитом и концентрацией хлорида около 300 г/л предложено эмпирическое выражение для расчета удельного износа графитового анода:

$$G_T = 0,23 + 0,014 (T - 40) \quad (III.4)$$

где  $G_T$  — износ графита при температуре  $T$ , г/1000 А·ч.

Величина износа графитового анода для работы без подкисления, приведенная на рис. III-4, близка к опубликованной ранее в литературе [41].

Необходимо учитывать, что при электролизе водных растворов NaCl при рН  $> 4$  возможно выделение кислорода не в результате электрохимических процессов на аноде, а вследствие химических процессов разложения гипохлоритов и хлоратов в объеме раствора.

### ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГРАФИТА ХЛОРОВАТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Из работ [48] следовало, что объяснить величину износа графитовых анодов одними закономерностями выделения кислорода на аноде нельзя. Было показано, что в условиях промышленного электролиза

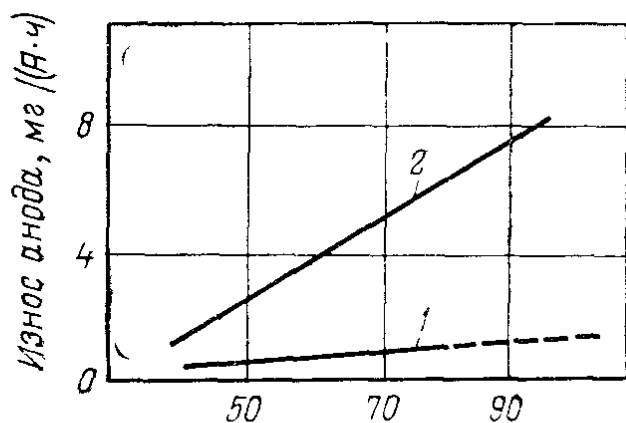


Рис. III-4. Зависимость износа графитового анода от температуры:

1 — при подкислении анолита (минимально возможный износ); 2 — без подкисления.

водных растворов хлоридов щелочных металлов на износ графита существенно влияет химическое окисление графита хлорноватистой кислотой, а также условия, при которых разряд молекул воды является основной причиной электрохимического выделения кислорода.

При низких значениях рН ( $< 1,5$ ) содержание  $\text{HClO}$  в концентрированных растворах хлоридов очень мало ( $< 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) и скорость химического окисления графита незначительна. Следовательно, при  $\text{pH} < 1,5$  разрушение графита определяется в основном электрохимическим износом и не зависит от кислотности среды.

При  $\text{pH} > 1,5$  концентрация  $\text{HClO}$  в насыщенном хлором растворе хлоридов возрастает обратно пропорционально кислотности раствора

$$[\text{HClO}] = K \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (\text{III},5)$$

Учитывая, что значение  $K$  при  $80^\circ \text{C}$  около  $1 \cdot 10^{-3}$  [60] и константа скорости гетерогенной реакции окисления графита хлорноватистой кислотой в растворе при той же температуре составляет около  $2,3 \times 10^{-6}$  см/с, величину химических потерь графита при плотности тока  $0,8 \text{ кА/м}^2$  можно определить [56] в зависимости от кислотности с помощью выражения  $\frac{0,7 \cdot 10^{-3}}{[\text{H}^+]}$  (г/1000 А·ч). Зависимость, найденная экспериментально [47], соответствует  $\frac{0,94 \cdot 10^{-3}}{[\text{H}^+]}$  г/1000 А·ч, что близко к расчетной величине.

При  $\text{pH} > 4-5$  рост износа графита с увеличением рН замедляется. Это объясняется тем, что при этих значениях рН происходит процесс химического образования хлората и концентрация  $\text{HClO}$  снижается до величины ниже равновесной при гидролизе хлора. При  $\text{pH} \approx 6$  концентрация  $\text{HClO}$  по тем же причинам с ростом рН уменьшается [61]. Кроме того, при  $\text{pH} > 6$  значительная часть хлорноватистой кислоты присутствует в виде ионов  $\text{ClO}^-$ , реагирующих с графитом со значительно меньшей скоростью [62]. В соответствии с указанной зависимостью концентрации  $\text{HClO}$  от величины рН изменяется скорость химического износа графитовых анодов, а также его суммарный удельный расход.

В производстве хлоратов электрохимическим окислением водных растворов хлоридов щелочных металлов добавки хроматов, вводимых для снижения катодного восстановления, приводят также к усиленному окислению и повышенному износу графитовых анодов.

Содержание в электролите кислородсодержащих анионов, особенно сульфата натрия, оказывает существенное влияние на скорость разрушения графитовых анодов, увеличивая их износ [47, 49, 50, 63, 64].

По-видимому, скорость химического окисления графита хлорноватистой кислотой не зависит от присутствия ионов сульфата и их концентрации. Ионы сульфата адсорбируются на графите и влияют на разряд молекул воды, т. е. на электрохимический износ графита.

Изначался износ графитовой пластины, помещенной над анодом в электролизер типа БГК-17 для получения хлора, но не соединенной с электродами. Пластина омывалась хлорным анолитом с растворенным в нем хлором при  $94^\circ\text{C}$  и имела потенциал, близкий к потенциалу обратимого хлорного электрода. Износ графита определяли в  $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$  и пересчитывали в  $\text{г}/1000 \text{ А} \cdot \text{ч}$ , исходя из времени пребывания пластины в анолите. условно относя это время к работе пластины при плотности тока  $1000 \text{ А}/\text{м}^2$ . Величина рН анолита колебалась от 3,3 до 4,9, а концентрация активного хлора в электролите от 0,1 до 0,6 г/л  $\text{NaClO}$ .

При потенциале обратимого хлорного электрода возможен разряд кислорода, что приводит к износу графита в результате электрохимического окисления параллельно с химическим окислением графита вследствие взаимодействия его с активным хлором, находящимся в растворе.

При постоянной концентрации активного хлора в электролите (для этого потребовалась корректировка величины рН при различных температурах) с увеличением температуры на  $54^\circ\text{C}$  износ графита повышается в 20—25 раз [48]. Установлена линейная зависи-

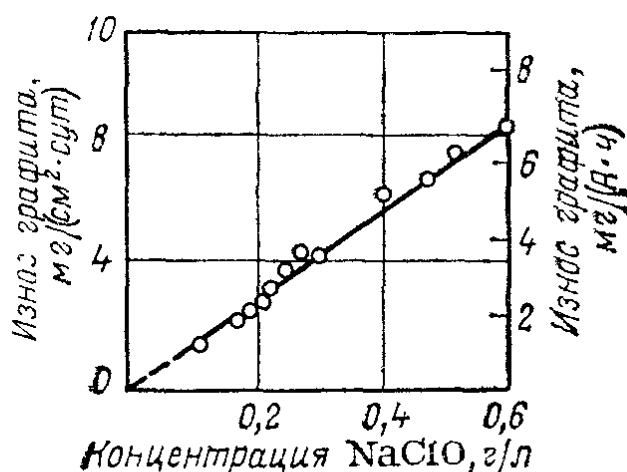


Рис. III-5. Зависимость износа (сгорания) неполяризованной графитовой пластины от концентрации  $\text{NaClO}$  в электролите.

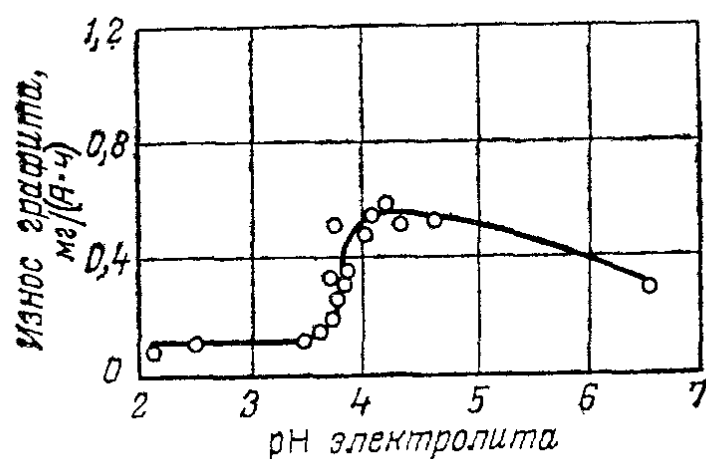


Рис. III-6. Электрохимический износ графитовых анодов в зависимости от рН анолита (концентрация  $\text{NaCl}$  — 4,4 н., температура  $40^\circ\text{C}$ , плотность тока  $2000 \text{ А}/\text{м}^2$ ).

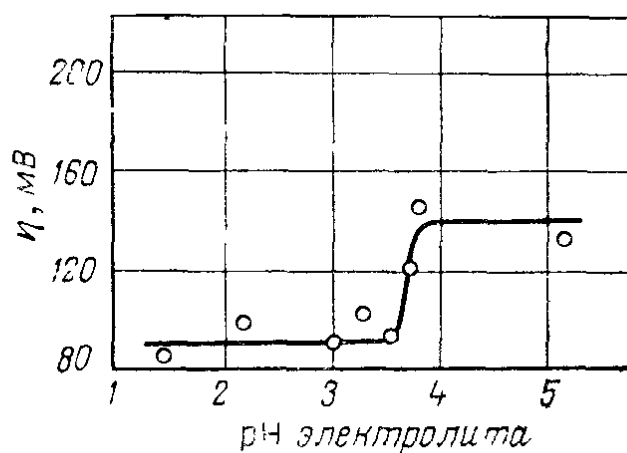


Рис. III-7. Зависимость перенапряжения выделения хлора на графитовом аноде от рН (концентрация  $\text{NaCl}$  — 4,4 н., температура  $40^\circ\text{C}$ , плотность тока  $2000 \text{ А}/\text{м}^2$ ).

мость износа (сгорания) графитовой пластины от концентрации активного хлора в анолите (рис. III-5).

Зависимость износа от величины рН при постоянной концентрации активного хлора не обнаружена [48]. Это позволяет сделать вывод, что износ графитовой пластины определяется в основном химическим взаимодействием графита с активным хлором [48, 62].

Доля электрохимического износа графита при анодной поляризации в таких же условиях при температуре 94 °С и плотности тока 1000 А/см<sup>2</sup> соответствует 0,25 г/1000 А·ч, т. е. значительно меньше химического износа [48].

На рис. III-6 приведена зависимость удельного износа графита, определенная при 40 °С и плотности тока 2000 А/м<sup>2</sup>, от рН электролита. При этом из величины износа исключено химическое взаимодействие между графитом и активным хлором, которое определяется аналогично [48], условная нагрузка пластины соответствует плотности тока 2000 А/м<sup>2</sup>. Поправки не точны, однако общая закономерность при этом не искажается.

На рис. III-7 для тех же условий приведена зависимость перенапряжения выделения хлора на графитовом аноде от рН.

### ОКИСЛЕНИЕ ГРАФИТА В ПОРАХ АНОДА

Вследствие пористости графитового анода процесс электролиза протекает не только на наружной поверхности, но и в глубине электрода на поверхности пор [45]. Потенциал и соответственно плот-

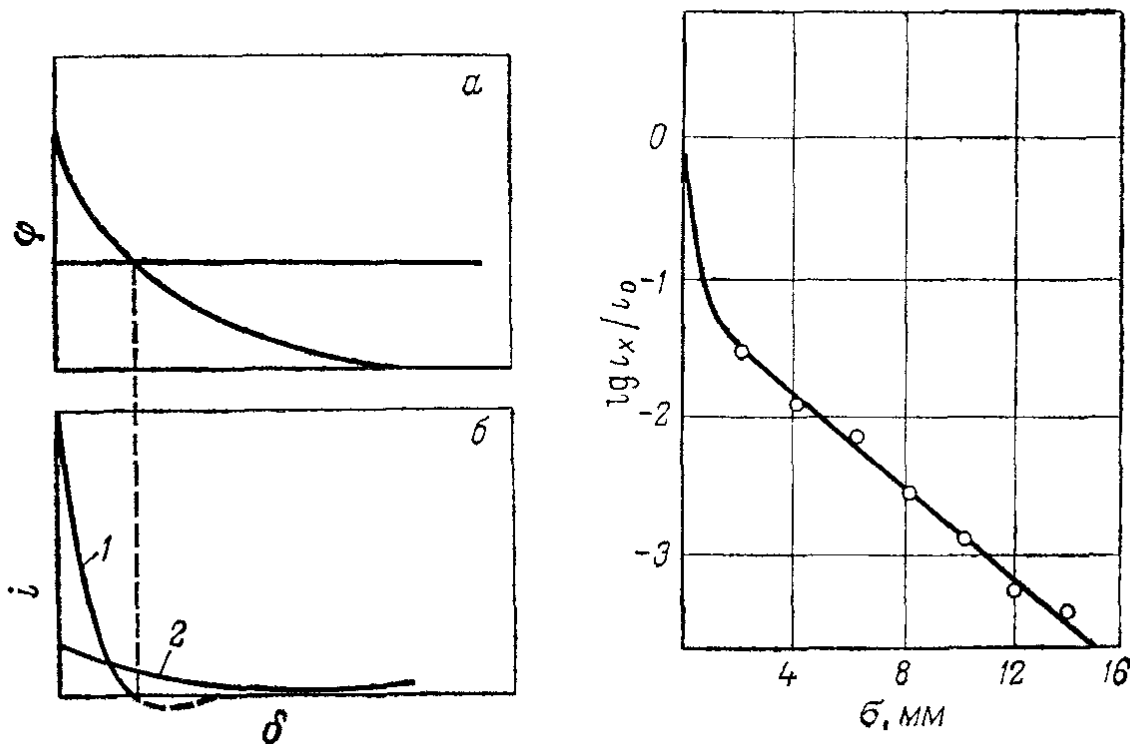


Рис. III-8. Распределение электродного потенциала (а) и парциальной плотности тока (б) на выделение  $\text{Cl}_2$  (1) и  $\text{O}_2$  (2) по толщине графитового анода при электролизе хлоридов щелочных металлов.

Рис. III-9. Изменение плотности тока ( $i_x$ ) в толщине анода по сравнению с плотностью тока на поверхности ( $i_0$ ).

ность тока быстро снижаются от наружной поверхности пор анода в глубь электрода. Это приводит к изменению соотношения скоростей электрохимического выделения хлора и кислорода в пользу последнего на поверхности пор, расположенных в глубине электрода.

При рассмотрении работы графитового электрода необходимо учитывать его пористую структуру и работу пор электрода. Изменение величины потенциала и парциальных плотностей тока на разряд

$\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$  по толщине графитового анода схематически показано на рис. III-8. К таким электродам применимы основные закономерности, разработанные в теории пористого электрода [65—67].

В поверхностном слое графитового анода происходит в основном процесс выделения хлора; процесс разрядки кислорода идет при небольшой плотности тока. В глубине электрода потенциал снижается и достигает равновесного хлорного потенциала, при этом плотность тока выделения хлора уменьшается до нуля и создаются условия для выделения одного кислорода. В глубине электрода должен существовать слой, в котором потенциал выделения кислорода ниже равновесного хлорного потенциала. Здесь может происходить восстановление хлора и ионов гипохлорита, диффундирующих через поры графита. Доля тока, расходуемого на выделение кислорода, соответственно возрастает по мере продвижения в глубину электрода.

В связи с этим можно выделить два периода, или две стадии, в работе пористых графитовых анодов при электролизе хлоридов. На первой стадии параллельно с основным анодным процессом происходит медленный рост износа анодов и постепенное разрыхление графита с увеличением его пористости (особенно в поверхностном слое). На второй стадии, когда разрыхление графита в поверхностном слое достигает определенной степени, наблюдается более интенсивное механическое разрушение анода. Длительность первой стадии при электролизе хлоридов щелочных металлов уменьшается с ростом плотности тока и температуры электролиза и при снижении концентрации  $\text{NaCl}$  [68].

Общая теория работы графитового пористого анода рассмотрена в работе [46], попытка количественной оценки этой работы сделана в [69].

Изменение потенциала графитового анода по толщине определено экспериментально рядом исследователей [41, 46, 51]. В этих работах с некоторыми допущениями сделана попытка определить распределение плотности тока по толщине графитового анода.

Изменение плотности тока (рис. III-9), а также концентрации  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$  (рис. III-10) по толщине графитового анода определено на пластинчатой модели анода [70]. Данные относятся к электролизу раствора 5,1 н.  $\text{NaCl}$  и 0,01 н.  $\text{HCl}$  при  $70^\circ\text{C}$  и габаритной плотности тока  $1000 \text{ A/m}^2$ . На глубине 10 мм плотность тока примерно на 3 порядка ниже, чем на лобовой поверхности анода.

Концентрация  $\text{NaCl}$  по толщине электрода снижается, а кислотность возрастает, причем на глубине 6—10 мм они достигают

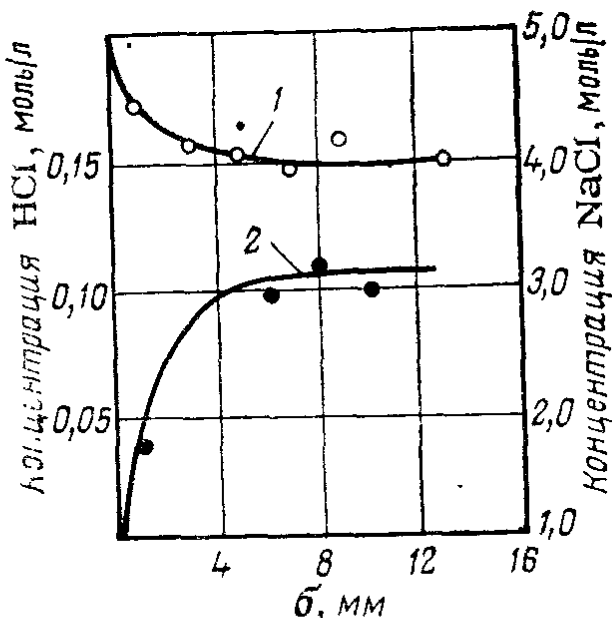


Рис. III-10. Изменение концентрации  $\text{NaCl}$  (1) и  $\text{HCl}$  (2) по глубине графитового электрода.

постоянных величин, которые мало зависят от кислотности электролита.

Доля тока, приходящаяся на глубинные слои графитового анода, невелика. Окисление графита на поверхности пор в глубине электрода в процессе электрохимического получения хлора не превышает 2—10% общей окисленности анода [10, 46, 70, 71]. В производстве хлоратов, особенно на последних электролизерах каскада, внутренний износ графитового анода выше [72]. Это можно объяснить значительно более низкой концентрацией хлорида натрия в электролите. Изменение кислотности и снижение концентрации хлорида в порах в толще графитового электрода в этом случае выше, чем при получении хлора и каустической соды [70, 73]. На внутреннее окисление графитового анода может существенно влиять адсорбция ионов сульфата [74] и бихромата [85].

### КРИТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА

При электролизе слабокислых или нейтральных растворов NaCl при сравнительно невысоких плотностях тока и потенциалах ниже 1,6 В наблюдается практически линейная зависимость потенциала от логарифма плотности тока [13, 15, 32]; угол наклона кривой составляет 0,09—0,12 В. При увеличении потенциала выше 1,6 В резко меняется угол наклона поляризационной кривой; при этом усиливается износ графитового анода, а также возрастает содержание CO<sub>2</sub> в анодном газе [76—78].

Значение анодного потенциала на графите — 1,6 В в слабокислых или нейтральных растворах хлоридов является критической величиной, выше которой наступает значительное ускорение коррозионного износа графитового анода, что в свою очередь является технологическим пределом интенсификации электрохимического процесса. Величина плотности тока, при которой достигается критический потенциал анода, зависит от качества применяемых графитовых анодов, состава электролита и других условий. Если используют пропитанные графитовые аноды, критический потенциал достигается при меньшей плотности тока, чем на непропитанных, так как действующая поверхность пропитанных графитовых анодов меньше непропитанных. По этой причине при электролизе растворов NaCl с ртутным катодом, где используются высокие плотности тока, применяют только непропитанные графитовые аноды, у которых критический потенциал достигается при плотности тока не менее 7—8 кА/м<sup>2</sup>.

В производстве хлората натрия анодный потенциал в интервале плотностей тока от 0,25 до 3 кА/см<sup>2</sup> примерно на 150 мВ выше, чем в условиях хлорного электролиза, в связи с чем критический потенциал достигается при более низких плотностях тока, особенно на последних электролизерах каскада, где содержание NaCl уменьшается до 100—130 г/л.

На рис. III-11 приведена зависимость удельного износа графита, не пропитанного и пропитанного 15%-ным раствором льняного масла,



от значений потенциала анода при электрохимическом получении хлората [76]. При достижении потенциала больше 1,6 В наступает резкое увеличение удельного расхода графита. При электролизе водных растворов соляной и фосфорной кислот такое же явление наблюдалось при повышении потенциала графитового анода более 1,9 В [13].

Усиленное разрушение графитового анода, связанное с набуханием графита, возникает в результате образования в кристаллической решетке графита фазовых окислов, разрывающих близкие к поверхности слои графитового анода [79]. Усиленный износ графитового анода при достижении критического потенциала (1,6 В) наблюдается только в том случае, если появляются условия для разряда кислородсодержащих анионов или  $\text{H}_2\text{O}$  с выделением кислорода, необходимого для окисления графита. Если выделение кислорода затруднено или ограничено, линейный ход поляризационной кривой может сохраняться и при потенциалах выше 1,6 В [32], как это наблюдается при электролизе сильно кислых растворов.

Так, при электролизе 5%-ного раствора соляной кислоты критическое значение потенциала при 90 °С составляет 1,9—2,0 В. При введении в электролит добавок  $\text{NaClO}_3$ , в зависимости от их концентрации, критическое значение потенциала снижается: до 1,65 В при концентрации  $\text{NaClO}_3$  0,5 г/л и до 1,5 В при концентрации  $\text{NaClO}_3$  5 г/л. По-видимому, добавки хлората натрия внедряются в кристаллическую решетку графита, способствуя его окислению [80] и снижая энергетический уровень, необходимый для образования окиси графита.

При изменении температуры характер зависимости износа графитовых анодов от потенциала, показанный на рис. III-11, сохраняется. Кривая проходит через минимум у критического значения потенциала. С ростом температуры значение критического потенциала уменьшается [81].

Влияние температуры на абсолютное значение износа графита не однозначно. При снижении температуры наблюдается увеличение потенциала анода тем в большей мере, чем ниже температура и выше плотность тока. Если потенциал анода близок к критическому, то уменьшение температуры может привести к тому, что значение потенциала перейдет в закритическую зону; при этом удельный износ графита увеличивается.

Влияние температуры на износ графита при электрохимическом получении хлоратов при температурах выше 40 °С, по данным ряда

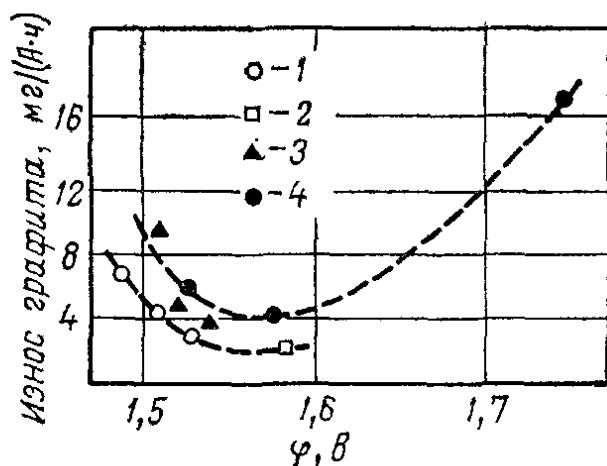


Рис. III-11. Зависимость износа графитовых анодов от потенциала в условиях получения хлората: 1 — непропитанный графит, 175 г/л  $\text{NaCl}$ ; 2 — пропитанный графит, 175 г/л  $\text{NaCl}$ ; 3 — непропитанный графит, 105 г/л  $\text{NaCl}$ ; 4 — пропитанный графит, 105 г/л  $\text{NaCl}$ .

исследователей, имеет примерно один и тот же характер [64, 82—86], тогда как при температурах более низких наблюдаются заметные различия.

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ИЗНОС ГРАФИТОВЫХ АНОДОВ

В производстве хлората натрия расход графитовых анодов зависит не только от условий разряда кислорода на аноде, но и от химического окисления графита хлорноватистой кислотой.

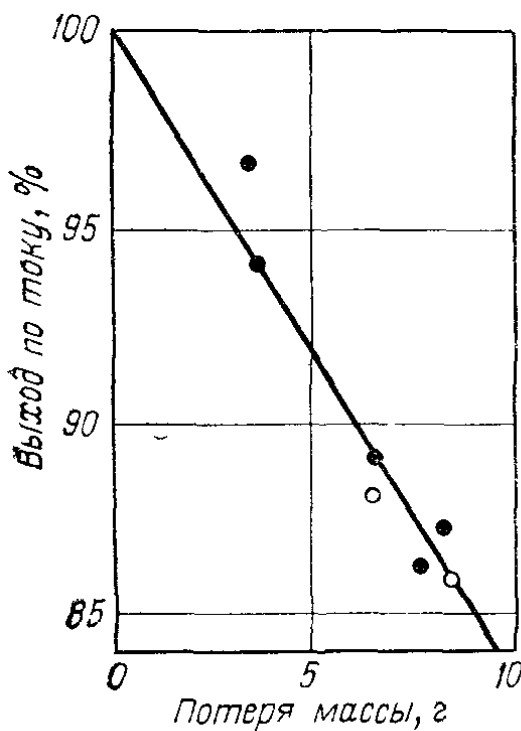


Рис. III-12. Влияние выхода по току на потери массы анода.

Поэтому на скорость износа графитовых анодов кроме температуры влияют также концентрация хлоридных ионов и кислотность электролита, концентрация хромовых добавок и других примесей к электролиту, анодная и объемная плотности тока [82, 83].

Расход графитовых анодов при электролизе хлорид-хлоратных растворов зависит от концентрации NaCl в электролите; при уменьшении ее ниже критической возрастает удельный расход графитовых анодов [76, 87]. Критическая концентрация NaCl тем больше, чем выше рабочая температура электролиза.

Ниже приведены данные по износу графитовых анодов в производстве хлората натрия при различной концентрации NaCl в электролите (в кг/т NaClO<sub>3</sub>) [85]:

Концентрация NaCl, г/л	60	90	120	150
Расход графита, кг/т NaClO <sub>3</sub>				
при 32 °С . . . . .	25,75	15,5	13,75	12,8
» 25 °С . . . . .	21,25	10,0	8,0	6,25

По данным [85], если химический износ графитового анода при 42 °С принять за 100, при снижении температуры до 32 °С он составит 52,4 и до 25 °С — соответственно 26.

При получении хлора в электролизерах с твердым катодом зависимость износа анодов от концентрации щелочи в католите и от выхода по току имеет один и тот же характер. Данные о зависимости износа анодов от выхода по току, степени превращения хлорида в гидроокись и концентрации NaCl в анолите приведены на рис. III-12 и III-13. Удельный расход графита при различной температуре приведен на рис. III-13, в. Зависимость износа анодов от плотности тока показана на рис. III-13, г. При абсолютном увеличении износа удельный расход графита с ростом плотности тока снижается. Это можно объяснить увеличением потенциала анода с ростом плотности тока и вследствие этого изменением относитель-

ных скоростей разряда  $\text{OH}^-$ - и  $\text{Cl}^-$ -ионов. При очень высоких плотностях тока наблюдается явление распыления графита.

Примеси сульфатов уменьшают стойкость графитовых анодов [57]. При концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  более 5 г/л отмечено увеличение износа

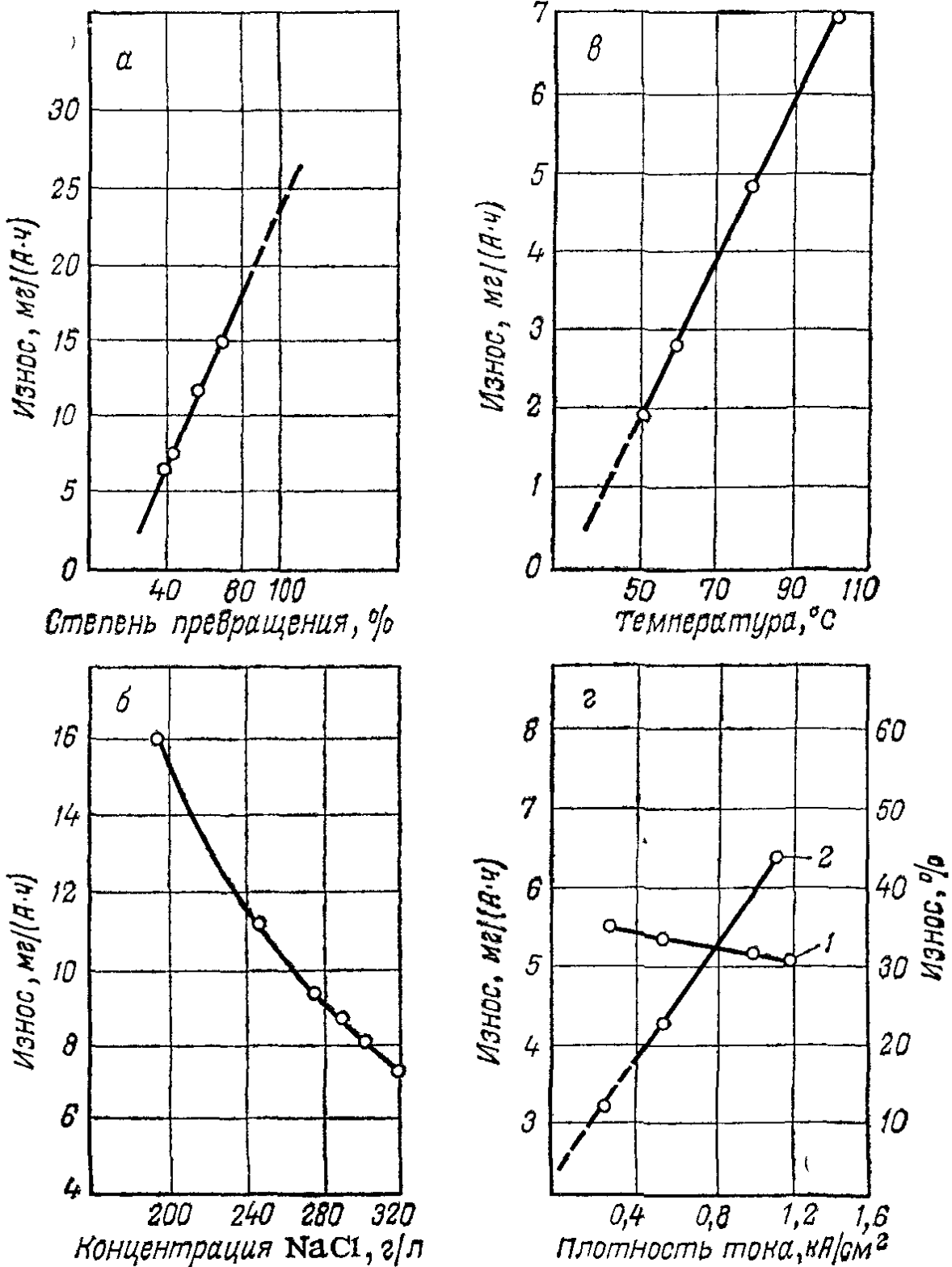


Рис. III-13. Зависимость износа графитовых анодов от степени превращения хлорида в гидроксид при 80 °C (а), от концентрации хлорида натрия в анолите при 80 °C (б), от температуры (в) и от плотности тока при 80 °C (г):

1 —  $10^{-3}$  г/(А·ч); 2 — степень разрушения за 510 ч испытания, %.

примерно на 2,5 кг графита на тонну щелочи на каждые 10 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [44, 88]. На основании обобщения практического опыта предложены следующие выражения для определения удельного

расхода графитовых анодов (в кг/т NaOH) в зависимости от содержания сульфатов в рассоле, поступающем на электролиз:

$$G = 5,929 + 0,507 [SO_4^{2-}] \quad (III,6)$$

или

$$G = 5,929 + 0,285 [Na_2SO_4] \quad (III,7)$$

где  $[SO_4^{2-}]$  и  $[Na_2SO_4]$  — концентрация иона  $SO_4^{2-}$  и соответственно сульфата в поступающем на электролиз рассоле, г/л.

По этим данным, при содержании 10 г/л  $Na_2SO_4$  расход графитовых анодов возрастает на 2,85 кг/т NaOH, что близко к данным других исследователей [89].

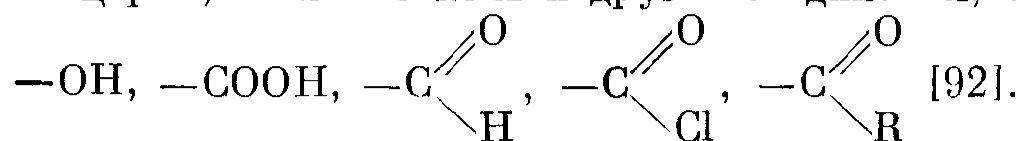
Для объяснения механизма влияния сульфатов на износ анода высказано предположение [49, 50], что в результате абсорбции ионов  $SO_4^{2-}$  на поверхности графита, тормозится процесс разряда  $Cl^-$  и  $OH^-$  и создаются условия для разряда молекул воды и выделения кислорода с относительно более высокой скоростью.

Исследовалось анодное поведение графитовых электродов при электролизе водных растворов сульфата натрия [90].

В результате пропитки графитового анода раствором сахара с последующей прокалкой в инертной атмосфере при 700 °С, добились снижения потенциала выделения кислорода. При деполяризации активированного анода сернистым ангидридом получали потенциал 0,6—0,10 В при плотности тока 0,8—1,0 кА/м<sup>2</sup> вместо 1,7—1,8 В на обычном графитовом аноде без деполяризации. В условиях работы с деполяризацией резко снижается коррозия графита.

Для уменьшения износа графитовых анодов в процессе электролиза растворов NaCl в электролизерах с диафрагмой стараются избежать попадания ионов  $OH^-$  из катодного пространства в анодное, не допустить повышения рН анолита и концентрации ионов  $SO_4^{2-}$  в электролите, а также работать при возможно более высокой концентрации хлористого натрия в анолите. В электролизерах с ртутным катодом стремятся работать с рассолом, не содержащим амальгамных ядов, чтобы уменьшить концентрацию водорода в хлоре и подщелачивание анолита.

Чтобы расход графита оставался минимальным, было предложено много способов поддержания кислотности в анодном пространстве: подкисление электролита [1], добавление в анолит различных органических соединений, не содержащих амино-группы, чтобы не привести к образованию  $NCl_3$ , добавление легкоокисляющихся органических веществ [91], которые при хлорировании образуют HCl и тем самым повышают кислотность анолита, в частности, сахарозу, глицерин, этиленгликоль и другие соединения, содержащие группы



### ПРОПИТКА ГРАФИТОВЫХ АНОДОВ

Стойкость графитовых анодов увеличивают с помощью пропитки их различными материалами. Графитовые аноды пропитывают полимеризующимися маслами [93], торфяным воском [94], разнообраз-

ными составами из синтетических смол [95]. Широко используют льняное масло с добавками [96]. Опубликовано много предложений по пропитке графита неорганическими солями с последующей термической обработкой [97]. Обычно в большинстве вариантов предусмотрено удаление избыточного масла из поружных пор и полимеризация масла, оставшегося в порах графитового электрода.

Для устранения недостатков, связанных с частичным выделением в процессе электролиза пропитывающего масла и забивкой им диафрагмы, предложено проводить предварительную полимеризацию пропитывающего вещества и пропитку графитового анода не чистым импрегнатом, а раствором полимера в летучем растворителе [98]. В качестве пропитывающих веществ могут быть использованы линолеат марганца (продукт полимеризации льняного масла), смеси линолеата марганца с асфальтобитумными композициями (лак 411), талловая олифа (продукт полимеризации таллового масла) и др.

Очень хорошие результаты получены при использовании графитовых анодов, пропитанных раствором талловой олифы в летучем растворителе, как в производстве хлора и каустической соды [99], так и в производстве хлората натрия [100]. Стойкость таких графитовых анодов повышается в 1,4—1,5 раза. В отличие от пропитки льняным маслом в этом случае не происходит выделение хлорированной смолы, сокращающей срок службы диафрагмы в электролизерах для получения хлора и каустической соды.

В производстве хлоратов также могут быть использованы графитовые аноды, пропитанные 15—20%-ным раствором талловой олифы вместо растворов льняного масла [100]. В этом случае необходимо учитывать более высокое значение анодного потенциала, при котором работают аноды. Некоторое повышение потенциала анода, связанное с пропиткой его талловой олифой, может привести к достижению надкритических потенциалов и вызвать ускоренное разрушение анодов.

Наиболее распространена пропитка графитовых анодов льняным или тунговым маслом. На наших хлорных заводах до 1947 г. применяли пропитку графитовых анодов 100%-ным льняным маслом. В последнее время аноды пропитывают 15—25%-ным раствором масла в легколетучем растворителе, например в четыреххлористом углероде. При этом износ графита уменьшается примерно в 1,4—1,5 раза [89, 101].

Предложено также вести пропитку графитовых анодов эмульсией льняного масла в воде с применением эмульгатора [102] или эмульсией полимеризующего масла в воде [103]. Для лучшего заполнения пор эмульсией процесс пропитки предложено проводить в ультразвуковом поле [104]. Пропитка водной эмульсией дает такой же эффект, как и пропитка раствором масла в четыреххлористом углероде. При пропитке водной эмульсией снижаются требования к коррозионной стойкости материалов, применяемых для изготовления аппаратуры, используемой в процессе пропитки графитовых анодов. Предложена также обработка угольных или графитовых анодов фтором или его соединениями с галогенами при нагреве [105].

Масса электродов, обработанных 15%-ными растворами пропитывающих веществ, увеличивается от 1,8 до 2,5% от первоначальной, при этом объем открытых пор уменьшается примерно на 20%. Прямое измерение пористости после пропитки показывает ее уменьшение примерно на 33%. Это можно объяснить перекрытием части узких каналов, а также тем, что некоторые поры становятся закрытыми [106].

Для пропитки может быть применено любое неэлектропроводное вещество, стойкое в условиях анодной поляризации, имеющее хорошую адгезию к графиту и дающее растворы небольшой вязкости, легко проникающие в мелкие поры графитового анода. При соблюдении перечисленных требований эффект пропитки практически не зависит от примененного пропитывающего материала. При пропитке 15%-ным раствором вещества активная поверхность графита уменьшается примерно в 1,3 раза, что приводит соответственно к увеличению действительной плотности тока и напряжения в среднем на 50 мВ по сравнению с непропитанным анодом.

Фирма «Ниппон Карбон» сообщила о разработке нового способа пропитки графитовых анодов определенными полимерами винила [107—108], что позволяет повысить их механическую прочность примерно в 1,5 раза и сократить износ графита в 2 раза при плотности тока 8,6—10 кА/м<sup>2</sup>. Сообщается, что после 200 сут работы при  $i = 10$  кА/м<sup>2</sup> напряжение на электролизере возрастает от 4,16 до 4,2—4,3 В. Однако, по многим наблюдениям, с повышением плотности тока эффект пропитки графита уменьшается. Это объясняют обычно вытеснением процесса электролиза из мелких пор на поверхность графитового анода [109].

Отрицательным в пропитке электродов является некоторое повышение потенциала анода, составляющее при плотности тока 1 кА/м<sup>2</sup> примерно 50—100 мВ, а также выделение некоторого количества продуктов хлорирования масла в процессе электролиза. Эти продукты, осаждаясь на диафрагме, изменяют протекательность, уменьшая ее срок службы. Промывка такой диафрагмы, как правило, не дает эффекта и для восстановления нормальной работы электролизера необходима только замена диафрагмы.

Действие пропитки можно объяснить сосредоточием пропитывающего вещества в мелких порах и в узких зазорах между зернами графита и выключением их из электрохимического процесса [110]; при этом места контакта зерен материала графитового анода защищены пленкой пропитывающего материала, вследствие чего уменьшается скорость механического разрушения анодов. Увеличение потенциала анода вызвано ростом действительной плотности тока вследствие уменьшения рабочей поверхности анода, так как часть поверхности защищена пленкой пропитывающего материала [111]. Увеличение потенциала вследствие пропитки анода особенно существенно при высоких плотностях тока, как например, при электролизе с ртутным катодом [1, 2, 112].

Исследования показали, что при использовании пропитанных анодов изменяется соотношение выделяющихся на них хлора и кис-

лорода; выход хлора по току возрастает, а затраты тока на выделение кислорода — уменьшаются. Увеличивается количество свободного  $O_2$  в хлоргазе в результате уменьшения образования  $CO_2$ .

В соответствии с указанным выше влиянием пропитки на стойкость анодов импрегнирование электродов приводит к сокращению, главным образом, механического износа анода вследствие уменьшения осыпания зерен графита. Если скорость химического износа в результате пропитки уменьшается в 1,2—1,4 раза, то скорость механического износа хорошо пропитанных электродов уменьшается в 1,8—2,4 раза. Отношение химического износа к механическому для непропитанных электродов обычно составляет  $\sim 1,2$ ; для хорошо пропитанных электродов это отношение — 1,8—2,0 [10, 11, 13].

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФИТА КАК ОСНОВЫ СОСТАВНЫХ АНОДОВ

Имеется много предложений по использованию графита или углеграфитовых материалов как основы электрода, подводящей ток к активно работающему слою составных МИА. При этом анодный процесс протекает на поверхности активного слоя анода.

Предложено наносить на поверхность графита слой титана, тантала или других пленкообразующих металлов, а также карбидов или нитридов титана, а затем на него активно работающий слой, содержащий металлы платиновой группы [113], либо наносить на поверхность графита, обработанную термически, слой из окислов (толщиной  $< 10$  мкм), содержащих рутений [114] либо другое стойкое к окислению покрытие [115]. Предложены также графитовые электроды, импрегнированные растворами солей рутения и платины с последующей термической обработкой для снижения анодного потенциала и увеличения коррозионной стойкости графита [116].

Отрицательным в этих случаях является трудность защиты поверхности графита, предотвращающей ее участие в электрохимическом процессе при анодной поляризации. Если графит работает как анод при небольших плотностях тока, срок службы составного электрода уменьшается вследствие коррозии графита и нарушения контакта между графитовой основой электрода и активным слоем.

Опубликовано много предложений по нанесению слоя из  $PbO_2$  [117], в частности по изготовлению анодов для производства хлоратов [118—120] и перхлоратов [121]. Для защиты графитовой основы от разрушения графитовые заготовки пропитывают хлорнафталином или другими реагентами перед нанесением покрытия из  $PbO_2$  [122].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Л. М. Электролизеры с твердым катодом. М., «Химия», 1966. 302 с.
2. Волков Г. И. Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. М., «Химия», 1968. 220 с.

3. Якименко Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., «Химия», 1974. 600 с.
4. Koziol K. R., Chem. Ing. Techn., 1974, Bd. 46, № 4, S. 168.
5. Крылов В. Н. Производство угольных и графитированных анодов. М.—Л., ГОНТИ, 1939. 251 с.
6. Чалых Е. Ф. Производство электродов. М., Metallurgizdat, 1954. 327 с.
7. Марковский Л. Я., Оршанский Д. Л., Прянишников В. П. Химическая электротермия. Под ред. Д. Л. Оршанского. М., Госхимиздат, 1952. 407 с.
8. ГОСТ-41256—73. Аноды графитированные.
9. Nystrom W., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 1, p. 17—24.
10. Мулина Ф. И., Кришталик Л. И., Колотухин А. Т., ЖПХ, 1966, т. 39, № 6, с. 1338—1345.
11. Мулина Ф. И., Колотухин А. Т., Кришталик Л. И., ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 2819—2827.
12. Колотухин А. Т., Мулин Е. В., Хим. пром., 1960, № 5, с. 395—399.
13. Мулина Ф. И., Кришталик Л. И., Колотухин А. Т., ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 2808—2815.
14. Стендер В. В., Ксенжек О. С., ЖПХ, 1959, т. 32, с. 110.
15. Кришталик Л. И., Ротенберг Э. А., ЖФХ, 1965, т. 39, № 4, с. 907—912; № 12, с. 328—334.
16. De Nora O., J. Electrochem. Soc., 1950, v. 97, p. 346—351.
17. Sugino K. e. a., J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, v. 23, № 1—3, p. 55.
18. Okada S. e. a., J. Electrochem. Soc. Japan, 1958, v. 26, № 4—6, p. 55—58.
19. Suzuki O., Ikeda A., Abe S., J. Electrochem. Soc. Japan, 1959, v. 27, № 12, p. 8—11.
20. Vielstick W., Chem. Ing. Techn., 1961, Bd. 33, № 2, S. 75—79.
21. Drossbach P., Hoff H., Electrochem. Acta, 1966, v. 11, p. 679.
22. Brandmair F., Chem. Rundschau, 1973, Bd. 26, № 14, S. 13—16.
23. Стендер В. В., Электрохимическое производство хлора и щелочей. Л., изд. ОНТИ, Хим. теорет., 1935. 712 с.
24. Schvonen V., Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, p. 1062.
25. Hickling A., Hill S., Discus. Faraday Soc., 1947, v. 1, p. 236.
26. Thiebe H., Weise E., Z. Electrochem., 1951, Bd. 55, S. 193—195.
27. Бардина Н. Г., Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 2, с. 216; № 3, с. 334.
28. Binder H. e. a., Electrochim. Acta, 1964, v. 9, p. 255.
29. Ксенжек О. С., Чайковская В. М., ЖПХ, 1962, т. 35, № 8, с. 1786—1790.
30. Hine E., Jasuda M., J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 10, p. 1289—1294.
31. Janssen L. J. J., Hoogland J. G., Electrochim. Acta, 1970, v. 15, № 2, p. 339—351; № 6, p. 941—951; № 10, p. 1667—1676; Panzer R. E., Elving P. J., Ibid., 1975, v. 20, № 9, p. 635—674.
32. Кубисов В. Л., Волков Г. И., «Электрохимия», 1965, т. 1, с. 1315; 1966, т. 2, № 6, с. 718—722.
33. Ксенжек О. С., Стендер В. В., ЖФХ, 1957, т. 31, с. 117.
34. Кришталик Л. И. Докторская диссертация. М., Институт электрохимии АН СССР, 1966.
35. Франц М., Ротинян А. Л., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 8, с. 925.
36. Эренбург Р. Г., Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1968, т. 4, № 8, с. 923—929.
37. Азизов Б., Ротинян А. Л., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 2, с. 265; № 12, с. 1849.
38. Куханов Г. Н., Милова Н. Г., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 6, с. 917.
39. Золотова В. И., Ганц В. И., ЖПХ, 1974, т. 47, № 1, с. 225.
40. Куханов Г. Н., Агапова Р. А., ЖПХ, 1973, т. 56, № 6, с. 1231.
41. Johnson M. J., Trans. Electrochem. Soc., 1944, v. 86, p. 127—130.
42. Vaaler L. E., Electrochem. Techn., 1967, v. 5, № 5/6, с. 170—174.
43. Jeffery T. C., Electrochem. Techn., 1967, v. 5, p. 124.
44. Potech W., Proft R., Gotzmann J., Chem. Techn., 1967, Bd. 19, № 5, S. 285—286, 288.
45. Стендер В. В., Ксенжек О. С., ЖПХ, 1958, т. 31, № 1, с. 110.
46. Иоффе С. В., ЖПХ, 1936, № 9, с. 668; Хим. пром., 1963, № 13, с. 784.



47. Кришталик Л. И., Меликова Г. Л., Калинина Е. Г., ЖПХ, 1961, т. 34, № 7, с. 1537—1542, 1543—1547.
48. Кожанов Г. Н., Милова Н. Г., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 1, с. 93—96; 1970, т. 6, № 1, с. 73—76; Кожанов Г. Н., Ханова Л. А., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 6, с. 866—868; № 10, с. 1492—1496.
49. Флисский М. М., Веселовская И. Е., Джагацпанян Р. В., ЖПХ, 1960, т. 33, № 8, с. 1901—1903.
50. Флисский М. М. и др., ЖПХ, 1961, т. 34, № 11, с. 2483—2487.
51. Булыгин Б. М., ЖПХ, 1958, т. 31, № 12, с. 1832—1836; 1959, т. 32, № 1, с. 126.
52. Hine O., Jasuda M., «Дэнки кагаку», 1971, в. 39, № 6, р. 530.
53. Entwisle J. H., J. Appl. Electrochem., 1974, v. 4, № 4, р. 293—299.
54. Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. Под ред. Н. В. Астахова. М., Издательство, 1954. 399 с.
55. Кришталик Л. И., Ротенберг Э. А., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 3, с. 351—353.
56. Нго Дай Вьет, Кокоулина Д. В., Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 221—224, 225—228, 384—390.
57. Wallen B. Wranglen G., Electrochim. Acta, 1965, v. 10, р. 43.
58. Vaaler L. E., J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, № 3, р. 703—707; № 8, р. 691—697.
59. Кожанов Г. Н., Ханова Л. А., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 8, с. 1159—1162.
60. Connie R. E., Yuan-Tsan Chia, J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, р. 1280—1284.
61. Кокоулина Д. В., Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 3, с. 346—353.
62. Ксенжек О. С., Соловей Э. В., ЖПХ, 1960, т. 33, № 2, с. 279—283.
63. Weiner R., Klein Y., Chem. Ing. Techn., 1957, Bd. 29, S. 339.
64. Gordiner W. C., Chem. Eng., 1947, v. 54, р. 108.
65. Фрумкин А. Н., ЖФХ, 1949, т. 23, с. 1477—1482.
66. Даниель-Бек В. С., ЖФХ, 1948, т. 22, с. 697—710; «Электрохимия», 1965, т. 1, № 3, с. 354—359; № 11, с. 1319—1324; 1966, т. 2, с. 672.
67. Ксенжек О. С., Стендер В. В., ДАН СССР, 1956, т. 107, № 2, с. 280—283.
68. Добров Ю. В., Елина Л. М., Эбериль В. И., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1975, вып. 4, с. 12—13; Калиновский Е. А., Ксенжек О. С., там же, с. 8—10.
69. Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 4, с. 393—401.
70. Кокоулина Д. В., Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1967, т. 3, № 7, с. 848—855.
71. Войтехов А. Г., Хим. пром., 1969, № 10, с. 754; № 11, с. 852.
72. Эбериль В. И. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 3, с. 336—339.
73. Стендер В. В. Прикладная электрохимия. Харьков, изд. ХГУ, 1961. 540 с.
74. Веселовская И. Е. и др., ЖПХ, 1963, т. 36, с. 2179—2183.
75. Филиппов Т. С. и др., ЖПХ, 1967, т. 40, № 11, с. 2488—2491.
76. Эбериль В. И., Елина Л. М., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 6, с. 782—788.
77. Флисский М. М., «Электрохимия», 1967, т. 3, № 6, с. 770—772.
78. Эбериль В. И., Филиппов Т. С., ЖПХ, 1967, т. 40, № 11, с. 2482—2487.
79. Dahlerus S., Wranglen G., Svensk. kem. tidskr., 1956, v. 68, р. 385—391.
80. Эбериль В. И., Мулина Ф. И., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1975, вып. 4, с. 1—2.
81. Эбериль В. И., Елина Л. М., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 7, с. 1010—1013.
82. Janes M., Trans. Electrochem. Soc., 1947, v. 92, р. 23.
83. Jaksic M. M., J. Appl. Electrochem., 1973, v. 3, № 3, р. 219.
84. Linari A., La Pietra L., «Chimica e Industria», 1937, v. 19, р. 693; 1938, v. 20, р. 590.
85. Groggins P. H., Pitman A. L., Davis F. H., Chem. Metal. Eng., 1937, v. 44, р. 302—306; 1938, v. 45, р. 692—697.

86. *Groggins P. H. e. a.*, Chem. Metal. Eng., 1949, v. 47, p. 468—473.
87. *Эбериль В. И., Купович Ф. В.*, «Электрохимия», 1970, т. 6, № 3, с. 332—335.
88. *Сюндзи М., Кэйици Х., Кэксукэ М.*, «Сода то Энсо», 1971, v. 22, № 1, p. 1—8.
89. *Кришталик Л. И.*, ЖПХ, 1961, т. 34, № 7, с. 1543.
90. *Нечипоренко Н. Н. и др.* «Электрохимия». 1971, т. 7, № 10, с. 1468—1470.
91. Канад. пат. 863917 (1971).
92. Пат. ФРГ 1812724 (1969); япон. пат. 43618 (1971); англ. пат. 1247027 (1971).
93. Пат. СССР 100959 (1961); пат. США 2881100, 2902386 (1959); 3046216 (1962); 3120454 (1964); япон. пат. 23616 (1961); 7164 (1965); пат. ФРГ 1112048 (1961); англ. пат. 832219 (1960); 895385 (1962); канад. пат. 602053 (1960); 621919 (1961); франц. пат. 1335152 (1962).
94. Авт. свид. № 238528 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 25, с. 228.
95. Пат. СССР 95463 (1960); пат. ГДР 41638 (1965); англ. пат. 1092128 (1967); пат. США 3375132 (1968); япон. пат. 26283 (1970).
96. *Jaksic M. M.*, Electrochem. Techn., 1967, v. 5, № 9/10, p. 473—478.
97. Пат. США 3198667, 3342627 (1967); 3759842 (1973); 3844972 (1974); япон. пат. 15150 (1973).
98. *Кришталик Л. И. и др.* Авт. свид. № 167832 (1962); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 4.
99. *Мулина Ф. И., Кришталик Л. И., Ромашина М. А.*, Хим. пром., 1975, № 8, с. 602—604.
100. *Эбериль В. И., Елина Л. М., Мулина Ф. И.*, Хим. пром., 1975, № 8, с. 608—611.
101. *Eosch A., Vaaler L. E., Tinn J. M.*, J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 2, p. 219—222.
102. *Фокин В. П. и др.*, «Труды Новочеркасского политехнического института», 1973, т. 269, с. 98—101.
103. *Хентов В. Я. и др.* Авт. свид. № 426965 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 17, с. 94.
104. *Кубасов В. Л. и др.* Авт. свид. № 402509 (1971); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 42, с. 41.
105. Япон. пат. 21208 (1972).
106. *Мулина Ф. И.*, Кандидатская диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
107. Chem. Econ. Eng. Rev., 1971, v. 3, № 8, p. 43.
108. *Nagaoki Toru*, Chem. Age India, 1972, v. 23, № 2, p. 36—38; № 6, p. 556—559; *McMullin R. B.*, J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 4, p. 135—143.
109. *Lenon P., Vaaler L.*, Electrochem. Technol., 1963, v. 1, № 5—6, p. 178—182.
110. *Мулина Ф. И., Кришталик Л. И., Колотухин А. Р.*, ЖПХ, 1976, т. 49, № 8, с. 1808—1812.
111. *Shobert E. J.*, Electrochem. Technol., 1967, v. 5, p. 223.
112. *Syödin B., Wranglen G.*, Electrochim. Acta, 1965, v. 10, № 2, p. 203.
113. Пат. ФРГ 1286513 (1969); франц. пат. 2011192 (1970); пат. ГДР 94167 (1972).
114. Пат. ФРГ 2138625 (1972); япон. пат. 15150 (1973).
115. Пат. ФРГ 2163006 (1973).
116. Пат. ФРГ 2228271 (1973); пат. СССР 150398 (1973).
117. Пат. США 3404083 (1968); япон. пат. 18283 (1970).
118. *Nagalingam N.*, Chem. Age India, 1965, v. 16, № 6, p. 491—493.
119. *Udupa H. V., Sampath S., Narasimham K. C.*, Chem. Age India, 1971, v. 22, № 1, p. 21—25.
120. *Udupa H. V. e. a.*, Indian J. Technol., 1971, v. 9, № 7, p. 257—261.
121. *Udupa H. V.*, J. Appl. Electrochem., 1971, v. 1, № 3, p. 207—209.
122. Япон. пат. 18283 (1970).

## МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ОСНОВА МАЛОИЗНАШИВАЮЩИХСЯ АНОДОВ

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ МЦА

Широкие возможности в конструировании рациональных форм малоизнашивающихся электродов (МИЭ) для ряда электрохимических процессов открылись в связи с развитием составных электродов. В первоначальных конструкциях платиновых электродов для придания им механической прочности и жесткости, а также для подвода (развода) тока в качестве каркаса электрода использовали металлы с хорошей электропроводностью (медь, алюминий, сталь и др.), защищенные от коррозии стеклом, кварцем или полимерными материалами. Таким образом, уже самые первые типы конструкций электродов, применявшихся в промышленности, часто решались как составные электроды. Однако, возможности для упрощения конструкции таких электродов, повышения их надежности в работе и снижения их стоимости появились только после того, как стали доступны для использования титан и другие аналогичные металлы. На поверхности таких металлов при анодной поляризации в определенных условиях могут возникать окисные плотные пленки, обладающие высокой химической стойкостью в условиях анодной поляризации, защищающие в дальнейшем основу электрода от разрушения и не препятствующие передаче тока от металла к активному слою электрода.

В качестве основы такого составного электрода помимо титана могут быть использованы тантал, в некоторых случаях цирконий или ниобий, а также различные сплавы этих металлов. Однако наибольшее техническое значение по сравнению с другими металлами имеет титан как по электрохимическим и механическим свойствам, так и по доступности. Поэтому настоящая глава посвящена в основном рассмотрению поведения титана, используемого как основа конструкции электрода. Об остальных пленкообразующих металлах (цирконий, ниобий и тантал) написано менее подробно.

Тантал обладает очень высокой стойкостью во многих агрессивных средах (все кислоты, за исключением плавиковой и дымящей серной). Недостатком тантала является его способность поглощать водород и приобретать при этом хрупкость. При анодной поляризации на поверхности тантала образуется пленка окисла  $Ta_2O_5$ , проводящего ток только в одном направлении.

Отличительной особенностью циркония является его высокая стойкость в соляной и азотной кислотах. Окисная пленка,

образующаяся на поверхности циркония, имеет высокое сопротивление при анодной поляризации. В растворах, содержащих ионы хлора или фтора, окисная пленка разрыхляется и возможна коррозия анода. В присутствии ионов  $\text{NO}_3^-$  анодная коррозия циркония уменьшается.

Ниобий обладает высокой коррозионной стойкостью в кислых окислительных средах, но, так же как титан и тантал, нестойк в растворах, содержащих фтор-ион, и легко становится хрупким при поглощении водорода. В растворах сильных щелочей ниобий нестойк, образуются растворимые ниобаты.

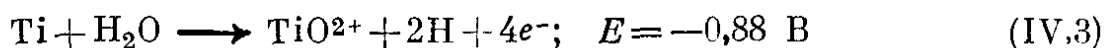
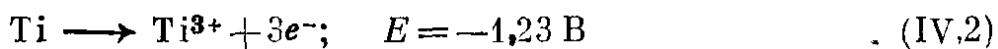
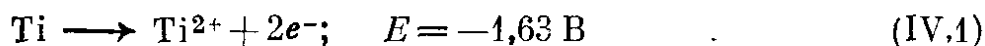
Титан, как основа конструкции малоизнашивающихся электродов, широко используется при производстве ПТА [1—3], анодов на основе двуокиси рутения [4], электродов с активным слоем из  $\text{PbO}_2$  [5, 6],  $\text{MnO}_2$  [7] и, вообще, в качестве незащищенного токоподвода к работающим элементам электродов [8].

На стр. 34 приведены физико-механические свойства титана и других пленкообразующих металлов и, для сопоставления, свойства материалов, наиболее распространенных в конструировании электродов и токоподводов к ним. Эти свойства сильно зависят от чистоты материала и для технических металлов с примесями могут несколько отличаться от приведенных в таблице.

### ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНА

Титан существует в двух аллотропических модификациях. Низкотемпературная модификация  $\alpha$  имеет гексагональную решетку и переходит к  $\beta$ -модификации с объемноцентрированной кубической решеткой при  $882,5 \pm 0,5$  °С. Если титан имеет примеси, эта температура изменяется.

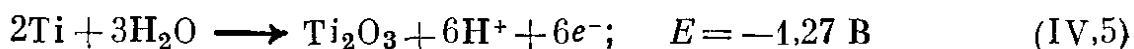
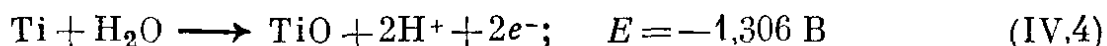
Стандартные электродные потенциалы ионизации атомов титана, рассчитанные по изменению свободной энергии процесса, для электродных реакций [9] составляют:

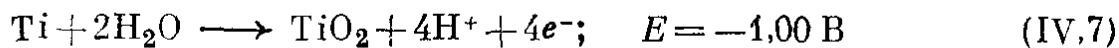
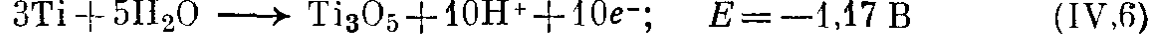


Термодинамически титан весьма нестабилен, потенциалы ионизации атомов титана значительно более отрицательны, чем стандартный потенциал водородного электрода. Титан должен вытеснять водород из воды, однако он способен самопассивироваться и стоек не только в воде, но и в разбавленных кислотах.

Пассивность титана в окислительных, нейтральных, слабощелочных и слабокислых водных средах, а также в воздушной атмосфере обусловлена образованием на его поверхности окисной защитной пленки, исключаяющей контакт между металлом и электролитом.

Потенциалы образования окисных пленок составляют [10]:





Стационарный потенциал титана в воде и разбавленных растворах соляной кислоты значительно более положителен и при концентрации соляной кислоты менее 5% в присутствии воздуха более положителен, чем потенциал водородного электрода [11] (рис. IV.1). В этих условиях титан находится в пассивном состоянии. При повышении концентрации кислоты более 10% потенциал титана становится более отрицательным, чем потенциал водородного электрода, и титан переходит в активное состояние [11, 12].

Потенциалы титана, измеряемые в растворах кислот, являются стационарными, но не равновесными, и намного положительнее равновесных термодинамических потенциалов.

Термодинамические свойства титана и его окислов [13] приведены ниже:

	Ti	TiO	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Температура плавления, К . . . . .	1998	2293	2400	>2500	2123
Теплота плавления, кДж/моль . . . . .	18,8	58,6	161	—	65
Температура кипения, К	3550	—	—	—	3273
Теплота испарения, кДж/моль . . . . .	423	—	—	—	—
Температура изоморфного превращения, К	1150	1264	473	405	—
Теплота изоморфного превращения, кДж/моль	3,98	—	0,9	9,4	—
$\Delta H_{\text{обр.}, 298}$ , кДж/моль	—	-519	-1520	-2460	-943

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Он стоек в окислительных средах и, в частности, в хлорной и азотной кислотах [скорость коррозии титана в 11—42% HClO<sub>4</sub> при 80 °С менее 0,006 г/(м<sup>2</sup>·ч)]. Скорость коррозии титана в серной, соляной и фосфорной кислотах зависит от концентрации кислот и температуры. Титан нестойк в растворах плавиковой кислоты (даже в разбавленных) вследствие образования легкорастворимых комплексных фтористых соединений.

В щелочах, растворах гипохлоритов, морской воде, растворах почти всех хлористых солей, а также в атмосфере влажного хлора титан обладает высокой коррозионной стойкостью.

Титан пассивируется при анодной поляризации и в растворах, содержащих ионы хлора. Пассивность его, как и других пленко-

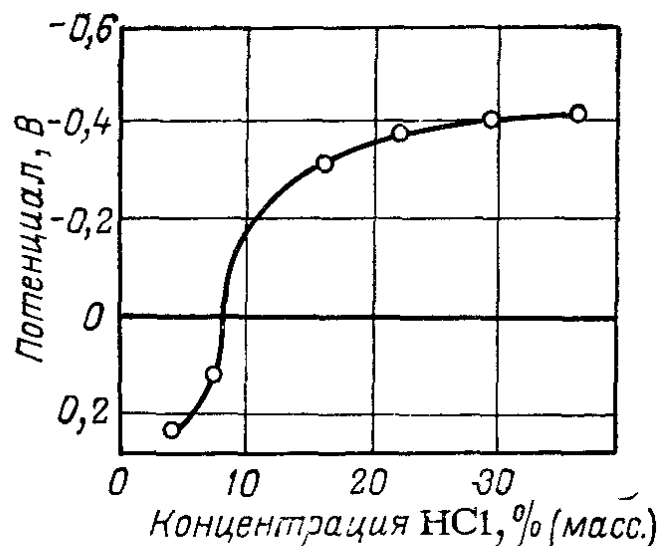


Рис. IV-1. Зависимость стационарного потенциала титана от концентрации соляной кислоты в атмосфере воздуха при 35 °С.

образующих металлов, обусловлена образованием на его поверхности тонких, сплошных нерастворимых электропроводных окисных пленок. В широком диапазоне потенциалов от  $-1,3$  до  $+0,65$  В на титане возможно образование как гидридов, так и окислов, которые замедляют процесс коррозии титана в кислотах [14—17].

При комнатной температуре титан сохраняет коррозионную стойкость в соляной кислоте концентрацией менее 8%, а при  $80^\circ\text{C}$  только в 2%-ной HCl. Компактный и металлокерамический титан обладают низкой коррозионной стойкостью в растворах соляной

кислоты средних и высоких концентраций [10, 21].

Коррозия титана и его анодное растворение в растворах кислот, не обладающих окислительными свойствами, наблюдаются при потенциалах примерно на 1 В более положительных стандартных потенциалов растворения (от  $-0,25$  до  $-0,45$  В), т. е. с исключительно большим анодным торможением.

В присутствии воздуха при комнатной температуре титан стоек в серной кислоте (до 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), точечная коррозия наблюдается при  $65^\circ\text{C}$  в 3%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и при  $80^\circ\text{C}$  в 1,5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [14, 18]. В присутствии сильных окислителей (хлор, азотная и хлорная кислоты и др.)

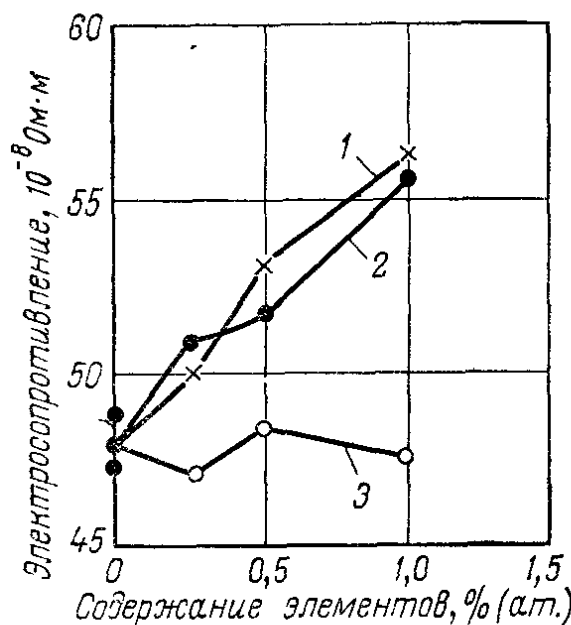


Рис. IV-2. Влияние азота (1), кислорода (2) и водорода (3) на электрическое сопротивление титана.

титан пассивируется и его коррозионная стойкость в соляной и серной кислотах сильно возрастает [19].

Титан, как и другие переходные металлы, имеет сравнительно высокое электрическое сопротивление, которое в большой степени зависит от присутствующих в металле примесей, поэтому для различных образцов титана электрическое сопротивление, определяемое в процессе отдельных исследований, колеблется от  $42 \cdot 10^{-4}$  до  $80 \times 10^{-4}$  Ом·м (титан после иодной очистки — электрическое сопротивление  $45 \pm 3 \cdot 10^{-4}$  Ом·м; технически чистый титан при комнатной температуре — электрическое сопротивление  $55 \pm 5 \cdot 10^{-4}$  Ом·м).

Влияние газов, растворенных в чистом титане, на удельное электрическое сопротивление показано на рис. IV-2 [20]. При низких температурах (до  $300^\circ\text{C}$ ) увеличение сопротивления титана с изменением температуры имеет линейную зависимость, при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  наблюдаются отклонения от этой зависимости.

Коррозионную стойкость титана, а также других легкопассивирующихся металлов можно повысить, модифицируя их небольшими присадками электроположительных металлов, в частности, платиновых [10, 22—28]. Эффективность таких присадок зависит от величины катодного перенапряжения выделения на них водорода, значения собственного стационарного потенциала, их коррозионной

стойкости, а также других факторов. Причем она зависит не только от стационарного потенциала чистых добавок и их коррозионной стойкости, а также от изменения перенапряжения на этих катодных добавках под влиянием насыщения их водородом.

Легирование титана небольшими количествами (от 0,01 до 2%) рутения [29], а также палладия [24—28] значительно повышает предельно допустимые концентрации соляной и серной кислот (при 25 °С), при которых еще не наблюдается сильная коррозия титана. При температуре кипения кислот влияние добавок проявляется в меньшей степени.

При очень незначительных катодных добавках к титану, недостаточных для полной его пассивации в HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, наблюдается различное влияние добавок палладия и рутения на коррозионную стойкость титана. При очень малых добавках палладия наблюдается значительное увеличение скорости коррозии титана [25], тогда как при малых добавках рутения этого не наблюдается [29], что может быть связано с различной степенью наводороживания палладия и рутения и с ростом перенапряжения выделения водорода на палладии по мере его наводороживания.

В этих условиях применяемый как модифицирующая добавка рутений имеет очень низкую скорость коррозии [в кипящей 10%-ной серной и соляной кислотах менее 0,006 г/(м<sup>2</sup>·ч)] [29].

Добавки палладия (0,2—1,0%) к металлокерамическому титану после тщательного перемешивания, прессования и спекания в вакууме при 1250 °С в течение 4 ч позволяют повысить его коррозионную стойкость в 5—20%-ных растворах соляной кислоты от 10 до 400 раз [30].

Легирование танталом повышает коррозионную стойкость титана в растворах соляной и серной кислот. Так например, при содержании 5% тантала в сплаве обеспечивается повышенная стойкость титана при 90 °С в 18%-ной HCl и 40%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [31]. Пассивное состояние сплава в присутствии окислителей обусловлено образованием пленок TiO<sub>2</sub> с включением ионов тантала.

Область существования твердых растворов в сплавах Ti — Pt ограничена малой взаимной растворимостью этих металлов. При 840 °С в αTi растворяется 2% (масс.) Pt, а в платине — 5% (масс.) Ti [32]. При более высоких концентрациях могут образоваться соединения типа Ti<sub>3</sub>Pt, TiPt, TiPt<sub>3</sub>, называемые металлидами [33]. Поэтому, как правило, титано-платиновые сплавы представляют собой двухфазные системы. Об электрохимическом поведении металлидов опубликовано мало сведений [34]. Предполагается, что при анодной поляризации на поверхности твердого сплава Ti — Pt возможно образование смеси индивидуальных окислов Pt и Ti, а на поверхности металлидов — смешанных платино-титановых окислов, имеющих отличные от индивидуальных окислов электрохимические характеристики [35].

При 850 °С в атмосфере азота на поверхности титана образуется тонкий слой нитрида. Нитрид титана стоек в кислотах, за исключением кипящей крепкой серной кислоты.

Титан как сильно электроотрицательный металл, является активным катодом в гальванической паре с железом, медью, алюминием, цинком. Контакт с титаном ускоряет коррозию углеродистой стали, латуни, алюминиево-магниевых и медно-никелевых сплавов. В паре с платиной титан пассивируется, что позволяет использовать его как основу под покрытие платиной и другими благородными металлами [36].

## РАСТВОРЫ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ И ГИДРИДЫ ТИТАНА

Водород растворяется в титане, а также взаимодействует с ним, образуя гидрид титана. При комнатной температуре водород медленно поглощается титаном [37] и имеет низкий коэффициент диффузии  $D_{\alpha \text{Ti}} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  (в  $\alpha$ -титане).

Процесс поглощения титаном водорода существенно отличается от поглощения азота и кислорода. Водород, поглощенный титаном, можно почти полностью удалить из него вакуумным отжигом, т. е. процесс практически обратим. Как известно, кислород, поглощенный титаном, не может быть удален из него аналогичным способом.

Скорость поглощения молекулярного водорода титаном пропорциональна корню квадратному из давления водорода [41]; она невелика при низкой температуре и заметно возрастает при температуре выше 300 °С.

В условиях поглощения молекулярного водорода при температуре ниже 300 °С пленка гидрида на поверхности титана не обнаружена [40]. При температуре выше 300 °С, когда на поверхности образуется гидридная пленка, поглощение водорода затем протекает практически с постоянной скоростью. Скорость поглощения титаном молекулярного водорода уменьшается при наличии на титане окисной пленки.

Наводороживание является одной из существенных причин ухудшения механических свойств титана и его сварных швов. Поэтому в титане, используемом как конструкционный материал, содержание водорода не должно превышать 0,012—0,015% [38]. При содержании водорода в металлическом титане до 33% (ат.) сохраняется гексагональный тип кристаллической решетки, параметры которой несколько увеличиваются. При повышенном содержании водорода [от 47,5 до 62,5% (ат.)] наблюдается искажение кристаллической решетки титана, максимально возможное содержание водорода в титане [62,5% (ат.)] соответствует примерно составу  $\text{TiH}_2$ .

Изменение параметров кристаллической решетки титана пропорционально росту концентрации водорода, внедренного в титан.

При катодной поляризации или химическом растворении титана с выделением водорода на поверхности титана образуется гидридный слой —  $\gamma$ -фаза, характеризующаяся меньшей скоростью растворения в кислотах, не обладающих окислительными свойствами по сравнению с чистым титаном. В дальнейшем происходит диффузия атомов водорода внутрь металла.



Водород в титане и его сплавах при катодной поляризации сначала сосредотачивается в тонком поверхностном гидридном слое [39] и медленно диффундирует вглубь металла. Поэтому, если растворение титана протекает с большой скоростью, водород гидридного слоя не успевает продиффундировать вглубь металла и выделяется в виде газа. При малой скорости растворения  $Ti$  количество водорода, поглощенного металлом, может меняться вследствие диффузии водорода из растворяющегося поверхностного слоя вглубь титановой основы электрода.

Кристаллы гидрида титана имеют гранецентрированную кубическую решетку; его плотность на 13% меньше плотности чистого титана. Гидридный слой отличается высокой твердостью и хрупкостью (твердость гидридного слоя, измеренная на приборе ПМТ-3 при нагрузке 10 гс, составляет 250 кгс/мм<sup>2</sup>, а твердость чистого титана около 140 кгс/мм<sup>2</sup>).

Слой гидрида титана — пористый в результате растрескивания хрупкого гидрида из-за возникающих в слое напряжений, а также различных удельных объемов титана и гидрида.

Толщина гидридного слоя и количество поглощенного металлом водорода зависит от условий поляризации, времени и состава металла.

На рис. IV-3 приведены данные по кинетике поглощения водорода различными сплавами  $Ti$  при катодной поляризации (плотность тока  $i = 80$  А/м<sup>2</sup>), в электролите 0,03 н.  $H_2SO_4$  и 0,5 н.  $Na_2SO_4$ .

На рис. IV-4 и IV-5 приведены зависимости поглощения водорода при различных условиях от времени поляризации (условия поляризации те же, что и на рис. IV-3). Обе зависимости имеют линейный характер; и количество поглощенного водорода, и толщина гидридной пленки увеличиваются в соответствии с диффузионным законом

$$\sigma = 2b \sqrt{D\tau}$$

где  $\sigma$  — толщина гидридного слоя;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\tau$  — время;  $b$  — постоянная.

Следовательно, можно считать, что при кратковременном катодном наводороживании основное количество поглощенного водорода сосредотачивается в гидридном слое.

При малых плотностях катодного тока (до 50—100 А/м<sup>2</sup>) скорость наводороживания титанового катода и толщина гидридного слоя увеличиваются с ростом плотности тока. При дальнейшем увеличении плотности тока (выше 100—200 А/м<sup>2</sup>) толщина гидридного слоя не увеличивалась (рис. IV-6).

Это можно объяснить тем, что при малых плотностях тока с ростом  $i$  увеличивается поверхностная концентрация атомарного водорода на внешней стороне гидридного слоя и количество водорода, диффундирующего вглубь катода. При определенных плотностях тока (100—200 А/м<sup>2</sup>) достигается стационарная концентрация атомарного водорода на поверхности, которая в дальнейшем уже не возрастает с увеличением плотности тока. Фактором, определяющим рост гидридной пленки, является скорость диффузии водорода через

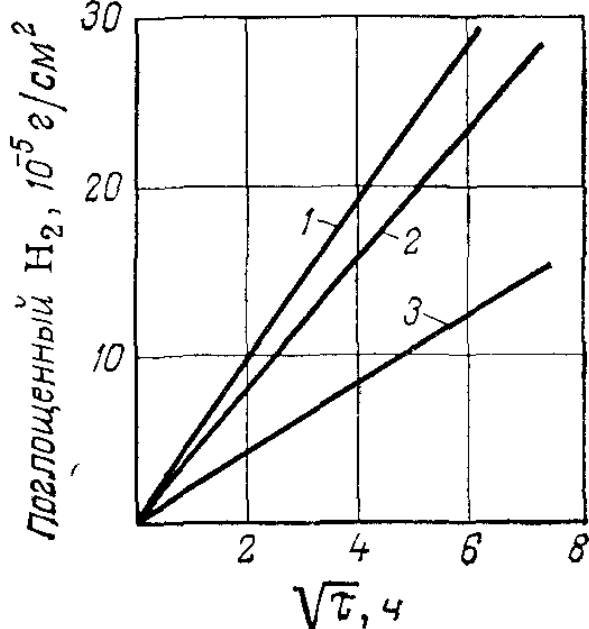
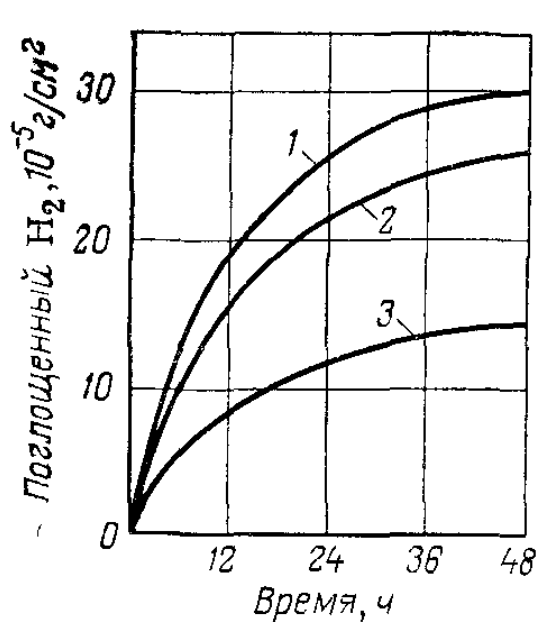


Рис. IV-3. Кинетические кривые поглощения  $H_2$  титановыми сплавами при катодной поляризации:

1 — титан ВТ-1 (содержание  $O_2$  — 0,16%); 2 — титан ВТ1-2 (содержание  $O_2$  — 0,22%)  
 3 — сплав ВТ5 (содержание Al — 4,35%,  $O_2$  — 0,08%).

Рис. IV-4. Зависимость количества поглощенного водорода от времени поляризации (обозначения см. рис. IV-3).

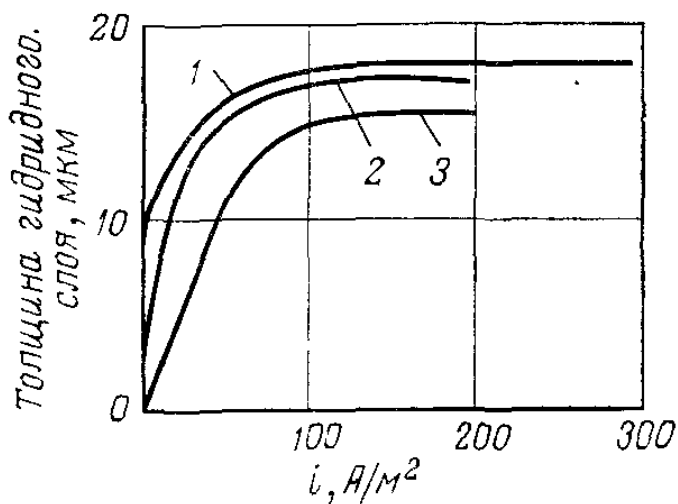
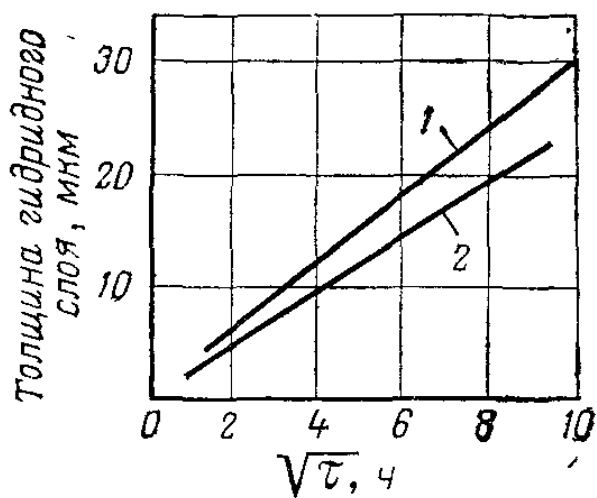


Рис. IV-5. Зависимость толщины гидридного слоя от времени поляризации ( $\sqrt{t}$ ) (обозначения см. рис. IV-3).

Рис. IV-6. Зависимость толщины гидридного слоя от плотности катодного тока при поляризации в течение 48 ч в электролите:

1 — 3 н.  $H_2SO_4$ ; 2 — 3 н.  $HCl$ ; 3 — 1 н.  $KOH$ .

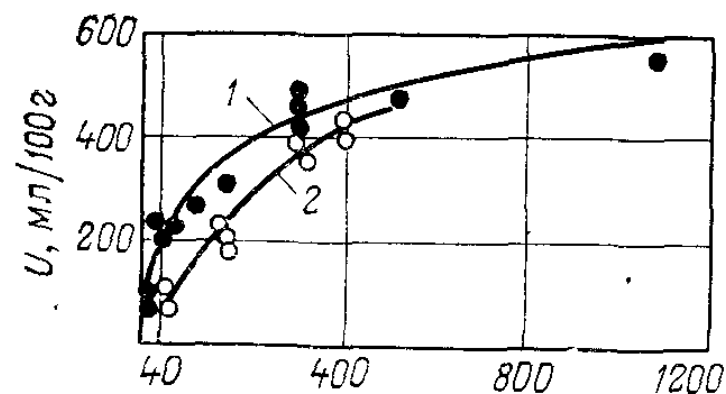


Рис. IV-7. Зависимость наводороживания платинированного титана от длительности электролиза при толщине платинового покрытия, мкм:

1 —  $2,5 \pm 0,2$ ; 2 —  $9 \pm 1$ .

гидридную пленку в металл [40]. Толщина гидридной пленки зависит также в какой-то степени от среды, где проводится катодная поляризация.

При нагревании в вакууме образца титана гидридный слой можно практически полностью удалить. Это происходит вследствие диффузии водорода к поверхности образца, а затем десорбции водорода.

При катодной поляризации в щелочных карбонатных электролитах исследовали кинетику наводороживания титанового катода и влияние на этот процесс платинового покрытия катода, в частности, его толщины [40]. Содержание водорода в исследованных образцах определялось методом вакуум-экстракции при 1200—1400 °С и остаточном давлении  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  Па [41]. Исходное содержание водорода в исследуемых образцах платинированных титановых катодов (ПТК) составляло от 80 до 120 мл на 100 г металла.

На рис. IV-7 приведена зависимость содержания водорода в ПТК толщиной 0,8 мм от продолжительности электролиза (плотность тока 1,5 кА/м<sup>2</sup>) при 58 °С и различной толщине платинового покрытия. Эта зависимость имеет параболический характер, аналогичные зависимости были получены при наводороживании чистого титана [42]. С увеличением толщины платинового покрытия процесс наводороживания несколько замедляется. Однако со временем различия в скорости наводороживания уменьшаются, так как по мере насыщения водородом наружных слоев катода процесс все в большей степени определяется диффузией водорода вглубь титанового катода через образовавшийся слой гидроксида титана.

Зависимость наводороживания титана и ПТК от плотности тока при катодной поляризации приведена на рис. IV-8 [40].

Для исследованного интервала плотностей поляризующего тока (от 0 до 100—150 А/м<sup>2</sup>) установлена следующая зависимость наводороживания

$$V = V_0 + k \sqrt{i} \quad (IV.8)$$

где  $V$  — содержание  $H_2$ ;  $V_0$  — начальное содержание  $H_2$ ;  $i$  — плотность тока.

В табл. IV-1 приведены данные по наводороживанию ПТК при катодной поляризации (плотность тока 1500 А/м<sup>2</sup>) при различной температуре.

С увеличением температуры несколько увеличивается степень наводороживания, что связано с увеличением коэффициента диффузии водорода в металле катода.

В процессе электролиза происходит изменение поляризационных кривых для чистого титана и на ПТК, как это показано на рис. IV-9 [40]. Вследствие наводороживания поляризационная кривая для ПТК сдвигается в более отрицательную сторону, так же как и для чистой платины [43]. На титане наоборот поляризационная кривая сдвигается в положительную сторону, что, очевидно, связано с разрыхлением поверхности катода и снижением истинной плотности тока [44].

Т а б л и ц а IV-1. Наводороживание ПТК при катодной поляризации ( $i=1500$  А/м<sup>2</sup>, электролит:  $250 \pm 5$  г/л  $K_2CO_3 + 35 \pm 3$  г/л КОН)

Толщина платинового покрытия, мкм	Длительность катодной поляризации, ч	Температура, °С	Содержание H <sub>2</sub> , мл/100 г металла
2,7	45	$22 \pm 3$	170—180
2,5	45	$40 \pm 3$	195—230
2,6	45	$58 \pm 3$	220—235
2,5	45	$75 \pm 5$	230—250
2,8	150	$18 \pm 3$	190—220
2,5	150	$58 \pm 3$	310—325
2,5	150	$75 \pm 5$	295—315

В табл. IV-2 приведены данные, характеризующие влияние добавок бихромата в процессе электролиза на наводороживание ПТК при катодной поляризации (плотность тока 1500 А/м<sup>2</sup> при 58 °С).

Т а б л и ц а IV-2. Влияние добавок бихромата в процессе электролиза на катодное наводороживание титана и ПТК

Толщина платинового покрытия, мкм	Длительность поляризации, ч	Концентрация $K_2Cr_2O_7$ , г/л	Содержание H <sub>2</sub> , мл/100 г металла
0	100	1	144—159
0	150	0	1780—1820
2,2	120	1	168—180
2,5	100	0	260—270
2,3	150	0	310—325
2,3	300	0	415—460
2,4	300	1	335—380
2,3	300	3	292—315

Добавки бихромата действуют как ингибиторы наводороживания, как это было установлено для некоторых других окислителей [45].

Наблюдалось образование гидридных слоев толщиной 5—7 мкм при длительном травлении титана в 10%-ной HCl [46].

Внедрение водорода в титановый электрод связано с изменением объема, поэтому при работе одной стороны плоского титанового катода и неоднородном или одностороннем наводороживании возникают внутренние напряжения в металле и наблюдается искривление плоского электрода. После установления стационарного состояния по изгибу плоского катода можно рассчитать внутреннее напряжение в металле и определить степень наводороживания [47, 48].

При использовании биметаллического электрода скорость диффузии водорода вглубь катода определяется толщиной слоя металла, в котором скорость диффузии водорода меньше. Нанесение на поля-

ризуемую сторону титанового катода даже мономолекулярного слоя палладия при его наводороживании затрудняет проникновение водорода в толщу титана при непродолжительном электролизе. В процессе длительного электролиза по мере насыщения металла катода водородом защитное действие металлических покрытий катода должно снижаться.

При использовании титана как основы для изготовления биполярных электродов необходимо учитывать, что на поверхности титана,

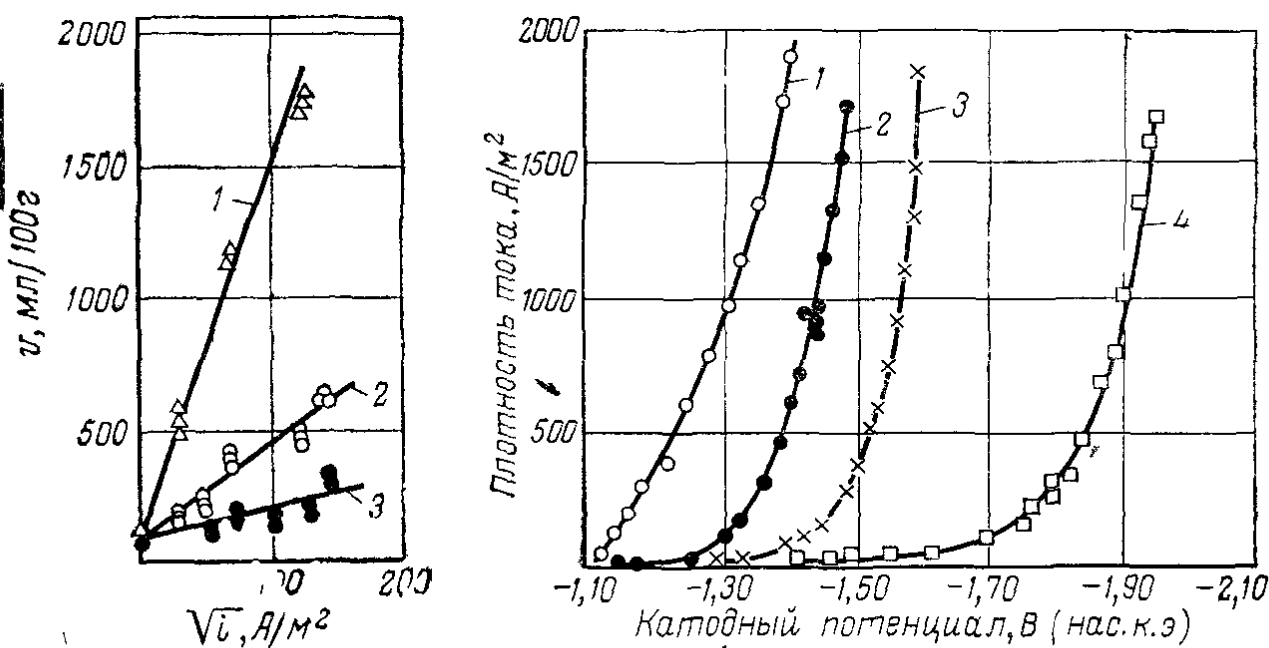


Рис. IV-8. Зависимость наводороживания от плотности тока:

1 — титан, длительность поляризации 150 ч; 2 и 3 — ПТК, толщина Pt = 2,5 мкм, длительность поляризации соответственно 300 и 45 ч.

Рис. IV-9. Поляризационные кривые ПТК и ТК до и после поляризации, плотность тока 1500 А/м<sup>2</sup>, температура 58 °С:

1 — ПТК до поляризации; 2 — ПТК после поляризации 350 ч; 3 — ТК после поляризации 45 ч; 4 — ТК до поляризации.

работающего как катод, образуется рыхлый слой гидроксида титана, приводящий к значительному разрушению катода. Количественно этот процесс мало исследован, однако при неблагоприятных условиях можно ожидать износ титанового катода до нескольких десятков мкм в год. Более подробно вопрос о катодном поведении титана будет рассмотрен в главе о катодах и катодных материалах.

### ТЕРМИЧЕСКИЕ ОКИСНЫЕ ПЛЕНКИ НА ТИТАНЕ

Кислород растворяется в титане и образует с ним ряд окислов с различной степенью окисления титана и различными свойствами.

При растворении кислорода в титане увеличивается температура аллотропического превращения и плавления титана [49].

Кислород растворяется в  $\alpha$ -титане до 33% (ат.) с образованием твердых растворов внедрения со статистическим распределением атомов кислорода по октаэдрическим пустотам решетки  $\alpha$ -Ti. Установлено [13] существование упорядоченного состояния после

длительной термообработки твердых растворов кислорода в  $\alpha$ -Ti состава  $TiO_{0,33} - TiO_{0,5}$  в зависимости от температуры.

Низший окисел титана  $TiO$  при обычной температуре образует кристаллы, имеющие кубическую решетку типа кристаллов хлористого натрия, с фазовым переходом около  $950^\circ C$ .  $TiO$  имеет основные свойства и легко растворяется в кислотах.

$Ti_2O_3$  — полупроводник  $p$ -типа, кристаллы его имеют ромбоэдрическую решетку;  $Ti_2O_3$  стоек в разбавленных кислотах, но легко растворяется в крепкой серной кислоте.

Высший окисел титана  $TiO_2$  существует в трех кристаллографических модификациях: рутил и анатаз с тетрагональной решеткой и брукит с ромбической решеткой.

В синтетически получаемых образцах  $TiO_2$  брукит никогда не обнаруживается;  $TiO_2$  имеет амфотерные свойства, химически очень устойчив, не растворяется в разбавленных и холодных концентрированных кислотах.

Двуокись титана сохраняет свою структуру в диапазоне  $TiO_{1,3} - TiO_{2,0}$  и является полупроводником  $n$ -типа.

Из трех кристаллических модификаций  $TiO_2$  устойчивым является рутил. Анатаз и брукит необратимо переходят в рутил, причем скорость перехода зависит от температуры и увеличивается при ее повышении [50—52]. Ниже  $600^\circ C$  скорость перехода анатаза в рутил очень мала [53—55]. На скорость перехода могут влиять легирование другими веществами, условия кристаллизации и другие факторы.

Двуокись титана, полученная гидролизом  $TiCl_4$  и обезвоженная при  $150^\circ C$ , содержит анатаз и рутил (примерно по 50%) [56]. В процессе нагрева смеси при температуре не выше  $600^\circ C$  наблюдается медленный переход анатаза в рутил. После нагревания до  $800^\circ C$  в течение 6 ч порошок состоит только из рутила.

$TiO_2$ , нанесенная на титановую основу в виде тонкого слоя (10—20 мкм) термохимическим разложением  $TiCl_4$ , состоит только из анатаза и при нагревании не выше  $600^\circ C$  присутствие рутила не обнаруживается [57]. Это свидетельствует о влиянии титановой основы и окисных слоев на условия кристаллизации  $TiO_2$  при термохимическом осаждении осадка, а также на скорость процесса перехода анатаза в рутил. При термической обработке ( $800^\circ C$ ) такого осадка в течение 6 ч анатаз полностью переходит в рутил.

При легировании  $TiO_2$  двуокисью рутения фазовый состав тонких осадков, получаемых на титановой основе термохимическим осаждением, зависит от содержания  $RuO_2$ . Как видно из рис. IV-10, с увеличением содержания  $RuO_2$  доля анатаза в осадке уменьшается и при 30—40% (мол.)  $RuO_2$  анатаз в осадке практически отсутствует.  $RuO_2$  имеет кристаллическую решетку тетрагональной формы с пара-

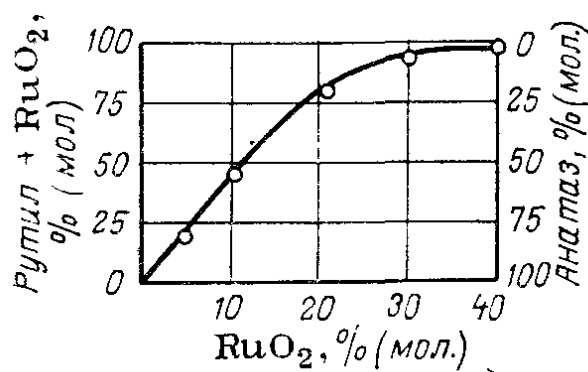


Рис. IV-10. Влияние добавок  $RuO_2$  на соотношение фаз в тонком слое  $TiO_2$  на титане, наносимом термическим способом.

метрами, близкими к кристаллической решетке рутила. Можно полагать, что изоморфные двуокись рутения и рутил взаимосвязаны друг с другом, а избыточное количество  $TiO_2$  находится в смеси в виде анатаза.

Легирование двуокиси титана платиной и окисью палладия, кристаллизующихся в отличных от рутила формах, приводит только к частичному переходу анатаза в рутил даже при содержании 50% (мол.) Pt [56]. Эти добавки, по-видимому, ослабляют влияние титановой подложки на кристаллизацию  $TiO_2$  в процессе ее термохимического образования.

Титан образует ряд промежуточных окислов с общей формулой  $Ti_nO_{2n-1}$ , кристаллическую структуру которых можно рассматривать как структуру рутила, где титановые вакансии и титановые ионы в узлах решетки расположены упорядоченным образом, с избытком титана [13].

При термическом окислении титана с образованием тонких окисных пленок образуется двуокись титана  $TiO_2$  одновременно в двух формах: в виде анатаза и рутила. Преобладающей формой является, по данным [13], рутильная и при повышении температуры анатаз также переходит в рутильную форму.

Толщина пленки при окислении на воздухе до 550 °C приблизительно постоянна ( $\approx 10^{-8}$  м), мало изменяется во времени и увеличивается с ростом температуры.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

Поверхностное окисление титана в водных растворах протекает легче, чем его растворение. Стационарные потенциалы титана в нейтральных и слабокислых электролитах находятся в положительной области. Это подтверждает, что и без анодной поляризации поверхность титана является сильно окисленной [58].

Как уже говорилось, коррозионная стойкость металла и возможность использования его как основу малоизнашивающихся электродов связана с образованием на поверхности металла окисных пленок, стойких во многих агрессивных средах. В обычных условиях на воздухе титан окисляется в основном до  $TiO$  с некоторым избытком кислорода по сравнению со стехиометрическим составом [59, 60].

Толщина окисной пленки титана, мгновенно образующейся после контакта свежечищенной поверхности с воздухом, составляет около  $1 \cdot 10^{-9}$  м, за сутки при комнатной температуре она достигает  $2 \times 10^{-9}$  м, а за четыре года увеличивается до  $5 \cdot 10^{-9}$  м. Это говорит о том, что процессы диффузии через окисную пленку резко замедлены вследствие ее компактности и хорошей адгезии к металлу [61].

В нейтральных, слабокислых, щелочных и окислительных средах при потенциалах самопассивации и анодной поляризации, если потенциалы невысоки (до 2 В), на поверхности образуются пленки из смешанных окислов  $Ti_2O_3 - TiO_2$  с преобладанием окислов

высшей степени окисления:  $Ti_5O_9$  и  $Ti_6O_{11}$  ( $Ti_2O_3 \cdot nTiO_2$ , где  $n = 3 \div 4$ ).

В процессе анодной поляризации титана, находящегося в активном состоянии, после достижения потенциала начала пассивации, происходит образование слоя пассивирующего окисла, состоящего из  $Ti_5O_9$  —  $Ti_6O_{11}$  (состав окисла не меняется до достижения потенциала полной пассивации титана). Это позволяет сделать вывод, что переход титана в полностью пассивное состояние с ростом потенциала связан с образованием окисной пленки на всей поверхности титана, причем состав и структура пленки остаются неизменными [10].

При более положительных потенциалах, чем потенциал выделения кислорода, состав и структура окисной пассивирующей пленки меняются вследствие перехода окислов переменного состава  $Ti_5O_9$  и  $Ti_6O_{11}$  в высший окисел титана  $TiO_2$  [10, 62].

Для рутильной формы двуокиси титана отклонения в содержании кислорода от стехиометрического состава связаны с резким уменьшением электросопротивления окисной пленки и соответственно увеличением токов утечки через пленку [13].

Пленка, состоящая из высшего окисла титана  $TiO_2$ , образуется при пассивировании титана в наиболее жестких условиях: окислении на воздухе при высоких температурах, в окислительных средах при температуре кипения, анодном окислении при высоких потенциалах. При электрохимическом окислении титана, как правило, образуется пленка из  $TiO_2$ , имеющая структуру анатаза с небольшой примесью рутила.

Такие пленки прозрачны, беспористы, прочны и имеют хорошую химическую стойкость в нейтральных, слабокислых, слабощелочных растворах солей и в окислительных средах. Тонкие фазовые пленки на поверхности пассивированного титана имеют полупроводниковую природу. В окисной пленке локализуется основное падение напряжения в широкой области приложенных потенциалов.

Окисные пленки на титане обладают свободной электронной и ограниченной ионной проводимостью [63, 64]. Электронная проводимость при небольшой толщине пленки обеспечивает протекание электрохимических процессов на границе раздела окисел — электролит. Вследствие небольшой электронной проводимости при дальнейшем росте толщины окисной пленки происходит образование запорного слоя с высоким удельным электрическим сопротивлением, резко ограничивающим плотность тока титанового анода при данном значении потенциала. Поэтому использование титана как анода невозможно [10, 59, 65, 66].

Ионная проводимость окисной пленки обуславливает рост окисной пленки во время анодной поляризации электрода. В ряде случаев скачок потенциала на границе титан — активный слой анода имеет большое значение в определении общего значения электродного скачка потенциалов [67] и вообще пригодности данной системы в качестве анода. Рассматриваются различные возможности образования и роста окисной пленки между титаном и нанесенным на его поверхность активным слоем [68]. В частности, возможность окисле-



ния титана кислородом окисла, из которого состоит прилегающая к нему пленка, с образованием окислов меньшей валентности, имеющих повышенное удельное электрическое сопротивление [69]. Этот вопрос будет более подробно рассмотрен в VII гл.

Образование окисных пленок на титане влияет на кинетику дальнейшего электрохимического окисления его поверхности [70, 71], причем в определенных условиях в начальной стадии образования окисной пленки, особенно в кислых растворах, значительная доля тока может расходоваться на растворение металла, происходящее параллельно с ростом пленки [72—74].

При анодном окислении титана и его сплавов в интервале потенциалов от 6 до 18 В слой окисной пленки увеличивается с ростом анодного потенциала. При этом, так же как и при высокотемпературном окислении, изменяется окраска пленки от светло-желтой до синей или голубой. При электрохимическом окислении титанового сплава ОТ4-0 светло-серому цвету соответствует толщина пленки около  $12 \cdot 10^{-9}$  м, фиолетовому — около  $28 \cdot 10^{-9}$  м и синему около  $60 \cdot 10^{-9}$  м [75]. Для термически выращенных пленок определены толщины: темно-желтый цвет —  $35 \cdot 10^{-9}$  м, фиолетовый —  $49 \times 10^{-9}$  м и голубой —  $60 \cdot 10^{-9}$  м [13].

Электронографическое исследование анодных пленок на титане показало, что они состоят в основном из  $TiO_2$  в форме анатаза [10, 76, 77].

При одной и той же толщине термически образованные пленки имеют бóльшую устойчивость к химическим воздействиям. Это объясняется, по-видимому, большей однородностью их химического состава и более стабильной кристаллической структурой.

В пленках, полученных при электрохимическом анодировании, возможно присутствие адсорбированных посторонних ионов, а также газов, выделяющихся на аноде. Это способствует увеличению дефектности кристаллической структуры и снижает химическую устойчивость пленки [75].

В щелочных, нейтральных и кислых окислительных средах, а также в разбавленных восстановительных кислотах при анодной поляризации титана не происходит активного анодного растворения, характерного для железа и других металлов, а также и для титана в кислых восстановительных средах. При анодной поляризации потенциал титана сразу же смещается в положительную сторону до величины, соответствующей какой-то другой возможной электрохимической реакции (выделение  $Cl_2$ ,  $O_2$ ) в зависимости от состава электролита, плотности тока и других факторов.

Коррозия титана определяется скоростью химического растворения окисной пленки. В условиях анодирования толщина образующегося окисного покрытия зависит от соотношения скоростей образования окисной пленки и ее растворения. При анодировании титана в 0,1 н., 1,0 н. и 5 н.  $H_2SO_4$ , плотностью тока от 0,5 до 2 А/м<sup>2</sup> в интервале температур от 0 до 60 °С предельная толщина окисной пленки составляет 0,2—0,3 мкм [78].

Скорость растворения титана в электролите определенного состава зависит от потенциала титана, а не от условий его возникновения

(внешняя поляризация, действие окислительно-восстановительных добавок к электролиту) [79].

Однако были отмечены случаи побочного влияния окислительно-восстановительных систем на скорость растворения анодно-поляризованного титана, когда она существенно возрастала при введении в раствор ионов  $\text{Cr}^{2+}$  [80] и уменьшалась в присутствии  $\text{Ti}^{3+}$ , что объясняется влиянием этих ионов на процесс формирования более совершенной окисной пленки [81].

При катодной поляризации титана, а также при воздействии кислых растворов на поверхности титана образуется гидридная пленка, оказывающая влияние на процессы растворения титана. Анодные поляризационные кривые для гидроксида титана и титана в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приведены на рис. IV-11. Активное растворение титана наблюдается в области потенциалов от  $-0,37$  В до  $-0,26$  В. При сдвиге потенциала в положительную область скорость растворения металла резко уменьшается и при  $\varphi \geq 0$  составляет только 2—3 мкА/см<sup>2</sup> [82].

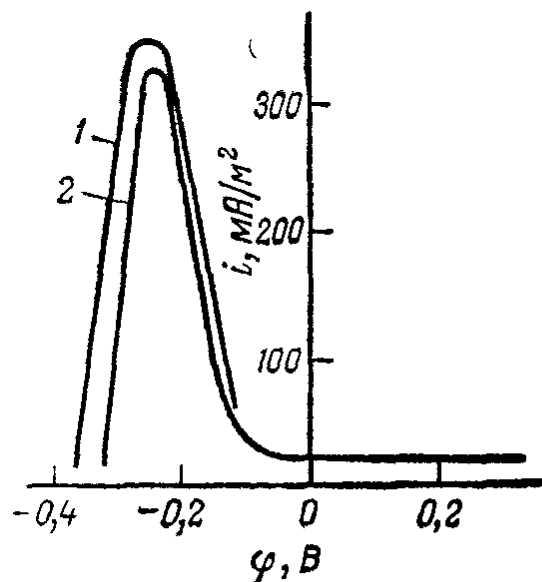
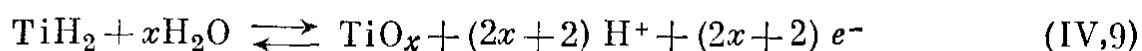


Рис. IV-11. Анодные поляризационные кривые в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25 °С:

1 — титан; 2 — гидрид титана  $\text{TiH}_2$ .

слоя, находящегося всегда на поверхности титана при  $\varphi < 0,45$  В [83], по реакции



Образующиеся окисные пленки могут содержать гидратную воду, однако это незначительно влияет на нормальные потенциалы образования гидратированных окислов по сравнению с безводными.

Пассивирование гидроксида титана, по-видимому, происходит за счет образования на поверхности гидроксида окисного слоя так же, как на титане [84].

В присутствии даже небольших количеств ионов фтора скорость растворения титана увеличивается [85, 86], что наблюдается также и на электродах из гидроксида титана.

### ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ

Электрохимические и коррозионные свойства титана в большой степени зависят от условий поляризации. Состав электролита и, в частности, его анионный состав может влиять на анодную пассивацию титана и других пленкообразующих металлов. Показано, что в растворах, содержащих анионы брома, при достижении определенного

потенциала происходит активация титанового и ниобиевого электродов с локальным нарушением пассивирующей окисной пленки и сильным увеличением плотности анодного тока [87, 88]. Анионы брома адсорбируются на поверхности окисной пленки в процессе ее роста и, входя в ее состав, вызывают активацию [89].

При небольшой толщине пленки изменение плотности тока во времени выражается линейной зависимостью (от  $1/\tau$ ), которая нарушается при увеличении толщины пленки. В зависимости от толщины уже образовавшейся окисной пленки и ее свойств одинаковым значениям потенциала могут соответствовать весьма различные плотности тока окисления титана [90—93].

По-видимому, скорость окисления титана и соответственно рост пленки определяются поступлением ионов через уже образовавшуюся пленку в зону реакции на поверхности раздела электрод — электролит [94—96]. Падение напряжения на единицу толщины пленки характеризует генерацию подвижных ионов в массе и скорость их миграции, т. е. является основным фактором, определяющим рост пассивной окисной пленки на поверхности титана в условиях анодной поляризации.

Исследовано поведение титана в растворах серной, хлорной и соляной кислот, а также в смесях хлорной и соляной [97—100].

При анодной поляризации в нейтральных растворах, например, в 1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , образование окисной пленки происходит без химического растворения окисла [101]. Скорость окисления поверхности титана зависит от наложенного анодного потенциала, однако не может быть однозначно определена им.

В процессе поляризации в начальный период плотность тока быстро уменьшается во времени и через 30—40 мин достигает стационарного значения, которое тем выше, чем больше приложенный положительный потенциал.

Исходя из предположения, что весь ток расходуется только на образование  $\text{TiO}_2$ , была определена толщина окисной пленки, образующейся в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25 °С в течение двух часов; при значениях потенциала 0,25 В, 0,95 В и 1,75 В она соответствовала  $3,6 \times 10^{-9}$ ,  $5,5 \cdot 10^{-9}$  и  $6,8 \cdot 10^{-9}$  м.

При анодной поляризации титана в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в пассивной области при 25 °С и потенциале 1 В, а также при 65 °С и потенциале 1,4 В, скорость окисления титана примерно в 10 раз выше, чем рассчитанная по току, прошедшему через электрод. Помимо электрохимического, происходит также химическое образование и растворение окисной пленки на титане.

При сдвиге потенциала в положительную сторону до 1,4—1,6 В происходит выделение кислорода одновременно с образованием и растворением окисной пленки. Скорость растворения, определяемая с помощью анализов раствора, в несколько раз ниже рассчитанной по току. При потенциалах выше 2 В скорость растворения мала по сравнению с величиной общего анодного тока [102]. По-видимому, в этих условиях коррозия окисной пленки происходит преимущественно за счет ее химического растворения [16, 103].

Исследование процесса электрохимического окисления в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в потенциодинамических условиях поляризации [104] показало, что в широком интервале значений анодного потенциала общая плотность анодного тока и парциальные плотности тока, расходуемого на образование окисной пленки и на растворение металла, не зависят от анодного потенциала и, соответственно, от времени проведения опыта. При увеличении анодного потенциала выше 2,3—2,8 В (в зависимости от скорости увеличения потенциала) общая плотность анодного тока возрастает вследствие нового окислительного процесса — выделения  $\text{O}_2$ , при этом парциальная плотность тока, расходуемого на образование и растворение металла, остается неизменной.

Если после установления постоянного значения силы тока (при определенном значении потенциала) скачком повысить анодную поляризацию, сила тока сначала возрастает, а затем уменьшается вновь до установившегося ранее значения. Это можно объяснить увеличением градиента напряжения в пленке в момент увеличения анодной поляризации и постепенным снижением его по мере роста толщины пленки.

Можно предполагать, что при каждом заданном значении скорости роста анодного потенциала формируется окисная пленка, у которой диэлектрические свойства остаются постоянными с увеличением ее толщины и изменением потенциала в определенном интервале. Чем меньше скорость изменения потенциала, тем ниже общая плотность анодного тока и парциальная плотность тока, идущего на образование окисной пленки.

При анодной поляризации титана в 40%-ной серной кислоте и потенциале 0,7—1,4 В толщина окисного слоя по мере увеличения потенциала уменьшается для потенциалов 0,7 В, 1,0 В и 1,4 В соответственно до  $4 \cdot 10^{-9}$ ,  $3 \cdot 10^{-9}$  и  $2 \cdot 10^{-9}$  м [105].

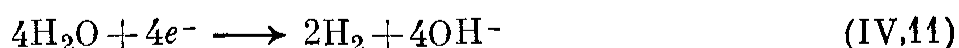
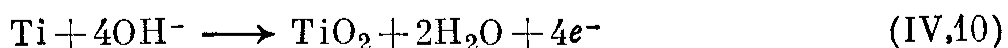
При анодной поляризации в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрацией от 0,1 н. до 10,5 н. в широком диапазоне потенциалов от 2,5 В до 20 В образуется пленка  $\text{TiO}_2$ , состоящая из анатаза с примесью рутила [106—109]. При повышении потенциала анодной поляризации относительное содержание анатаза увеличивается [105]. Защитная пассивная пленка на титане в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  состоит из сплошного барьерного слоя, прилегающего к металлу, и внешнего менее сплошного слоя. Электрохимическое поведение пассивного титана определяется в основном толщиной и свойствами барьерного слоя. Внешний слой имеет структуру рутила, а барьерный слой при повышенной температуре состоит из анатаза [105, 110]. Если барьерный слой формируется при более положительных потенциалах (в интервале от 0,14 до 1,4 В) [105], его защитные свойства улучшаются.

#### ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Электрохимические и коррозионные свойства титана в растворах щелочей изучены в широких пределах концентрации от 0,1 до 10 н.  $\text{NaOH}$  [58, 111—117]. В щелочных растворах в стационарных усло-

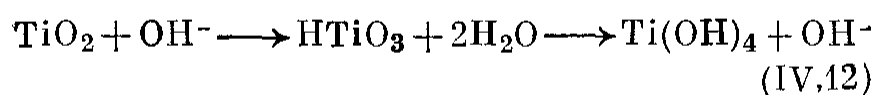
виях поверхность титана покрывается сплошным фазовым слоем окислов, близких по составу к  $TiO_2$  [115].

Самопроизвольное окисление  $Ti$  в щелочи протекает по двум независимым электродным реакциям [115, 116]:



Скорость реакции (IV,10) лимитируется диффузией компонентов через слой окисной пленки и поэтому практически не зависит от потенциала.

Переход титана в раствор является результатом вторичной реакции растворения окисла  $TiO_2$  в растворе щелочи. Скорость растворения окисной пленки в щелочных растворах возрастает с увеличением концентрации щелочи и температуры. Растворение  $TiO_2$  в щелочных растворах можно представить в виде [115]:



$Ti(OH)_4$  может осаждаться на поверхности титана, замедляя протекание реакции (IV,12).

На рис. IV-12 показано изменение потенциала во времени при анодной поляризации титана в 0,1 н. NaOH; плотность тока постоянная. При всех значениях плотностей тока линейные участки возрастания потенциала на кривых до начала выделения кислорода соответствуют увеличению толщины окисной пленки. К моменту достижения потенциала выделения кислорода толщина окисной пленки составляет  $10^{-9}$  м [118] (в расчете на окисный слой из  $TiO_2$ ).

В щелочных карбонатных растворах стационарный потенциал титана также смещается в положительную сторону, однако по мере увеличения pH карбонатного раствора потенциал устанавливается медленнее и на более отрицательном уровне. При pH = 14 стационарный потенциал равен около -0,60 В, что близко к потенциалу активного титана в кислотах (-0,48 В). Известна самоактивация титана в щелочах при высокой их концентрации [114].

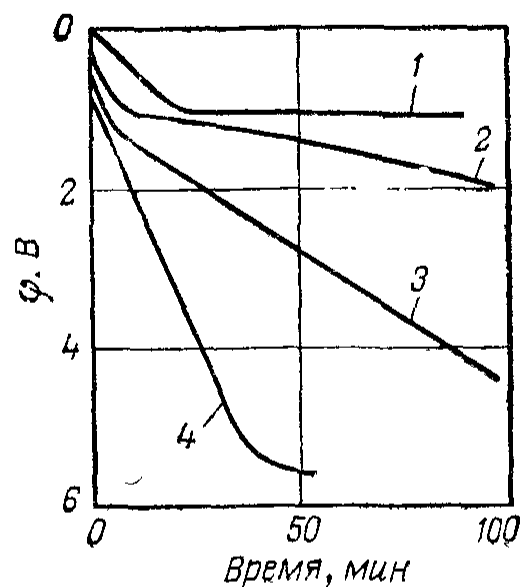


Рис. IV-12. Изменение потенциала во времени при анодной поляризации титана в 0,1 н. NaOH, плотность тока постоянная,  $mA/m^2$ :  
1 — 100; 2 — 500; 3 — 1000;  
4 — 2000.

## ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Как уже говорилось, титан также пассивируется при анодной поляризации и в растворах хлоридов. Основные закономерности образования окисной защитной пленки на титане при этом аналогичны рассмотренным ранее для других электролитов. При анодной поляризации титана в растворах хлоридов образование окисного слоя

при постоянном значении потенциала приводит к быстрому падению плотности тока до небольшой постоянной величины, так называемого тока утечки. На рис. I-2 приведены кривые снижения плотности

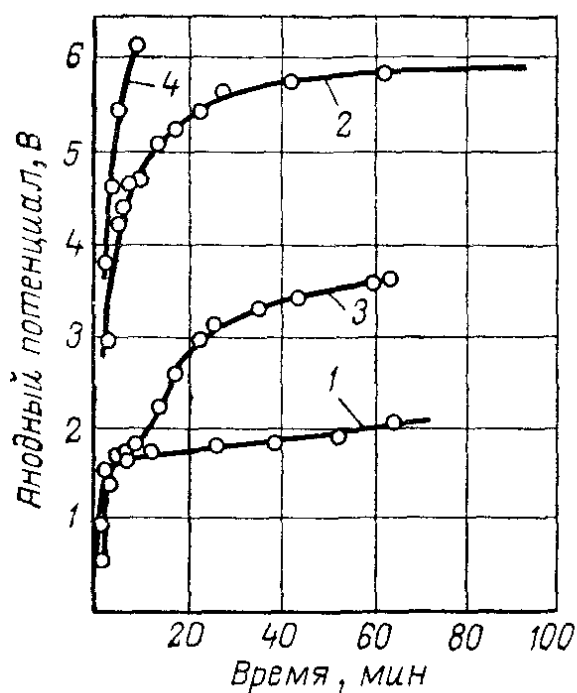


Рис. IV-13. Зависимость анодного потенциала титанового электрода от продолжительности электролиза при  $80^\circ\text{C}$ :

1 — 300 г/л NaCl,  $i = 1,25 \text{ A/m}^2$ ; 2 — 300 г/л NaCl,  $i = 10 \text{ A/m}^2$ ; 3 — 300 г/л  $\text{NaClO}_3$ ,  $i = 1,25 \text{ A/m}^2$ ; 4 — 300 г/л  $\text{NaClO}_3$ ,  $i = 10 \text{ A/m}^2$ .

тока при анодной поляризации титана в растворе NaCl 300 г/л при потенциале около 1,85 В в зависимости от начального состояния поверхности титана. Причем параллельно с образованием окисной пленки происходит также и разряд хлора при очень малой плотности тока. На свежеччищенной поверхности титана снижение плотности тока происходит медленнее, чем на предварительно окисленной.

При поляризации с постоянной плотностью тока потенциал титана возрастает во времени. Поляризационные кривые в хлоридных (300 г/л NaCl) и хлоратных (300 г/л  $\text{NaClO}_3$ ) растворах приведены на рис. IV-13 [66] и IV-14 [119]. С увеличением плотности тока скорость формирования пленки на титане возрастает; при поляризации в хлоратных растворах образование окисной пленки также значительно ускоряется.

При низких плотностях тока в растворах хлоридов рост кривой потенциал — время замедляется при достижении потенциала вы-

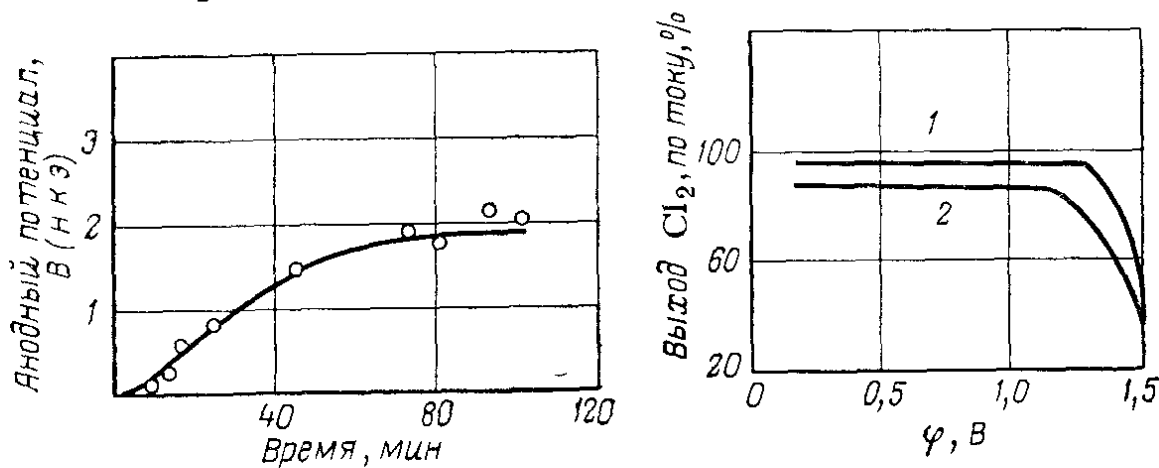


Рис. IV-14. Зависимость потенциала свежеччищенного титана от продолжительности анодной поляризации в растворе 300 г/л NaCl при  $20^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,13 \text{ A/m}^2$ .

Рис. IV-15. Зависимость выхода  $\text{Cl}_2$  по току от потенциала электрода из  $\text{TiO}_2$  при облучении УФ-лучами с  $\lambda 366 \text{ нм}$ :

1 — в атмосфере аргона; 2 — в атмосфере кислорода.

деления хлора. Это особенно заметно при плотностях тока  $0,13 \text{ A/m}^2$  (см. рис. IV-14) и  $1,25 \text{ A/m}^2$  (см. рис. IV-13, кривая 1). При поляризации в хлоратных растворах рост кривой не замедляется.

Поведение титановой основы МИА будет дополнительно рассмотрено в V гл.

Анодное запираание тока на окислах титана вызвано истощением поверхностного слоя пленки носителями заряда. При облучении (366 Нм) это ограничение частично снимается, так как генерируются пары носителей заряда. Скорость анодного процесса определяется диффузией неосновных носителей тока (дырок) к поверхности анода.

При анодной поляризации  $TiO_2$  в сернокислотном электролите происходит разряд молекул воды с выделением  $O_2$ ; в хлоридных и смешанных электролитах разряжается в основном хлор. На рис. IV-15 приведена зависимость выхода хлора по току от потенциала для облученных образцов  $TiO_2$  (монокристаллы рутильной формы) в инертной атмосфере и атмосфере кислорода [120]. Снижение выхода хлора по току в атмосфере кислорода можно объяснить влиянием кислорода на хемосорбцию хлора на поверхности кристаллов  $TiO_2$ .

При облучении стационарный потенциал  $TiO_2$  сдвигается в отрицательную сторону.

Потенциал  $TiO_2$  зависит от количества хемосорбированного кислорода. Установлено, что количество хемосорбированного кислорода может достигать 0,4—0,5 монослоев. Этот процесс обратим [120], что свидетельствует об отсутствии форм кислорода, прочно связанных с  $TiO_2$ . Это обстоятельство необходимо учитывать при рассмотрении условий анодного поведения окисно-рутениевых анодов.

Электрохимическое выделение кислорода на монокристаллах  $TiO_2$  наблюдалось также при потенциалах 10 В и выше [121].

### ПРОБОЙ ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКИ

Большое значение для электродов с титановой основой имеет явление пробоя окисной пленки на титане, что ограничивает область допустимых плотностей тока на электроде и соответствующие значения разности потенциалов между титаном и прилегающим к нему слоем электролита. Пробой пленки наступает при увеличении потенциала анода выше критической величины, называемой потенциалом пробоя. Пробой проявляется в виде местного нарушения окисной пленки с последующим образованием питтингов. Потенциал пробоя зависит от ряда факторов и, в частности, от состава электролита, температуры и др.

В растворах хлоридов с концентрацией 5 М напряжение пробоя составляет 12—14 В [122], но при увеличении температуры может снижаться до 5—9 В [123] в зависимости от условий и длительности поляризации. По другим данным [123], при электролизе морской воды напряжение пробоя может снижаться до 7 В. Потенциал пробоя титана ВТ-1 в морской воде с содержанием соли 35‰ был определен по поляризационной кривой и составлял 22 В. Однако было показано, что при длительной поляризации потенциал пробоя снижается до 14—15 В [124, 125]. При небольшом содержании соли (до 2‰) он снижается до 9—10 В.

На рис. IV-16 приведены поляризационные анодные кривые, снятые на титане, ниобии и тантале в 3%-ном растворе NaCl при 25 °С. На титане пробой наступал при потенциале около 10 В; на ниобии и тантале пробоя не наблюдалось при повышении потенциала до 100 В [126]. Поэтому для жестких условий работы основы МИА,

например, при работе анодов систем катодной защиты с высокой плотностью тока может оказаться целесообразным или необходимым применение ниобия для изготовления основы платинированных анодов.

По техническим характеристикам тантал также может быть применен наряду с ниобием, однако по экономическим показателям титан и ниобий предпочтительнее в этом случае.

Напряжение пробоя защитной окисной пленки на тантале зависит от чистоты металла. Небольшие примеси W и Mo не оказывают влияния на напряжение пробоя. Металлические примеси с большей, чем у тантала, валентностью увеличивают электронную проводимость окисла и способствуют образованию электронных лавин, приводя к пробоям пленки. Избыток углерода выше предела растворимости, а также дефекты и неравномерности поверхности снижают потенциал пробоя [127].

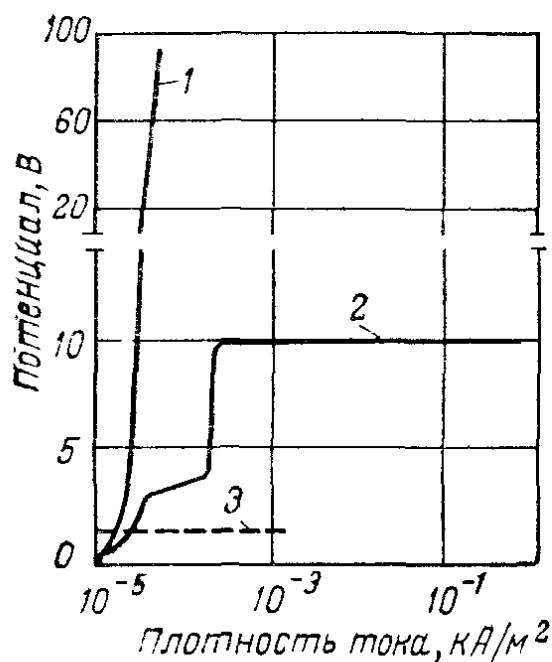


Рис. IV-16. Анодные поляризационные кривые титана, ниобия и тантала в 3%-ном растворе NaCl при 25 °С:

1 — ниобий и тантал; 2 — титан; 3 — потенциал выделения хлора.

### ПОВЕДЕНИЕ ДРУГИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ ТИТАНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Исследовано электрохимическое поведение металлов IV—V групп и их сплавов, а также карбидов, сульфидов, боридов и нитридов титана при электролизе растворов хлоридов щелочных металлов в условиях, близких к применяемым в производстве хлора и каустической соды [66, 119].

В условиях хлорного электролиза при концентрации NaCl около 300 г/л и температуре 70—80 °С цирконий и молибден растворяются при анодной поляризации без выделения хлора. Это наблюдалось ранее также для других условий электролиза [128, 129].

На тантале, ниобии и вольфраме при анодной поляризации в концентрированных растворах NaCl на поверхности образуется защитный слой окислов как при комнатной, так и при повышенной температуре. Скорость образования поверхностного окисного слоя, его проводимость и электрохимическое поведение зависят от природы металла, присутствия примесей в нем, состава раствора, температуры и плотности тока, при которой проводится анодная поляризация.



На тантале и ниобии при анодной поляризации поверхностный окисный слой образуется очень быстро и, при постоянном значении напряжения на ячейке, плотность тока падает до асимптотической кривой, а потенциал анода возрастает, как это показано на рис. IV-17. При этом разряд хлора не наблюдается [130]. При анодной поляризации с постоянной плотностью тока скорость образования окисной пленки и соответственно рост анодного потенциала тем больше, чем выше плотность поляризующего тока.

При поляризации вольфрама с малой плотностью тока около  $1 \text{ А/м}^2$  одновременно с образованием окисной пленки замечено кратковременное выделение хлора в незначительных количествах.

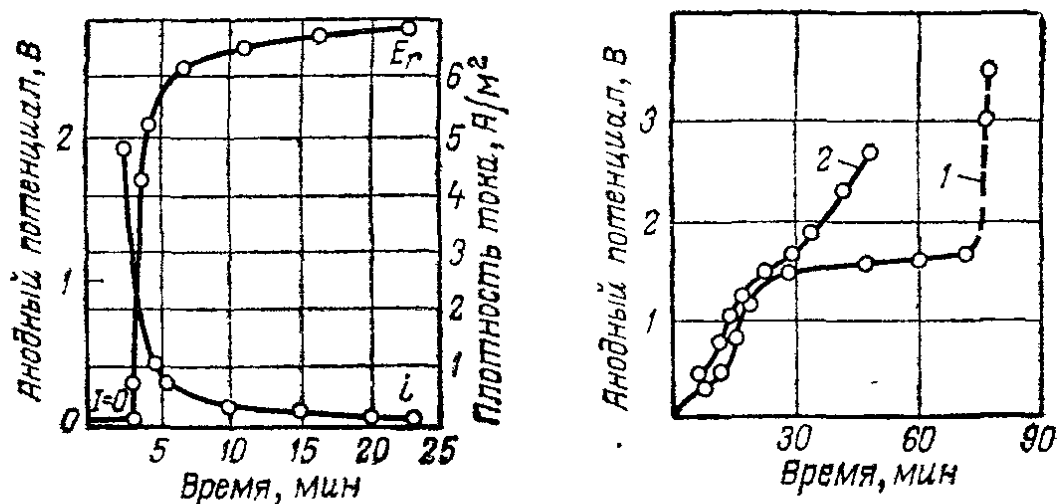


Рис. IV-17. Зависимость анодного потенциала и плотности тока при поляризации ниобия в 1 н. HCl при  $70^\circ\text{C}$  от длительности электролиза.

Рис. IV-18. Зависимость анодного потенциала вольфрама от продолжительности электролиза при  $1,25 \text{ А/м}^2$  (сплошная линия) и  $20 \text{ А/см}^2$  (пунктирная) в растворе 300 г/л NaCl и 4 г/л HCl при  $70^\circ\text{C}$ :

1 — свежий анод; 2 — повторная поляризация.

Как видно из рис. IV-18, при поляризации вольфрама с плотностью тока  $1,25 \text{ А/м}^2$  наблюдается задержка на кривой потенциал — время при достижении потенциала выделения хлора. На аноде параллельно с дальнейшим окислением и увеличением толщины окисного слоя происходит также разряд хлора, что обнаруживается визуальным иодо-крахмальной пробой. Повышение плотности тока до  $20 \text{ А/м}^2$  приводит к быстрому росту запорного слоя. При повторной поляризации выделение хлора практически не наблюдается.

Особенностью окисных пленок на рассматриваемых металлах, так же как и на титане, является то, что они сохраняют некоторую электронную проводимость на границе с металлом [131], что позволяет использовать эти металлы в качестве токоподвода к активно работающему слою анода.

Сплавы титана с алюминием разрушаются при анодной поляризации вследствие растворения алюминия. С повышением содержания алюминия коррозия сплава возрастает.

При высоком содержании ванадия в сплавах с титаном преобладает анодное растворение, начинающееся при потенциалах более низких, чем потенциал выделения хлора. С уменьшением содержания

ванадия в сплаве плотность анодного тока, необходимого для пассивации анода, понижается. Для сплава с содержанием ванадия 45% некоторая пассивация достигается при плотности тока около 200 А/м<sup>2</sup>. При легировании титана 15 и 7,5% ванадия, а также 4,5 и 25% вольфрама потенциал выделения хлора достигается при плотности тока около 4 А/м<sup>2</sup> и пассивация наблюдается при 20 А/м<sup>2</sup>.

Карбиды, бориды, сульфиды и нитриды металлов обладают значительной электронной проводимостью [131, 132], поэтому их можно рассматривать как возможные электродные материалы.

Исследовалось поведение электродов из пористого карбида титана и нитридов титана состава TiN<sub>0,29</sub>, TiN<sub>0,51</sub> и TiN<sub>0,76</sub> [120]. Отмечена склонность нитрида титана к пассивации. Величина тока саморастворения активного нитрида титана определена при водородной деполяризации, равной 0,1 А/м<sup>2</sup>, и при кислородной — 200 А/м<sup>2</sup> [133]. Однако, эти соединения при анодной поляризации в растворах хлоридов нестойки и быстро разрушаются. Аноды из бориды и карбида титана, полученные спеканием соответствующих порошков при анодной поляризации, могут работать с промышленной плотностью тока, так как не образуют запорного окисного слоя, однако интенсивно растворяются.

На титановом аноде с поверхностным слоем карбида может быть осуществлен процесс выделения хлора при плотности тока 10—20 А/м<sup>2</sup>, а на поверхностном слое карбида, образованном на сплаве титана с вольфрамом, плотность тока может достигнуть 200—400 А/м<sup>2</sup> [66].

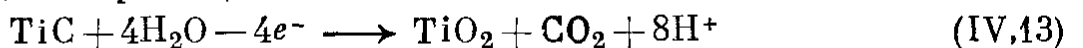
Ниже приведены примерные значения плотностей тока (в А/м<sup>2</sup>), при которых возможен процесс выделения хлора на различных материалах:

Титан марки ВТ-1 . . . . .	1
Сплав титана с ванадием (от 7,5 до 15%) . . . . .	4
Сплав титана с вольфрамом (от 4,5 до 25%) . . . . .	4
Поверхностный слой карбида на титане . . . . .	10—20
Поверхностный слой карбида на сплаве титана с вольфрамом . . . . .	200—400

При увеличении плотности тока выше указанных значений анодный потенциал возрастает вследствие быстрого увеличения окисного слоя на аноде.

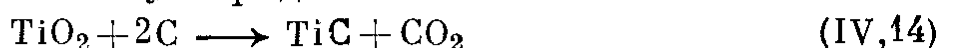
Сульфиды титана, вольфрама, тантала и ниобия при анодной поляризации растворяются при потенциале более низком, чем потенциал выделения хлора.

На анодах из прессованного порошка карбида титана при анодной поляризации при потенциале 0,8—1,0 В (н. к. э.) происходит растворение карбида по реакции



и пассивации электрода не удается достигнуть.

Испытание титановых анодов, покрытых слоем карбида титана, образованным в условиях вакуума при 1000 °С вследствие реакции титановой окисной пленки с углеродом



показало, что при плотности тока  $1,5 \text{ A/m}^2$  при электролизе хлоридных растворов (300 г/л NaCl) происходит выделение хлора (выход по току 97—98%), однако уже через 12—14 ч наблюдался быстрый рост потенциала до 3,0 В и выше и интенсивное разрушение титановой основы [134].

По-видимому, слой карбида на титановой основе способствует разрушению титана аналогично тому, как это происходит в системе тантал — карбид тантала [135].

По стойкости к коррозии в подкисленных растворах хлоридов сплавы титана с никелем превосходят чистый титан [136, 137]. Пассивирующее действие никеля и облегчение выделения хлора при анодной поляризации связывается [136] с образованием интерметаллидов  $\text{Ti}_2\text{N}$ , на которых слои смешанных окислов обладают повышенной электронной проводимостью. Рентгеноструктурный анализ смеси окислов титана и никеля, полученных спеканием их при  $1000^\circ\text{C}$  при соотношении  $\text{TiO}_2 : \text{NiO} = 1$ , показал наличие только одной фазы химического соединения  $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ ; при других соотношениях помимо этого соединения обнаруживаются также окислы  $\text{TiO}_2$  или  $\text{NiO}$  в зависимости от того, какой из них взят в избытке [138]. Образование титаната никеля при термическом разложении смеси солей титана и никеля отмечено при температурах выше  $370^\circ\text{C}$  и особенно видно при  $600^\circ\text{C}$  [139, 140]. С увеличением доли титана в сплаве  $\text{Ni} - \text{Ti}$  максимальный пик растворения при анодной поляризации в серной кислоте снижается [141].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Л. М., Хим. пром., 1973, № 3, с. 198—204.
2. Cotton J. B., *Platinum Metals Rev.*, 1958, v. 2, № 2, p. 45.
3. Такахаши Макао, «Сода то Энсо», 1968, v. 19, № 1, p. 9—15.
4. De Nora O., *Chem. Ing. Techn.*, 1970, v. 42, № 4, p. 222; 1971, v. 43, № 4, p. 182.
5. Schumacher J. C., Stern D. R., Gracham P. R., *J. Electrochem. Soc.*, 1958, v. 105, № 3, p. 151—155.
6. Скрипченко В. И., Дроздецкая Е. П., Ильин К. Т. Авт. свид. № 281435 (1967); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 29, с. 33; Хим. пром., 1971, № 12, с. 910—911.
7. Якименко Л. М. и др. Авт. свид. № 289823 (1968); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 2, с. 11.
8. Джагацян Р. В. и др. Авт. свид. № 124423 (1958), Бюлл. изобр., 1959, № 23.
9. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. Под ред. Н. В. Астахова. М., Издательство, 1954. 399 с.
10. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. Коррозия и защита титана. М., Машгиз, 1963. 167 с.
11. Бардин И. П., Ревякин А. В. Титан и его сплавы. Вып. 2. М., изд. АН СССР, 1959. 119 с.
12. Straumanis M. E., Chen P. C., «Corrosion», 1951, v. 7, № 7, p. 229—232.
13. Бай А. С., Лайнер Д. И., Слесарева Е. И., Окисление титана и его сплавов. М., «Металлургия», 1970. 317 с.
14. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. В кн.: Коррозия металлов и сплавов. М., Metallurgizdat, 1963.

15. *Андреева В. В., Козарин В. И.* Новые конструкционные химически стойкие металлические материалы. Под ред. И. Я. Клинова. М., Госхимиздат, 1961. 190 с.
16. *Цветнова Р. В., Красильщиков А. И.*, ЖФХ, 1965, т. 39, № 1, с. 207—211.
17. *Сухотин А. М., Зотиков В. С.* Химическое сопротивление материалов. Л., «Химия», 1975. 408 с.
18. Титан и его сплавы в химическом машиностроении. Под ред. Б. А. Галицкого. М., «Машиностроение», 1968. 340 с.
19. *Орлова Ф. А., Туманова Т. А.* В кн.: Титан и его сплавы. Сб. № 10. Ин-т металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1963, с. 179—187.
20. *Мороз Л. С. и др.* Титан и его сплавы: Т. 1. Под ред. Л. С. Морозова. Л., Судпромгиз, 1960.
21. *Аренсбургер Д. С. и др.*, «Порошковая металлургия», 1971, № 4, с. 74—77.
22. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.* Пассивность и защита металлов от коррозии. М., «Наука», 1965. 207 с.
23. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.*, ДАН СССР, 1948, т. 59, № 1, с. 105—108; 1953, т. 89, № 1, с. 121—124.
24. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Альтовский Р. М.*, ЖФХ, 1961, т. 35, № 5, с. 1068—1077.
25. *Томашов Н. Д., Иванов Ю. М.*, «Защита металлов», 1966, т. 2, № 1, с. 32; *Томашов Н. Д. и др.*, там же, 1969, т. 5, № 5, с. 491—495.
26. *Stern M., Wissenberg H.*, J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, № 9, p. 759.
27. *Rüdiger K.*, «Werkstoffe und Korrosion», 1965, Bd. 16, № 2, S. 109—111.
28. *Cotton J. V., Green M. K.*, Platinum Metals Rev., 1967, v. 11, № 2, p. 50.
29. *Томашов Н. Д., Матвеева Т. В., Иванов Ю. М.*, «Защита металлов», 1972, т. 8, № 2, с. 174—177.
30. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Манский Е. Г.*, «Защита металлов», 1974, т. 10, № 6, с. 643—647.
31. *Туманова Т. А., Андреева В. В., Будберг П. Б.*, «Защита металлов», 1974, т. 10, № 5, с. 527—532.
32. *Nishimura H., Hiramatsu T.*, J. Japan Inst. Metals, 1957, v. 21, p. 469—502.
33. *Корнилов И. И.* Металлиды и взаимодействие между ними. М., «Наука», 1964.
34. *Тамман Г.* Металловедение. Химия и физика металлов и их сплавов. Под ред. А. С. Займовского и др. Л., изд. ОНТИ, 1935. 433 с. *Маршаков И. К., Богданов В. П., Вигдорович В. И.* В кн.: Тезисы докладов III Международного конгресса по коррозии и защите металлов. М., 1966, с. 55.
35. *Кузнецова Е. Г. и др.* «Электрохимия», 1968, т. 4, № 8, с. 899—906.
36. *Cotton J. V.*, Chem. Ind., 1958, № 17, S. 492—495.
37. *Герцрихен С. Д., Дехтер И. Я.* Диффузия в металлах и сплавах в твердой среде. М., ГИФ, 1960.
38. *Колачев Б. А.* Водородная хрупкость цветных металлов. М., Металлургия, 1966. 256 с.
39. *Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Васильева Р. П.*, «Физико-химическая механика материалов», 1968, т. 4, 346 с.; *Томашов Н. Д. и др.* Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью. М., изд. московского дома научн.-техн. пропаганды, 1968. 123 с.
40. *Цодиков В. В. и др.* «Защита металлов», 1972, т. 8, № 4, с. 446—448.
41. *Данилкин В. А.*, В кн.: Методы определения исследования состояния газов в металлах. М., «Наука», 1968, с. 24.
42. *Томашов Н. Д. и др.* В кн.: Коррозия металлов и сплавов. М., Metallurgizdat, 1963. 167 с.
43. *Gileadi E., Fullenwider M., Bockris J. O' M.*, J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, p. 926.
44. *Колотыркин Я. М., Петров П. С.*, ЖФХ, 1957, т. 31, с. 659—672.
45. *Яковлева Е. Я., Андреева В. В.* В кн.: Тезисы докладов межвузовского научного совещания по электрохимии. Новочеркасск, 1965, с. 39.
46. *Томашов Н. Д., Модестова В. Н.* Титан и его сплавы. Вып. 4. М., изд. АН СССР, 1961. 221 с.
47. *Смяловский М.* изв. АН СССР. Сер. хим., 1954, № 2, с. 225—227; «Защита металлов», 1967, т. 3, № 3, с. 267.

48. Санжаровский А. Т., ЖФХ, 1960, т. 34, с. 2115—2117.
49. Глазунов С. Г., Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. М., «Металлургия», 1974. 368 с.
50. Ормонт Б. Ф. Структура неорганических веществ. М.—Л., Гостехиздат, 1950. 968 с.
51. Реми Г. Курс неорганической химии. Пер. с нем. XI изд. Т. 2. М., «Мир», 1974. 775 с.
52. Ридер Е. Э. и др., «Защита металлов», 1975, т. 11, № 2, с. 170—175.
53. Szanderna A. W., Rao C. N. R., Honig J. M., Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 1069—1073.
54. Rao C. N. R., Turner A., Honig J. M., J. Phys. a. Chem. Solids, 1958, v. 11, p. 173—175.
55. Rao C. N. R., Canad. J. Chem., 1961, v. 39, p. 498; Jogarasimhan S. R., Indian J. Chem., 1963, v. 1, p. 358.
56. Быстров В. И., Авксентьев В. В., Соколов В. А., ЖФХ, 1973, т. 47, № 10, с. 2561—2564.
57. Ремнев А. А. и др., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 10, с. 1543—1549.
58. Томашов, Н. Д., Альтовский Р. М., Кушнеров М. Я., ДАН СССР, 1961, т. 141, № 7, с. 913—916.
59. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. Механические свойства титана и его сплавов. М., «Металлургия», 1974. 544 с.
60. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Кушнеров М. Я., Зав. лаб., 1960, т. 26, № 3.
61. Андреева В. В. Коррозионная стойкость титана в агрессивных растворах. (Информация). М., изд. ИТЭИ АН СССР, 1956.
62. Shiba H., J. Electrochem. Soc. Japan, 1960, v. 28, № 1—3, p. 3—5.
63. Frank H. F., Z. Electrochem., 1958, Bd. 62, № 6/7, S. 649—652.
64. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., изд. АН СССР, 1959. 591 с.
65. Cotton J. V., Platinums Metals Rev., 1958, v. 2, № 4, p. 127.
66. Якименко Л. М. и др., Хим. пром., 1962, № 1, с. 43—47.
67. Электрохимия твердых и жидких систем. Труды института химических наук АН КазССР. Алма-Ата, «Наука», 1967. 123 с.
68. Коханов Г. Н., Авксентьев В. В., Агапова Р. А., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 1, с. 30—33.
69. Smyth D. M., J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, № 1, p. 19—24.
70. Sibert M. E., J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 65—72.
71. Amtas J. A., Kamal J., Electrochim. Acta, 1971, v. 16, p. 1539.
72. Новаковский В. М., Овчаренко В. И., «Защита металлов», 1968, т. 4, с. 656.
73. Гурина Т. В., Овчаренко В. И., Новаковский В. М., «Защита металлов», 1971, т. 7, с. 290.
74. Томашов Н. Д., Рускол Ю. С., Аюян Г. А., «Защита металлов», 1971, т. 7, с. 272.
75. Пекшеева Н. П., Воронцов Е. С., «Защита металлов», 1974, т. 10, № 3, с. 334—337.
76. Пекшеева Н. П., Воронцов Е. С., «Защита металлов», 1972, т. 8, № 6, с. 708—711.
77. Koizumi T., Nakayama T., Corrosion Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 195—199.
78. Палкина Н. А., Шаталов А. Я., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 1, с. 96—99.
79. Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М., ДАН СССР, 1956, т. 111, № 5, с. 1050—1053; ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1543—1550.
80. Леуких Е. С. и др., «Защита металлов», 1970, т. 6, № 6, с. 635—639.
81. Кузнецова Е. Г. и др., «Защита металлов», 1972, т. 8, № 4, с. 409—414.
82. Сухотин А. М., Тунгусова Л. И., «Труды ГИПХА», 1971, т. 67, с. 18.
83. Томашов Н. Д. и др., «Защита металлов», 1969, т. 5, № 5, с. 496—452.
84. Сухотин А. М., Тунгусова Л. И., «Защита металлов», 1968, т. 4, № 1, с. 8.
85. Franz D., Göhr H., Ber. der Bunsengesellschaft, 1963, Bd. 67, № 7, S. 680—684.
86. Rudiger O., Fischer W., «Werkstoffe und Korrosion», 1958, Bd. 9, S. 803—805.
87. Давыдов А. Д. и др., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 3, с. 445—448.

88. Давыдов А. Д., Кащеев В. Д., Камкин А. Н., «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 282—284.
89. Давыдов А. Д. и др., «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 1403—1406.
90. Кузнецова Е. Г., Борисова Т. И., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1968, т. 4, № 2, с. 167—175.
91. Палеолог Е. Н., Федотова А. З., Фитюлина В. Д., «Электрохимия», 1968, т. 4, № 6, с. 700—703.
92. Палеолог Е. Н., Федотова А. З., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 11, с. 1336—1339.
93. Акимов А. Г., Розенфельд И. Л., «Защита металлов», 1970, т. 6, № 6, с. 640—643.
94. Dewald J. F., Phys. a. Chem. Solids, 1957, v. 2, p. 55.
95. Young L., J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, p. 1289—1293.
96. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Д. Ж. Бокриса. Пер. с англ. Под ред. Я. М. Колотыркина. М., Издательство, 1958. 382 с.; Modern Aspects of Electrochemistry, № 4. Ed. by J. O'M Bockris. London, Butterworths Scientific Publications, 1966. 176 p.
97. Beck T. R., Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 11, p. 807—827.
98. Романушкина А. Е., Мамылихина М. В., Маер С. Я., «Защита металлов», 1976, т. 12, № 1, с. 18—23.
99. Thomas N. T., Node K., «Corrosion», 1973, v. 29, № 5, p. 188—191.
100. Fischer W. E., «Werkstoffe und Korrosion», 1959, Bd. 10, S. 243.
101. Палеолог Е. Н. и др., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 5, с. 751—755.
102. Цветкова Р. В., Красильщиков А. И., «Защита металлов», 1966, т. 2, № 3, с. 295.
103. Фрумкин А. Н., Коршунов В. Н., Иофа З. А., ДАН СССР, 1961, т. 141, № 2, с. 413—416.
104. Овчаренко В. И., Чурина Т. В., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 9, с. 1293—1297.
105. Томашов Н. Д., Рускол Ю. С., Аюян Г. А., «Защита металлов», 1974, т. 10, № 5, с. 515—519.
106. Cotton J. B., «Werkstoffe und Korrosion», 1960, Bd. 11, S. 152—155.
107. Yamaguchi S., J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 302.
108. Rudiger O., Fischer W. R., Knorr W., Z. Metallkunde, 1956, Bd. 47, S. 599—603.
109. Концуми Т., Накаяма Т., В кн.: Труды III Международного конгресса по коррозии металлов. Москва, 1966. Т. 1. М., «Мир», 1968, с. 454.
110. Кондзуми Т., Накаяма Т., «Дэнки кагаку», 1969, т. 37, № 5, с. 370.
111. Chiba H., J. Electrochem. Soc. Japan, 1959, v. 27, № 16, p. 494—499.
112. Sanghi J., Visvanathan S., Electrochim. Acta, 1962, v. 7, p. 567.
113. Ammar J. A., Kamal J., Electrochim. Acta, 1971, v. 16, № 9, p. 1539—1555.
114. Файзуллин Ф. Ф., Байталов Д. А., «Защита металлов», 1966, т. 2, № 4, с. 439.
115. Дудин В. Н., Колотыркин Я. М., «Защита металлов», 1969, т. 5, № 4, с. 388.
116. Ходкевич С. Д. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 11, с. 1332—1335.
117. Дасоян М. А., Фишман Б. И., ЖПХ, 1962, т. 35, № 3, с. 538—550.
118. Chiba H., J. Electrochem. Soc. Japan, 1959, v. 27, № 1—3, p. 6—9.
119. Якименко Л. М. и др. В кн.: Титан и его сплавы. Вып. 10. М., изд. АН СССР, 1963, с. 168—175.
120. Шуб Д. М., Ремнев А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 5, с. 676—680; № 7, с. 1043—1046.
121. Boddy R. J., J. Electrochem. Soc., 1968, v. 115, p. 199—203.
122. Dugdall J., Cotton J. B., Corros. Sci., 1964, v. 20, p. 397—411.
123. Mazza F., «Corrosion», 1967, v. 23, № 8, p. 223—229.
124. Бибиков Н. Н. и др., «Технология судостроения», 1962, № 5, с. 29—32.
125. Бибиков Н. Н., Поварова Л. В., Кащеева Е. А., «Защита металлов», 1975, т. 11, № 1, с. 77—79.
126. Jacob W. K., «Corrosion Prevention Control», 1975, p. 6—12.

127. Орлов В. М., Одынец Л. Л., Рюнггенен Т. И., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 6, с. 818—821.
128. Becker E., Hilberg H., Z. Electrochem., 1925, Bd. 31, S. 33—37.
129. Maraghini M., Adams G. B., Rysselberghe P. Van, J. Electrochem. Soc., 1954, v. 101, p. 400—409.
130. Misch R. D., Ruther W. E., J. Electrochem. Soc., 1953, v. 100, p. 531—537; Khairy E. M., Hussein M. K., Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, v. 30, № 9, p. 944—948.
131. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М.—Л., изд. АН СССР, 1957. 491 с.
132. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Пер. с англ. Под ред. Д. В. Игнатова. М., Издательский центр, 1955. 311 с.
133. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н., Бугай П. М., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 6, с. 844—846.
134. Веселовская И. Е. и др., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 7, с. 954—960.
135. Vermilyea D. A., J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, p. 883—884.
136. Казарин В. И. и др., «Защита металлов», 1976, т. 12, № 3, с. 268—271.
137. Sedriks A. J., Green J. S., Novak D., «Corrosion», 1972, v. 28, № 4, p. 137—140.
138. Billiet V., Rev. roum. Chim., 1971, v. 16, № 4, p. 577—583.
139. Дулов А. А. и др., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 10, с. 2156—2157.
140. Кейер И. П. и др., «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, с. 920—922.
141. Фадеева М. Ф. и др., «Электрохимия», 1976, т. 12, № 7, с. 136—138.

## ПЛАТИНОТИТАНОВЫЕ АНОДЫ

### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАТИНЫ В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА

С начала развития промышленной электрохимии стремились работать с возможно более стойкими анодными материалами. Металлы платиновой группы и их сплавы привлекали к себе внимание как материалы для изготовления анодов. Платина и ее сплавы, особенно с иридием, довольно широко применялись в прикладной электрохимии. Высокая коррозионная стойкость при анодной поляризации в различных электролитах и приемлемые физико-механические свойства платины обеспечили ее широкое использование как анодного материала.

В начале развития производства хлора и каустической соды электролизом водных растворов поваренной соли платиновые аноды использовали и при электролизе с ртутным катодом, и при электролизе с твердым катодом и диафрагмой. На одном из первых в нашей стране хлорном заводе в Донсёде, работавшем по методу электролиза с ртутным катодом, длительное время использовали платиновые аноды. Вместо чистой платины часто применяли ее сплавы с иридием (10%) [1].

Платиновые аноды использовали также и в производстве хлоратов натрия и калия. Из-за высокой стоимости платины при конструировании электродов приходилось всячески ее экономить. Поэтому платиновые аноды изготавливали из тонкой проволоки, сетки или фольги со сложными устройствами для подвода и развода тока, а также для защиты токоподводов и контактов.

Различные варианты конструкций анодов из платиновой или платиноиридиевой проволоки, сетки или фольги выдерживали конкуренцию с другими анодными материалами только в тех производствах, где их нельзя было заменить другими анодами без использования дорогих и дефицитных платиновых металлов. Поэтому после разработки методов получения магнетитовых и, особенно, графитированных анодов, последние полностью вытеснили платиновые аноды из производства хлора, каустической соды и хлоратов. В производстве хлоратов, особенно хлората калия, долгое время использовали магнетитовые аноды, но и они были вытеснены графитовыми.

Развитие конструкций биметаллических составных анодов позволило применять платину и ее сплавы в виде тонких покрытий электродов, изготовленных из других более дешевых и доступных материалов, стойких в условиях анодной поляризации. Это сокра-



тило расход платиновых металлов на изготовление анодов, которые стали более доступными для ряда процессов.

В производствах перхлоратов, хлорной кислоты, перекиси водорода, процессах электроорганического синтеза при высоких анодных потенциалах и в некоторых других процессах прикладной электрохимии применяли только платиновые аноды [1].

Попытки найти другие электродные материалы, достаточно стойкие в условиях перечисленных электрохимических производств, оказались успешными только для электрохимического окисления хлоратов до перхлоратов, для которых разработаны и рекомендованы титановые аноды с активным слоем из  $PbO_2$ , осаждаемым из азотно-кислого электролита [2]. Предложено также нанесение слоя  $PbO_2$  на графитовую основу электрода [3].

Для производства хлорной кислоты, перекиси водорода и некоторых других процессов платина и в настоящее время является единственным материалом для изготовления анодов. Разработка платинотитановых анодов (ПТА) для этих процессов позволяет создать удобную и рациональную форму анода и значительно уменьшить расход платины.

Платинированные титановые аноды (ПТА) используются в промышленных условиях во многих других процессах вместо платиновых. ПТА успешно применяют для получения гипохлорита натрия и в частности прямым электролизом растворов поваренной соли [4]. При высокой коррозионной стойкости они имеют малое перенапряжение выделения хлора и высокое перенапряжение выделения кислорода. ПТА применяют также в гальванотехнике вместо платиновых анодов [5], в процессе электролиза морской воды, в установках по обессоливанию морской или сильно минерализованных вод [6], в электрохимических установках обезвреживания промышленных сточных вод, при электролизе щелочных карбонатных растворов для получения водорода и кислорода [7], в производстве особо чистой алюминиевой фольги для радиотехнической промышленности и ряде других процессов.

Хотя в некоторых из перечисленных процессов можно, очевидно, применять и более дешевые аноды на основе двуокиси рутения, но по надежности и устойчивости в работе они бесспорно уступают ПТА.

Платина — распространенный анодный материал для систем катодной защиты морских судов от коррозии.

Технико-экономические расчеты показали, что, несмотря на высокую стоимость платины и большие капиталовложения по сравнению с графитовыми анодами, при использовании ПТА в хлорной промышленности снижается себестоимость хлора и каустической соды. Препятствием для использования ПТА в хлорной промышленности являются дефицитность платины и действующие меры по ограничению ее расхода в промышленности.

Аноды на основе двуокиси рутения при использовании их в хлорной промышленности дают более высокие экономические показатели по сравнению с ПТА, поэтому широкое использование ПТА

в производстве хлора и каустической соды, а также хлоратов представляется маловероятным.

ПТА широко применяют вместо платиновых анодов в тех отраслях прикладной электрохимии, где платина как анодный материал не может быть заменена другими материалами.

Хотя после появления окиснорутениевых анодов интерес к ПТА для процесса электролиза водных растворов поваренной соли снизился, работы по усовершенствованию этого типа электродов продолжаются. В последнее время опубликовано много предложений по использованию в качестве анода в электролизерах для получения хлора и каустической соды, а также хлоратов титановых анодов, покрытых слоем платины или других металлов платиновой группы и их сплавов [8].

При производстве хлоратов с платиновыми или платинотитановыми анодами расход платины составляет 5—6 г/т  $\text{NaClO}_3$ , а по другим данным даже 1—2 г/т  $\text{NaClO}_3$  [9]. При этом содержание кислорода в электролитическом газе ниже взрывоопасного предела, выход хлората по току высок, однако при глубоком выработывании хлорида получаемый хлорат загрязняется примесями перхлората.

Платинотитановые аноды (ПТА), полученные гальваническим нанесением на титан слоя платины (толщиной 3 мкм), успешно работали более четырех лет в производстве хлора в электролизерах с диафрагмой (плотность тока 1,3—2,0 кА/м<sup>2</sup>, расход платины 0,2—0,5 г/т хлора и более низкий расход электроэнергии по сравнению с графитовыми анодами) [10]. При плотности тока 1,3 кА/м<sup>2</sup> напряжение на электролизере типа БГК-17 на нагрузку 15 кА, составляло 3,9 В, и такое значение напряжения поддерживалось на этом уровне в течение 4 лет.

Ниже приведены результаты длительного испытания образца ПТА в электролизере типа БГК-17 с графитовыми анодами при плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> и значении рН около 3 [11]:

	0	Длительность электролиза, сут						
		6	22	34	37	93	109	204
Температура, 0 °С . . . . .	94	96	96	96	96	97	97,5	100
Напряжение, В, между								
катодом и ПТА . . . . .	2,9	2,9	3,0	3,0	2,9	3,0	—	3,0
катодом и графитовым анодом . . . . .	3,4	3,4	3,5	3,7	3,6	—	—	4,2
Анодный потенциал на ПТА, В	—	—	1,45	1,53	1,44	1,47	1,42	—

Анодный потенциал, измеренный на графитовом аноде при тех же условиях, составил 1,43—1,54 В, т. е. практически не отличался от потенциала на ПТА. В этих условиях ПТА работал при низком значении рН электролита, определяемом работой графитовых анодов. При повышении рН потенциал выделения хлора может возрастать на 0,4—0,5 В. При одном и том же значении рН потенциал на платиновом аноде и ПТА одинаков при равных значениях плотности тока.

Выход кислорода по току при использовании ПТА в процессе электролиза растворов  $\text{NaCl}$  с диафрагмой ниже, чем на графитовых анодах, поэтому рН анолита обычно составляет 4—5. Это приводит

к увеличению потенциала ПТА и содержания хлората как в анолите, так и в электролитических щелоках. В этом случае потенциал ПТА составляет 1,8—1,9 В, а концентрация хлората в зависимости от условий ведения процесса, 0,2—0,6 г/л.

Несмотря на равенство потенциалов ПТА и графитового анода, при использовании ПТА в одинаковых условиях уменьшаются напряжение на электролизере и удельный расход электроэнергии. Это происходит в результате уменьшения потерь напряжения на преодоление сопротивления электролита и тела электрода. Особенно сильно это сказывается в конце тура работы электролизеров с графитовыми анодами. В начале испытания напряжение на ячейке с ПТА ниже на 0,5 В, а в конце на 1,2 В по сравнению с ячейкой, где аноды графитовые.

Возможность повышения плотности тока и меньшая толщина ПТА по сравнению с графитовыми анодами позволяют повысить компактность электролизеров.

Расход платины увеличивается при перерывах в процессе электролиза. При длительной работе без перерывов расход платины значительно уменьшается. При использовании сплавов платины с придием можно сократить удельные расходы платины. Высокая стойкость платины позволяет применять в ПТА платиновые покрытия небольшой толщины (2—3 мкм).

ПТА прошли успешное испытание в процессе получения хлора и каустической соды в электролизерах с ртутным катодом. Основным недостатком ПТА в электролизерах с ртутным катодом является их чувствительность к контакту с амальгамой. При контакте с амальгамным катодом происходит быстрое разрушение платинового покрытия, т. е. отмечается очень малая стойкость покрытия к действию амальгамы [12, 13]. Те же явления наблюдаются на анодах с активным покрытием на основе двуокиси рутения.

Надежную защиту ПТА, а также анодов с активным слоем на основе окислов рутения можно обеспечить, увеличив расстояние между ртутным катодом и анодом таким образом, чтобы различного рода нарушения в потоке амальгамного катода, образующееся амальгамное масло и другие отклонения процесса не приводили к контакту между противоположными электродами и возникновению коротких замыканий между ними. Этот способ часто используют и для окиснорутениевых анодов, хотя он связан со значительным увеличением напряжения на электролизере вследствие возрастания потерь напряжения на преодоление сопротивления электролита при увеличении расстояния между электродами. Поэтому усиленно разрабатывались и разрабатываются различные способы повышения стойкости анодов с активным покрытием, содержащим металлы платиновой группы, к контакту с амальгамным катодом.

Для защиты таких анодов от контакта с ртутным или амальгамным катодом предложено размещать ниже анода (между его рабочей поверхностью и амальгамным катодом) различного рода решетки или сетки из синтетических материалов, стойких в кислом хлорсодержащем анолите и не проводящих электрический ток [14].

Такие устройства не должны нарушать нормального протекания амальгамного катода и не должны ухудшать отвод хлора из зоны прохождения тока. Обеспечить эти условия в электролизерах больших размеров довольно трудно.

Повысить стойкость анода при контакте с амальгамой можно, используя также различного рода пористые аноды [15], в том числе и аноды с активированием обратной стороны электрода, не обращенного к слою амальгамы. При этом необходимо учитывать потери напряжения в пористом титановом слое основы анода. Известно, что при нанесении активного слоя, содержащего металлы платиновой группы, на основу из пористого титана или тантала можно получить электроды, стойкие в условиях периодического контакта их с амальгамой натрия [16]. Наиболее рациональный путь повышения стойкости таких анодов в условиях электролиза с ртутным катодом, по-видимому, заключается в нанесении на активное покрытие защитного пористого слоя из диэлектрических материалов, не смачиваемых ртутью и амальгамами.

Пористость и толщина защитного слоя должны выбираться такими, чтобы в процессе осуществления защитных функций не создавались значительные потери напряжения в пористом защитном слое. Для защиты активного покрытия анода от разрушения при контакте с амальгамой предложено также нанесение на активную поверхность анода различного рода защитных пористых покрытий [17, 18], например пористого гидрофобного слоя небольшой толщины. Защитный слой может состоять из магнетита [19], из окислов титана, нанесенных различными методами [18, 20], сульфата магния, неэлектропроводных частиц или волокон [21] или другого пористого материала, стойкого в насыщенном хлором электролите и выдерживающего контакт с амальгамой щелочного металла.

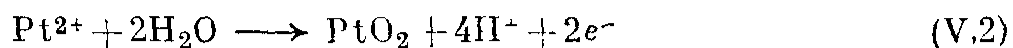
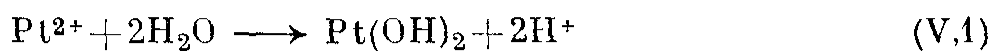
### СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

В табл. V-1 приведены основные свойства платины и платиновых металлов [22].

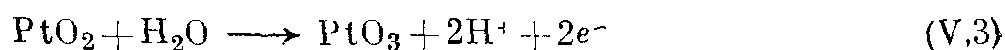
Металлы платиновой группы обладают большой стойкостью к химическому воздействию многих агрессивных сред.

При анодной поляризации в хлоридных и кислых средах из металлов платиновой группы достаточно стойка только платина и некоторые ее сплавы (в основном с придием).

В водных растворах при  $\text{pH} = 8$  платина термодинамически устойчива до потенциала 0,5 В; при потенциалах 0,5—1,5 В она образует гидроксид или оксид платины



При потенциалах выше 1,5 В возможно образование  $\text{PtO}_3$



Т а б л и ц а V-1. Свойства платины и металлов платиновой группы

Металл	Атомный номер	Атомная масса	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура, °С		Валентность в соединениях	Удельное сопротивление при 20 °С, 10 <sup>-6</sup> Ом·м	Температурный коэффициент электропроводности от 0 до 100 °С	Теплопроводность при 18 °С, Вт/(м·К)	Коэффициент линейного расширения при 20 °С, α · 10 <sup>6</sup>
				плавления	кипения					
Рутений	44	101,0 <sub>7</sub>	12,26	2250	4900	3; 4; 8	0,72	4,58 · 10 <sup>-3</sup>	—	7,0
Родий	45	102,9055	12,414	1960	4500	3	0,45	4,43 · 10 <sup>-3</sup>	88,0	8,5
Палладий	46	106,4	12,027	1553	3980	2; 4	0,108	3,77 · 10 <sup>-3</sup>	70,5	11,7
Осмий	76	190,2	22,48	3000	5500	4; 8	0,95	4,20 · 10 <sup>-3</sup>	—	6,57
Иридий	77	192,2 <sub>2</sub>	22,4	2410	5300	3; 4	0,53	4,20 · 10 <sup>-3</sup>	59,2	6,58
Платина	78	195,0 <sub>9</sub>	21,447	1769,9	4530	2; 4	0,106	3,92 · 10 <sup>-3</sup>	70,0	8,99

В кислых растворах платина термодинамически устойчива до потенциалов более положительных, чем 0,5 В. В щелочных средах платина устойчива при потенциалах отрицательнее, чем 0,5 В [23].

Платина с палладием, иридием и родием образует непрерывный ряд твердых растворов, удобных для использования в качестве анодных материалов.

Палладий обладает наименьшей химической стойкостью из перечисленных выше платиновых металлов. Родий и особенно иридий обладают высокой химической стойкостью.

По химической стойкости сплав платины с 10% Ir превосходит платину.

Т а б л и ц а V-2. Свойства сплавов платины с иридием

Показатели	Содержание иридия в сплаве, %	
	10	20
Температура плавления, °С	1800	1850
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	21 530	21 700
Удельное электрическое сопротивление при 20 °С, 10 <sup>-6</sup> Ом·м	0,252	0,313
Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 0—100 °С	1,3 · 10 <sup>-3</sup>	0,82 · 10 <sup>-3</sup>
Теплопроводность, Вт/(м·К)	31,4	17,6
Коэффициент линейного расширения в интервале 0—100 °С, α · 10 <sup>6</sup>	7,7	7,7

В табл. V-2 приведены некоторые свойства сплавов платины с иридием [22].

Сплавы платины с родием также обладают высокой химической стойкостью [24, 25]. Сплавы платины с родием (40%) обладают более

высокой стойкостью, чем платина, к воздействию кислот и царской водки, а также кислорода при высокой температуре.

Сплавы платины с палладием имеют меньшую анодную стойкость, чем платина. При легировании платины палладием с увеличением содержания палладия скорость анодного растворения сплава сильно возрастает и наблюдается усиленный износ анода в пересчете на платину. Сплав, содержащий более 70% палладия, ведет себя при анодной поляризации как чистый палладий [26].

На рис. V-1 приведены анодные поляризационные кривые для платины, палладия, иридия и родия и их сплавов с платиной. Поляризационные кривые для палладия, иридия и родия располагаются

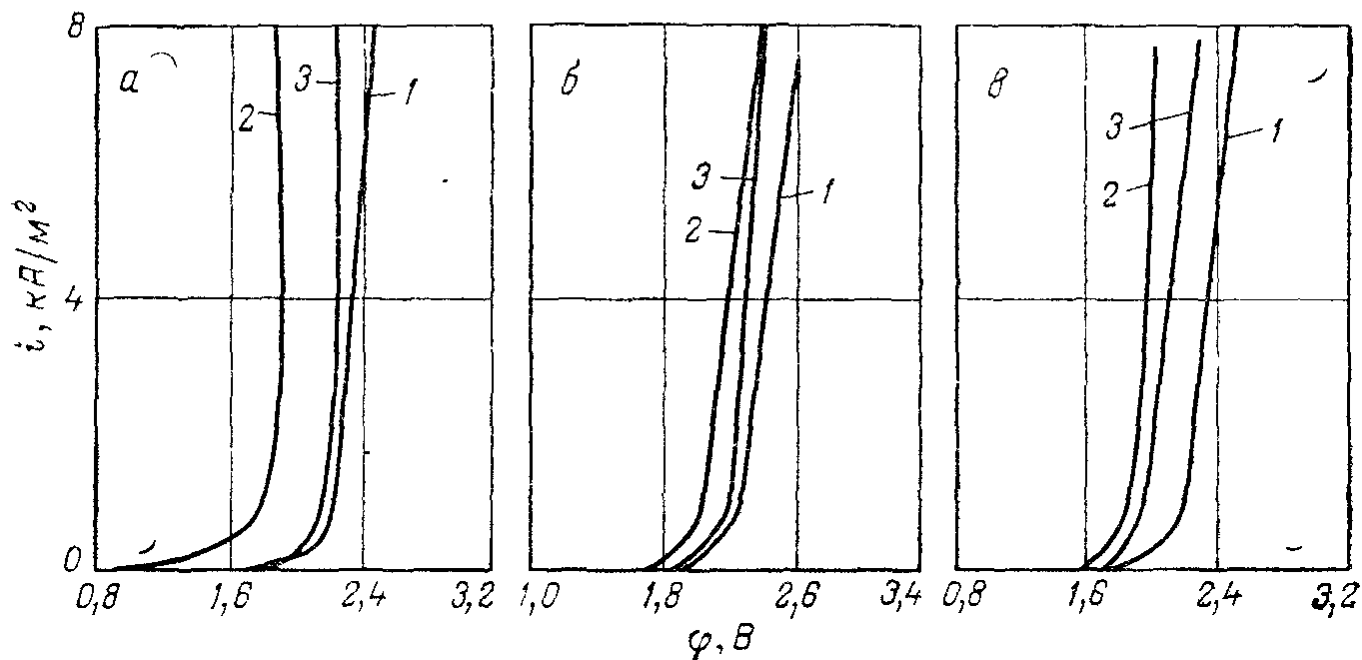


Рис. V-1. Анодные поляризационные кривые:

а) 1 — Pt, 2 — Pd, 3 — сплав Pt с 10% и 20% Pd; б) 1 — Pt, 2 — Rh, 3 — сплав Pt с 10% и 20% Rh; в) 1 — Pt, 2 — Ir, 3 — сплав Pt с 10% Ir.

в области менее положительных потенциалов, чем платина. Кривые для сплавов занимают промежуточное положение между кривыми для чистых металлов.

Потенциостатические кривые для сплавов платины с рутением (до 40% Ru в сплаве) близки к кривым для чистой платины. Повидимому, на поверхности сплава окисление происходит раньше, чем на чистой платине [27].

### КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ИХ СПЛАВОВ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

На рис. V-2 приведены парциальные поляризационные кривые анодного растворения в морской воде чистых металлов платины, палладия, иридия и родия и сплавов платины с палладием, иридием и родием.

Из чистых металлов наиболее высокую стойкость при анодной поляризации имеет платина, наиболее низкую — палладий; родий и иридий занимают промежуточное положение.

Сплавы платины с палладием и родием отличаются более высокой скоростью анодного растворения по сравнению с чистой платиной. Только сплавы платины с иридием (10%) имеют бóльшую стойкость при анодной поляризации. Сплавы платины с иридием использовали в прикладной электрохимии и, в частности, для изготовления анодов в производстве хлора и каустической соды [1, 28].

В ряду чистых металлов Pd — Ir — Rh — Pt процесс анодного растворения сдвигается в сторону более высоких анодных потенциалов и меньших скоростей процесса. Анодное растворение сплавов

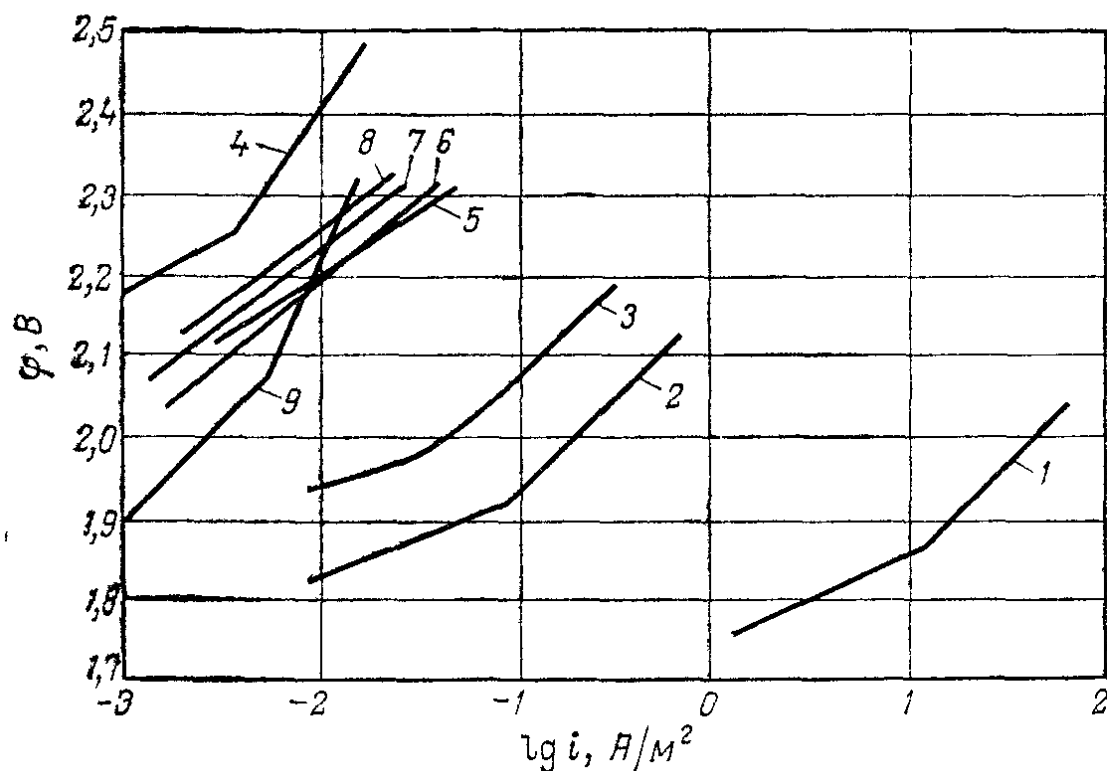


Рис. V-2. Парциальные поляризационные кривые растворения платиновых металлов и их сплавов с платиной в морской воде при 20 °С:

1 — Pd; 2 — Ir; 3 — Rh; 4 — Pt; 5 — Pt + 20% Pd; 6 — Pt + 20% Rh; 7 — Pt + 10% Rh; 8 — Pt + 10% Pd; 9 — Pt + 10% Ir.

происходит при более высоких потенциалах и с меньшими скоростями, чем чистых палладия, иридия и родия.

Анодное растворение платиноиридиевого сплава протекает с наибольшей поляризуемостью, что соответствует меньшей скорости его растворения по сравнению с другими рассмотренными сплавами.

Иридий при анодной поляризации в растворах соляной кислоты более стоек, чем платина [29]. Так, при электролизе 32%-ной соляной кислоты доля тока, расходуемого на растворение платинового анода, составляет около 5%, а при использовании сплава из платины с иридием снижается до 0,9% при содержании в сплаве 10% иридия [13]. Однако при циклической катодно-анодной поляризации смешанных платиноиридиевых электролитических осадков с содержанием иридия от 10 до 38,5% наблюдалось уменьшение иридия в электролитическом осадке [30]. Исследовалось поведение электролитически осажденных смешанных осадков платиновых металлов в процессе окисления метанола [31].

В табл. V-3 приведены значения выхода по току на растворение платиновых металлов и их сплавов с платиной при анодной

поляризации в морской воде (содержание соли 35‰) при 20 °С и различных плотностях тока [23]. Выход по току определяли в опытах длительностью 1400 ч и рассчитывали на образование ионов Pt<sup>4+</sup>, Pd<sup>4+</sup>, Ir<sup>3+</sup> и Rh<sup>3+</sup>. При испытании иридия наблюдалось увеличение хрупкости образца во времени [24].

Таблица V-3. Выход по току на растворение платиновых металлов при различной плотности тока

Материал анода	Выход по току (в % · 10 <sup>4</sup> ) при плотности тока, кА/м <sup>2</sup>					
	0,5	1	1,5	2	3	5
Платина	2,03	2,38	2,53	2,55	2,45	2,67
Родий	14,0	28,0	35,0	37,5	45,5	53,0
Иридий	13,3	46,0	64,0	69,5	75,0	80,0
Палладий	2,7 · 10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	9,2 · 10 <sup>3</sup>	8,0 · 10 <sup>3</sup>	8,3 · 10 <sup>3</sup>	8,5 · 10 <sup>3</sup>
Pt + 10% Pd	4,7	4,54	4,0	3,86	3,62	3,5
Pt + 20% Pd	6,35	6,5	6,5	7,95	6,35	6,6
Pt + 10% Rh	4,1	3,66	2,9	2,78	2,85	3,1
Pt + 20% Rh	5,25	4,45	4,35	4,1	4,1	4,35
Pt + 10% Ir	2,64	1,58	2,0	2,08	2,18	2,18

Опубликовано много работ и предложений по использованию в качестве анодного активного покрытия сплавов платины с иридием [32, 33], палладием [34, 35], родием [36, 37], однако целесообразным является использование только сплавов с иридием.

Много работ посвящено изучению стойкости платины и других металлов платиновой группы при анодной поляризации в различных электролитах [38]. Исследовалось электрохимическое поведение титана, покрытого платиной, родием, иридием [39, 40], а также сплавами платины с иридием [41] и с палладием [26, 42].

Применение высокочувствительного радиохимического метода измерения скорости растворения платины при анодной поляризации [11, 43—48] позволило провести систематические исследования скорости растворения платины в кислых растворах. Было обнаружено значительное увеличение скорости растворения пассивной платины при росте положительного потенциала и установлено постоянство выхода по току на растворение платины в тех случаях, когда на аноде основным процессом являлся процесс выделения кислорода [49—51].

Установлено сильное влияние органических добавок к электролиту на износ платины [5, 52—54], уменьшение скорости коррозии платины при длительном проведении электролиза и, наоборот, увеличение коррозии при перерывах тока [1, 47, 55].

При проведении электролиза водного раствора NaCl (270 г/л) при температуре 80 °С и общей плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> плотность тока растворения платины в кратковременных опытах составляла 2 · 10<sup>5</sup> — 5 · 10<sup>5</sup> А/м<sup>2</sup> [44, 47].



Большой интерес для практических целей представляет исследование анодного растворения платины в слабокислых растворах хлоридов и в хлоратных растворах [56], т. е. в условиях, близких к промышленным, как, например, в производстве хлора и каустической соды, а также хлоратов и перхлоратов.

Установлено, что в начале поляризации скорость анодного растворения платины непостоянна и снижается, однако уже после 4—6 ч анодной поляризации устанавливается устойчивая скорость растворения, мало меняющаяся затем во времени.

Наложением переменного тока на постоянный можно нарушить пассивацию ПТА и добиться быстрого растворения Pt [57].

Исследовалось влияние наложения переменного тока на постоянный при анодной поляризации ПТА в 3%-ном растворе NaCl с добавкой около 1% MgCO<sub>3</sub>, имитирующем морскую воду [58]. Если доля переменной составляющей не превышает 70,7%, т. е. когда наложение переменного тока не изменяет полярность электрода, в течение 500 ч испытания не замечено изменения стойкости ПТА. При увеличении переменной составляющей более 70,7% коррозия существенно возрастает, тем в большей степени, чем меньше частота наложенного переменного тока. На рис. V-3 приведена зависимость скорости коррозии ПТА по измерениям за 500 ч от доли переменной составляющей тока. Образование и адсорбция водорода электродом во время катодного полупериода затрудняют образование окисного слоя на поверхности ПТА и препятствуют пассивированию платины.

На рис. V-4 приведены поляризационная кривая, снятая в гальваностатических условиях в 5 M NaCl (в условиях преимущественного выделения хлора при 40 °C) и парциальные поляризационные кривые для растворения платины, выделения кислорода и для основного анодного процесса — выделения хлора.

В интервале потенциалов 1,4—2,0 В скорость растворения платины постоянна и составляет около  $1,6 \cdot 10^{-4}$  А/м<sup>2</sup>, но значительно увеличивается при потенциале выше 2,0 В. При потенциале от 2,0 до 2,5 В скорость растворения платины возрастает примерно в 100 раз. Это увеличение связывают с тем, что хлоркислородное покрытие поверхности анода при потенциалах 1,9—2,0 В возрастает и достигает двух слоев [59]. При этом же потенциале идет процесс анодного выделения кислорода в газовую фазу, и кривые, характеризующие зависимость скорости растворения платины и выделения

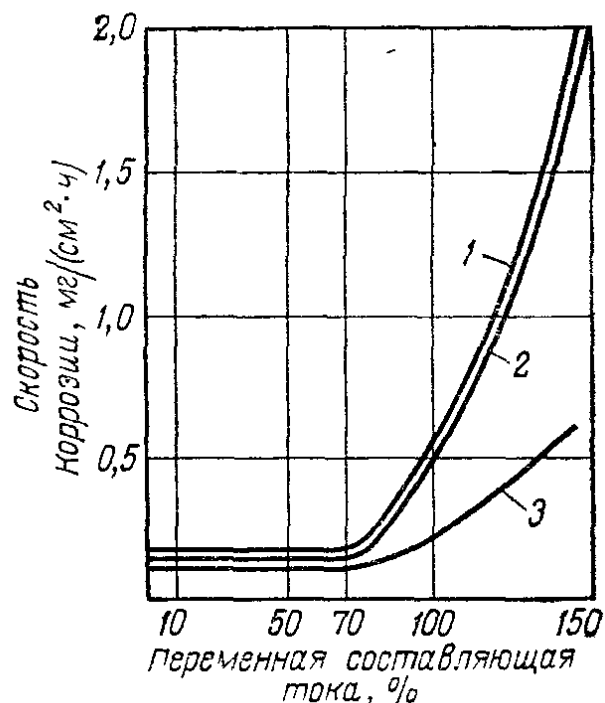


Рис. V-3. Зависимость коррозии ПТА от переменной составляющей наложенного тока при частоте Гц: 1 — 20; 2 — 50; 3 — 100.

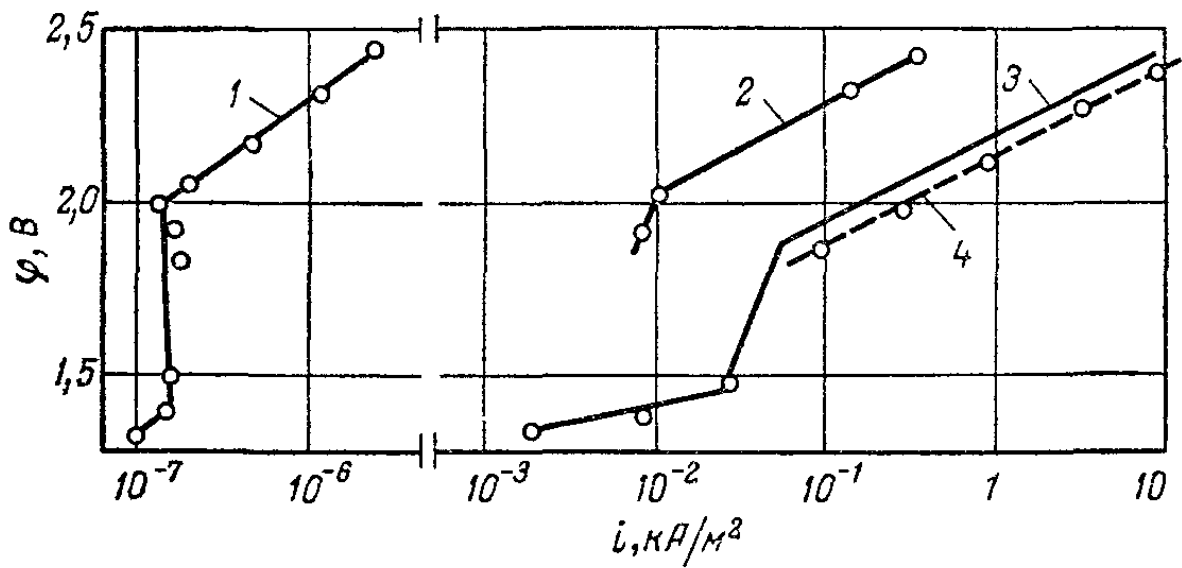


Рис. V-4. Парциальные и общая поляризационные кривые платины в 5 М NaCl при 40 °С:

1 — растворение платины; 2 — выделение O<sub>2</sub>; 3 — выделение Cl<sub>2</sub>; 4 — общая поляризационная кривая.

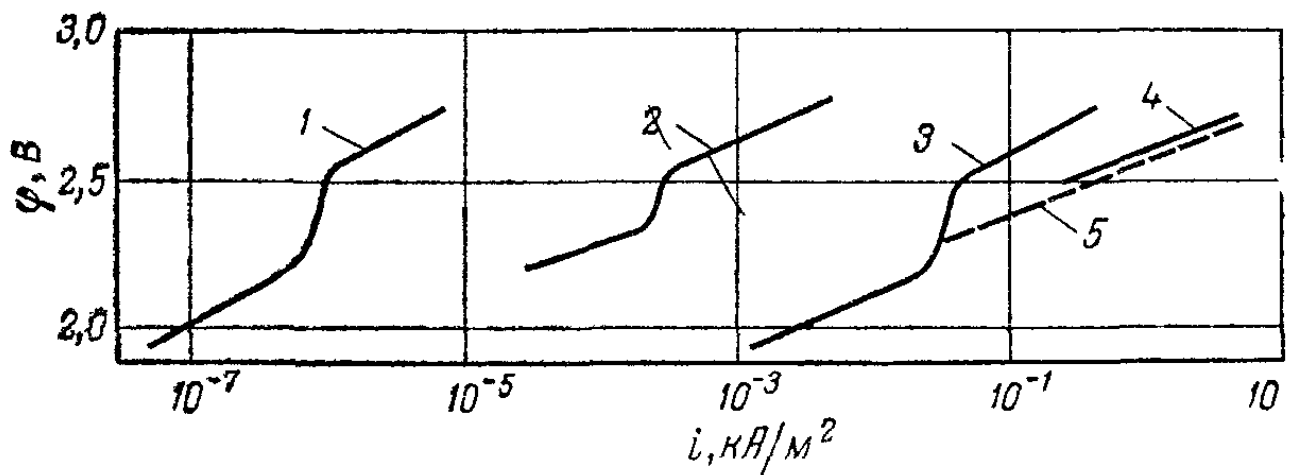


Рис. V-5. Парциальные и общая поляризационные кривые платины в 6 М NaClO<sub>3</sub> при 40 °С:

1 — растворение платины; 2 — выделение озона; 3 — выделение кислорода; 4 — окисление ClO<sub>2</sub>; 5 — общая поляризационная кривая.

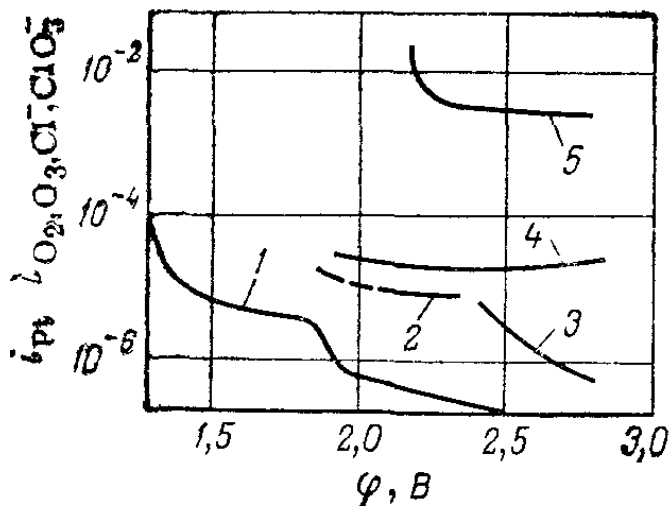


Рис. V-6. Зависимость отношения скорости растворения платины ( $i_{Pt}$ ) к парциальной скорости других анодных процессов ( $i_{O_2}$ ,  $i_{Cl^-}$ ,  $i_{ClO_3^-}$ ) от потенциала:

1 — выделение хлора, 5 М NaCl; 2 — выделение O<sub>2</sub>, 5 М NaCl; 3 — окисление ClO<sub>2</sub>, 6 М NaClO<sub>3</sub>; 4 — выделение O<sub>2</sub>, 6 М NaClO<sub>3</sub>; 5 — выделение озона, 6 М NaClO<sub>3</sub>.

кислорода от потенциала, будут параллельны друг другу. Процесс анодного выделения хлора в газовую фазу начинается при более низком анодном потенциале (1,85 В).

На рис. V-5 приведена общая и парциальная поляризационные кривые в 6 н.  $\text{NaClO}_3$  при 40 °С, т. е. в условиях, когда преобладающим процессом является выделение кислорода и окисление  $\text{ClO}_3^-$  до  $\text{ClO}_4^-$ . Так же как и в хлоридных растворах, в растворах  $\text{NaClO}_3$  кривая растворения платины и выделения кислорода аналогичны. На обеих кривых при потенциале 2,2—2,5 В отмечается торможение процесса, связанное с адсорбцией ионов  $\text{ClO}_3^-$  и началом их окисления [60, 61].

Скорость растворения платины и анодного выделения кислорода при потенциале 2,0—2,2 В практически не меняется при переходе от 5М  $\text{NaCl}$  к 6М  $\text{NaClO}_3$ .

На рис. V-6, по данным рис. V-4 и V-5, приведена зависимость отношения парциальной скорости растворения платины к скоростям других процессов, протекающих одновременно на аноде, от потенциала. Отношение скорости растворения платины к скорости выделения кислорода незначительно меняется с ростом потенциала и практически не зависит от природы аниона и преобладающего анодного процесса. В интервале потенциалов 1,9—2,8 В это отношение составляет от  $0,7 \cdot 10^{-5}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  для хлоридных и хлоратных растворов.

Отношение скорости растворения платины к скоростям других процессов (выделение  $\text{Cl}_2$ , окисление  $\text{ClO}_3^-$ ) увеличивается с ростом потенциала в десятки и сотни раз. Независимость отношения скорости растворения платины к скорости выделения кислорода от потенциала наблюдалась также при электролизе 3 н.  $\text{HClO}_4$  [50, 51], и величина этого отношения была близка к приведенной ранее цифре. В ацетатных растворах при 30 °С в интервале потенциалов 2,4—3,2 В выход по току на растворение платины близок к  $2 \cdot 10^{-3}\%$ .

В широком интервале изменения потенциалов процессы анодного растворения платины в водных ацетатных растворах определяются составом и свойствами поверхностных кислородных соединений металла [62]. В водных растворах уксусной кислоты, где состав окисных пленок близок [63] к составу пленок в растворах хлорной кислоты, скорости растворения платины и характер зависимости скорости растворения от потенциала в интервале 1,8—2,86 В близки к этим же величинам в растворах хлорной кислоты [51].

Соотношение скоростей растворения платины и выделения кислорода остается постоянным и не зависит от потенциала электрода, природы аниона и протекающих одновременно на аноде других процессов. Это позволяет предположить, что оба рассматриваемых процесса имеют общие электрохимические стадии, определяющие скорость их протекания. Поскольку анодные реакции выделения кислорода (так же как и озона) при потенциалах выше 1,5 В протекают с участием поверхностных окислов платины [64—67], вероятно предположение, что и анодное растворение платины также должно протекать через стадию образования промежуточного окисла.

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПЛАТИНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ МОРСКОЙ ВОДЫ

Скорость анодного растворения платины при электролизе морской воды зависит от условий процесса электролиза. На рис. V-7 приведена [23] зависимость скорости анодного растворения платины от плотности тока и температуры при электролизе морской воды.

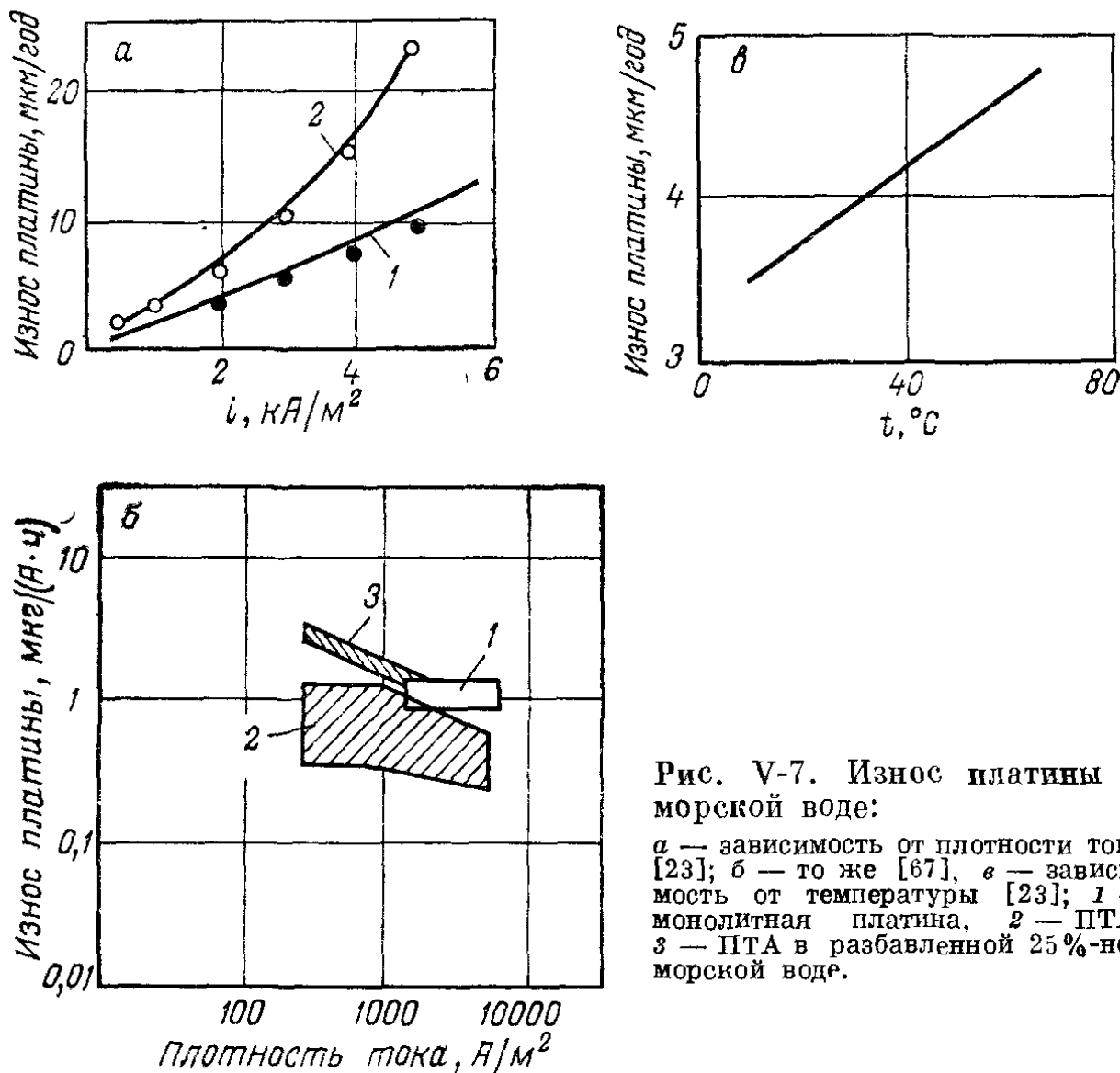


Рис. V-7. Износ платины в морской воде:

*a* — зависимость от плотности тока [23]; *б* — то же [67], *в* — зависимость от температуры [23]; 1 — монолитная платина, 2 — ПТА; 3 — ПТА в разбавленной 25%-ной морской воде.

Данные получены весовым методом при кратковременных испытаниях. При длительной стационарной работе можно ожидать значительное уменьшение скорости анодного растворения платины. Однако по технологическим соображениям иногда целесообразно систематически прерывать течение электрохимического процесса. Периодически меняя полярность, можно предотвратить образование вредных осадков на катоде, приводящих к нарушению потоков электролита или к образованию коротких замыканий [57]. Это продлевает срок службы электродного комплекта электролизера.

Результаты длительных лабораторных наблюдений скорости износа монолитной платины и платины, гальванически осажденной на титане, приведены на рис. V-7, б [67].

При наблюдении в течение 4 лет отмечена несколько более высокая стойкость монолитной платины по сравнению с гальванически

осажденной. Разбавление морской воды приводит к некоторому увеличению износа платины.

Скорость коррозии гальванически осажденной платины в начале поляризации выше скорости коррозии монолитной.

С ростом температуры и степени пульсации выпрямленного тока скорость коррозии платины возрастает (рис. V-8). Изменение скорости протока морской воды в пределах от 0,8 до 25 м/с не оказывает заметного влияния на скорость анодного растворения платины [23].

Скорость коррозии платины возрастает с увеличением плотности тока, однако удельная скорость анодного растворения на единицу пропущенного тока и выход по току на растворение монолитной платины с увеличением общей анодной плотности тока меняются мало (табл. V-4).

Таблица V-4. Выход по току на растворение платины в морской воде (содержание соли 35<sup>0</sup>/<sub>00</sub>) при 20 °С и различной плотности тока в расчете на Pt<sup>2+</sup>

Общая анодная плотность тока, кА/м <sup>2</sup>	Скорость растворения платины		Выход по току, % · 10 <sup>4</sup>	Плотность тока на растворение платины, А/м <sup>2</sup> · 10 <sup>3</sup>
	мкм/год	г/(А ч) · 10 <sup>6</sup>		
0,5	0,75	3,65	2,03	1
1,0	1,75	4,3	2,38	2,38
1,5	2,80	4,55	2,53	3,8
2,0	3,74	4,6	2,55	5,1
3,0	5,40	4,4	2,45	7,35
5,0	9,85	4,8	2,67	13,8

На рис. V-9 приведена парциальная поляризационная кривая растворения платины в процессе электролиза морской воды при 20 °С. При потенциале выше 2.2 В угол наклона кривой меняется, что свидетельствует о торможении растворения платины при высоких положительных потенциалах, очевидно вследствие образования на поверхности платины высших окислов платины PtO<sub>3</sub>.

В морской воде допустимая плотность тока и стойкость ПТА ограничены возможностью пробоя титановой основы. Пробой титановой основы зависит от условий электролиза [68—70]; потенциал пробоя ПТА в морской воде может снижаться до 7 В и ниже. Платиновое покрытие на титане оказывает существенное влияние на условия возникновения пробоя на ПТА [6, 71]. В табл. V-5 приведены значения потенциала ПТА, плотности тока и количества электричества, прошедшего через 1 м<sup>2</sup> поверхности анода до пробоя, для различных толщин платинового покрытия. С увеличением толщины платинового слоя возрастает критическая плотность тока и напряжение пробоя на ПТА. Пробой возникает на границе раздела фаз электрод — жидкость — газ [71], являющейся наиболее слабым местом системы. Устойчивость ПТА к пробоям можно повысить,

Т а б л и ц а V-5 Влияние толщины платинового покрытия на условия пробоя ПТА

Толщина платинового покрытия, мкм	Потенциал ПТА, В	Плотность тока пробоя, $A/m^2 \cdot 10^{-4}$	Количество электричества, прошедшего до пробоя, $A \cdot ч/m^2 \cdot 10^4$
1	2,42—2,53	1,0—1,3	5,0
3	2,8—3,0	4,0	35,5
6	3,0—3,5	7,5	86,5

наносся на титановую основу перед платинированием тонкий слой из окислов рутения [72], который, по-видимому, изменяет состояние поверхности титана и делает его более устойчивым к пробоям.

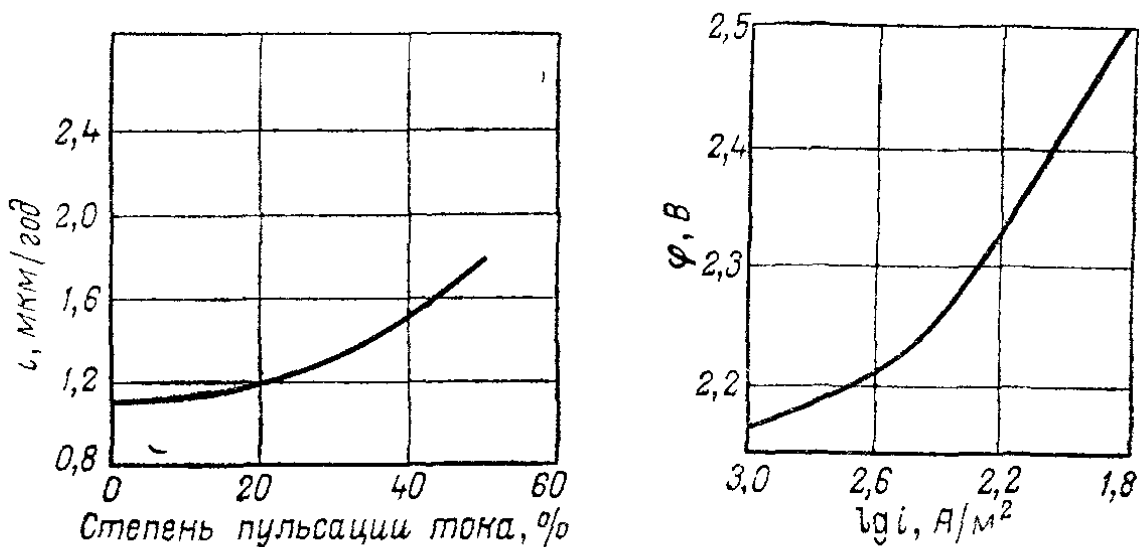


Рис. V-8. Зависимость скорости анодного растворения платины от степени пульсации выпрямленного тока.

Рис. V-9. Парциальная поляризационная кривая растворения платины в морской воде при 20 °С.

Поведение титановой основы и влияние толщины платинового слоя, нанесенного на титан, будут рассмотрены ниже.

### ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСНЫХ СЛОЕВ НА ПЛАТИНЕ

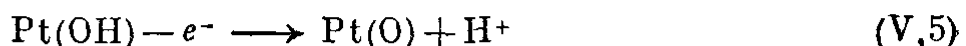
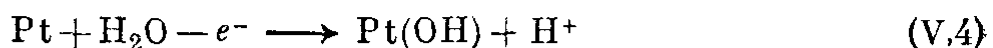
Механизм электрохимических процессов, протекающих на аноде, и их кинетика зависят от многих факторов. Изменяя материал анода и состояние его поверхности, можно добиться изменения протекающих на электроде процессов, а в случае одновременного протекания нескольких процессов и их относительной скорости.

Анодные реакции протекают обычно при высоких положительных потенциалах, т. е. в условиях, когда поверхность металлических анодов частично или полностью покрывается соединениями окисного характера. Это могут быть хемосорбированные слои или фазовые окислы с различной степенью окисления. При более низких потен-

диалах на платине и других платиновых материалах образуются хемосорбированные слои кислорода, при более высоких анодных потенциалах образуются слои фазовых окислов, состав которых может зависеть от условий и величины анодного потенциала [73].

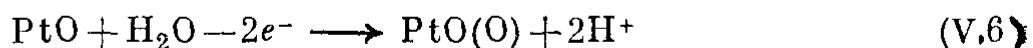
Сорбированный на платине кислород неодинаков по своей химической активности. Исследования с использованием меченого кислорода  $^{18}\text{O}$  показали, что кислород первого монослоя только в незначительной степени участвует в анодном процессе выделения кислорода. Хемосорбированный кислород, входящий в состав второго монослоя, принимает заметное участие в общем процессе выделения молекулярного кислорода; основное количество молекулярного кислорода выделяется с участием лабильной формы поверхностного окисла, который удается обнаружить только при очень быстром снятии кривых восстановления [74].

При повышении потенциала от 0,7 до 1,0—1,2 В на поверхности платинового анода происходит необратимая адсорбция кислородсодержащих частиц и образование окислов платины по схеме [75—77]:

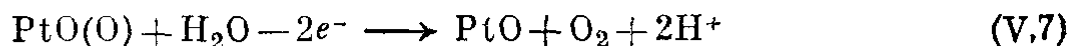


Количество окисла (PtO) увеличивается в линейной зависимости с ростом потенциала и достигает монослойного покрытия при 1,4—1,5 В [74, 78—80].

При увеличении потенциала до 2,0—2,1 В кислородное покрытие возрастает до 2—3 монослоев [74, 78—81]. При потенциале выше 1,5 В происходит изменение природы кислородного окисла на поверхности платины [81, 82]:



По-видимому, процесс анодного выделения кислорода протекает с участием поверхностных кислородных соединений типа PtO(O) [83—85] по схеме:



Это подтверждается опытами с меченым кислородом  $^{18}\text{O}$  [83].

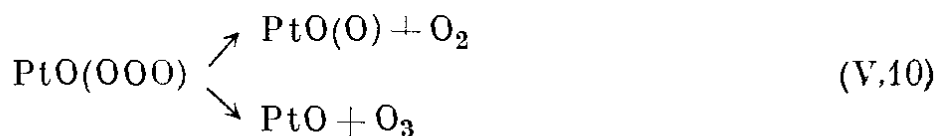
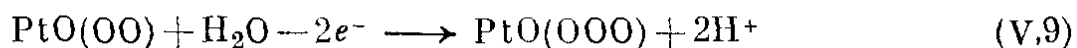
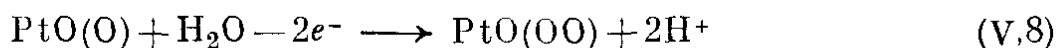
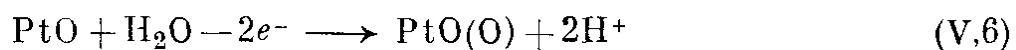
При повышении анодного потенциала до 2,7—2,8 В продолжается дальнейшее окисление поверхности платины до окисла формальной стехиометрии  $\text{PtO}_3$ , который по термодинамическим данным может образовываться при потенциале выше 2,0 В и имеет перекисное строение.

В этой области потенциалов наблюдается образование под слоем  $\alpha$ -окисла ( $\text{PtO}_2$ ), нового фазового окисла, являющегося полупроводником *p*-типа.

При потенциалах от 2,4 до 2,5 В на окисленной поверхности платины начинают адсорбироваться анион-радикалы, что приводит к перераспределению скачка потенциалов и торможению процесса выделения кислорода — повышению перенапряжения его выделения.

Одновременно с выделением кислорода образуется также в небольшом количестве озон.

Общая схема процесса может быть представлена в виде [85, 86]:



При потенциалах выше 2,6—2,7 В на аноде протекают процессы с участием хемосорбированных радикалов и образуются новые продукты высокой степени окисления: при электролизе серной кислоты — надсерная кислота; при электролизе хлорной кислоты — хлорный ангидрид; при электролизе растворов карбоновых кислот и их солей — этана, диметилсебацата и др. Низкая температура оказывает стабилизирующее действие на адсорбированные лабильные промежуточные частицы и способствует повышению выхода по току перечисленных выше продуктов.

Хемосорбированные, или фазовые окисные слои, образуясь при определенных условиях на поверхности анода, изменяют электрохимические, адсорбционные, каталитические свойства поверхности электрода, приводят к изменению распределения скачка потенциала и, естественно, влияют на направление и скорость протекающих на аноде электрохимических процессов.

Состав и свойства соединений окисного типа на поверхности анода определяются условиями их образования, в том числе величиной положительного потенциала, приложенного к электроду; с другой стороны, образование окисных слоев на аноде определяет величину его потенциала и другие электрохимические характеристики анода.

В кислых растворах прочная хемосорбция кислорода начинается при потенциалах от 0,8 В, а в щелочных от 0,5—0,6 В. Показано [81], что концентрация кислоты от 1 н. до 10 н. не влияет на свойства хемосорбированного слоя. С ростом потенциала до 1,5 В частицы, покрывающие поверхность платины, не меняют своего состава и природы. С увеличением величины анодного потенциала, как уже говорилось ранее, происходит дальнейшее окисление платиновой поверхности и при потенциале выше 2 В — образование двух различных по своей природе и составу окисных слоев [81]. На поверхности анода хемосорбированный слой кислорода заменяется новым окислом, получившим название  $\alpha$ -окисел. Толщина этого окисла достигает 13 Å и при дальнейшей поляризации не изменяется.

Образование второго окисного слоя —  $\beta$ -окисла происходит при потенциалах 2,1—2,4 В при сохранении на его поверхности  $\alpha$ -окисла. Стехиометрический состав  $\beta$ -окисла близок к соединению PtO, степень окисления  $\alpha$ -окисла примерно в 1,3 раза больше, чем  $\beta$ -окисла. При потенциалах выше 2,4 В образование  $\beta$ -окисла не



происходит и поверхность платинового анода покрывается только  $\alpha$ -окислом [87]. Образование  $\alpha$ -окисла, который ведет себя аналогично полупроводнику *n*-типа, приводит к уменьшению скорости реакции анодного выделения кислорода. Увеличение толщины  $\beta$ -окисла, аналогичного полупроводнику *p*-типа, наоборот, способствует увеличению скорости анодного выделения кислорода.

Таким образом, свойства платиновых анодов и ПТА обусловлены образованием или наличием на поверхности анода окислов и хемосорбированных слоев, на которых и происходит электродная реакция. Состояние поверхности анода и ход электрохимической реакции взаимосвязаны между собой и оказывают влияние друг на друга. В щелочных, сульфатных, фосфатных и других растворах, где основным анодным процессом является выделение кислорода, окисление поверхности анода протекает быстро. В хлоридных или содержащих ионы хлора электролитах основным анодным процессом на ПТА или платине может быть разряд хлор-ионов, поэтому окисление поверхности анода замедляется из-за низкой скорости образования кислорода в результате действия ионов хлора. Происходит частичное вытеснение кислорода хлором [88—91]. В присутствии хлор-ионов в электролите в процессе анодной поляризации платины происходит взаимная конкуренция кислорода и хлор-ионов. Предварительное окисление поверхности анода снижает адсорбцию ионов галоидов в кислых растворах [92—94]. Аналогичные явления наблюдаются также при адсорбции поверхностью анода других частиц, в том числе и органических молекул. Так, на платиновом аноде при потенциале выше 1,6 В при адсорбции бензола и нафталина наблюдалось частичное вытеснение хемосорбированного кислорода. Адсорбция связана с внедрением органических молекул в поверхностный слой окисла и образованием устойчивых поверхностных соединений, влияющих на электрохимические свойства поверхности [95].

Методами рентгеноструктурного анализа и термовакуумной экстракции было установлено, что в концентрированной азотной кислоте происходит окисление платины с образованием твердого раствора кислорода в платине на глубине нескольких молекулярных слоев [96].

Процессы адсорбции кислорода на платине и платиновых металлах и в настоящее время являются объектом всесторонних многочисленных исследований [97—102].

### ПАССИВИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ И ПТА В ПРОЦЕССЕ РАЗРЯДА ИОНОВ ХЛОРА

При длительной анодной поляризации платиновых анодов и ПТА в растворах хлоридов происходит пассивирование платины по отношению к процессу разряда хлор-ионов [103—108]. При неизменной плотности тока значение потенциала ПТА и платинового анода увеличивается и зависит от условий и времени поляризации. На рис. V-10 приведены потенциодинамические поляризационные кривые для ПТА: при 80 °С в 0,5 н. HCl на электродах с

предварительной поляризацией в течение различного времени ( $\tau$ , мин); скорость изменения потенциала 4 В/мин [109].

В зависимости от условий поляризации потенциал ПТА при одинаковых прочих условиях может изменяться на 0,4—0,5 В. С ростом потенциала изменяется соотношение скоростей разряда кислорода и хлора. Каждому значению потенциала ПТА отвечает определенное содержание кислорода в анодном газе и выход кислорода по току независимо от того, каким образом получен этот потенциал. Зависимость содержания кислорода в анодном газе от потенциала анода приведена на рис. V-11. В процессе анодной поляризации происходит

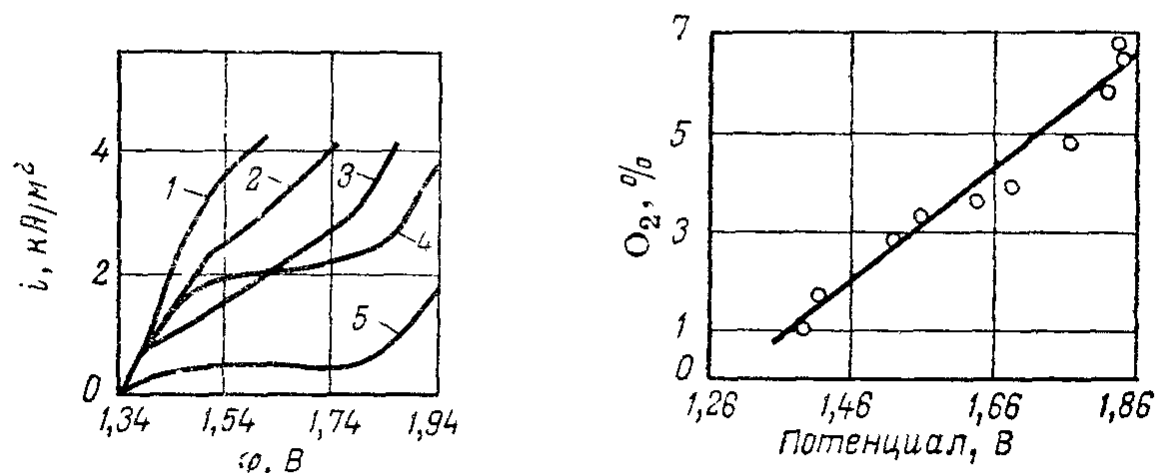


Рис. V-10. Потенциодинамические поляризационные кривые на ПТА при 80 °С в 0,5 н. HCl:

1 — предварительная катодная активация; анодная поляризация при: 2 —  $\varphi = 1,64$ ,  $\tau = 1$ ; 3 —  $\varphi = 1,64$ ,  $\tau = 60$ ; 4 —  $\varphi = 1,94$ ,  $\tau = 1$ ; 5 —  $\varphi = 1,94$ ,  $\tau = 60$ .

Рис. V-11. Зависимость содержания  $O_2$  в анодном газе от потенциала ПТА в процессе электролиза 0,5 н. HCl при  $i = 1,25$  А/м<sup>2</sup> и 80 °С.

окисление поверхности анода и изменяется перенапряжение выделения хлора и кислорода, причем перенапряжение выделения хлора увеличивается в большей степени, чем кислорода. Это можно объяснить затруднениями адсорбции ионов хлора на образующейся новой поверхности с более высокой степенью окисления [51, 59, 92—94, 110].

В процессе получения хлора и каустической соды электролизом с диафрагмой концентрированных водных растворов поваренной соли при анодной плотности тока менее 2 кА/м<sup>2</sup> и при рН = 3 потенциал ПТА и платинового анода близок к нормальному потенциалу выделения хлора, т. е. перенапряжение выделения хлора невелико. При рН > 3 происходит медленное пассивирование ПТА и потенциал увеличивается на 0,4—0,5 В [11]. С увеличением рН скорость изменения потенциала увеличивается.

Пассивирование ПТА связано с накоплением в анолите окислителей в виде  $ClO^-$  и  $ClO_3^-$ . Изменение потенциала платинового анода и ПТА при увеличении рН связано с увеличением выхода кислорода по току в результате снижения выхода хлора по току. При повышении потенциала до 1,8—1,9 В выход кислорода возрастает до 1,0—1,1%, тогда как выход по току кислорода при рН = 3 составляет 0,4%. При рН < 3 устанавливаются первоначальные значения

потенциала и выхода по току кислорода, что сопровождается заметным гистерезисом.

Можно сделать вывод, что при увеличении рН анолита происходит труднообратимое окисление платинового слоя ПТА, которое влечет за собой увеличение перенапряжения выделения хлора на 0,4—0,5 В и относительной скорости побочного процесса выделения кислорода. По сравнению с графитовыми анодами скорость выделения кислорода на ПТА в 3—4 раза меньше, и при прочих равных условиях в процессе электролиза растворов NaCl в электролизерах с диафрагмой устанавливается более высокое значение рН анолита [111].

Для предотвращения пассивации платины в процессе выделения хлора величина рН электролита не должна увеличиваться выше 3 [11], что довольно трудно осуществить в производственных условиях. Для предотвращения пассивации платиновых анодов применяют наложение пульсирующего тока [104—106]. Однако при определенных условиях наложение переменного тока может приводить к росту коррозии платины [86].

Изучалась возможность предотвращения пассивации платинового анода при использовании сплавов платины с иридием [112—113]. Небольшие добавки иридия (0,5%) к платине при поляризации в 0,1 н., 1 н. и насыщенном растворе NaCl способствуют только кратковременной задержке поляризации. Чтобы предотвратить поляризацию на длительное время, необходимо увеличить содержание иридия в сплаве, что существенно меняет механические свойства сплава. Задержка пассивации на 6000 ч возможна при использовании сплавов, содержащих 5—10% иридия, а на 8000 ч — 20—30% иридия [112].

Для свижения напряжения на платиновом аноде или ПТА предложена предварительная катодная обработка их в кислом (рН = 3,5) растворе хлорида [114] с реверсом тока при повышенной плотности тока [115] или прогрев для облегчения протекания процессов рекристаллизации в платиновом слое при температуре 375—1500 °С [116].

#### ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ АНОДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Структура электролитически осажденной платины отличается от структуры монокристаллической. Удельная каталитическая активность и адсорбционные свойства платиновых осадков отличаются от этих свойств компактной платины [117—121], причем свойства осадка зависят от условий его образования, в частности от потенциала осаждения платины. Структура осадков, полученных при потенциале  $-0,05$  В, менее дефектна и более стабильна, чем осадков, полученных при потенциале  $+0,25$  В [118—122].

Можно ожидать, что электрохимические характеристики платинотитановых анодов, полученных гальваническим осаждением

платины на титан, могут несколько отличаться от характеристик монолитной платины. В действительности есть некоторые различия в поведении ПТА; это зависит от способа нанесения платинового слоя, его толщины и последующей обработки. Однако эти различия незначительны, и основные характеристики ПТА с гальваническим слоем платины и с платиной, приваренной в виде фольги к титановой основе анода, мало отличаются от характеристик электродов из монолитной платины. Поэтому практически во всех процессах, где в качестве анода применяют платину, монолитные платиновые аноды могут быть заменены платинотитановыми. В некоторых процессах, в частности при электролизе растворов хлоридов с целью получения хлора или гипохлоритов, в электрохимических установках обессоливания и при электролизе щелочно-карбонатных растворов вместо монолитных платиновых анодов используют титан с гальванически осажденным слоем платины.

При толщине платинового слоя менее 1 мкм потенциал выделения хлора из растворов хлоридов щелочных металлов на ПТА практически не отличается от потенциала сплошного платинового анода в интервале плотностей тока от 1 до 8 кА/м<sup>2</sup>. На рис. V-12 приведены значения потенциалов выделения хлора из растворов хлористого натрия, близких к насыщенным, при 80 °С и рН = 3 на платиновом и платинотитановом анодах, полученном гальваническим осаждением платины. Потенциалы замерены на лабораторной модели электролизера с диафрагмой и на промышленной модели электролизера. При одних и тех же условиях потенциалы выделения хлора на платине и ПТА практически одинаковы.

В процессе электролиза платиновое покрытие ПТА подвергается постепенному износу вследствие анодного растворения (химического износа) и механического разрушения платинового слоя электрода. Анодное растворение платины ПТА при анодной поляризации подчиняется тем же закономерностям, что и растворение монолитной платины, однако имеет свои особенности, что связано со структурой гальванически осажденной платины.

Механический износ ПТА происходит в результате электрохимического окисления или растворения титановой основы ПТА через поры покрытия. В зависимости от состава электролита, рН, потенциала, при котором протекает электрохимический процесс на ПТА, и других факторов изменяется скорость процессов взаимодействия титановой основы с электролитом, окисление или растворение ее и нарушение адгезии платинового слоя с титановой основой [5, 7, 123]. На электродах с губчатым платиновым покрытием в процессе анодной поляризации с поверхности анода может удаляться платина в виде мелкой металлической пыли. Особенно сильно это проявляется в начале анодной поляризации и может быть причиной значительной потери платины именно в этот период работы электрода.

Получение достоверных данных о скорости анодного растворения платины ПТА затрудняется тем, что этот процесс зависит от ряда факторов и, в частности, от длительности процесса анодной поляризации. Как говорилось ранее, наибольшая скорость анодного

растворения платины наблюдается в начальный период анодной поляризации и при сохранении всех прочих условий постоянными (плотность тока, состав электролита, температура, значение анодного потенциала) уменьшается со временем в течение длительной непрерывной анодной поляризации. Лабораторные исследования скорости коррозии платины и ее изменения во времени, полученные с помощью радиоизотопного или весового метода, могут дать достаточно точные

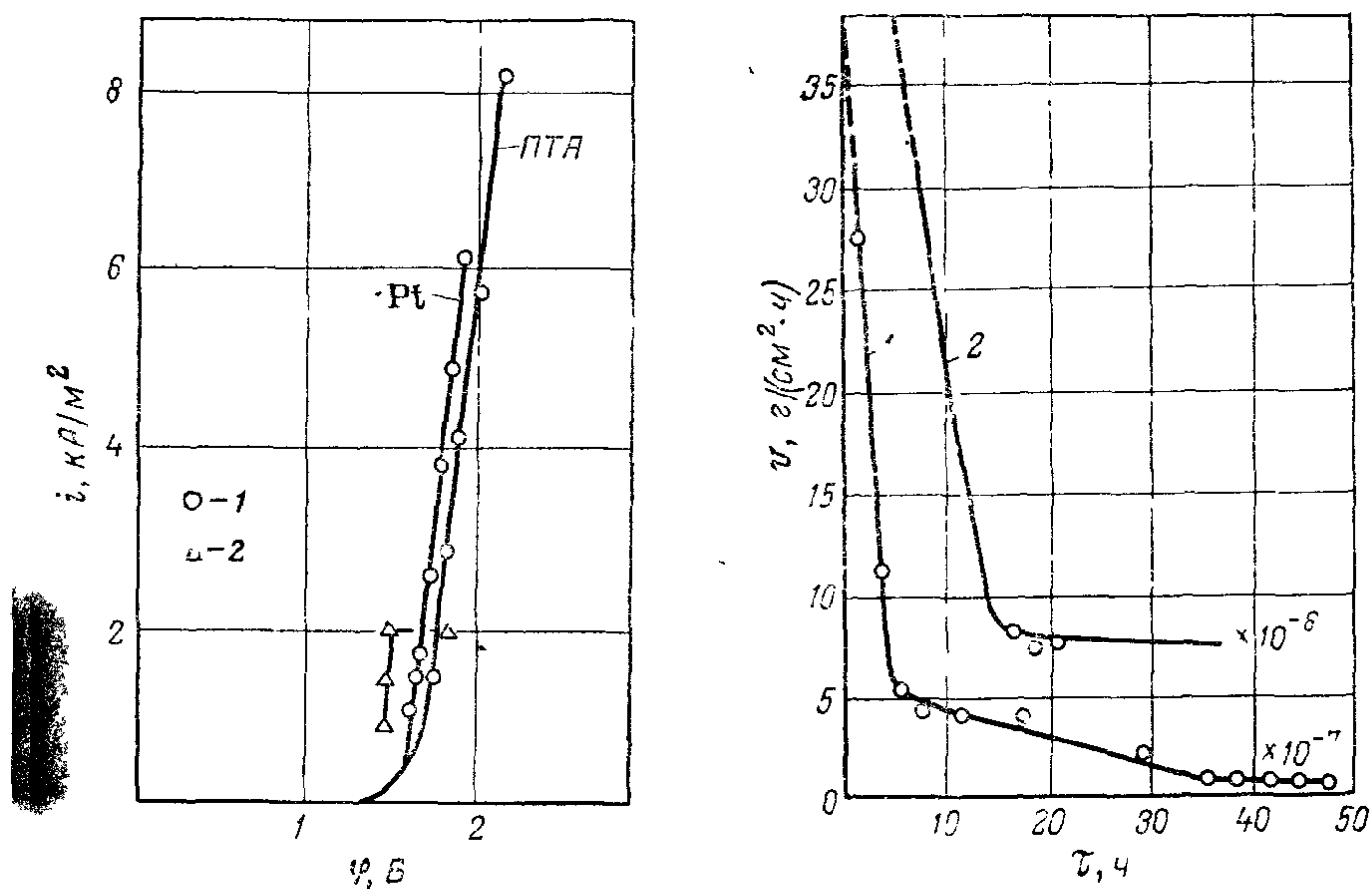


Рис. V-12. Потенциалы выделения хлора на платине и ПТА в растворе NaCl (300 г/л) при 80 °С и различной плотности тока:

1 — лабораторные измерения; 2 — измерения на промышленной модели электролизера.

Рис. V-13. Зависимость скорости анодного растворения от продолжительности электролиза:

1 — монокристаллическая платина; 2 — ПТА.

результаты. Однако длительные исследования в лаборатории затруднительны, поэтому обычно получают характеристики платиновых анодов в течение небольшого отрезка времени анодной поляризации — десятков или сотен часов работы. Для получения данных о растворении платинового анода в течение многих месяцев или нескольких лет необходимо проводить исследования в промышленных или полупромышленных условиях. Результаты этих исследований имеют значительный разброс, и для получения достоверных данных используют усреднение результатов многих опытов.

Для характеристики поведения платины и ПТА при анодной поляризации в концентрированных растворах поваренной соли (270—300 г/л) при 80 °С, т. е. в условиях получения хлора электролизом растворов NaCl, были проведены исследования скорости растворения анодов из монокристаллической платины и ПТА в лаборатории

радиоизотопным и весовым методами; одновременно велась наблюдение за ПТА при длительной поляризации в промышленных электролизерах типа БГК-17 с диафрагмой [124].

На рис. V-13 приведена зависимость скорости растворения анода из монолитной платины и ПТА от длительности электролиза в насыщенном растворе NaCl (300 г/л) при 80 °С и плотности тока 0,1 кА/м<sup>2</sup>, определенная радиоизотопным методом; анодный потенциал составлял 1,34—1,38 В. В течение первых 5—15 ч анодной поляризации скорость растворения платины резко уменьшается как на платиновом, так и на платинотитановом аноде. При дальнейшей

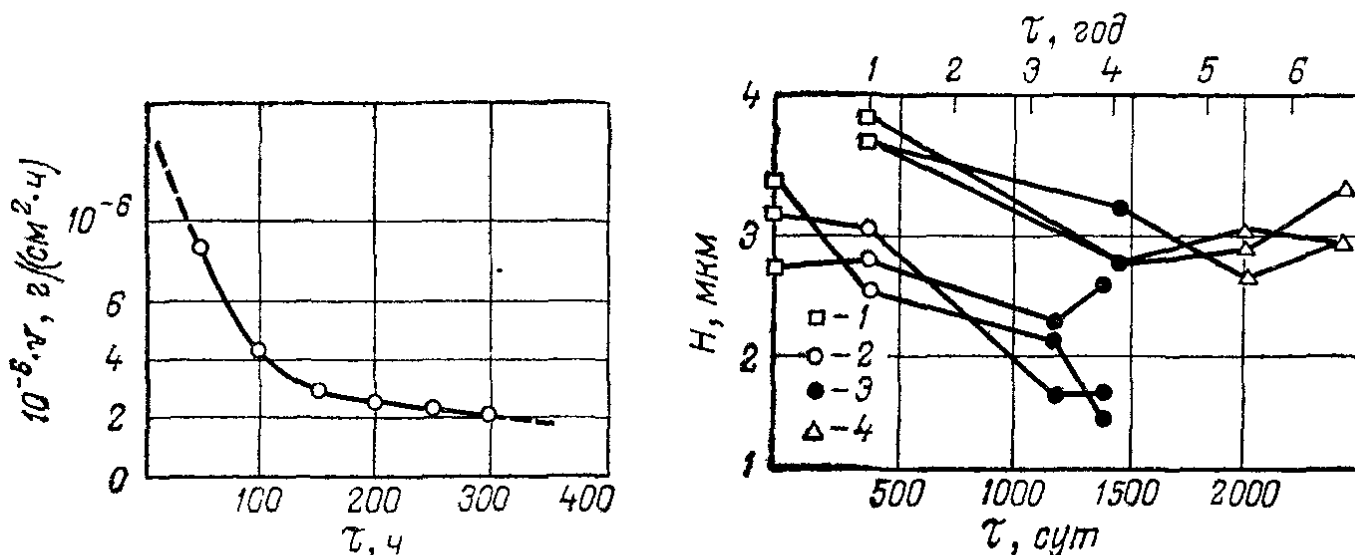


Рис. V-14. Скорость анодного растворения ПТА в растворе NaCl (270 г/л) при 80 °С и плотности тока 1 кА/м<sup>2</sup>.

Рис V-15. Изменение толщины платинового покрытия при длительной эксплуатации в промышленном хлорном электролизере. Изменения толщины проводились:

1 — в процессе платинирования по привесу; 2, 3 и 4 — на  $\beta$ -толщиномерах различных типов.

поляризации скорость растворения платины продолжает уменьшаться, но уже не так быстро. Скорость растворения ПТА в течение первых 30 ч поляризации намного выше, чем монолитной платины. Это можно объяснить более рыхлой структурой гальванически осажденной платины по сравнению с монолитной. По-видимому, по этой же причине у ПТА наблюдается более медленный спад скорости растворения со временем, чем у монолитного платинового анода.

На рис. V-14 приведена зависимость скорости растворения платины от продолжительности электролиза на ПТА, полученная весовым методом при поляризации в растворе NaCl (270 г/л) при 80 °С и плотности тока 1,0 кА/м<sup>2</sup>; величина рН электролита 3—5; потенциал анода — 1,60—1,85 В. Электролиз проводился ежедневно в течение 6—7 ч с перерывами на ночь. Величина износа платины, определенная этим способом, в течение всего периода работы анода близка к величине износа, полученной при радиоизотопном методе измерения. Динамику растворения платины в первые 30—50 ч этим методом определить не удалось вследствие малой его чувствительности.

Сопоставляя кривые износа платины на ПТА, полученные радиоизотопным и весовым методами, можно сделать вывод, что кривая на рис. V-14 является соответствующим продолжением кривой 2 на рис. V-13. В условиях прерывания процесса электролиза через каждые 6—7 ч постоянная скорость коррозии платины не была получена даже после 300 ч анодной поляризации. Данные о скорости коррозии платины, полученные в этих опытах, очевидно, завышены из-за некоторой депассивации платины во время перерывов процесса электролиза [11, 45].

По рис. V-13 и V-14 можно судить о том, что процесс пассивирования платины при анодной поляризации требует длительного времени и формирование стабильных окисных слоев на поверхности платины наступает не сразу после приложения анодного потенциала. Как уже говорилось, на монолитной платине этот процесс, по-видимому, завершается в более короткий срок и замедляется при использовании гальванически осажденной платины. Предварительное окисление платины в горячей концентрированной  $\text{HNO}_3$  ускоряет процесс формирования пассивирующих слоев на аноде [45].

В дополнение к лабораторным исследованиям поведения ПТА в хлоридных электролитах [10, 11] проведено также изучение ПТА при длительной эксплуатации их в промышленных электролизерах типа БГК-17 [124, 125]. Скорость растворения платины на ПТА определялась по изменению толщины платинового покрытия после определенного тура работы анодов. Электролизеры с ПТА работали непрерывно с перерывами через 3—6 мес для смены или промывки диафрагмы. Средняя исходная толщина платинового покрытия новых ПТА определялась по привесу в процессе платинирования; в процессе эксплуатации при остановках — измерением толщины покрытия при помощи  $\beta$ -толщиномера. Было показано, что измерение толщины платины  $\beta$ -толщиномером и расчеты по привесу в процессе платинирования давали одинаковые результаты с точностью до 0,2 мкм.

Длительные испытания в промышленных электролизерах проводились с ПТА, на которые платину осаждали из тетрааминонитритного и моноаминонитритного [126] электролита. Тетрааминонитритный электролит далее будет обозначен индексом 1, а моноаминонитритный — индексом 2.

На рис. V-15 приведена зависимость изменения толщины платинового слоя ПТА от длительности эксплуатации для нескольких электродов в двух электролизерах. Начальная толщина слоя платины электродов была различна, скорости растворения платины имели практически одинаковые значения. После 1500—2000 дней работы измерения толщины платинового слоя  $\beta$ -толщиномером давали значительный разброс. Средняя скорость растворения за весь период работы платинового слоя ПТА по результатам испытания электродов в семи электролизерах типа БГК-17 приведена на рис. V-16. Ясно видно уменьшение скорости растворения платины со временем, особенно сильное в начальный период. Средняя скорость растворения платины за 2000—2500 дней в 1,5—2 раза ниже, чем за первые 500 дней. Пассивность ПТА, полученных осаждением платины из

моноаминитритного электролита, значительно выше, чем электродов, полученных из тетрааминитритного электролита.

Средняя величина износа платинового слоя ПТА при многолетних испытаниях в производственных условиях может быть оценена величиной в пределах  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·ч). По сравнению с данными лабораторных испытаний результаты, полученные в производственных условиях, показали значительно более глубокую пассивацию и меньшую скорость растворения платинового покрытия. Хотя прямые сравнительные испытания скорости растворения монокристаллической платины и платинового покрытия ПТА при многолетней анодной поляризации в растворах NaCl не были проведены, можно полагать, что наблюдающееся в начальный период поляризации различие в скоростях растворения гальванически осажденной и монокристаллической платины со временем уменьшается и, по-видимому, при многомесячной работе практически исчезает.

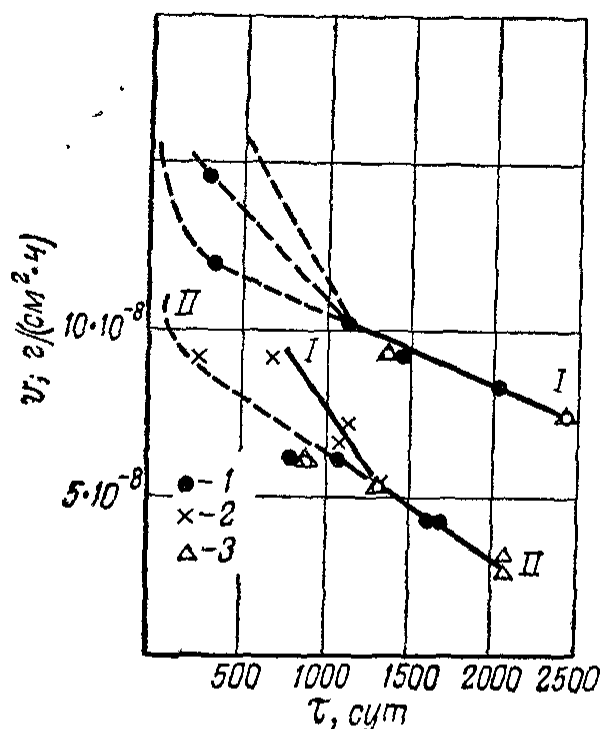


Рис. V-16. Зависимость средней скорости анодного растворения ПТА от длительности электролиза:

1 — при 1,3 кА/м<sup>2</sup>; 2 — при 2,0 кА/м<sup>2</sup>; 3 — конечный результат. Индексы I и II относятся к электролиту ванны для платинирования.

условиях износ слоя платинового покрытия за 2000 сут составлял около 2 мкм. Необходимо отметить, что в электролизерах с повышенной кислотностью анолита (1—4 г/л HCl) на электродах, работавших с повышенной плотностью тока (до 4 кА/м<sup>2</sup>), наблюдалась более высокая скорость растворения платины [ $1,3 \cdot 10^{-8}$ — $1,7 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·ч)]. С увеличением плотности тока скорость растворения платины возрастает, однако длительные испытания ПТА при плотности тока 1,3 и 2,0 кА/м<sup>2</sup> в производственных условиях не показали существенного различия в скорости растворения платины.

По данным других исследователей, зависимость удельного расхода платины от плотности тока более сложная. При малых плотностях тока расход платины уменьшается с ростом плотности тока, проходя через минимум, и при дальнейшем увеличении плотности тока возрастает. Такая зависимость установлена для электролиза сернокислых электролитов, хлоридов и в процессах электроорганического синтеза [127].

Явление торможения коррозионных процессов при длительной анодной поляризации платиновых и платинотитановых анодов в слабощелочных карбонатных растворах не было обнаружено.



Контрольное растворение оставшейся на нескольких ПТА платины после длительной работы показало, что после 1390 сут работы электрода в электролизере БГК-17 химический износ составил около 75% общих потерь платины. Остальные 25% составляют механические потери платины. Величина механических потерь (25%) приблизительно, так как точность измерения толщины платинового слоя составляла 0,2 мкм, т. е. примерно 10% измеряемой потери. Следовательно, можно считать, что при электролизе с диафрагмой водных растворов хлоридов щелочных металлов основными потерями платины в течение 3—4 лет работы электрода являются потери в результате анодного растворения и механические потери составляют только около 0,25 общих потерь.

Однако срок службы ПТА в этих условиях, а также в некоторых других процессах определяется в значительной степени поведением титановой основы электрода [5, 7, 124]. После длительной работы (2—4 года) в электролизерах БГК-17 на ПТА появляются отдельные участки, лишенные платинового покрытия. Титановая основа анода в этих местах покрыта компактным черно-коричневым слоем. В большинстве случаев это сопровождается явлениями, свидетельствующими о местном прилегании анода к диафрагме. В местах касания анода и диафрагмы образуется зона повышенной щелочности с условиями, способствующими ускоренному разрушению платинового покрытия [7, 10, 11].

Окисление титановой основы ПТА под платиновым покрытием проявлялось через три-четыре года работы в виде точечного шелушения покрытия. При увеличении под микроскопом видно, что шелушение — это лопнувшие пузыри с рваными краями платинового покрытия, под которым видна потемневшая поверхность титана. В результате окисления или растворения титановой основы нарушается адгезия платинового слоя с титаном и возникает дополнительное электрическое сопротивление; повышается напряжение на электролизере, особенно значительно в конце тура работы электрода. Электрод выходит из строя несмотря на то, что слой платины на нем еще достаточно велик. При использовании электродов с начальной толщиной платинового покрытия около 4 мкм через три-четыре года наблюдался медленный рост напряжения на электролизерах БГК-17, хотя толщина оставшегося слоя платины составляла около 2 мкм [124]. На одном из электролизеров на четвертом году эксплуатации напряжение возросло от 4,0 до 4,2 В вначале, а затем в конце тура работы электрода за последние 2 мес работы до 4,8 В.

#### ПОВЕДЕНИЕ ПТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЩЕЛОЧНЫХ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

В процессе длительного электролиза слабощелочных карбонатных растворов с электродами, имеющими платиновое покрытие толщиной менее 5—6 мкм, наблюдалось отслоение платины и разрушение покрытия, что свидетельствует о его недостаточном защитном действии.

Скорость окисления титановой основы зависит, как уже было сказано, от условий, в которых проводится анодная поляризация. Степень пассивации титановой основы ПТА зависит от состава электролита, его рН, плотности тока, а также от толщины и качества платинового покрытия. Дополнительную информацию о степени пассивации титановой основы ПТА в различных условиях можно получить из определений стационарных потенциалов титана и ПТА

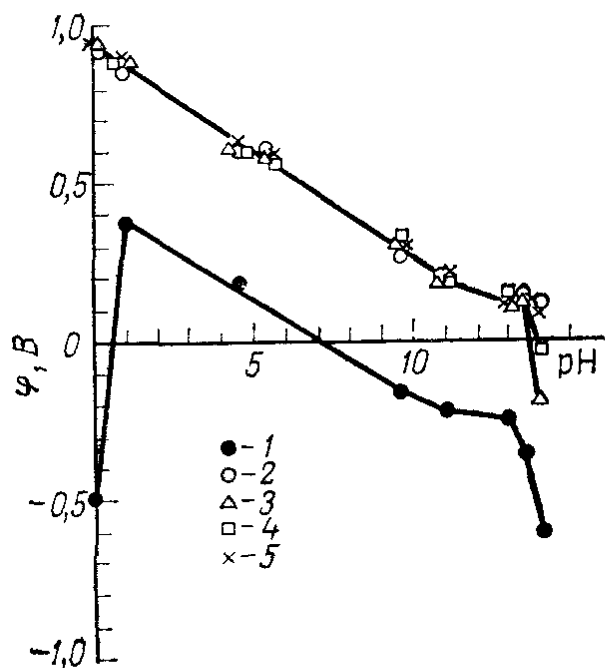


Рис. V-17. Зависимость стационарного потенциала титана, платины и ПТА от рН:

1 — титан; 2 — платина и ПТА 12 мкм; 3 — ПТА 0,1 мкм; 4 — ПТА 1 мкм; 5 — ПТА 6 мкм.

ную зависимость (60 мВ на единицу рН). При рН > 13 стационарный потенциал ПТА зависит от толщины платинового покрытия и тем отрицательнее, чем тоньше слой платины. Это связано с ослаблением защитных свойств платинового покрытия вследствие уменьшения его толщины [128].

Особенно сильно это проявляется с увеличением концентрации кислоты [22]. На рис. V-18 приведена зависимость стационарных потенциалов ПТА с разной толщиной платинового покрытия от рН электролита (соляная кислота до 7—8 н.). При концентрации HCl выше 3 н. наблюдается снижение стационарного потенциала (чем выше температура, тем больше угол наклона).

На рис. V-19 показано изменение стационарного потенциала ПТА в зависимости от толщины платинового покрытия в 5 н. и 6 н. HCl при 80 °С. Здесь четко прослеживается влияние толщины платинового слоя на его защитное действие на титановую основу. При толщине платинового покрытия около 6 мкм его защитное действие улучшается; это связано с уменьшением пористости покрытия. Пассивация ПТА в 5 н. HCl была достигнута при толщине платины около 6 мкм, а в 6 н. HCl только при 20 мкм, причем при длительной поляризации наблюдался медленный сдвиг потенциала в отрицательную

с разной толщиной платинового покрытия в различных электролитах.

На рис. V-17 приведена зависимость стационарного потенциала титана, платины и ПТА с разной толщиной платинового покрытия от рН при 80 °С. В качестве растворов использованы 0,3 н. и 3 н. HCl с рН, равным соответственно 1 и 0; растворы NaCl 300 г/л, рН = 4,6; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 300 г/л, рН = 5,4 и щелочные карбонатные растворы с рН от 9,5 до 14,0 [128]. Стационарный потенциал титана при больших значениях рН сдвигается в сторону отрицательных потенциалов и при рН = 12 близок к потенциалу активного титана в кислотах. Стационарные потенциалы платины и ПТА с разной толщиной платинового покрытия в интервале изменения рН от 0 до 13 не отличаются друг от друга и имеют линей-

сторону. С увеличением платинового покрытия улучшается защитное действие его на титановую основу. Это проявляется в изменении скорости коррозии ПТА в кислотах в отсутствие анодной поляризации. На рис. V-20 приведена зависимость изменения скорости коррозии ПТА в растворах HCl при 80 °С в зависимости от толщины платинового слоя. В 3 н. HCl при всех толщинах ПТА пассивируются: в 5 н. и 6 н. HCl скорость коррозии резко уменьшается при толщине платинового слоя более 5—6 мкм, что хорошо согласуется с приведенной ранее зависимостью стационарного потенциала ПТА от толщины платинового покрытия [43].

Установлено также влияние толщины платинового слоя на электрохимические свойства при анодной поляризации платинированного пористого титанового анода (ППТА) в растворах серной кислоты. Постоянные электрохимические характеристики ППТА устанавливаются только после осаждения платины в количестве более 8 мг на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца анода [129].

На рис. V-21 приведены поляризационные кривые для ПТА и титана, которые позволяют оценить долю тока, приходящуюся на незащищенную поверхность титановой основы ПТА. С увеличением рН от 9,5 до 14,0 анодный потенциал ПТА сдвигается в сторону отрицательных потенциалов на 0,4 В.

В щелочно-карбонатных электролитах плотность тока утечки на титане примерно в 10 раз выше, чем при тех же условиях в 0,3 н. HCl. Так, при плотности тока на ПТА 2000 А/м<sup>2</sup> плотность тока утечки на титане в щелочно-карбонатных растворах при рН = 14 составляет около 10<sup>-1</sup> А/м<sup>2</sup> по сравнению с 10<sup>-2</sup> А/м<sup>2</sup> в 0,3 н. HCl.

По сравнению с кислыми растворами в щелочных карбонатных средах титан находится в более активном состоянии и титановая поверхность электрода, не защищенная платиной, принимает большее участие в анодном процессе.

При анодной поляризации платиновых анодов и ПТА в щелочных карбонатных электролитах при различных значениях рН потенциал устанавливается быстро и не меняется в течение длительного электролиза. При этом не было замечено изменения внешнего вида анодов или их массы. Потенциалы на анодах из гладкой платины и на ПТА с платиновым покрытием толщиной от 4 до 12 мкм не отличаются друг от друга. При больших значениях рН (рН = 14) наблюдается снижение потенциала во времени, особенно заметное на ПТА и платинированной платине, характерное для растворов, содержащих перекисные соединения [130]. Характерные кривые изменения потенциалов платиновых или платинированных анодов в щелочных карбонатных электролитах при различных значениях рН приведены на рис. V-22.

Однако исследования [7] показали, что при определенных значениях рН электролита описанное поведение ПТА нарушается. В интервале рН от 11,6 до 13 в зависимости от плотности тока через несколько часов после начала поляризации замечено значительное повышение потенциала (до 2 В и выше) на платиновых и платинированных титановых анодах.

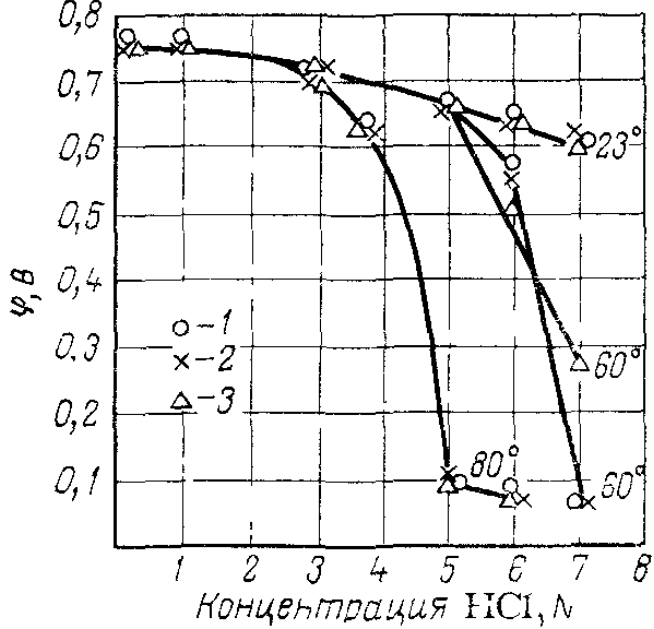


Рис. V-18. Зависимость стационарного потенциала ПТА от концентрации  $\text{HCl}$  при 23, 60 и 80 °С; толщина платины, мкм: 1 — 1,35; 2 — 2,6; 3 — 5,5.

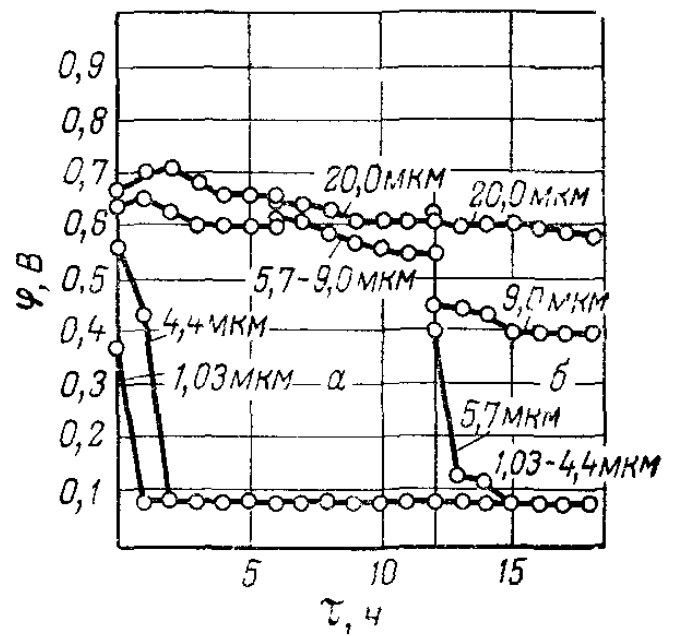


Рис. V-19. Изменение во времени стационарного потенциала ПТА с платиновым слоем различной толщины в растворах  $\text{HCl}$  при 80 °С: α — 5 н.; β — 6 н.

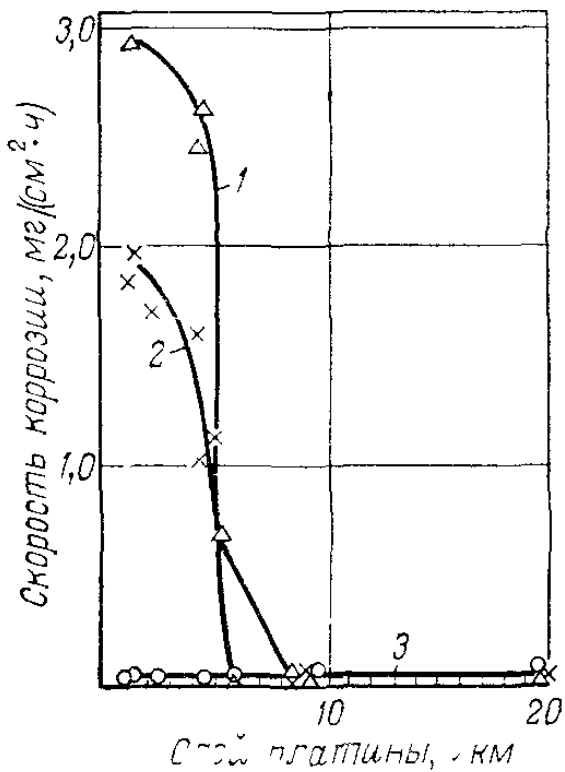


Рис. V-20. Зависимость скорости коррозии ПТА от толщины платинового слоя при 80 °С в растворах  $\text{HCl}$ : 1 — 6 н.; 2 — 5 н.; 3 — 3 н.

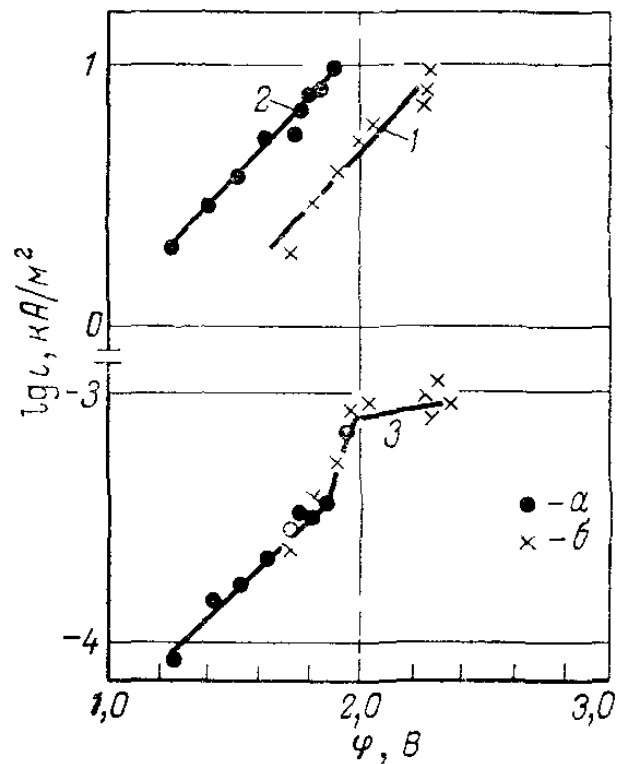


Рис. V-21. Поляризационные кривые на ПТА и титане: 1 — ПТА, pH 9,5; 2 — ПТА, pH 14; 3 — титан, pH 9,5 (α) и pH 14 (β).

На рис. V-23 показано изменение значения потенциала платинового анода и ПТА, поляризуемых при плотности тока  $2000 \text{ А/м}^2$ , в щелочном карбонатном электролите при рН 13. В начале процесса, при кратковременной анодной поляризации, изменение состояния поверхности платины, вызывающее сильный рост потенциала, обратимо, и с увеличением рН до 14 устанавливается первоначальная величина потенциала анода. Такое же явление наблюдается и при уменьшении рН. Эти исследования показали, что для платиновых и платинированных анодов существует в щелочных карбонатных электролитах критическое значение рН, при котором происходят изменения состояния поверхности анода.

На рис. V-24 приведено изменение анодного потенциала на никелевом, платиновом и платинированном аноде в щелочном карбонатном электролите с начальным содержанием КОН 30 г/л при плотности тока  $2000 \text{ А/м}^2$ . В ходе электролиза проводилась постепенная нейтрализация щелочи в анолите. При уменьшении концентрации КОН до 4 г/л (рН = 13) начинался рост потенциала на платиновом аноде и ПТА, в то время как на никелевом аноде изменения потенциала не наблюдалось. Таким образом, можно считать, что изменение поведения анода при критическом значении рН характерно только для платиновой поверхности анода.

При небольшой толщине платинового слоя ПТА (0,1 мкм) или при длительной поляризации ПТА в критических условиях при высоком значении анодного потенциала изменения состояния поверхности анода становятся необратимыми. Поверхность платинового анода приобретает матовый оттенок с белыми точками и бугорками, внутри которых обнажается титановая основа. Наступает быстрое механическое разрушение платинового слоя ПТА, и анод выходит из строя.

Радиоизотопным методом была исследована зависимость скорости растворения монокристаллической платины при поляризации в щелочных карбонатных электролитах при рН, близких к критическим. Результаты исследования приведены в табл. V.6 [7].

Таблица V.6. Зависимость скорости растворения монокристаллической платины при поляризации в щелочных карбонатных электролитах

рН электролита	Анодный потенциал, В	Плотность тока анодного растворения, $\text{А/м}^2 \cdot 10^{-4}$	Скорость растворения платины, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$
9,5	1,70	1,05	1,9
11,0	1,57	1,20	2,2
12,0	1,50	1,20	2,2
13,0	1,55	2,25	3,7
14,0	1,50	4,0	7,3

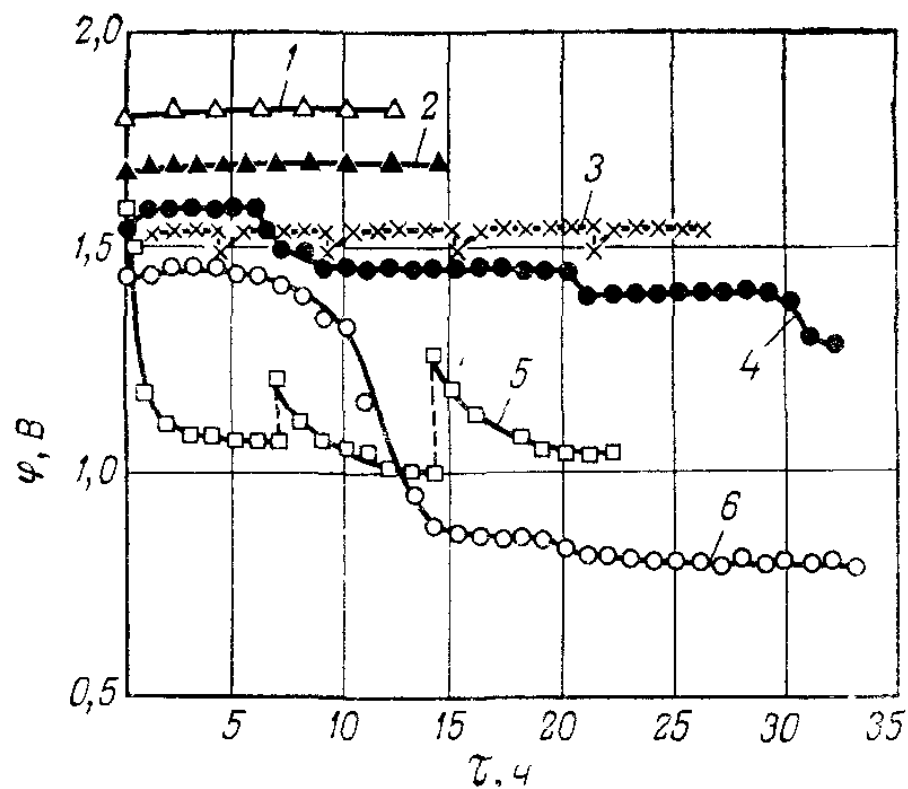


Рис. V-22. Изменение потенциала во времени при  $i = 2 \text{ кА/м}^2$  и различном рН:

1 — ПТА, рН 8,4; 2 — ПТА, рН 9,5; 3 — ПТА, рН 11,6; 4 — гладкая платина, рН 14; 5 — платинированная платина, рН 14; 6 — ПТА, рН 14.

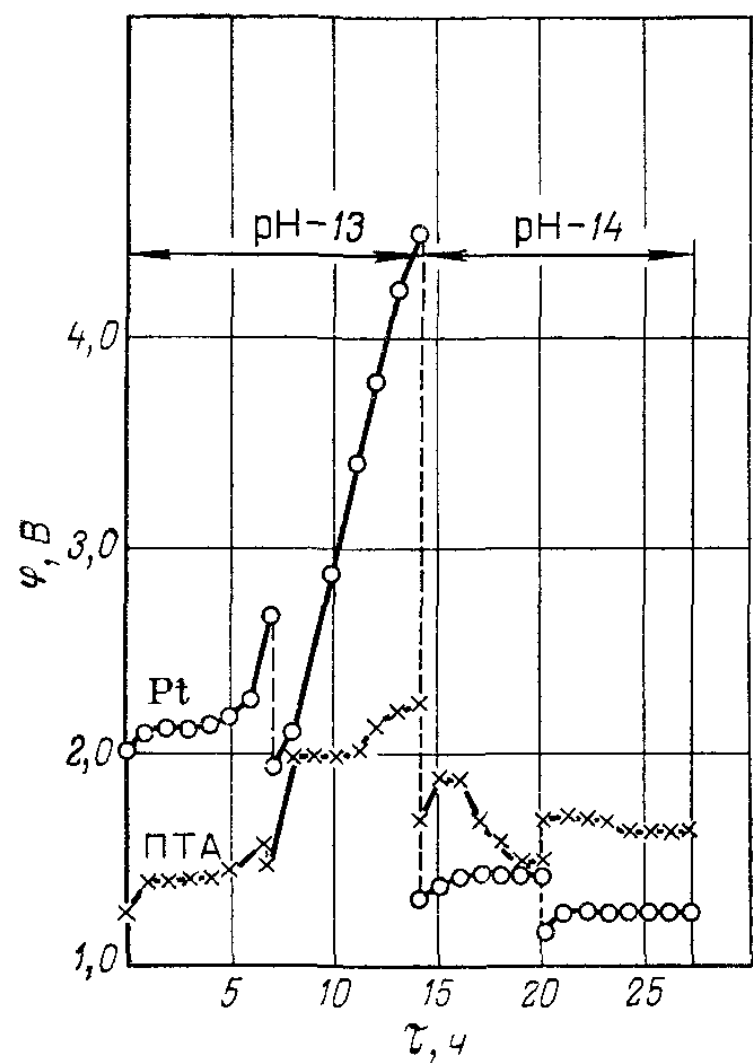
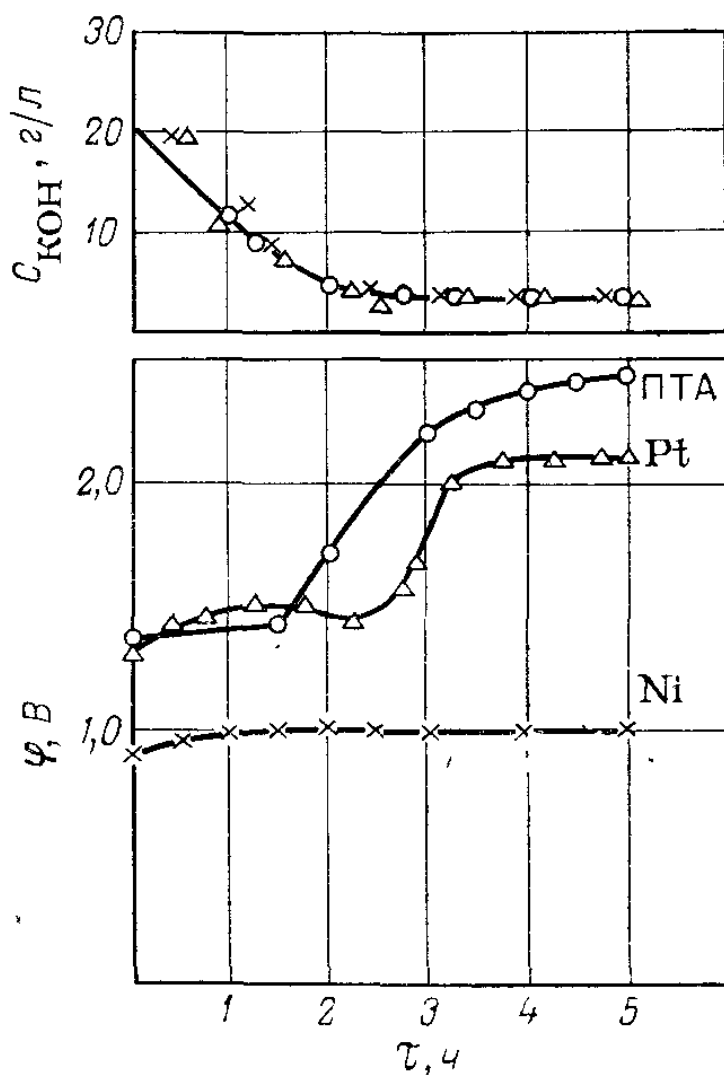


Рис. V-23. Изменение потенциала ПТА и гладкой платины во времени при  $2 \text{ кА/м}^2$  и рН 13 и 14.

Рис. V-24. Изменение потенциала ПТА, платинового и никелевого анода при  $2 \text{ кА/м}^2$  в условиях постепенной нейтрализации избытка щелочи в анолите до рН 13.



При рН выше 12 и практически постоянном значении потенциала наблюдается увеличение скорости анодного растворения платины. При увеличении рН до 14 скорость растворения платины возрастает в три-четыре раза. В этих опытах при рН около 13 напряжение не повышалось со временем. Это, по-видимому, можно объяснить интенсивным протоком электролита через анодную ячейку, что способствует предотвращению подкисления прианодного слоя электролита.

Хотя скорость анодного растворения платины при высоких значениях рН щелочных карбонатных электролитов возрастает, быстрое разрушение ПТА при анодной поляризации в критических условиях (критическое значение рН и плотность тока) надо связывать не с анодным растворением платины, а в основном с окислением и частичным растворением титановой основы ПТА.

На поляризационных кривых, снятых на ПТА в щелочно-карбонатных электролитах при рН 11,6 и 13, замечен быстрый рост потенциала после достижения определенной плотности тока, которую можно назвать критической [7]. При толщине платинового покрытия 6 мкм и рН 13 величина критической плотности тока равна  $2000 \text{ А/м}^2$  и при толщине платинового слоя 1,3 мкм и рН 11,6 —  $1000 \text{ А/м}^2$ . Замечено, что при хранении анодно-поляризованного ПТА на воздухе наблюдаются в начале поляризации более низкие значения потенциалов (рис. V-25). При рН от 11,6 до 13 величина тока утечки через титан возрастает, что, по-видимому, можно объяснить образованием в этих условиях более рыхлой окисной пленки с худшими защитными свойствами. Это подтверждается также понижением напряжения пробоя ПТА в щелочно-карбонатных растворах при изменении рН анолита (от 30 В при рН 9,5 до 18 В при рН 13).

Ускоренное разрушение ПТА в критических условиях (при рН от 11,6 до 13) связано с окислением титановой основы электрода. В обычных условиях работы ПТА разрушение последнего также связано с окислением основы электрода, однако процесс протекает замедленно. Аналогичные явления наблюдались также в хлоридных и хлорид-хлоратных растворах [123, 130].

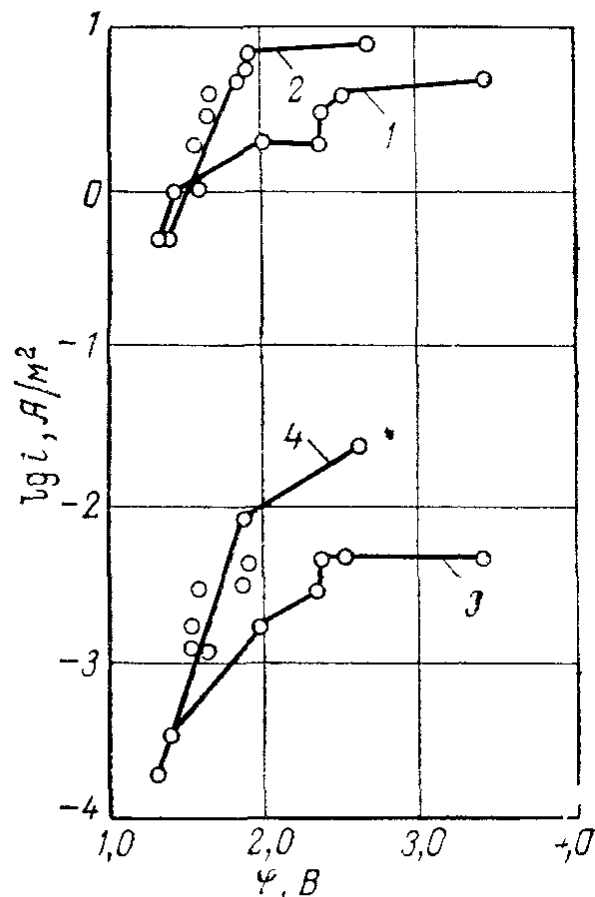


Рис. V-25. Поляризационные кривые на ПТА (1, 2) и титане (3, 4) при рН 13:

1, 3 — хранение анодов при перерывах тока в анолите; 2, 4 — на воздухе.

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПТА ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

При анодной поляризации платины в не очень разбавленных растворах соляной кислоты при потенциалах отрицательнее 1,1—1,2 В (по сравнению с н. в. э.) происходит анодное растворение металла с образованием платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6$  [131—135] по уравнению:



При этом платина растворяется практически со 100%-ным выходом по току [136, 137]. В этой области потенциалов скорость растворения увеличивается с ростом потенциала, концентрации ионов хлора, кислотности раствора и температуры.

С ростом концентрации  $HCl$  (от 0,1 н. до 10,2 н.) при потенциале 0,92 В и комнатной температуре устойчивая скорость растворения платины увеличивается от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $3 \cdot 10^{-1} A/m^2$  [49]. При смещении потенциала в положительную сторону (рис. V-26) скорость растворения возрастает, выше 1,1 В наблюдается пассивация платины и при потенциале 1,3 В в 1 н.  $HCl$  скорость растворения снижается до  $4 \cdot 10^{-5} A/m^2$  [49] вследствие образования адсорбционного кислородного покрытия на поверхности платины.

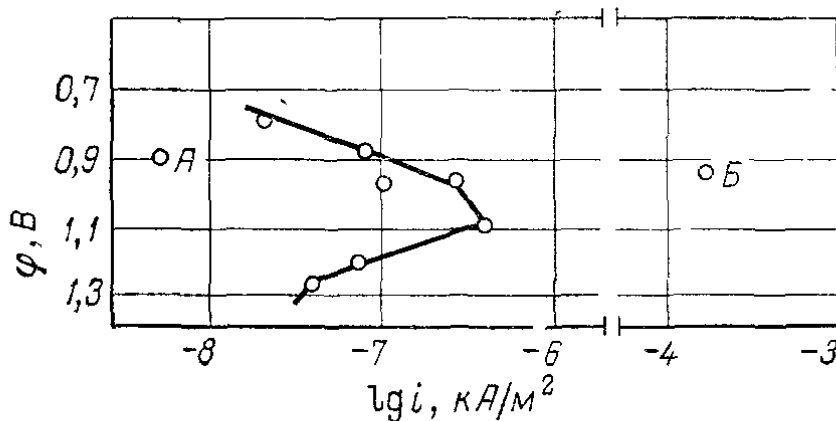


Рис. V-26. Зависимость устойчивой скорости растворения платины от потенциала в 1 н.  $HCl$ : точки А и В относятся соответственно к 0,1 и 10,2 н.  $HCl$ .

Предложено использование платинотитановых анодов с платиновой фольгой, приваренной к титану контактной сваркой [139], для ряда процессов, в частности для электролиза соляной кислоты с целью получения хлора. Для повышения коррозионной стойкости платины в условиях электролиза в электролит вводят от 50 до 150 г/л хлорной кислоты [138]. При этом повышается также электропроводность электролита.

В 3 н. смесях хлорной и соляной кислот в области высоких анодных потенциалов парциальная скорость растворения платины мало зависит от потенциала [51]. Это свидетельствует о том, что состав и свойства поверхностных окислов, формирующихся на платине при различных потенциалах, в одинаковой мере влияют на скорость



растворения платины и общую скорость протекающих на аноде процессов.

При анодной поляризации платины в растворах  $\text{HClO}_4$  на ее поверхности образуются слой адсорбированного  $\text{O}_2$  и фазовые окислы различного состава [140]. При окислении платины в чистых растворах  $\text{HClO}_4$  кислород связан с окисленной поверхностью более прочно, чем в смесях  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Исследования показали [141], что при увеличении содержания  $\text{HCl}$  в смеси количество адсорбированного кислорода не изменяется, тогда как количество фазовых окислов уменьшается.

В процессе электрохимического получения хлорной кислоты происходит разрушение платиновых или платинотитановых анодов вследствие растворения платины. Перешедшая в раствор платина частично осаждается на графитовых катодах, остальная ее часть выводится из электролизера вместе с потоком хлорной кислоты. Платина осаждается только на поверхности графитового катода в слое толщиной не более 100 мкм даже при применении пористого графита.

В начальный период работы содержание платины в вытекающей из электролизера хлорной кислоте составляет 0,3—0,5 мг/л, но через два года эксплуатации содержание платины возрастает до 2—2,5 мг/л. Установлено [142], что при длительной работе, по мере того как на катодах образуется слой осажденной металлической платины, степень осаждения платины на катоде уменьшается, а остаточная концентрация ее в вытекающей из электролизера жидкости возрастает до определенного постоянного равновесного значения.

Уменьшение степени извлечения платины за счет ее катодного осаждения и увеличения равновесной концентрации Pt в вытекающем из электролизера растворе хлорной кислоты связано с изменением физико-химических свойств графитового катода при осаждении на нем платины. Лабораторными исследованиями показано [142], что равновесная концентрация Pt в электролите изменяется симбатно с поверхностью осажденной платины на графите. Оба эти показателя быстро возрастают при увеличении количества осажденной платины от 2 до 5 мг/см<sup>2</sup> поверхности графитового катода и при дальнейшем росте практически не изменяются. Равновесная концентрация платины в электролите несколько возрастает с увеличением концентрации  $\text{HClO}_4$  (от 300 до 600 г/л) и  $\text{HCl}$  (от 0 до 30 г/л).

Исследовано влияние ионов хлора и молекулярного хлора на скорость растворения платинового анода в растворах хлорной кислоты при высоких анодных потенциалах (2,8 В по сравнению с н. в. э.) [51] при комнатной и низких температурах, т. е. в условиях, способствующих эффективному окислению хлор-иона [143] и молекулярного хлора [144, 145] до перхлорат-иона.

При постоянной суммарной кислотности электролита (3 г-экв/л) замена некоторой части хлорной кислоты на соляную приводит к снижению плотности тока, расходуемого на растворение платины, и соответственно к снижению выхода платины по току,

т. е. доли тока, расходуемого на растворение металла анода, как это видно из рис. V-27 и V-28.

Насыщение хлорной кислоты элементарным хлором приводит к снижению плотности тока, идущего на растворение платины, однако выход платины по току почти не меняется, так как при этом наблюдается также снижение суммарной скорости анодного процесса [145].

При температуре  $-15^{\circ}\text{C}$ , так же как и при комнатной температуре [50, 51], наблюдается ингибирующее действие ионов хлора

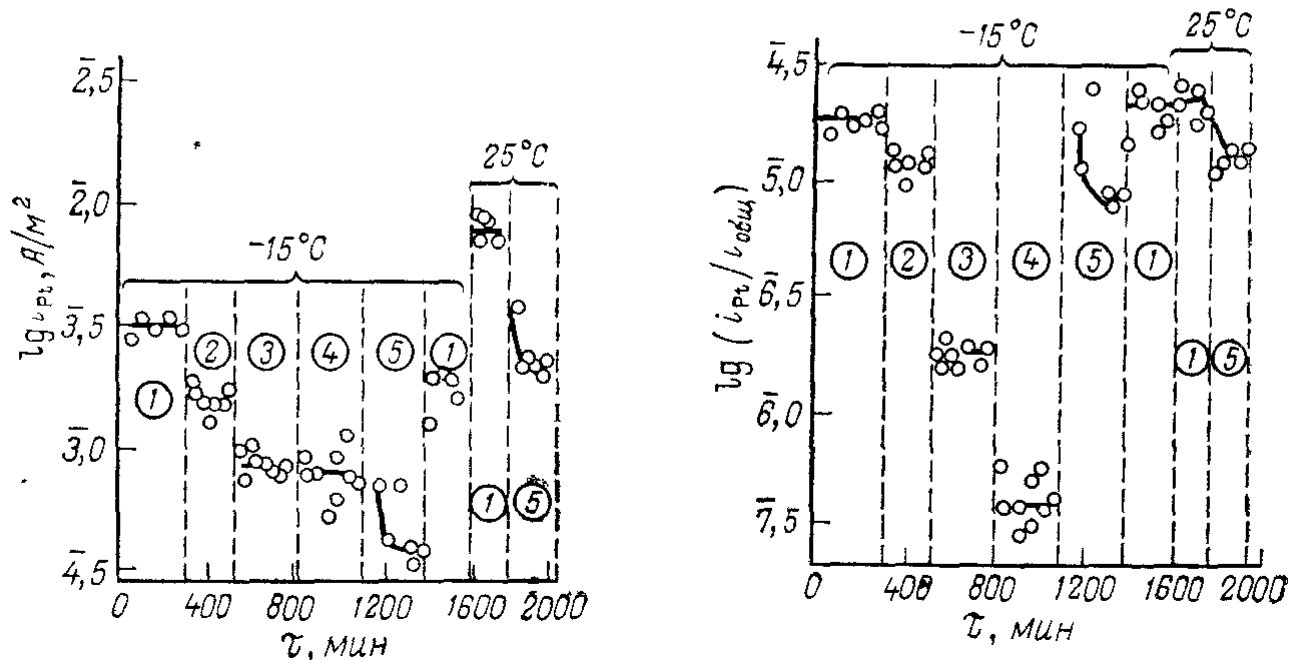


Рис. V-27. Скорость растворения платины при потенциале 2,8 В (н. в. э.) в электролитах следующего состава:

1 — 3 н.  $\text{HClO}_4$ ; 2 — 3 н.  $\text{HClO}_4$  и 0,01 н.  $\text{HCl}$ ; 3 — 2,9 н.  $\text{HClO}_4$  и 0,1 н.  $\text{HCl}$ ; 4 — 2 н.  $\text{HClO}_4$  и 1 н.  $\text{HCl}$ ; 5 — 3 н.  $\text{HClO}_4$ , насыщенный  $\text{Cl}_2$ .

Рис. V-28. Отношение парциальной плотности тока растворения платины к суммарной плотности тока. Условия и обозначение те же, что и на рис. V-27.

на процесс растворения платины, причем первые порции добавляемой  $\text{HCl}$  оказывают наибольшее действие. Можно предполагать, что ионы хлора, адсорбируясь на поверхности платинового анода, снижают степень окисления поверхности электрода. Концентрация активного поверхностного кислорода при этом уменьшается вследствие его частичного вытеснения хлором, а также в результате его участия в процессе электрохимического синтеза перхлорат-иона. Уменьшение концентрации активных поверхностных окислов должно сопровождаться замедлением процесса растворения платины [50].

Увеличение (в определенных пределах) концентрации  $\text{HCl}$  в электролите в процессе электролиза для получения хлорной кислоты при низких температурах не сопровождается снижением выхода хлорной кислоты по току [143] и может применяться для уменьшения расхода платины на производство.

Проведено сравнительное исследование поведения платиновых и платинотанталовых анодов при электрохимическом получении хлорной кислоты. При потенциалах до 3,0—3,1 В и комнатной температуре получены хорошо совпадающие результаты для этих

анодов, но при более высоких потенциалах и меньшей температуре поведение электродов различно. При потенциалах выше 3 В выход кислорода по току на платинотанталовом аноде всегда выше, а хлора — ниже, чем на Pt. При пониженной температуре ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) выход  $\text{HClO}_4$  по току на платинотанталовом аноде несколько ниже и с увеличением потенциала по сравнению с оптимальным уменьшается более резко, чем на Pt. Различие в поведении Pt и Pt — Ta электродов объяснено возможным образованием сплавов Pt — Ta при нанесении платины на тантал электроискровым способом [146].

Исследовалась стойкость сварного контакта между титановой основой электрода и платиновой фольгой толщиной 5 мкм, соединенных контактной электрической сваркой, в растворах хлорной кислоты с различным содержанием в ней HCl и растворенного хлора [147]. В табл. V-7 приведены длительность работы контакта без внешней поляризации до момента разрушения в растворах, содержащих 10—11 г/л HCl, при температуре 18—23  $^{\circ}\text{C}$  в зависимости от концентрации хлорной кислоты и растворенного хлора.

Т а б л и ц а V-7. Длительность работы контакта при различной концентрации хлорной кислоты и растворенного хлора

Состав раствора		Длительность работы контакта, ч	Состав раствора		Длительность работы контакта, ч
$\text{HClO}_4$ , г/л	хлор, мг/л		$\text{HClO}_4$ , г/л	хлор, мг/л	
100—116	0	4500	300—318	0,3	> 1256
500—508	0	4500	400—415	0,3	369
600—605	0	2668	500—208	0,3	35
698—703	0	1747	600—605	0,3	54
100—116	0,3	> 1256	698—703	0,3	94

С ростом концентрации хлорной кислоты длительность работы контакта значительно снижается. Введение в раствор хлора также вызывает значительное снижение стойкости контакта. В присутствии растворенного хлора с ростом концентрации  $\text{HClO}_4$  длительность работы контакта сначала резко снижается, а затем при концентрациях выше 500 г/л — несколько возрастает.

Ниже приведены данные, характеризующие длительность работы контакта с ростом концентрации в растворе HCl при постоянной концентрации  $\text{HClO}_4$  (500 г/л) и  $\text{Cl}_2$  (0,05—0,3 мг/л):

Концентрация HCl, г/л	0	5,0—5,5	10,0—11,0	15,0—15,8	20,0—20,7	25,0—25,5
Длительность работы контакта, ч	> 416	89	35	31	17	17

При анодной поляризации срок службы контакта резко меняется в зависимости от потенциала ПТА, как это видно из рис. V-29. В растворах хлорной кислоты потенциалы платины положительнее, чем

у титана, поэтому на платине протекает катодный процесс восстановления, например кислорода, а на титане — анодный процесс окисления металла. При введении в раствор хлора потенциал ПТА возрастает до 1,10—1,35 В и приближается к потенциалу хлорного электрода. В рассматриваемой области потенциалов титан пассивен, и его коррозионный ток не зависит от величины потенциала. При потенциалах ниже 1,10—1,20 В платина растворяется с высоким выходом по току [136, 148], причем максимум скорости растворения наблюдается при потенциале 1,05—1,10 В. При потенциалах положительнее 1,10 В коррозионный ток уменьшается вследствие образования на поверхности платины слоя адсорбированного кислорода и ее пассивации.

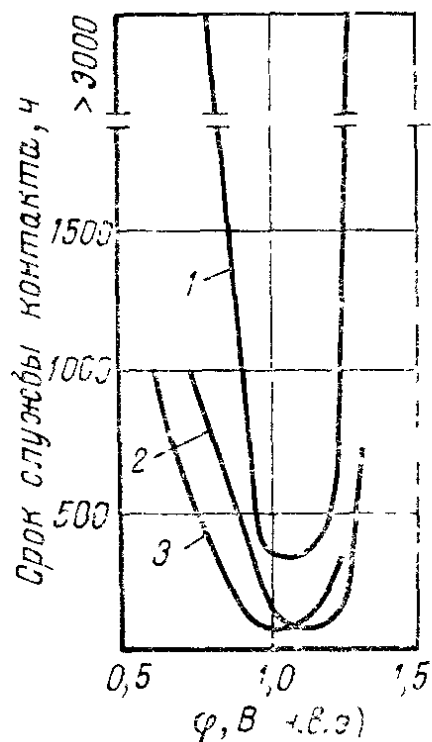


Рис. V-29. Зависимость срока службы контакта Pt—Ti от потенциала при 20 °С в смесях, содержащих 10 г/л HCl и HClO<sub>4</sub>, г/л:  
1 — 100; 2 — 500; 3 — 700.

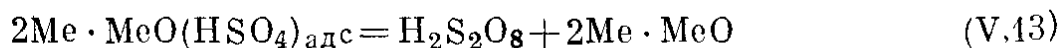
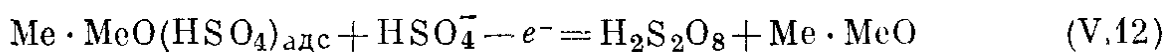
в них платины в растворе HClO<sub>4</sub> (500 г/л) и HCl (10 г/л) при 20 °С и поляризации при потенциале 1,05—1,10 В в течение 50—100 ч приведена ниже:

Содержание Pt в сплаве, %	0	9,7	25,1	48,9	69,1	74,9	78,3	95,6	100
Плотность тока анодного растворения, mA/м <sup>2</sup>	30	20	150	230	74 000	65 000	66 000	900	135

Образование сплавов платины с титаном может сильно снижать стойкость контакта Ti — Pt.

Платинотитановые аноды применяют в процессе получения хлорной кислоты окислением растворов HCl или Cl<sub>2</sub> в концентрированной хлорной кислоте, а также при получении перхлората натрия окислением водных растворов хлората [2]. Применение коробчатых титановых анодов с наваркой платиновой фольги в этих процессах позволило проводить охлаждение анодов и уменьшить затраты платины на изготовление электродов примерно на 30 кг на 1000 т производимых перхлоратов в год.

Кинетика и механизм образования  $O_2$ ,  $H_2S_2O_8$  и  $O_3$  при электролизе концентрированных растворов серной кислоты на платиновых электродах определяются состоянием поверхности анода, природой промежуточных соединений, образующихся на поверхности анода при разряде, и адсорбцией на электроде этих соединений или других компонентов применяемого электролита. То же самое можно сказать и в случае применения анодов из Rh и Ir [84, 149, 150]. При потенциалах ниже 2,1 В кинетика выделения кислорода при электролизе крепкой серной кислоты определяется свойствами высшего кислородного окисла на поверхности анода из металла платиновой группы. При более высоких потенциалах (около 2,3 В) происходит изменение состояния поверхности анода вследствие разряда ионов  $HSO_4^-$  и адсорбции продуктов разряда — радикала ( $HSO_4$ ) на аноде с последующим образованием надсерной кислоты, что можно схематически представить в следующем виде:



При потенциалах положительнее 3,5 В на Pt, Rh и Ir электродах происходит пассивация всех ранее протекавших реакций [150] и наблюдается сильное увеличение выхода по току озона. Это связано с образованием на поверхности анода нового кислородного соединения с перекисными связями  $-O-O-$ , частично вытесняющими с поверхности электрода адсорбированные при менее положительных потенциалах ионы  $(HSO_4)^-$ .

Селективность сложного электрохимического процесса и изменение его в зависимости от потенциала обусловлены изменением природы поверхностных соединений в связи с появлением на электроде частиц, неодинаковых по химическому составу и обладающих различной энергией адсорбции [150]. При проведении процесса электролиза крепкой серной кислоты с платиновыми, родиевыми или иридиевыми анодами при высоких анодных потенциалах наблюдается совместное образование  $O_2$ ,  $H_2S_2O_8$  и  $O_3$ .

Получение всех этих трех продуктов связано с образованием на аноде окисных слоев и промежуточных поверхностных соединений, характер которых во многом определяется значением потенциала анода. С понижением температуры стабильность этих соединений, их реакционная способность и время их жизни на поверхности анода изменяются, концентрация их возрастает, что способствует повышению скорости образования  $H_2S_2O_8$  и  $O_3$  и снижению удельного расхода платинового металла [84, 86, 151]. Кислородные слои на поверхности иридиевого анода обладают свойствами, отличными от свойств окисных слоев на платине [152—154]. Образование кислорода на иридие начинается при более отрицательных потенциалах по сравнению с платиной, и перенапряжение выделения кислорода на иридие ниже, чем на платине [150].

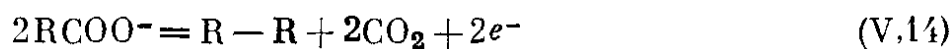
При электролизе 15 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $-17^\circ\text{C}$  и высоких положительных потенциалах плотность тока коррозии платины составляет  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  А/м<sup>2</sup> [155], т. е. доля тока, расходуемого на коррозию, мала.

Облучение платины нейтронами с образованием радиоактивного изотопа  $^{197}\text{Pt}$  оказывает ускоряющее действие на скорость катодных и анодных электрохимических процессов. Так, при электролизе 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на платиновых электродах с активностью 30 мКи/г скорость выделения водорода и кислорода увеличивается почти на порядок по сравнению с данными на необлученной платине [156].

Платинотитановые аноды, которые изготавливают с помощью наварки платиновой фольги на титан, успешно используют при получении перекиси водорода [157—159]. Платинотитановые аноды могут быть выполнены в виде охлаждаемых изнутри коробок, что в процессах, проводимых при низких температурах, позволяет уменьшить удельные затраты платины и обеспечить увеличение выхода целевого продукта по току в результате понижения температуры непосредственно в прианодном слое электролита [138]. Аноды из платинированного титана позволяют в зависимости от процесса уменьшить расход платины в 3—8 раз. С применением ПТА, изготавливаемых при помощи наварки платиновой фольги, в производстве надсерной кислоты уменьшилась потребность в платине в 2,5 раза. Использование охлаждаемой титановой основы анода позволяет, например, в производстве перекиси водорода увеличить выход по току от 68 до 75% и снизить удельный расход платины на производство более чем в два раза [158]. Так, использование охлаждаемого ПТА позволило уменьшить расход Pt от 1,0—1,2 до 0,3 г/т пергидроля.

Слабым местом платинотитановых анодов с наваренной платиновой фольгой является низкая коррозионная стойкость сварного контакта, что объясняется пониженной стойкостью сплавов Ti — Pt при определенном содержании платины в сплаве [159].

В процессе анодной димеризации по Кольбе



скорость растворения платины в метанольных ацетатных растворах при изменении анодного потенциала от 2,0 до 2,8 В возрастает примерно на порядок [160], причем ход парциальной кривой растворения платины аналогичен кривым общего анодного тока, как это наблюдалось для тех же условий в водных растворах неорганических кислот [161]. Добавление воды (5%) к электролиту приводит к увеличению скорости растворения платины, что, по-видимому, связано с облегчением образования кислородных соединений платины на ее поверхности [162].

#### НАНЕСЕНИЕ ПЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ АНОДА

Нанесение слоя платины, платиновых металлов или их сплавов на титановую основу электрода можно осуществлять различными методами. В зависимости от назначения платинотитановых электро-

дов, условий их эксплуатации и необходимой толщины активного покрытия применяют тот или иной способ их производства.

Помимо наиболее распространенных способов получения ПТА (гальванического нанесения слоя платины и наварки платиновой фольги на поверхность титанового анода), предложены другие разнообразные методы. ПТА можно получать нанесением на титан платины диффузионной сваркой в вакууме, напылением расплавленного металла, конденсацией паров платины на титане, помещенном в вакуумной камере [163], холодной прокаткой титана с листовой платиной с последующей термообработкой в инертной атмосфере или вакууме при 600—1000 °С [164], покрытием титана платиной или металлами платиновой группы методом взрыва [165], методами порошковой металлургии, при получении металлокерамических электродов, в состав которых входят металлы платиновой группы [166], или нанесением их на поверхность в виде тонкого слоя [167]. Применяют нанесение солей платиновых металлов на титан в виде растворов их солей или пасты с последующим термическим разложением их [168] и образованием активного слоя, содержащего платиновые металлы, их окислы или смешанные окислы платиновых металлов с окислами благородных металлов. Окисные слои платиновых металлов могут быть получены на поверхности электрода нанесением гальваническим или каким-либо другим способом тонкого слоя платинового металла или его сплава с последующим его окислением.

Перечисленные способы могут комбинироваться и активное покрытие электрода может наноситься в несколько слоев, причем для нанесения отдельных слоев могут быть использованы различные способы [169].

При изготовлении платинотитановых анодов для электрохимических процессов с небольшим удельным расходом платины, т. е. в тех условиях, когда требуется небольшая толщина активного платинового покрытия, с успехом применяют гальваническое нанесение платины на основу электрода.

В промышленности получили применение платинотитановые аноды, изготовленные с помощью гальванического покрытия титана платиной, а также наварки платиновой жести на титан. Термохимические методы получения активной массы анодов, состоящей из окислов благородных металлов или их смесей с окислами других металлов, будут освещены в VI гл.

## ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ТИТАНА ПЛАТИНОЙ

Платина относится к металлам, выделяющимся из водных растворов с заметным перенапряжением [170].

Предложено много вариантов гальванического покрытия титановой основы анодов платиной, где варьируются состав электролита, плотность тока и другие показатели этого процесса [127, 171].

Для платинирования титановых и танталовых анодов хорошие результаты получены при использовании комплексных аминонитридных электролитов [126, 127, 172—174].

Состав электролитов и рекомендованный режим платинирования приведены в табл. V-8.

При работе со вторым электролитом меньше газовыделение и потери платины вследствие разбрызгивания электролита; платиновые покрытия получаются более пластичными и менее пористыми. В процессе платинирования титана в первом электролите при плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$  и  $60^\circ \text{С}$  внутренние напряжения в покрытии достигали  $2500 \text{ кгс/см}^2$ , а во втором — только  $700 \text{ кгс/см}^2$ ; при одной и той же толщине покрытия пористость составляла 120—1600 пор на  $1 \text{ дц}^2$  в первом и 40—100 пор на  $1 \text{ дц}^2$  во втором электролите [126].

В процессе платинирования происходит совместное выделение платины и водорода на титане. Поэтому в начальный момент электролиза потенциал электрода значительно отрицательнее и соответствует потенциалу выделения водорода на титане. По мере покрытия титана слоем платины устанавливается более положительный потенциал платинируемого электрода, который определяется перенапряжением выделения водорода на платине.

По мере расходования платины в электролит необходимо добавлять свежеприготовленный раствор, содержащий более  $20 \text{ г/л}$  платины. В процессе электролиза в электролите накапливаются ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  и после прохождения  $80 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$  электролита выход металла по току падает и покрытие становится темно-серым. Для первого электролита это происходит уже после пропускания  $30 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ .

Т а б л и ц а V-8. Режим платинирования титана

Номер электролита	Состав электролита, г/л			Катодная плотность тока, $\text{А/м}^2$	Температура, $^\circ\text{С}$	
	металлическая Pt в виде $\text{H}_2\text{PtCl}_6$	$\text{NaNO}_2$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$			$\text{NH}_4\text{OH}$
1	10	280	100	50	200—1000	30—90
2	10	100—180	—	1—2	200—1000	30—90

Выход платины по току увеличивается с ростом температуры и уменьшается с увеличением плотности тока. На рис. V-30 приведена зависимость выхода платины по току от температуры и плотности тока в обоих электролитах [126].

Нанесение гальванических покрытий на титан связано со значительными трудностями вследствие большого сродства титана к кислороду и быстрого образования на нем окисных пленок. Для получения прочного сцепления титановой основы с платиновым покрытием необходимо удалить окисную пленку и предотвратить ее регенерацию до начала электролиза.

Титановую поверхность анода перед платинированием обезжиривают в процессе катодной поляризации в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{NaOH}$



и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при плотности тока  $500 \text{ A/m}^2$  в течение 5 мин и травят при  $80^\circ\text{C}$  в течение 20 мин в серной кислоте концентрацией 850 г/л. При этом растворяются поверхностные окислы титана, образуется шероховатая поверхность с гидридным слоем, что обеспечивает хорошее сцепление осадка и основы. Платиновое покрытие на подготовленной таким образом основе при толщине 5—7 мкм не отслаивается при многократном изгибе образца до излома.

Для подготовки поверхности титана к покрытию платиной предложено также проводить травление титана в 25—38%-ной  $\text{HCl}$  при температуре  $50^\circ\text{C}$  [172].

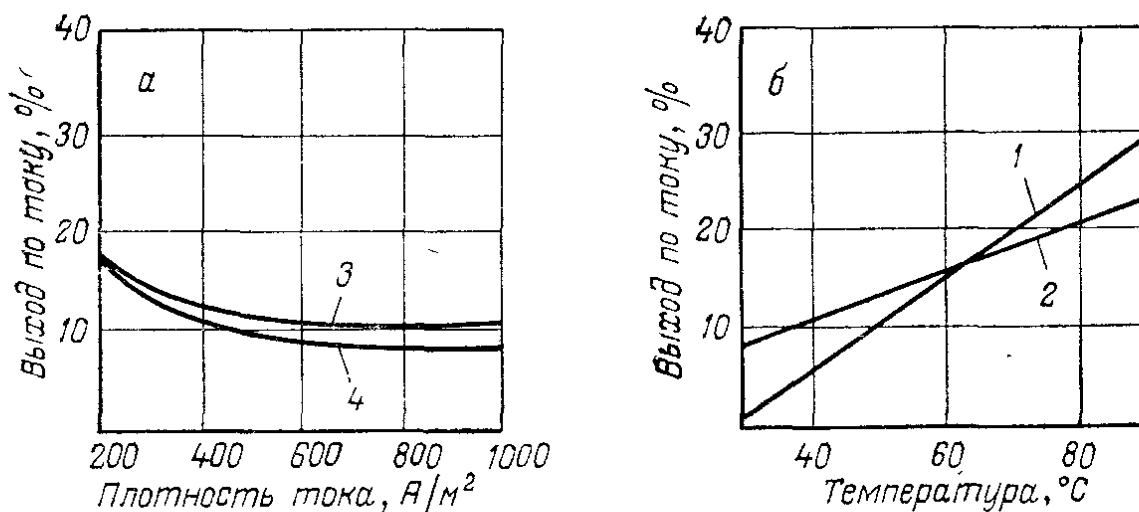


Рис. V-30. Зависимость выхода по току платины:

а — от плотности тока при  $60^\circ\text{C}$ ; б — от температуры при  $i = 200 \text{ A/m}^2$ .  
1, 4 — в электролите платинирования № 1; 2, 3 — в электролите № 2.

Термической обработкой в инертной атмосфере или в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  Па ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.) при  $790^\circ\text{C}$  в течение 1—2 ч можно дополнительно увеличить сцепление платинового слоя с титановой основой. Термическая обработка предложена также для анодов из тантала, покрытых сплавами металлов платиновой группы [173].

При качественном платинировании обеспечивается хорошее сцепление платинового слоя с титановой основой. Платинированный титан выдерживает без крошения и отслаивания резание ножницами, распиливание и многократный изгиб до излома. Сцепление платинового слоя с титаном на разрывной машине определялось с использованием эпоксидной смолы ЭПД-5. Для ПТА с различной толщиной Pt разрыв наблюдался по слою смолы, а не по границе Pt — Ti при следующих удельных нагрузках:

Толщина Pt, мкм	5,1	5,8	10,8	11,8	12,3
Нагрузка в момент отрыва, кгс/см <sup>2</sup>	500	500	440	306	306

Пористость платиновых покрытий, определяемая по времени появления окраски индикаторного раствора на поверхности ПТА, уменьшается с увеличением толщины платинового покрытия. Сильное снижение пористости наблюдается при увеличении толщины платинового слоя более 5—6 мкм (см. также рис. V-18—V-20).

Указанные электролиты использовались также для платинирования тантала [174]. Танталовую основу обезжиривали пастой из MgO в 1%-ном растворе NaOH и травили сначала в смеси серной (1050 г/л), азотной (230 г/л) и плавиковой кислот (36 г/л) при 20—25 °С в течение 10 с и затем анодно поляризовали в 40%-ном растворе плавиковой кислоты при 20—25 °С и плотности тока 2000 А/м<sup>2</sup> в течение 10 мин. При платинировании в электролите № 2 (см. табл. V-8) при 60—70 °С и плотности тока 200—300 А/м<sup>2</sup> получали светлые компактные платиновые покрытия, но с низкой адгезией. Улучшение сцепления достигалось при нагреве в вакууме [175] при температуре 500 °С в течение 2 ч, а затем при 900 °С в течение 1 ч. После такой термообработки покрытия толщиной 3 мкм имели хорошее сцепление с основой [126].

Для снижения пористости платинового покрытия и увеличения коррозионной стойкости его изготавливают двухслойным, причем второй слой осаждают из щелочного аминонитритного электролита № 2 с реверсированием тока [128, 176—178], а также с различными добавками к электролиту. Предложено нанесение на основу электрода нижнего слоя из благородных металлов или их окислов [179] каким-либо, в частности термохимическим, методом [186] или осаждение тонкого слоя платины (0,01—0,3 мкм) из паровой фазы [181] с последующим нанесением гальваническим способом активного слоя из металлов платиновой группы, а также нанесение слоя сплава металла платиновой группы с неблагородными металлами и после растворения этих добавок покрытие слоем металла платиновой группы [182].

Для снижения потенциала и стойкости ПТА предложено нанесение платинового слоя из электролитов, содержащих соли висмута [183], или нанесение на платиновое покрытие слоя висмута (0,025—0,125 мкм) с последующей термообработкой в инертной среде [184]. Предложено также осаждение платины из электролитов, содержащих другие металлические примеси [195], из растворов, содержащих примеси поликарбонатов алифатических кислот [186] или другие присадки [187], и из органических электролитов с последующей термообработкой [188].

Для улучшения адгезии платинового слоя перед травлением титановая основа проходит пескоструйную обработку. Предложено также проводить обработку титановой поверхности расплавленными хлоридами калия, натрия или их смесью [189]. Предполагают, что при этом улучшается адгезия платинового слоя к титану вследствие образования большого числа микротрещин на поверхности титана [190], однако, по-видимому, пескоструйная обработка титана перед травлением более удобна и надежна.

В пористом платиновом аноде, полученном металлокерамическим способом из частиц Pt средним размером 15 мкм, 90% общего тока приходится на наружный слой, толщина которого при увеличении плотности тока снижается до доли миллиметра [191]. Аноды, полученные нанесением Pt на основу из пористого титана, по электрохимическим характеристикам аналогичны пористым платиновым

анодам, однако в этом случае затрачивается платины меньше ~ в 200 раз. При работе такого анода возможно окисление зерен титана в месте их контакта и уменьшение электропроводности электрода [192].

Старый слой металлов платиновой группы можно снять растворением его в царской водке или анодным растворением в процессе электролиза в растворах соляной кислоты концентрацией выше 5 н. Для снятия старого слоя платиновых металлов предложена также обработка электродов расплавами NaOH или KOH в смеси с такими окислителями, как  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  [193] при температуре выше 250 °С, расплавленными окислителями, содержащими органические основания [194], или расплавами, содержащими бисульфат или пиросульфат щелочных металлов [195]. Слой платиновых металлов или их окислов может быть снят также при обработке электрода кислым или щелочным раствором перекиси водорода с последующим растворением в соляной кислоте [196].

После снятия любым способом платинового слоя титановая основа электрода может быть вновь использована для повторного платинирования после соответствующей подготовки поверхности [124].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Биллитер Ж.* Промышленный электролиз водных растворов. Пер. с нем. Под ред. Л. М. Якименко. М., Госхимиздат, 1959. 410 с.
2. *Якименко Л. М.*, Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., «Химия», 1974. 600 с.
3. Голл. пат. 6509556 (1967).
4. *Cotton J. B., Wood A. C.*, Trans. Inst. Chem. Eng., 1963, v. 41, p. 354; *Adamson A. F., Lever B. C., Stoker W. F.*, J. Appl. Chem., 1963, v. 13, p. 483; *Marschall C., Milington J. P.*, Ibid, 1969, v. 19, № 101, p. 298—301.
5. *Warne M. A., Hayfield P. C. S.*, Trans. Inst. of Metall Finishing, 1967, v. 45, p. 83—87; Mater. Perform., 1976, v. 15, № 3, p. 39—42.
6. *Михайлова Л. А. и др.*, «Электрохимия», 1973, т. 9, № 6, с. 825—829.
7. *Ходкевич С. Д. и др.*, «Электрохимия», 1969, т. 5, № 11, с. 1332—1335.
8. Пат. США 3043757, 3055811 (1962); 3129163 (1964); 3236756, 3271289 (1966); 3443055 (1969); 3497426 (1970); 3630768 (1971); 3745101 (1973); канад. пат. 616029 (1961); 833014 (1970); япон. пат. 20469 (1967); 11014, 41201 (1970); 02322, 03257, 03258 (1971); пат. ФРГ 1115722 (1961); 1225618 (1966); 1917040 (1969); 1927059 (1970); 1671426 (1971); англ. пат. 885817 (1961); 887941, 911425 (1962); 932945 (1963); 965958 (1964); 997887 (1965); 1058624, 1087529 (1967); 1111767, 1127484, 1128136 (1968); 1186454 (1970); 1244850 (1971); швенц. пат. 450372 (1968); франц. пат. 1277996 (1961); 1290488, 1301460 (1962); 1498250 (1967); 1594758, 2011192 (1970); швед. пат. 349484 (1972).
9. Пат. США 3385779 (1968).
10. *Веселовская И. Е., Ходкевич С. Д., Якименко Л. М.*, «Электрохимия», 1969, т. 5, № 8, с. 906—909.
11. *Якименко Л. М. и др.*, Хим. пром., 1962, № 10, с. 728—735.
12. *Antler M., Butler C. A.*, Electrochem. Technol., 1967, v. 5, № 3—4, p. 126—130.
13. *Winnacker K., Küchler L.*, Chemische Technologie, Bd. 1. München, Anorganische Technologie, 1970.
14. Заявки на голл. пат. 6501714, 6501716 (1965).
15. Голл. пат. 6612095 (1965); япон. пат. 36483 (1970); 25597 (1972); 14320, 30234 (1973).
16. Япон. пат. 23816 (1970).
17. Пат. США 3332868 (1967); 3458423 (1969); 3654121, 3657102 (1972); англ. пат.

- 1292130 (1972); 1371971 (1974); франц. пат. 1273893 (1961); 2105652 (1972); 2175186 (1973); бельг. пат. 774743 (1972); 788883. 796297 (1973); канад. пат. 833014 (1970); 929488 (1973); пат. ФРГ 1172239 (1965).
18. Заявка на голл. пат. 6612095 (1967); пат. США 3915838 (1975).
  19. Англ. пат. 902023 (1962); пат. США 3103484 (1963).
  20. Пат. ГДР 20627 (1961); пат. ФРГ 1155762 (1963).
  21. Франц. пат. 1502587 (1965); 2249183 (1975); япон. пат. 36483 (1970).
  22. In: Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie. Bd. 14. München — Berlin, 1963, p. 14—43.
  23. Бибииков Н. Н., Люблинский Е. Я., Поварова Л. В., Электрохимическая защита морских судов от коррозии. Л., «Судостроение». 1971.
  24. Бузланов Г. Ф., Производство и применение металлов платиновой группы в промышленности. М., изд. ЦИТЭИН, 1961.
  25. Федоров И. А., Родий. М., «Наука», 1966.
  26. Fukunaga T. e. a., J. Electrochem. Soc. Japan, 1966, v. 34, № 5, p. 677—682; 1968, v. 36, № 1, p. 59—65.
  27. Энтина В. С., Петрий О. А., «Электрохимия», 1968, т. 4, № 1, с. 111—114.
  28. Рудницкий А. М., Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. М., изд. АН СССР, 1956. 147 с.
  29. Loris J., Jorge L., J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 947; Electrochim. Acta, 1964, v. 9, p. 103.
  30. Алица Л., Подловченко Б. И., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 8, с. 1215—1219.
  31. Энтина В. С., Петрий О. А., Шелетин И. В., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 4, с. 457—464.
  32. Англ. пат. 912194 (1962); 945712 (1964).
  33. Atanasoski R. T. e. a., J. Appl. Electrochem., 1975, v. 5, № 2, p. 155—158; № 3, p. 159—163.
  34. Бельг. пат. 616572 (1962); япон. пат. 11015 (1970).
  35. Fukunaga T. e. a., J. Electrochem. Soc. Japan, 1967, v. 35, № 11, p. 813—819.
  36. Франц. пат. 1347529 (1963); бельг. пат. 628518 (1963).
  37. Канад. пат. 705396 (1965).
  38. Steele R. In: The Encyclopedia of Electrochemistry. Ed. by C. A. Hampel. New York, 1964. 937 p.
  39. Такахаси М., «Сода то Энсо», 1968, v. 19, № 1, p. 9—21; J. Electrochem. Soc. Japan, 1968, v. 36, № 1, p. 57—58.
  40. Zirngiebl E., Chem. Ing. Techn., 1967, Bd. 39, № 12, S. 752.
  41. Faita J., Fiori J., Augustinski J., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 7, p. 928—932.
  42. Такахаси М., «Сода то Энсо», 1968, v. 19, № 2, p. 52—56.
  43. Ходкевич С. Д. и др., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 3, с. 357—359.
  44. Дембровский М. А., Кандидатская диссертация. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1967.
  45. Городецкий В. В., Дембровский М. А., Лосев В. В., ЖПХ, 1963, т. 36, с. 1543—1549.
  46. Юхнеевич Р., Хейфильд П., В кн.: Труды III Международного конгресса по коррозии металлов. Москва, 1966. Т. 3. М., «Мир», 1968, с. 70.
  47. Узбеков А. А., Лосев В. В., Носова К. И., В кн.: Всесоюзная научная конференция. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Краткие тезисы. Л., изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1971, с. 132—133.
  48. Митуня А., Обояши Т., ЖФХ, 1960, т. 34, с. 679—683.
  49. Чемоданов А. Н. и др., «Защита металлов», 1965, т. 1, с. 443.
  50. Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Дембровский М. А., «Электрохимия», 1968, т. 4, с. 1466.
  51. Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Дембровский М. А., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 5, с. 578—584; 1970, т. 6, № 4, с. 460—468.
  52. Фиошин М. Я., Казакова Л. И., Хим. пром., 1963, № 10, с. 760—762.
  53. Такака Н., Fujisama T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, № 8, p. 2300—2306.

- Reichell E., Z. anal. Chem., 1932, Bd. 89, S. 411—414.
- Mituya A., Obayshi T., Inst. Catalytic. Uokkaido Univ., 1959, v. 7, p. 10; 1960, v. 8, p. 79.
- Узбеков А. А., Лосев В. В., Носова К. И., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 12, с. 1868—1872.
- McMullin R. V., J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 4, p. 135.
- Юхневич Р., Богданович В., «Защита металлов», 1969, т. 5, № 3, с. 259—263.
- Кокоулина Д. В., Красовицкая Ю. П., Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 1154—1157; 1218—1221.
- Sugino K., Aoyagi S., J. Electrochem. Soc., 1956, v. 103, p. 166—171.
- De Nora O. e. a., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 146.
- Кабанов Б. Н., В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 252—255.
- Fleishmann M., Mansfield J. R., Wunne-Jones W. F. K., J. Electroanal. Chem., 1965, v. 10, p. 511—514.
- Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. Под ред. А. Н. Фрумкина и Б. Б. Домаскина. М., «Наука», 1972. 280 с.
- Веселовский В. И., Яковлева А. А., Раков А. А., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, с. 621—627.
- Jacob W. R., «Corrosions Prevention Control», 1975, p. 6—12.
- Луненок-Бурмакина В. А., Потемская А. П., Бродский А. И., ДАН СССР, 1961, т. 137, № 6, с. 1402—1404.
- Mazza F., «Corrosion», 1967, v. 23, p. 223—226.
- Gerny M., Static. Chem. Prum., 1969, v. 19, p. 224.
- Бибиков Н. Н., Поварова Л. В., Коцесва Е. А., «Защита металлов», 1975, т. 11, № 1, с. 77—79.
- Shreir L. L., Platinum Metal. Rev., 1960, v. 4, № 1, p. 15—17; Ходкевич С. Д. и др., «Электрохимия», 1975, т. 11, № 4, с. 657—660; Михайлова Л. А., Ходкевич С. Д., Веселовская И. Е., В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Электрохимическое обессоливание морских и минерализованных вод. М., изд. НИИТЭхим, 1976, с. 38—39.
- Ходкевич С. Д., Спаская Е. К., Михайлова Л. А., «Хлорная промышленность». (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 12, с. 3—4.
- Rand D. A., Woods R., J. Electroanal. Chem., 1971, v. 31, № 1, p. 29—38.
- Ханова Л. А., Касаткин Э. В., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 8, с. 1154—1157; 1973, т. 9, с. 562—565; 1974, т. 10, с. 1098—1101.
- Laitiner N. A., Enke C. G., J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 773—781.
- Bold W., Breiter M., Electrochim. Acta, 1960, v. 5, p. 145—169.
- Gilman S., Electrochim. Acta, 1964, v. 9, p. 1025.
- Тюрин Ю. М. и др., «Электрохимия», 1970, т. 6, с. 1854.
- Biegler T., Woods R., J. Electroanal. Chem., 1969, v. 20, p. 73.
- Visscher W., Bligleves M., J. Electroanal. Chem., 1974, v. 47, p. 363.
- Винников Ю. Я., Кандидатская диссертация. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
- Борисова Т. И., Веселовский В. И., ЖФХ, 1953, т. 27, с. 1195—1207.
- Розенталь К. И., Веселовский В. И., ДАН СССР, 1956, т. 111, № 3, с. 637—639.
- Раков А. А. и др., ЖФХ, 1958, т. 32, с. 2702—2710.
- Касаткин Э. В., Раков А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1967, т. 3, № 9, с. 1034—1039.
- Раков А. А., Носова К. И., Касаткин Э. В., В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 834—840; ЖФХ, 1959, т. 33, с. 349—356.
- Винников Ю. Я., Шепелин В. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 1229—1232; 1384—1387, 1973, т. 9, № 4, с. 552—554; 649—652; № 10, 1557—1562.
- Эршлер Е. В., В кн.: Труды 2-й конференции по коррозии металлов. М. Л., изд. АН СССР, 1943, с. 52; ЖФХ, 1944, т. 18, с. 131—136.
- Шальгина А. И., Фрумкин А. Н., Acta Physicochim., 1935, т. 3, с. 791—796.

90. Обручева А. Д., ЖФХ, 1952, т. 26, с. 1448—1457.
91. Breiter M. W., *Electrochim. Acta*, 1963, v. 8, p. 925.
92. Казаринов В. Е., Балашова Н. А., ДАН СССР, 1961, т. 139, № 3, с. 641—644; 1964, т. 157 № 5, с. 1174—1177.
93. Schwabe K., Schwenke W., *Electrochim. Acta*, 1964, v. 9, p. 1003.
94. Казаринов В. Е., «Электрохимия», 1966, т. 2, с. 1389.
95. Казаринов В. Е. и др., ДАН СССР, 1973, т. 208, № 5, с. 1130—1133.
96. Hoare J. P., *J. Electrochem. Soc.*, 1965, v. 112, № 9, p. 1029—1033; 1966, v. 113, № 10, с. 1078.
97. Шумилова Н. А. и др., ЖФХ, 1965, т. 39, с. 1012—1018; Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 6, с. 812—819.
98. Бурштейн Р. Х., Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А., «Электрохимия», 1970, т. 6, с. 1611.
99. Тарасевич М. Р., Вилинская В. С., Бурштейн Р. Х., «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 1200—1204.
100. Курников Б. Д. и др., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 6, с. 833—836.
101. Курников Б. Д., Васильев Ю. Б., «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 1203—1207.
102. Johnson W. C., Heldt L. A., *J. Electrochem. Soc.*, 1974, v. 121, № 1, p. 34—36.
103. Takahashi M., *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1964, v. 32, № 1, p. 57—58.
104. Lu Ch. Ch. e. a., «Дзэнки кагаку», 1970, v. 38, № 3, p. 213; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, v. 43, № 7, p. 2264.
105. Lu Ch. Ch. e. a., *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1968, v. 36, № 1, p. 56—60; 1970, v. 38, № 3, p. 213—218.
106. Lu Ch. Ch. e. a., *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1967, v. 35, № 11, p. 796—799.
107. Jachhiewica R., *Platinum Metal. Rev.*, 1962, v. 6, p. 100—105.
108. Kuhn A. T., Wright P. H., *J. Electroanal. Chem.*, 1972, v. 38, № 2, p. 291—311; 1973, v. 41, № 3, p. 329—349.
109. Шембель Е. М., Калиновский Е. А., Шукстилинская Т. Г., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 10, с. 1433—1436.
110. Флиссский М. М., «Электрохимия», 1966, т. 2, с. 942.
111. Ходкевич С. Д., Кандидатская диссертация. М., МХП СССР, 1970.
112. Fatta G., Fiori G., Nidola A., *J. Electrochem. Soc.*, 1970, v. 117, № 10, p. 1333—1335; *J. Appl. Electrochem.*, 1971, v. 2, № 1, p. 31—35.
113. Bianchi G., *J. Appl. Electrochem.*, 1971, v. 1, № 4, p. 231—243.
114. Пат. США 3287250 (1966).
115. Пат. США 3250691 (1966).
116. Пат. США 3055801 (1962); 3254015 (1966); пат. ФРГ 1170378 (1964); 1210196 (1966).
117. Витвицкая Г. В., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 3, с. 432.
118. Подловченко Б. И., Петухова Р. П., «Электрохимия», 1969, т. 5, с. 380; 1970, т. 6, № 2, с. 198—202; Подловченко Б. И. и др., «Электрохимия», 1976, т. 12, № 5, с. 813—816.
119. Петухова Р. П., Астахов И. И., Подловченко Б. И., «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 1548—1552.
120. Подловченко Б. И., Алица Л., «Электрохимия», 1971, т. 7, с. 1031—1035.
121. Хазова О. А., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С., «Электрохимия», 1967, т. 3, № 8, с. 1020; 1970, т. 6, № 9, с. 1367—1370.
122. Гамбург Ю. Д. и др., «Электрохимия», 1974, т. 10, с. 751—755.
123. Antler M., Butler C. A., *Electrochem. Technol.*, 1967, v. 5, № 3—4, p. 126—130.
124. Веселовская И. Е. и др., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 7, с. 1017—1022.
125. Якименко Л. М., Электролизеры с твердым катодом. М., «Химия». 1966. 304 с.
126. Лайнер В. И., Кудрявцев Т. Н., Основы гальванотехники. Изд. 3-е. Часть II. М., Металлургиздат. 1957. 647 с.; Кудрявцева Л. В., Харламова К. Н., Морхов М. И., «Защита металлов», 1965, т. 1, № 5, с. 500; Веселовская И. Е., Шерстюк Н. И., «Защита металлов», 1970, т. 6, № 3, с. 302—305.
127. Аджемян Ц. А., Водопьянова В. А., Жилина Л. П., «Труды ГИПХ», 1960,

- т. 63, с. 41—46; Баташов К. П., Андреева Л. А., Юмашева Р. З., «Труды ЛПИ им. М. И. Калинина», 1964, № 239, с. 121—125; Ковсман Е. П., Тюрин Ю. М., Караваева Е. А., ЖПХ, 1964, т. 37, с. 217—218.
128. Ходкевич С. Д. и др., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 1, с. 135—138.
129. Зильберман Л. С. и др., «Электрохимия», 1976, т. 12, № 4, с. 615—618; Зильберман Л. С. и др., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 12, с. 7—8.
130. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. Пер. с англ. Под. ред. Я. М. Колотыркина. М., Издательский центр, 1958. 392 с.
131. Grube G., Z. Electrochem., 1929, Bd. 35, S. 703—706.
132. Margules N., Ann. Phys., 1898, v. 65, p. 629—631.
133. Ruer R., Phys. Chem., 1903, Bd. 44, S. 81—86.
134. Эршлер Б. В., ДАН СССР, 1942, т. 37, с. 258—261.
135. Rius A., Llopts J., Tordesillas J. M., Ann. Real. Soc. esp. fis. y quim., Ser. B, 1952, v. 48, № 23, p. 193, 639.
136. Эршлер Б. В., ЖФХ, 1940, т. 14, с. 357—367.
137. Dickinson T., Irwin R. C., Wynne-Jones W. F. K., J. Electroanal. Chem. 1964, v. 7, p. 297.
138. Добровольский Е. И. и др., Авт. свид. № 423749; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 14, с. 74.
139. Пат. ФРГ 1816107 (1970).
140. Кравченко Н. Я., Серышев Г. А., Фомичев В. Г., «Защита металлов», 1971, т. 4, с. 475; Сухотин А. М., Ганкин Е. А., «Труды ГИПХ», 1971, вып. 67, с. 33.
141. Серышев Г. А., Фомичев В. Г., Кравченко Н. Я., «Защита металлов», 1974, т. 10, № 3, с. 331—334.
142. Марков С. С. и др., «Электрохимия», 1975, т. 11, № 3, с. 397—402.
143. Шимонис И. В., Раков А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 5, с. 670—676; Шимонис И. В., Раков А. А., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 2, с. 252—258.
144. Muller W., Jonck P., Chem. Ing. Techn., 1963, Bd. 35, S. 78—80.
145. Красилова Т. Я. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 1, с. 44—50.
146. Шимонис И. В., Раков А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1970, т. 6, № 7, с. 1073—1075.
147. Марков С. С., Серышев Г. А., Фомичев В. Г., «Защита металлов», 1975, т. 11, № 1, с. 50—52.
148. Grube G., Helfer J., Luz G., Z. Electrochem., 1929, Bd. 35, S. 703—709.
149. Kasatkin E. V., Rakov A. A., Electrochim. Acta, 1965, v. 10, p. 131.
150. Поспелова Н. В., Раков А. А., Веселовский В. И., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 797—803; № 11, с. 1318—1320.
151. Веселовский В. И. В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 241—251.
152. Will F., Knorr C., Z. Electrochem., 1960, Bd. 64, S. 270—276.
153. Breiter M., Knorr C., Völke W., Z. Electrochem., 1955, Bd. 59, S. 681—688.
154. Breiter M., Hoffmann K., Knorr C., Z. Electrochem., 1957, Bd. 61, S. 1168—1173.
155. Чемоданов А. Н., Кандидатская диссертация. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970.
156. Пыштограва И. И. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 12, с. 1503—1504.
157. Якименко Л. М., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, № 6, с. 691—698; Якименко Л. М., Серышев Г. А., Фиошин М. Я., Хим. пром., 1972, № 10, с. 727—735.
158. Якименко Л. М., Хим. пром., 1973, № 3, с. 198—204.
159. Марков С. С. и др., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 12, с. 5—6.
160. Коломиец Б. С. и др., «Защита металлов», 1970, т. 6, № 6, с. 678—681.
161. Чемоданов А. Н. и др., ДАН СССР, 1966, т. 171, № 6, с. 1384—1387.
162. Колотыркин Я. М. и др., «Защита металлов», 1969, т. 5, № 6, с. 660.
163. Пат. США 3043715 (1962); 3497426 (1970).
164. Англ. пат. 1051994 (1966).
165. Япон. пат. 24314 (1967); англ. пат. 1099434 (1968).

166. Англ. пат. 922599 (1963).
167. Англ. пат. 891720 (1962).
168. Англ. пат. 885819 (1961); 984973 (1965); 1078516 (1967); япон. пат. 15151, 18711—18713 (1973); 45222 (1974); пат. США 3630768 (1971); пат. ФРГ 2226360 (1972).
169. Япон. пат. 11774 (1969); 19079, 19080, 19789 (1973).
170. Ваграмян А. Т., В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959. с. 395—403; Ваграмян А. Т. и др., ЖФХ, 1960. т. 34, с. 1255—1259; Ваграмян А. Т., Жамагарцяну М. А. Электроосвещение металлов и ингибирующая адсорбция. М., «Наука», 1969. 198 с.
171. Хотянович С. И., Матулис Ю. Ю., «Труды АН ЛитССР», 1965, № 3 (42), с. 63—69; Заявка на голл. пат. 6402931 (1964); пат. ФРГ 1807149 (1969).
172. Кудрявцева Л. В., Морхов М. И., Харламова К. Н., В кн.: Коррозия, износ и защита металлов. Сб. 45. М., изд. НИИхиммаш, 1963, с. 104; Вячеславов М. М. Новые электрохимические покрытия. Л., Лениздат, 1972. 264 с.; пат. ЧССР 153887 (1974).
173. Япон. пат. 19075—19078 (1973).
174. Шаталов Л. Я., Тутука Н. Т., «Труды НИИ хроматографии Воронежского университета». 1969, вып. 2, с. 76—79.
175. Англ. пат. 1113421 (1968).
176. Веселовская И. Е. и др., Авт. свид. № 395560 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 37, с. 102.
177. Бахвалов Г. Т., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, № 15, с. 516.
178. Reid F. H., Metall. Rev., 1963, v. 8, p. 167.
179. Пат. ФРГ 2114543 (1971).
180. Канад. пат. 936836 (1973).
181. Пат. США 3497426 (1970).
182. Франц. пат. 1523738 (1968); пат. США 3503799 (1970).
183. Пат. США 3267009, 3293167 (1966).
184. Англ. пат. 1159410 (1969).
185. Англ. пат. 1111767 (1968).
186. Франц. пат. 1594759 (1970).
187. Франц. пат. 1594758 (1970).
188. Пат. США 3720590 (1973).
189. Япон. пат. 8013 (1965).
190. Aski K., J. Electrochem. Soc. Japan, 1967, v. 35, № 3, p. 136—142; 1968, v. 36, № 3, p. 136—141.
191. Шустов В. А., Калиновский Е. А., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 3; с. 436—439.
192. Шустов В. А., Калиновский Е. А., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 8, с. 1254—1257.
193. Англ. пат. 1214579 (1970).
194. Пат. ФРГ 1909757 (1973).
195. Пат. США 3837879 (1974).
196. Канад. пат. 929086 (1973).



## ОКИСНОРУТЕНИЕВЫЕ АНОДЫ

ОБЩИЙ ОБЗОР ПРЕДЛОЖЕНИЙ ПО ОКИСНЫМ АНОДАМ,  
СОДЕРЖАЩИМ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Известно, что образование окисной пленки на поверхности металлов повышает их коррозионную стойкость в ряде сред, вообще, и при анодной поляризации, в частности.

Кислородные соединения металлов в ряде случаев коррозионно стойки в таких условиях, где чистые металлы совершенно нестойки. В производстве хлора и каустической соды, а также хлоратов электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов длительное время применяли аноды из плавленого магнетита, которые довольно устойчивы в условиях анодной поляризации, тогда как стальные аноды совершенно нестойки в этих условиях. Аноды из двуокисей свинца и марганца достаточно стойки в сернокислых и хлоридных растворах, их успешно применяют в ряде процессов электролиза. Различные смешанные окислы металлов типа шпинелей часто имеют высокую коррозионную стойкость при анодной поляризации в нейтральных, щелочных и кислых средах, в том числе и в хлоридных растворах.

Большое число исследований показало, что пассивность платины, а также других платиновых металлов и их сплавов при анодной поляризации обусловлена образованием на поверхности анода слоев адсорбированного кислорода или фазовых окислов.

Значительно более высокая коррозионная стойкость окислов многих металлов по сравнению с самими металлами при анодной поляризации в ряде сред послужила основанием для разработки большого числа предложений по созданию анодов с использованием в качестве активного слоя электрода окислов металлов, смесей их окислов, смесей окислов металлов с металлами и различного рода кислородных соединений металлов, а также соединений металлов с другими элементами системы Д. И. Менделеева.

Раздел, относящийся к получению электродов, состоящих или имеющих активное покрытие из окислов или соединений благородных металлов, будет рассмотрен в VII гл. Ниже перечислены многочисленные предложения по анодам с активными окисными покрытиями, содержащими в своем составе благородные металлы платиновой группы или их окислы. Платинотитановые аноды, рассмотренные в V гл., в процессе анодной поляризации покрываются кислородсодержащими слоями, и их также можно рассматривать как окисноплатиновые аноды. Однако вследствие специфики этот раздел выделен в отдельную главу.

Из большой группы предложений по анодам с активными окисными покрытиями, содержащими в своем составе металлы платиновой группы, наибольшее применение в промышленности получили аноды с активной массой из двуокиси рутения, нанесенной на титановую основу.

Прежде чем рассмотреть этот тип анодов, ознакомимся с кратким обзором основных предложений по получению окисных анодов, содержащих металлы платиновой группы.

В патентах Н. В. Беера и аналогичных им предложено много вариантов получения анодов с активным слоем, содержащим окислы металлов платиновой группы [1, 2]. На основу электрода из пленкообразующего металла (титана, тапала, циркония, ниобия или их сплавов) нанесут активное покрытие из смеси окислов металлов, содержащее не менее одного окисла благородного металла платиновой группы (Pt, Ir, Rh, Pd, Ru, Os), а также окислы металла основы и добавки окислов неблагородных металлов.

Нанесение пленки этих окислов можно осуществлять термическим, гальваническим и химическим способами или их комбинациями. Платиновые металлы можно наносить на основу в виде окислов при термическом разложении солей платиновых металлов или другими способами [3, 4]. Наиболее удобен метод, применяемый в промышленности, когда слой окислов металлов платиновой группы или смешанных окислов пленкообразующих металлов и металлов платиновой группы получают при термическом разложении соответствующих солей, наносимых на поверхность анода в виде раствора или пульпы тем или иным способом [5]. Как правило, предлагают многократное нанесение раствора солей или пульпы на поверхность электрода с термическим разложением каждого слоя [1, 5].

В ряде патентов предложено нанесение слоя окислов из растворов смеси солей металлов (пленкообразующих и металлов платиновой группы) из органических растворителей [5, 6] или получение смеси окислов из составов, содержащих органические соединения металла основы [7]. Предложено также чередующееся нанесение окислов металла платиновой группы, например  $RuO_2$ , а затем окислов металла основы из его органического соединения с последующей прокаткой после нанесения каждого слоя [8]. Для улучшения сцепления активного анодного слоя с основой электрода предложено наносить на титановую основу подслой из окислов титана распылением или анодированием в растворе, содержащем ионы фтора, а затем сверху активно работающий слой электрода [9].

Металлы платиновой группы можно наносить на титановую основу электрода в чистом виде или в виде сплавов различными методами с последующим окислением их химическим или электрохимическим способами [10]. Предложена специальная обработка основы ионным облучением и осаждение катодным распылением в инертной среде слоя металлов платиновой группы с последующим окислением его при нагревании в кислороде или в смеси кислорода с инертным газом [11].

Помимо смеси окислов платиновых и пленкообразующих металлов для образования активного слоя предложены также более слож-

ные смеси, составы и соединения. Предложено для образования активного слоя на титановую основу анода или основу из других пленкообразующих металлов наносить покрытие из смеси окислов металлов платиновой группы с окислами щелочноземельных или редкоземельных металлов [12] в различных сочетаниях с окислами олова, кремния, германия [13], ванадия, кобальта и других [14], со смесями этих окислов, например смеси окислов платиновых металлов и окислов титана или тантала со смесью окислов олова и сурьмы [15].

Для получения активного слоя анода используют арсениты платины или иридия [16], шпинели, в состав которых входят окислы металлов платиновой группы [17], а также кислородные соединения платиновых металлов с различными химическими элементами (Co, Cr, Fe, Mn, Al, U и другие) [18], или смеси окислов платиновых металлов со сложными кислородсодержащими соединениями перечисленных выше элементов [19].

Как уже говорилось, особый практический интерес имеют электроды с активной массой на основе двуокиси рутения, поэтому предложены сочетания окислов рутения с окислами пленкообразующих металлов и окислами ряда неблагородных металлов. Помимо вариантов смеси окислов рутения с окислами титана [1, 20] предложены смеси  $TiO_2$  и  $RuO_2$  с добавками  $SnO_2$  [21] или окислов цинка, сурьмы или других элементов [22]. Для электролиза хлоридов, соляной кислоты и других целей предложены покрытия анодов из кислородсодержащих соединений рутения или иридия с металлами III, IV и V групп таблицы Д. И. Менделеева, металлами переменной валентности или редкоземельными металлами [23], из смеси окислов рутения или иридия с соединениями типа  $ABO_4$  [24], где А — трехвалентный (Al, Ga), а В — пентавалентный элемент (Sb, Nb, Ta).

Активное покрытие может быть образовано из рутенатов или иридатов и электропроводного флюса, стойкого к среде, в которой проводится электролиз (причем коэффициент термического расширения близок к коэффициенту основы-анода) [25], или с поверхностным слоем из окислов тантала, получаемым термическим разложением солей этого металла [26], а также из смесей Ru и Pt и Ru и Ir [27].

Предложено также нанесение на основу анода нижнего слоя из платины и верхнего активного слоя из окислов металлов платиновой группы или смеси их с окислами неблагородных металлов [27, 28].

Активная масса анода может быть сформирована из частиц различного размера (преимущественно менее 0,1 мкм), состоящих из чистой двуокиси рутения или смешанных окислов, содержащих  $RuO_2$ . В качестве связующего материала могут быть использованы аморфные окислы пленкообразующих металлов [29] или органические полимеры, механически и химически стойкие в условиях электролиза [30]. Может быть применено также для этих целей прессование смеси при температуре ниже точки плавления связующей добавки [31].

Предложено покрытие анода из смеси окислов рутения с карбидами, инертными в среде электролита и стойкими в условиях электролиза, например с карбидом бора [32].

### ОКИСНЫЕ РУТЕНИЕВОТИТАНОВЫЕ АНОДЫ (ОРТА)

Из многочисленных вариантов анодов, содержащих платиновые металлы или их окислы, в последние годы в промышленной электрохимии получили широкое распространение аноды с активным слоем на основе двуокиси рутения [33—35]. Эти аноды с активным слоем из смеси окислов рутения и титана получают термохимическим способом, нанесением на специально подготовленную поверхность титановой основы анода раствора хлоридов титана в смеси с хлористыми солями рутения и термическим разложением их после высушивания нанесенного раствора. После многократного повторения этой операции получают активный слой необходимой толщины. Такие аноды получили за рубежом название анодов стабильных размеров, в названии подчеркивается постоянство их геометрических размеров на протяжении всего тура работы, в отличие от графитовых анодов, подвергаемых в процессе электролиза значительной коррозии. В литературе эти аноды часто называют металлическими, хотя это название нельзя считать удачным.

В нашей стране разработана технология получения таких анодов, которые называют ОРТА (зарегистрированный торговый знак); проведены испытания этих анодов в производстве хлора методом электролиза с диафрагмой и с ртутным катодом, хлоратов и в некоторых других процессах прикладной электрохимии; разработаны конструкции электролизеров с ОРТА, которые успешно внедряют в промышленность [36].

Часто для анодов такого типа применяют термин малоизвестные аноды (МИА), хотя это название правильнее относить к более широкому классу анодов. В дальнейшем для анодов с активным слоем из смешанных окислов титана и рутения, наносимых на титановую основу электрода термохимическим методом, мы будем применять название ОРТА, независимо от того, как их именуют в приводимой нами литературе.

В пределах толщин, применяемых в практике, истинная поверхность активного слоя ОРТА пропорциональна активной массе на электроде. Поэтому для определения толщины активного слоя ОРТА можно использовать кривые заряжения в растворах серной кислоты при стандартных условиях [37].

При изготовлении ОРТА рутений можно наносить на основу также гальваническим способом в виде пористого покрытия [38], которое пропитывается солями титана. После высушивания и прокаливания при температуре 580—600 °С рутений окисляется и образует с  $TiO_2$  активную массу. Получение активного слоя на электроде возможно также при нанесении рутения в виде плотного, малопористого покрытия и затем анодного окисления его в расплавленных нитратах щелочных металлов или в расплаве смеси  $KClO_3$  и  $KNO_3$  [4],

однако эти методы не получили широкого распространения в промышленности.

Тур работы электродов с активным слоем из смеси окислов рутения и титана зависит от толщины активного покрытия и условий, в которых аноды работают. Обычно количество активной массы, наносимой на аноды, определяется сроком их службы (от 2 до 4—5 лет); в большинстве случаев выход из строя ОРТА связан с повышением напряжения на электролизере вследствие постепенного разрушения активного слоя анода или увеличения переходного сопротивления между титановой основой и слоем активной массы.

После выхода из строя ОРТА титановую основу электрода можно вновь использовать для нанесения нового слоя активной массы и включения в последующий тур работы. Если титановая основа электрода корродирована, необходим механический ремонт. Для снятия остатков двуокиси рутения могут быть использованы способы удаления остатков металлов платиновой группы со старых электродов, описанные в V гл.

Наиболее удобен способ ремонта ОРТА после окончания тура работы, предусматривающий нанесение нового активного слоя без полного удаления остатков старого [39]. При этом после очистки, обезжиривания и травления бывшего в работе анода на очищенную поверхность титана и оставшееся старое активное покрытие наносят обычным способом новый активный слой необходимой толщины несколькими последовательными операциями с промежуточной сушкой и обжигом каждого вновь нанесенного слоя. Отмечено, что, если при анодной поляризации в критических условиях увеличивается напряжение на ячейке, то работоспособность ОРТА можно восстановить при повторном нанесении покрытия без удаления старого испорченного покрытия [40].

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РУТЕНИЯ

Рутений дешевле платины. Плотность рутения почти в два раза меньше, чем у платины, поэтому для получения покрытия одинаковой толщины при использовании окислорутениевых анодов требуются меньшие затраты металла, чем при изготовлении ПТА.

Окислорутениевые аноды во многих случаях более коррозионно устойчивы даже по сравнению с платиновыми анодами. Потенциал выделения хлора на окислорутениевых анодах также ниже, чем на платиновых.

Прежде рассмотрим электрохимическое поведение металлического рутения, а затем окисных рутениевых анодов при анодной поляризации их в ряде сред.

Рутений, как и осмий, имеет плотно упакованную гексагональную решетку в отличие от остальных металлов платиновой группы с гранцентрированной кубической решеткой. Адсорбция водорода на рутении начинается [41] примерно при тех же потенциалах, что и на платине, однако количество водорода, прочно связанного

с поверхностью, в области потенциалов от 0,4 до 0,2 В на рутении меньше, чем на платине. Основная масса водорода слабо связана с поверхностью и адсорбируется в области потенциалов от 0,2 до 0 В. На рутенированных электродах, по сравнению с гладким поликристаллическим рутением, большая часть водорода слабо связана с поверхностью аналогично платинированным платиновым электродам, полученным электролитическим методом при потенциалах вблизи водородного нуля [42, 43].

По адсорбции кислорода рутений занимает особое место среди металлов платиновой группы [44]. Адсорбция кислорода начинается на гладком рутениевом электроде при менее положительных потенциалах, чем на других металлах платиновой группы (иридий, родий, палладий и платина) [45, 46]. В 1 н.  $H_2SO_4$  уже при потенциале 0,4 В заметна адсорбция кислорода как на гладком, так и на дисперсном рутении [47]. В области потенциалов ниже 0,7 В адсорбируется только небольшое количество кислорода с заполнением поверхности анода  $\sim 0,25$ . Основное количество адсорбированного при этих потенциалах кислорода снимается при тех же значениях потенциалов.

С ростом потенциала возрастает прочность связи адсорбированного кислорода с рутением, увеличивается необратимость адсорбции. Однако при всех значениях потенциалов на рутении отмечена наибольшая обратимость адсорбции кислорода по сравнению с другими металлами платиновой группы, которые по степени обратимости адсорбции кислорода располагаются в следующий ряд  $Ru > Rh > Pd > Pt$  [45, 46]. Такую очередность можно связать со способностью этих металлов к пассивации и образованию устойчивых окисных пленок, обеспечивающих коррозионную стойкость металлов в условиях анодной поляризации.

При потенциалах начала выделения кислорода количество адсорбированного на рутении кислорода возрастает и может достигать 30 монослоев [44]. На рутении, так же как и на иридии, в этих условиях могут образовываться довольно большие по толщине окисные слои.

Адсорбция органических веществ на рутении протекает значительно хуже, чем на других металлах платиновой группы. По способности этих металлов к адсорбции органических веществ они располагаются в ряд  $Pt > Ir > Rh > Pd > Ru$  [46]. Изучалось перенапряжение выделения водорода на металлическом рутениевом катоде [48—50]. На гальванически осажденном рутении при плотности тока в интервале от 300 до 1000  $A/m^2$  установлена линейная Тафельская зависимость [50]

$$\eta = 0,25 (\mp 0,03) + 0,12 \lg i \quad (VI,1)$$

На монолитном рутении потенциал катода выше и при плотности тока от 1 до 100  $A/m^2$  составляет [49]

$$\eta = 0,46 + 0,12 \lg i \quad (VI,2)$$

По данным других исследователей, выделение водорода на рутениевом электроде описывается уравнением Тафеля со значением

коэффициента  $b \approx 0,07-0,08$  В [45, 51]. Ток обмена для поликристаллического рутения составляет при  $25^\circ\text{C}$   $1,5$  А/м<sup>2</sup>, т. е. близок к значению тока для других металлов платиновой группы [45, 51].

Выделение кислорода на рутениевом аноде начинается при менее положительном потенциале, чем на платине, и при  $\varphi = 1,5$  В скорость этого процесса на несколько порядков выше, чем на платине [51]. Поляризационные кривые при  $\varphi < 1,5$  В линейны в полупологарифмических координатах с углом наклона  $0,055$  В, однако металлический рутений при анодной поляризации очень нестоек и подвергается быстрому разрушению. Интенсивность катодного и анодного процессов на гранях кристаллов с различной плотностью упаковки неодинакова (на гранях с более плотной упаковкой в 3—4 раза выше, чем на гранях с меньшей плотностью упаковки); для поликристаллического электрода характерны средние значения величин [41, 51].

Согласно диаграмме потенциал — рН, рутений можно отнести к благородным металлам. Рутений уступает по коррозионной стойкости Pt, Ir, Pd и Rh, однако более устойчив, чем Os. Стойкость рутения к электрохимической коррозии в растворах HCl выше, чем Rh [52].

При достаточно положительных потенциалах в кислых и нейтральных растворах при коррозии рутения возможно образование  $\text{RuO}_4$  или  $\text{H}_2\text{RuO}_5$  [53, 54]. В щелочных растворах  $\text{RuO}_4$  образуется значительно легче. Наблюдалась коррозия с образованием  $\text{RuO}_4$  при анодной поляризации в щелочных растворах при потенциалах выделения кислорода.

В присутствии хлор-ионов происходит образование хлор-комплексов рутения, что ускоряет процесс анодного растворения.

Электролитически осажденный рутений полностью растворяется за 30 мин при анодной поляризации в 1 н. растворе KOH при плотности тока  $100$  А/м<sup>2</sup> [55, 56]. В 4 н. NaOH при  $20^\circ\text{C}$  и анодном потенциале  $\varphi < 0,45$  В рутений, гальванически осажденный на платине, растворяется со скоростью  $1 \cdot 10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·с), причем скорость растворения не зависит от  $\varphi$ . При возрастании потенциала до  $0,55$  В скорость растворения Ru сильно увеличивается. Плотность тока поляризации возрастает от 1 до  $100$  А/м<sup>2</sup> и Ru растворяется с выходом по току, близким к 100% [57] (в расчете на образование соединения шестивалентного рутения). Такой же выход по току получен при анодной поляризации Ru в 6 н. NaOH при плотности тока более  $200$  А/м<sup>2</sup> [58].

В щелочных карбонатных растворах рутениевые, а также и окиснорутениевые аноды недостаточно стойки [59].

В сернокислых электролитах анодное растворение металлического рутения протекает с меньшей скоростью. При анодной поляризации в растворах 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисление рутения наблюдается при потенциалах выше  $0,8$  В. При дальнейшем росте потенциала на поверхности образуются кислородные соединения, имеющие большую энергию связи кислорода с поверхностью анода. При анодном потенциале около  $1,4$  В происходит выделение кислорода и наблюдается

окисление металла до  $\text{RuO}_4$  [56, 60, 61]. В растворах хлоридов при потенциалах 0,5—0,95 В наряду с анодным окислением происходит растворение рутения с заметной скоростью. В интервале потенциалов 1,0—1,25 В начинается пассивация рутения вследствие анодного окисления с образованием  $\text{RuO}_2$ , однако и при потенциале выделения хлора (1,35 В) полная пассивация рутения не наступает [59].

В кислых фосфатных растворах при  $\text{pH} = 2,75$  и потенциале 1,45 В отмечено интенсивное окисление рутения до соединений с валентностью выше четырех и быстрое разрушение анода.

Как уже говорилось, Ru начинает окисляться при более низких потенциалах по сравнению с другими металлами платиновой группы, а содержание кислорода в окисном слое более высокое [62, 63], что видно из приведенных данных:

	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
Потенциал начала окисления поверхности, В . . . . .	0,95	0,98	0,76	0,68	0,55	—
Содержание $\text{O}_2$ в слое (1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенный $\text{O}_2$ ), мл/см <sup>2</sup> . . . . .	0,11	0,11 0,14	0,48	0,44	0,50	—
Число валентных электронов на атом . . . . .	0,55	0,55	1,7	1,7	2,2	2,2

При анодной поляризации в растворах соляной кислоты при малых значениях потенциала происходит анодное растворение рутения с выходом по току, близким к 100%.

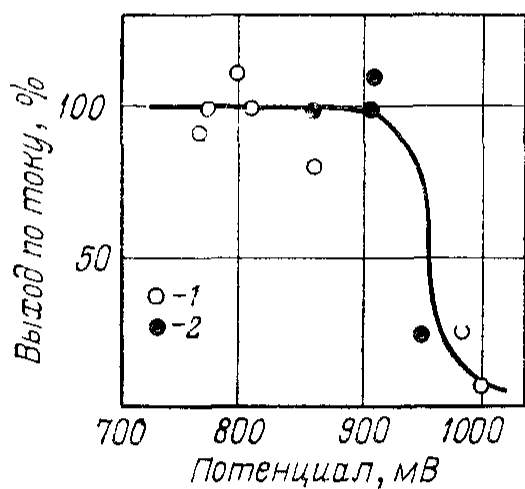


Рис. VI-1. Зависимость выхода по току от потенциала в процессе растворения гальванически осажденного рутения:

1 — определения гальваностатическим методом; 2 — определения потенциостатическим методом.

На рис. VI-1 приведены [52] зависимости выхода по току на растворении гальванически осажденного рутения от потенциала (н. к. э.) в 4 н.  $\text{HCl}$  при 50 °С, полученные при гальваностатических и потенциостатических опытах. При потенциалах ниже 0,92 В наблюдается количественное растворение рутения с образованием солей Ru (III). При потенциалах выше 0,95 В выход по току на растворении резко падает, а в растворе обнаруживают Ru (IV). Аналогичная зависимость выхода по току была получена при исследовании коррозии рутения радиохимическим методом.

На рис. VI-2 приведены зависимости, полученные при потенциостатических опытах с монокристаллическим рутением в 6 н.  $\text{HCl}$  при 50 °С. Зависимость выхода по току на растворение рутения аналогична приведенной выше.

Хотя выход по току на растворение рутения при  $\varphi = 0,95$  В резко снижается и большая часть тока расходуется на выделение



хлора, дальнейшее растворение рутениевого анода продолжается с заметной скоростью.

На поляризационных кривых в 2—6 н. HCl для Ru не обнаруживается активного участка при низких потенциалах, как это отмечено для Pd и Fe.

Даже при очень низких плотностях тока на рутениевом аноде устанавливается положительный потенциал, что говорит о частичном окислении поверхности. При  $\varphi \approx 0,6$  В образуется окисная пленка в несколько монослоев [52]. В процессе анодной поляризации на

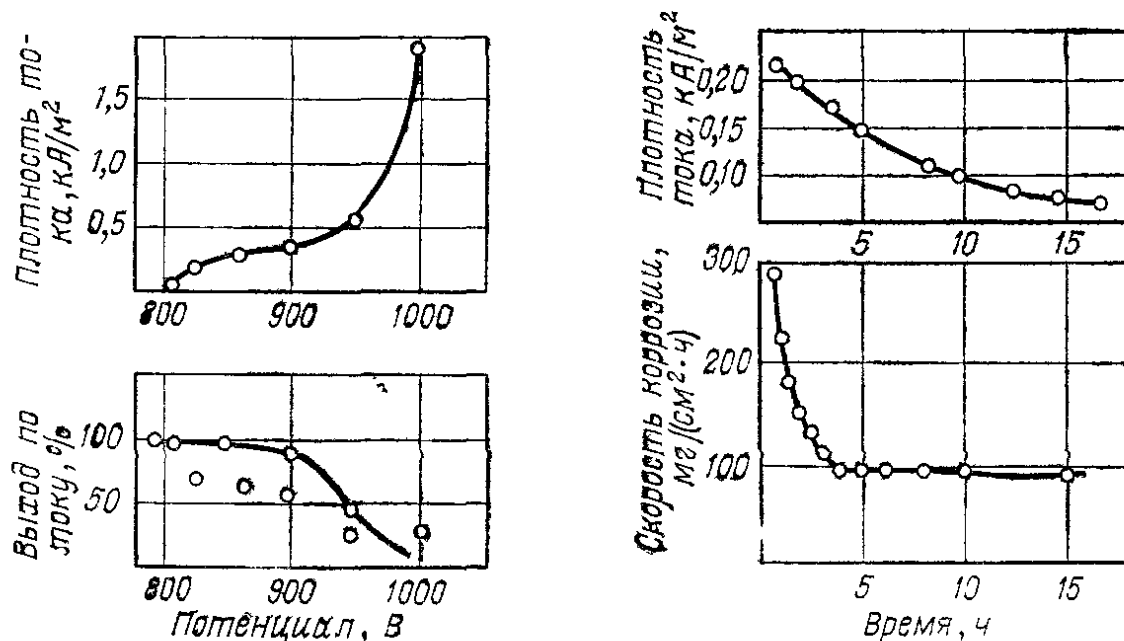


Рис. VI-2. Зависимость плотности тока и выхода по току на растворение монолитного рутения от потенциала.

Рис. VI.3. Изменение плотности тока и скорости коррозии рутения в процессе электролиза при постоянном потенциале.

поверхности рутения образуется пассивирующая пленка из окислов рутения, состав которых меняется в зависимости от значения потенциала поляризации.

Пленка обладает электронной проводимостью и может работать как активный слой электрода, на котором выделяется хлор при разряде хлор-ионов. Пленка частично растворяется в электролите с наружной стороны анода, покрытого хемосорбированным галогеном. Процесс анодного растворения рутения связан с переносом катионов через окисленную поверхность с образованием хлор-комплексов рутения. С увеличением толщины окисной пленки миграция катионов рутения затрудняется и увеличение потенциала создает условия для разряда хлор-ионов, что обуславливает снижение выхода по току на процесс растворения рутения [52].

Как показали радиохимические исследования, в процессе анодной поляризации рутения со временем при постоянном значении потенциала плотность тока, расходуемого на растворение рутения, и скорость его растворения снижаются и устанавливаются на какой-то определенной величине [64]. На рис. VI-3 приведена зависимость этих величин от времени поляризации в 4 н. HCl при  $\varphi = 1150$  мВ

и 50 °С. В течение первых 4—5 ч наблюдается значительное уменьшение скорости растворения рутения, которая, однако, и в последующее время остается достаточно высокой.

В табл. VI-1 приведены данные [64], полученные при исследовании скорости коррозии рутения в растворах HCl различной концентрации при разном значении анодного потенциала в опытах длительностью 15 ч.

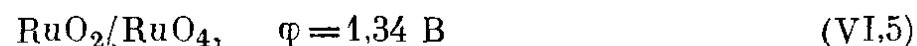
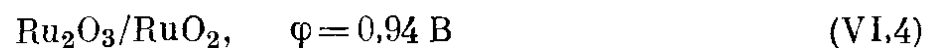
Таблица VI-1

Концентрация HCl, н	Анодный потенциал, мВ	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		Выход по току на растворение Ru, %
		общая	на растворение Ru	
2	950	205	95,9	46,8
2	1050	673	84,2	13,1
2	1250	246 000	80,0	0,03
4	950	602	346	60,6
4	1050	3 251	346	11,2
4	1150	86 000	906	1,1
4	1250	901 000	178	0,02

С повышением анодного потенциала происходит пассивирование рутения, однако и при высоких потенциалах (1150—1250 мВ) сохраняется значительная скорость его растворения одновременно с основным процессом разряда хлора.

Начало окисления рутения в 2 н. HClO<sub>4</sub> установлено при  $\varphi = 0,55$  В и в 2—6 н. растворе соответственно при 0,55—0,60 В. RuO<sub>2</sub> образуется при потенциале 1,05 В и RuO<sub>4</sub> — при потенциале  $\approx 1,4$  В [62].

Эти значения хорошо соответствуют равновесным значениям потенциалов в системах:



Окисные пленки на рутении так же, как и на других металлах платиновой группы, имеют высокую электронную проводимость, что обуславливает возможность выделения O<sub>2</sub> или соответственно Cl<sub>2</sub> в растворах хлоридов при достижении определенного значения анодного потенциала и снижения выхода по току на растворение рутения. Анодное поведение Ru в соляной и хлорной кислотах и их смесях изучалось радиохимическим методом [57].

На рис. VI-4 и VI-5 приведены стационарные поляризационные кривые  $\varphi - \lg i$  и парциальные кривые растворения рутения  $\varphi - \lg v_p$  в 3 н. HClO<sub>4</sub> и HCl. В обоих случаях в пределах значений  $\varphi$  от 0,8 до 1,2 В скорость растворения Ru и общий ток поля-

ризации мало зависят от электролита и не меняются с ростом потенциала. В этих условиях Ru пассивируется вследствие образования на его поверхности кислородных соединений. При повышении потен-

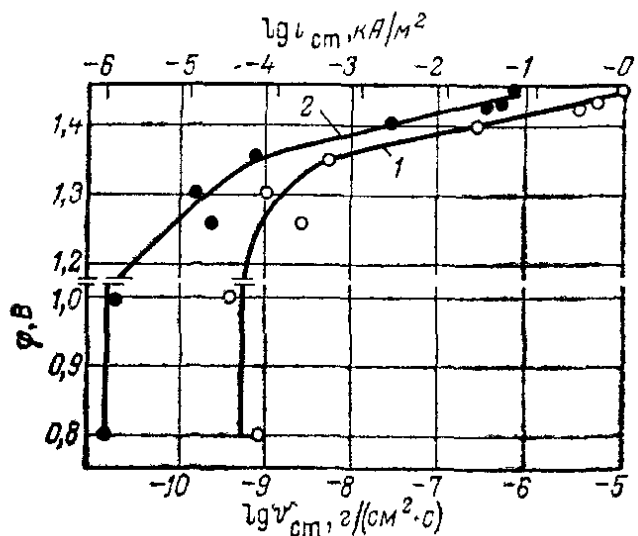


Рис. VI-4. Стационарная поляризационная кривая (1) и парциальная кривая растворения рутения (2) в 3 н.  $\text{HClO}_4$  при  $50^\circ\text{C}$ .

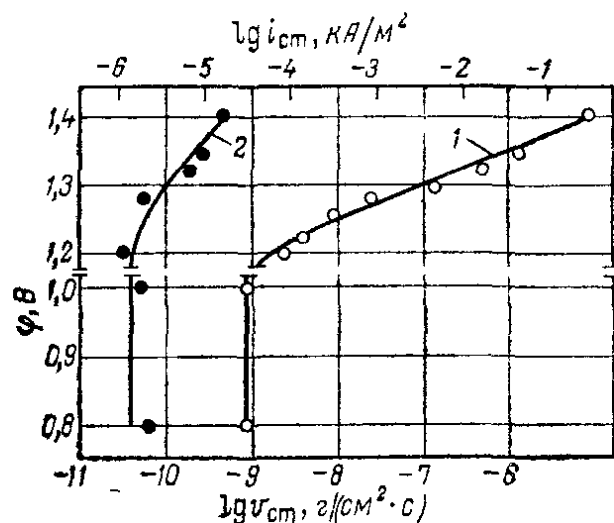


Рис. VI-5. Стационарная поляризационная кривая (1) и парциальная кривая растворения рутения (2) в 3 н.  $\text{HCl}$  при  $50^\circ\text{C}$ .

циала (от 0,8 до 1,2 В) сразу наблюдается увеличение тока поляризации и скорости растворения Ru, но по мере протекания процесса электролиза они постепенно снижаются до прежнего стационарного значения. Такой характер зависимости можно объяснить формированием при повышении напряжения более толстого слоя окисных соединений на поверхности рутениевого анода.

При значении  $\phi \geq 1,2$  В с ростом анодного потенциала растет общая величина тока поляризации и скорость растворения рутения. В растворе 3 н.  $\text{HClO}_4$  основным процессом на аноде является выделение кислорода, причем наблюдается одновременный рост скорости разряда кислорода и скорости растворения рутения, так что в широком интервале потенциалов (от 1,2 до 1,5 В) выход по току на растворение рутения остается постоянным и составляет около 10% (в расчете на образование соединений восьмивалентного рутения). Это позволяет предположить, что в этом случае процессы выделения кислорода и растворения Ru имеют общие стадии образования окисных соединений на поверхности анодно-поляризованного рутения.

В растворе 3 н.  $\text{HCl}$  основным процессом на аноде является выделение хлора и угол наклона общей поляризационной кривой

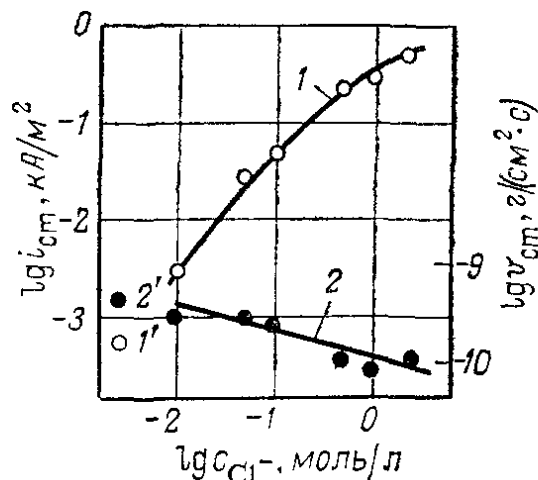


Рис. VI-6. Зависимость скорости суммарного анодного процесса (1) и парциальной скорости растворения рутения (2) от концентрации  $\text{Cl}^-$ : суммарная концентрация  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4 = 2,3$  н.  $\phi = 1,4$  В; температура  $50^\circ\text{C}$ . Точки 1' и 2' соответствуют 2,3 н.  $\text{HClO}_4$ .

меньше угла наклона парциальной кривой растворения Ru. Поэтому с ростом потенциала выход по току на растворение Ru снижается. Абсолютная величина скорости растворения Ru значительно ниже, чем в аналогичных условиях поляризации в растворах  $\text{HClO}_4$  [52, 57, 62, 64].

На рис. VI-6 приведена зависимость общего тока поляризации и скорости растворения Ru от концентрации хлор-ионов в электролите, состоящем из смеси 3 н.  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$  при  $\varphi = 1,4$  В. При увеличении концентрации  $\text{Cl}^-$  вследствие уменьшения концентрации  $\text{ClO}_4^-$  общий ток поляризации сильно возрастает в результате интенсивного выделения хлора, а скорость растворения Ru существенно снижается. Представляется возможным увеличение стойкости при анодной поляризации металлического рутения и рутения, входящего в состав активной массы, составленной на основе рутения. Это возможно при подавлении процесса электрохимического выделения кислорода вследствие повышения перенапряжения выделения  $\text{O}_2$  либо при вытеснении выделения кислорода другим процессом, например выделением хлора. Уменьшение скорости растворения рутения с увеличением концентрации хлор-ионов в электролите можно связать с частичным вытеснением с поверхности рутениевого анода адсорбированного кислорода хлором.

Гальваническое осаждение рутения на титан может быть проведено из сернокислого, нитрозилхлоридного и сульфамидного электролитов [65]. Осаждение рутения происходит с низким выходом по току. Параллельно с нанесением рутения на титан протекает также восстановление в растворе электролита четырехвалентного рутения в трехвалентный.

### ПОВЕДЕНИЕ АНОДОВ НА ОСНОВЕ $\text{RuO}_2$ \* В ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В отличие от металлического рутения окислы его имеют очень высокую коррозионную устойчивость при анодной поляризации, например, в растворах хлоридов. Перенапряжение выделения хлора на двуокиси рутения, нанесенной на титановую основу, невелико. На рис. VI-7 и VI-8 приведено значение [66] перенапряжения выделения хлора из растворов  $\text{NaCl}$  с концентрацией 1 н. и 5 н. при разных температурах и на рис. VI-9 при температуре  $20^\circ\text{C}$  и различной концентрации поваренной соли. На ОРТА, полученных термическим разложением смешанных растворов солей рутения и хлоридов титана на титановой основе, перенапряжение выделения кислорода ниже, чем на платиновых анодах. Перенапряжение выделения водорода одинаково с платиновыми катодами [67]. Выход хлора по току при электролизе хлоридных концентрированных и разбавленных растворов на ОРТА выше, чем на графите [68].

Окислы рутения имеют одинаковую с окислами титана структуру [69]. Этим можно объяснить эффект, получаемый при образовании активного покрытия анода из смешанных окислов этих метал-

лов, широко используемый в прикладной электрохимии и, прежде всего, в производстве хлора и каустической соды.

В зависимости от условий  $TiO_2$  может находиться в смеси окислов в виде анатаза или рутила. Можно предположить, что электрохими-

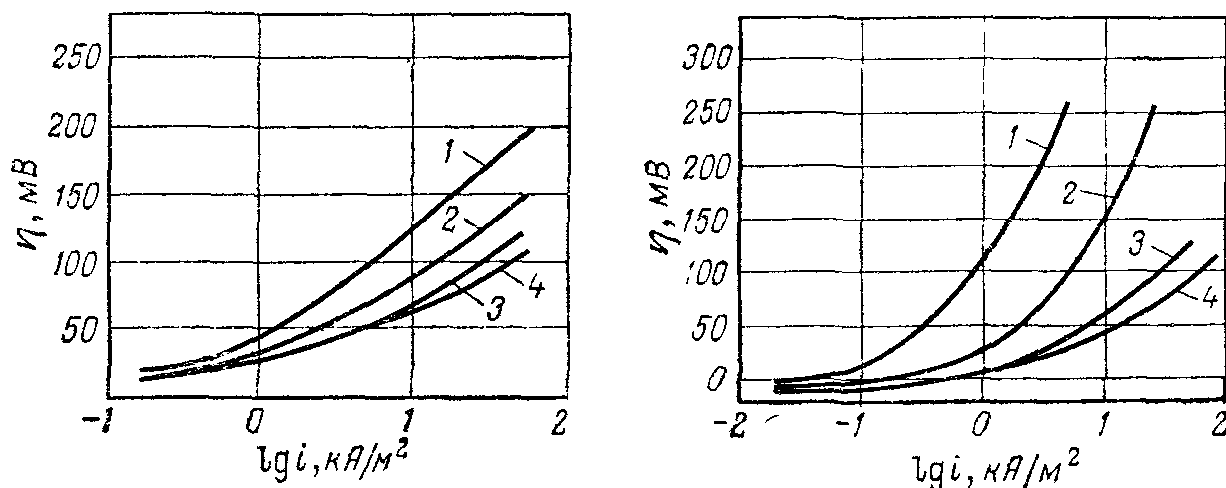


Рис. VI-7. Перенапряжение хлора на ОРТА в 5 н. NaCl, насыщенном хлором при температуре, °C:

1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80.

Рис. VI-8. Перенапряжение хлора на ОРТА в 1 н. NaCl, насыщенном  $Cl_2$  при температуре, °C:

1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80.

ческие и другие свойства активного покрытия на основе окислов рутения и титана будут существенно зависеть от формы, в которой  $TiO_2$  присутствует в смеси. По электрофизическим свойствам окислы рутения и титана различаются очень существенно. Окисел титана ( $TiO_2$ ) является полупроводником *n*-типа с очень низкой электропроводностью, в то время как окисел рутения ( $RuO_2$ ) обладает металлической электропроводностью [66, 70—73].

Такое различие свойств индивидуальных окислов позволяет предположить, что поверхностные, электрохимические, электрофизические свойства смешанных окислов рутения и титана существенно зависят от химического состава смеси, от содержания в смеси  $RuO_2$ .

В связи с этим были исследованы электрохимические характеристики окиснорутениевых анодов (ОРТА), полученных нанесением на титановую основу смеси соединений рутения и титана с последующей термической обработкой при 450 °C [33, 74, 75], в зависимости от соотношения окислов рутения и титана в активном слое.

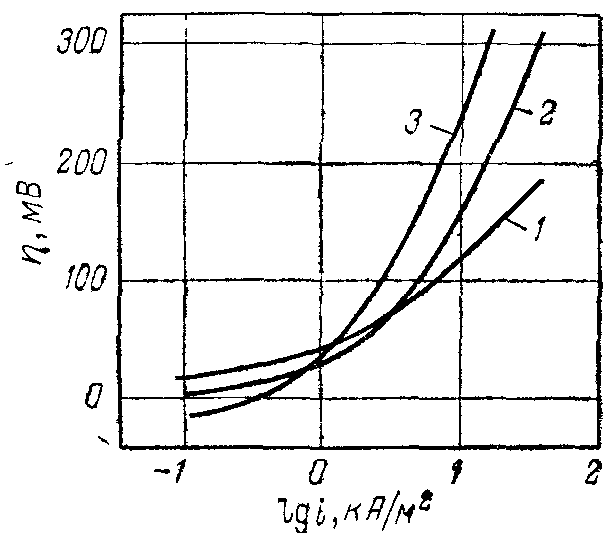


Рис. VI-9. Перенапряжение хлора на ОРТА в растворах, насыщенных хлором при 20 °C; концентрация NaCl, н.:

1 — 5; 2 — 1; 3 — 0,1.

На рис. VI-10 приведены поляризационные кривые, снятые в хлоридном растворе (300 г/л NaCl) при 80 °С и рН 2,5—3,5 для электродов с различным содержанием  $\text{RuO}_2$  в активной массе [от 1 до 100% (мол.)]. При содержании в активной массе  $\text{RuO}_2$  от 20 до 100% (мол.) соблюдается Тафельевская зависимость во всем интер-

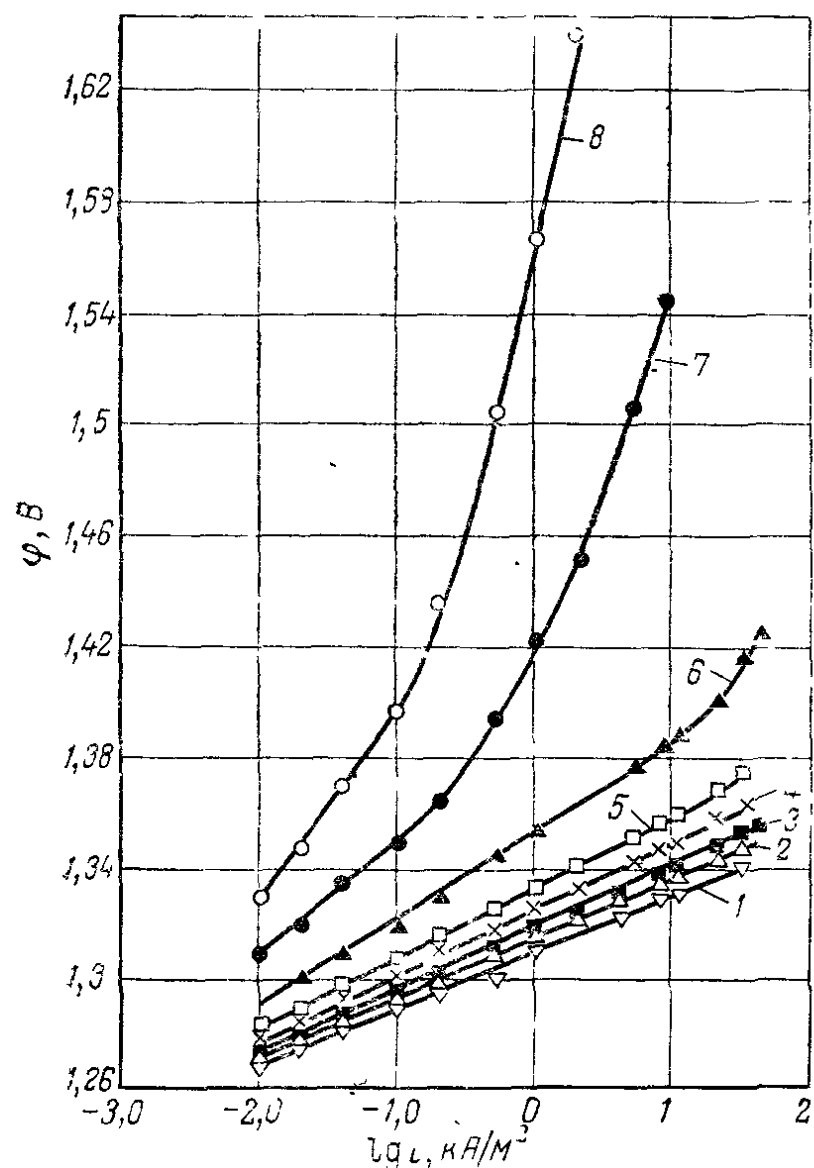


Рис. VI-10. Поляризационные кривые ОРТА в растворе NaCl (300 г/л) при 80 °С и содержании  $\text{RuO}_2$  в активном слое, % (мол.):  
 1 — 100; 2 — 60; 3 — 40; 4 — 30; 5 — 20; 6 — 10;  
 7 — 5; 8 — 1.

20—30% зависимость потенциала от состава активного слоя незначительная. Результаты этих исследований были подтверждены и более поздними работами для смеси окислов  $\text{RuO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , а также их смесей с окислами железа [76, 77].

Было проведено исследование фазового состава активного слоя с различным соотношением  $\text{RuO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  методом рентгеноструктурного анализа [75]. Исследование показало, что часть  $\text{TiO}_2$  образует смешанные кристаллы с  $\text{RuO}_2$  (рутильная фаза); остальное количество  $\text{TiO}_2$  остается в виде отдельной фазы со структурой анатаза.

На рис. VI-12 приведено [75] изменение интенсивности пиков на рентгенограммах анатаза и фазы смешанных кристаллов  $\text{TiO}_2$

вале плотностей тока (от 10 до  $3 \cdot 10^4$  А/м<sup>2</sup>) с углом наклона около 30 мВ; кривые мало отличаются друг от друга. При содержании в смеси  $\text{RuO}_2$  менее 20% (мол.) угол наклона кривых увеличивается, и при повышении плотности тока наблюдается отклонение от линейной зависимости, особенно резкое при небольшом содержании  $\text{RuO}_2$  в смеси [1—5% (мол.)]. Чем меньше содержание  $\text{RuO}_2$  в смеси ( $\text{RuO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ ), тем при более низкой плотности тока наблюдается отклонение от Тафельевской зависимости. Влияние концентрации  $\text{RuO}_2$  в смеси окислов в том же электролите при плотностях тока 0,1 и 3 кА/м<sup>2</sup> на величину анодного потенциала показано на рис. VI-11 [75].

При малых концентрациях  $\text{RuO}_2$  в активной массе потенциал анода резко снижается с увеличением содержания  $\text{RuO}_2$ . При содержании  $\text{RuO}_2$  более

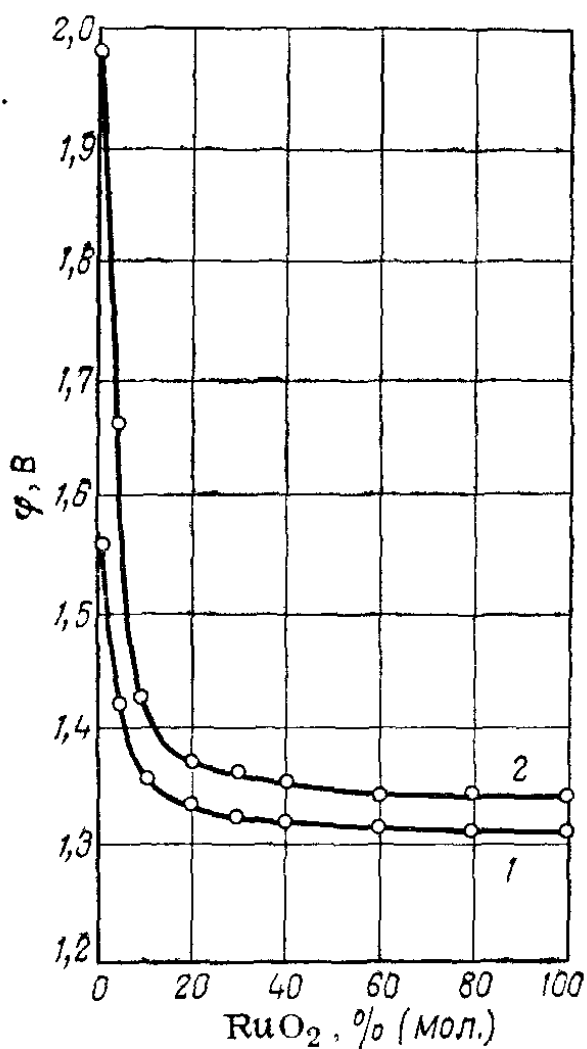


Рис. VI-11. Зависимость анодного потенциала ОРТА в растворах хлоридов от содержания  $\text{RuO}_2$  в активном слое при плотности тока,  $\text{кА/м}^2$ :  
 1 — 0,1; 2 — 3.

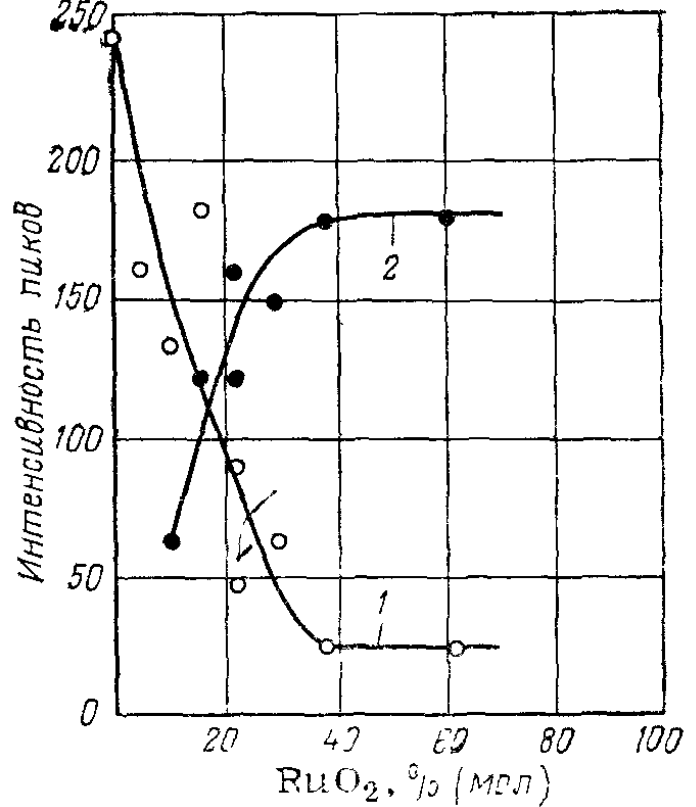


Рис. VI-12. Влияние концентрации  $\text{RuO}_2$  в активном слое ОРТА на интегральную интенсивность пиков:  
 1 — анатаз; 2 — рутильная фаза.

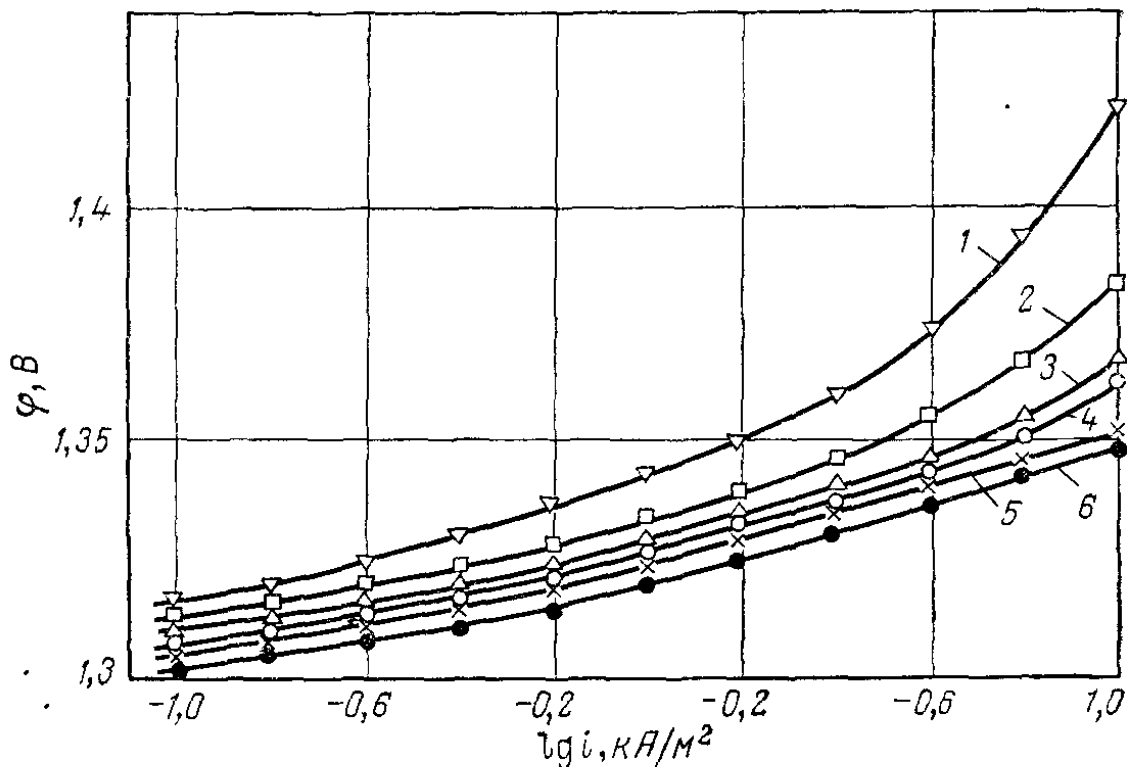


Рис. VI-13. Поляризационные кривые в хлоридных растворах на анодах с различным количеством  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{г/м}^2$ :  
 1 — 0,33; 2 — 0,56; 3 — 1,0; 4 — 2,0; 5 — 5,0; 6 — 8,2.

и  $\text{RuO}_2$  (рутильная фаза) в зависимости от состава активного слоя. При уменьшении  $\text{RuO}_2$  в смеси меньше 40% (мол.) количество анатаза резко возрастает, а рутильной фазы уменьшается [75]. Сопоставляя рис. VI-10 и VI-12, можно отметить, что изменение электрохимических свойств ОРТА наступает примерно при тех же составах активной массы, при которых наблюдается резкое изменение ее фазового состава.

Таким образом, изменение электрохимических характеристик ОРТА связано с фазовой структурой покрытия.

Изменение потенциала ОРТА в зависимости от содержания  $\text{RuO}_2$  в активном слое связано с ростом омического сопротивления активного слоя, а изменение сопротивления на границе между титаном и активным слоем с уменьшением содержания  $\text{RuO}_2$  в активной массе.

При неизменном количестве активной массы, наносимой на единицу поверхности анода, снижение содержания  $\text{RuO}_2$  в активном слое приводит к уменьшению  $\text{RuO}_2$  на единицу поверхности анода.

На рис. VI-13 приведены поляризационные кривые на ОРТА, полученные нанесением чистой двуокиси рутения на титановую основу термохимическим методом с различным содержанием  $\text{RuO}_2$  на единицу поверхности электрода [76]. Из рис. VI-10 и VI-13 видно, что в обоих случаях уменьшение количества  $\text{RuO}_2$  ниже определенной величины в активном слое приводит к одинаковым результатам — повышению потенциала и угла наклона поляризационных кривых.

На рис. VI-14 приведена зависимость емкости электрода и электрического сопротивления активного слоя от его состава. Измерения емкости проведены в хлоридных растворах при частоте 120 Гц и  $\varphi = 0,45$  В для активного покрытия, нанесенного в три слоя [78].

При концентрациях  $\text{RuO}_2$  в активном слое около 30% изменяются кривые зависимости емкости и электрического сопротивления от состава. Специальными исследованиями по адсорбции криптона и паров воды показано [78], что увеличение удельной поверхности активного слоя с увеличением содержания  $\text{RuO}_2$  (от 5 до 30%) при одинаковой толщине слоя составляет около 1,6. Поэтому большое увеличение (в 10 раз) емкости электрода с ростом содержания  $\text{RuO}_2$  (до 30%) не может быть объяснено увеличением поверхности электрода, и связано, по-видимому, с изменением электрофизических свойств активного слоя и, в частности, его электрического сопротивления.

Содержание  $\text{RuO}_2$  в активном слое окислов влияет также на селективность анодного процесса и, в частности, на парциальный выход по току кислорода, который в электролизе концентрированных растворов  $\text{NaCl}$  является побочным продуктом. На рис. VI-15 приведены парциальные поляризационные кривые в концентрированном растворе  $\text{NaCl}$  по выделению кислорода для ОРТА с различным содержанием  $\text{RuO}_2$ . Наклон кривых для ОРТА с содержанием от 10 до 100%  $\text{RuO}_2$  составляет 40—50 мВ. Пунктиром соединены точки различных кривых, относящихся к равным значениям суммарной плотности тока на аноде. С уменьшением содержания  $\text{RuO}_2$  в активном



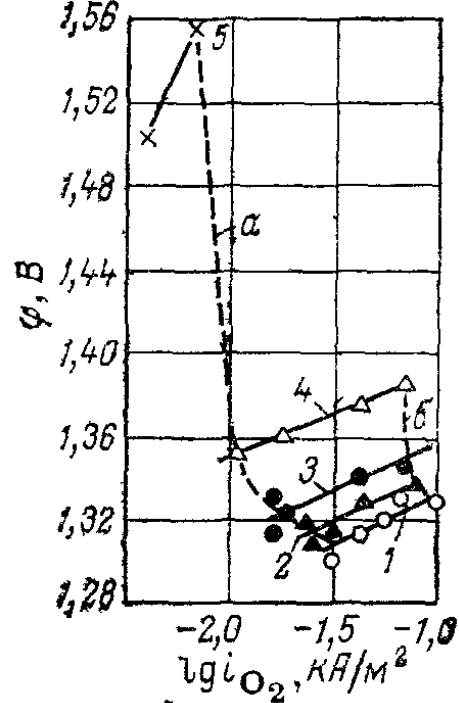
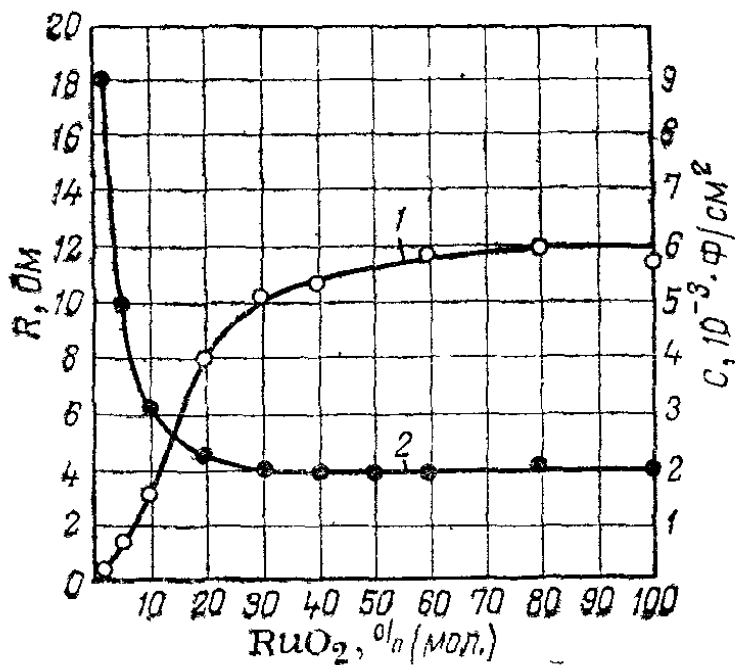


Рис. VI-14. Зависимость емкости (1) и электрического сопротивления (2) от содержания рутения в активном слое при равной толщине покрытия.

Рис. VI-15. Частные поляризационные кривые по кислороду для ОРТА, содержание  $\text{RuO}_2$ , % (мол.):

1 — 100; 2 — 60; 3 — 30; 4 — 10; 5 — 1; а — 1  $\text{кА/м}^2$ ; б — 10  $\text{кА/м}^2$ .

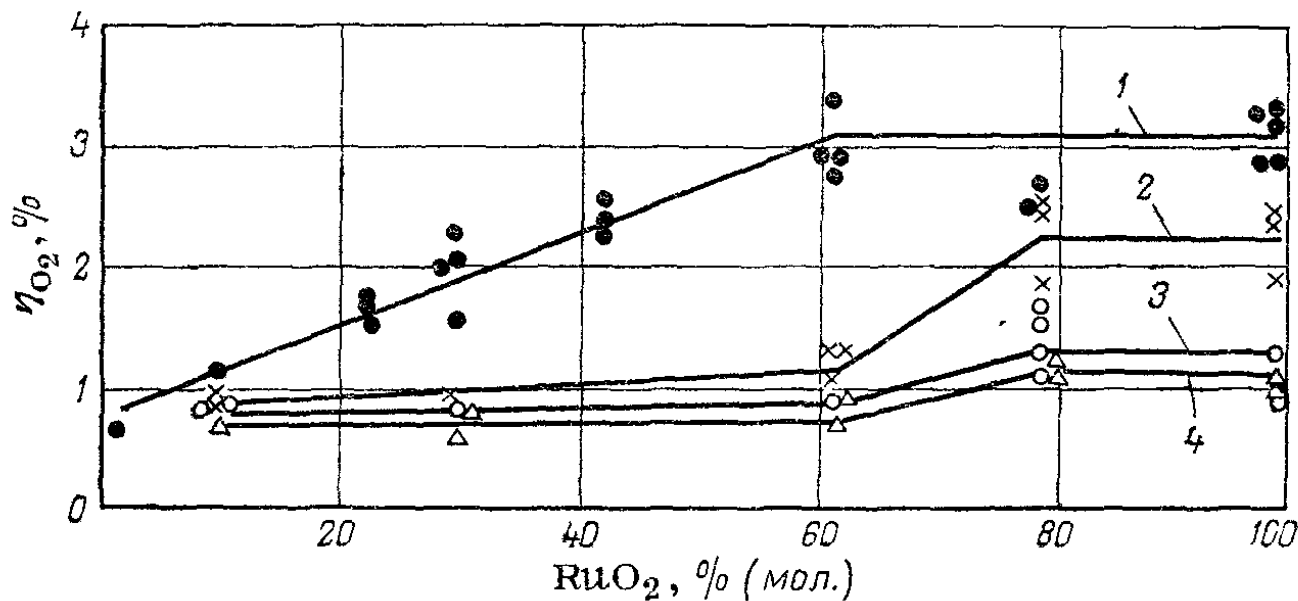


Рис. VI-16. Зависимость выхода кислорода по току от содержания  $\text{RuO}_2$  в активном слое при плотности тока,  $\text{кА/м}^2$ :

1 — 1; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 10.

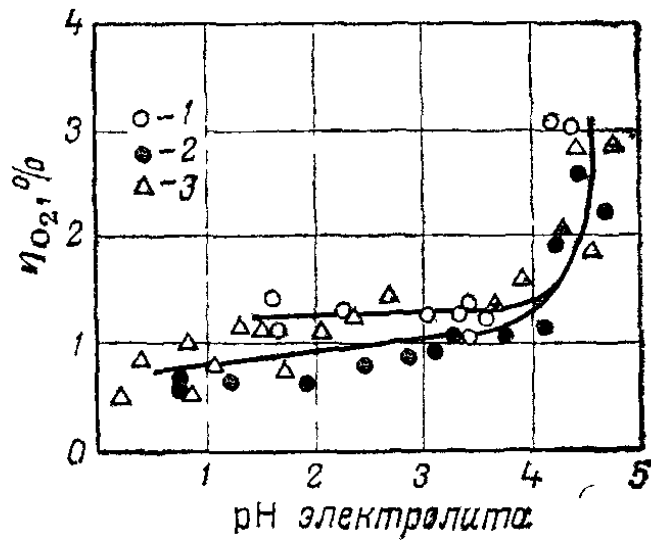


Рис. VI-17. Зависимость выхода кислорода по току на ОРТА от pH при электролизе концентрированных растворов NaCl:

1 — 30%  $\text{RuO}_2$ , 2  $\text{кА/м}^2$ ; 2 — 30%  $\text{RuO}_2$ , 10  $\text{кА/м}^2$ ; 3 — 100%  $\text{RuO}_2$ , 10  $\text{кА/м}^2$ .

слое плотность тока выделения кислорода снижается при равном значении суммарной анодной плотности тока, т. е. выход кислорода по току уменьшается от 3 до 1% [74, 75]. На рис. VI-16 приведена зависимость выхода кислорода по току при электролизе концентрированных растворов NaCl и различных суммарных значениях анодной плотности тока от содержания RuO<sub>2</sub> в активной массе при постоянном значении рН. С увеличением плотности тока выход кислорода

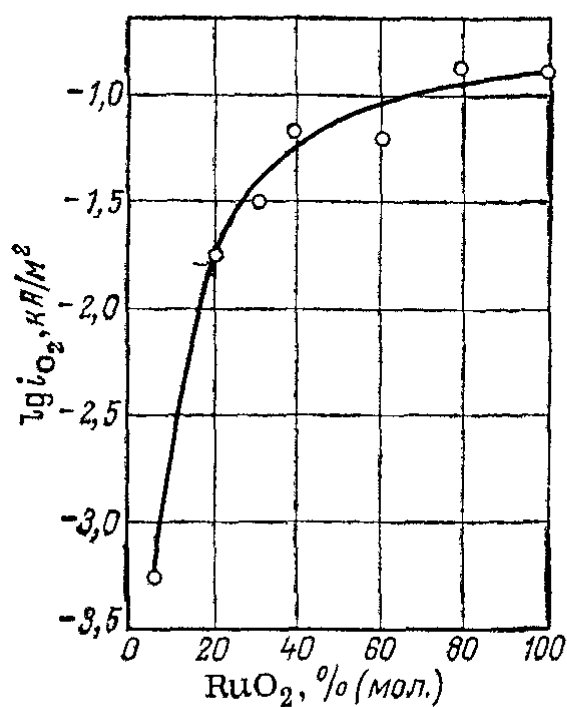


Рис. VI-18. Зависимость плотности тока выделения O<sub>2</sub> на ОРТА при потенциале 1,34 В от содержания RuO<sub>2</sub> в активном слое.

Изучению механизма выделения хлора на анодах из смеси окислов рутения и титана посвящено несколько работ [80—84].

Исследования, проведенные на ОРТА с содержанием 30% (мол.) RuO<sub>2</sub> и 70% (мол.) TiO<sub>2</sub>, позволяют считать, что выделение хлора на аноде происходит по сложному многостадийному механизму [81—83].

Анодное выделение хлора проходит последовательно через следующие стадии:



В определенных условиях и, в частности, условиях промышленного электролиза водных растворов хлоридов самой медленной является стадия процесса (VI,7). Анодные поляризационные кривые имеют в исследованной области плотностей тока небольшой угол наклона (30 мВ), что соответствует показанному выше механизму реакции выделения хлора.

При высоких плотностях тока угол наклона Тафелевской кривой несколько возрастает (до 40 мВ) [82].

В хлорид-хлоратных растворах потенциал ОРТА зависит также от концентрации хлорида. На рис. VI-19 приведены значения потенциала ОРТА, полученного термическим разложением смеси солей рутения 30% (мол.) и титана 70% (мол.); значение потенциала относится к  $60^\circ\text{C}$  и  $2000\text{ А/м}^2$ . При концентрации хлорида выше 30 г/л потенциал составляет 1,42—1,45 В и сильно возрастает при дальнейшем уменьшении концентрации  $\text{NaCl}$  [85].

При уменьшении концентрации  $\text{NaCl}$  потенциал электрода сдвигается в положительную сторону. Отклонение от Тафелевской зависимости наблюдается при тем меньшей плотности тока, чем ниже концентрация хлорида (рис. VI-20) [85].

В хлорид-хлоратных растворах при анодной поляризации с потенциалами положительнее 1,5 В пассивация ОРТА нарушается и аноды подвергаются быстрому разрушению [85]. При поляризации ОРТА в чистых хлоратных растворах или в хлорид-хлоратных растворах с малым содержанием хлорида могут создаваться критические условия, при которых ОРТА перестают быть коррозионно-устойчивыми.

Уменьшение концентрации  $\text{NaCl}$  и повышение плотности тока способствуют возникновению критических условий и нарушению пассивации ОРТА. Оценка поведения ОРТА в критических или близких к критическим условиям может быть использована для ускоренного определения качества этих анодов. Хотя при таких испытаниях неизбежен значительный разброс в полученных результатах, все же они могут быть использованы для предварительной оценки устойчивости анодов.

При испытании в жестких условиях электролиза хлорид-хлоратных растворов с небольшим содержанием хлоридов (600—620 г/л  $\text{NaClO}_3$ , 20—25 г/л  $\text{NaCl}$ , 2 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при рН 6,5—7,0, при  $60^\circ\text{C}$  и  $2000\text{ А/м}^2$ ) стойкость ОРТА (соотношение  $\text{RuO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  — 42 : 58) сильно возрастает с увеличением толщины активного покрытия, как это видно из рис. VI-21 [40].

С увеличением толщины слоя рутения, нанесенного на анод, увеличивается время работы анода до наступления резкого возрастания анодного потенциала и связанного с ним разрушения анода. Отмечено [40], что длительность работы ОРТА того же состава до повышения напряжения увеличивается, если на анод (содержание рутения  $6,5\text{ г/м}^3$ ), достигший в процессе анодной поляризации потенциала 3 В в указанных ранее условиях, повторно нанести новый слой такой же толщины. Рис. VI-22 иллюстрирует результаты ускоренного испытания ОРТА со свежим анодным покрытием и нанесением нового слоя после анодной поляризации в критических условиях. По-видимому, при нанесении повторных слоев активной массы меняется соотношение окислов  $\text{RuO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в слоях активной массы, непосредственно прилегающих к титану, и ОРТА возвращается в состояние, близкое к исходному.

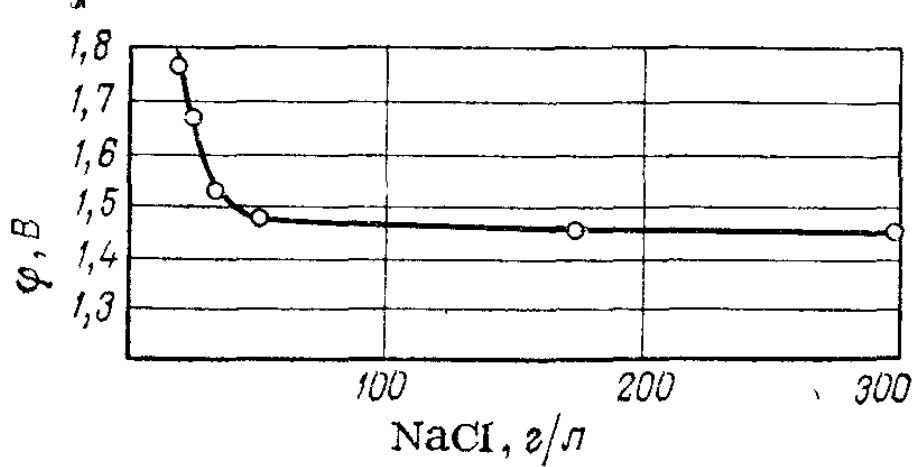


Рис. VI-19. Изменение стационарного потенциала ОРТА от концентрации хлорида в хлорид-хлоратном растворе.

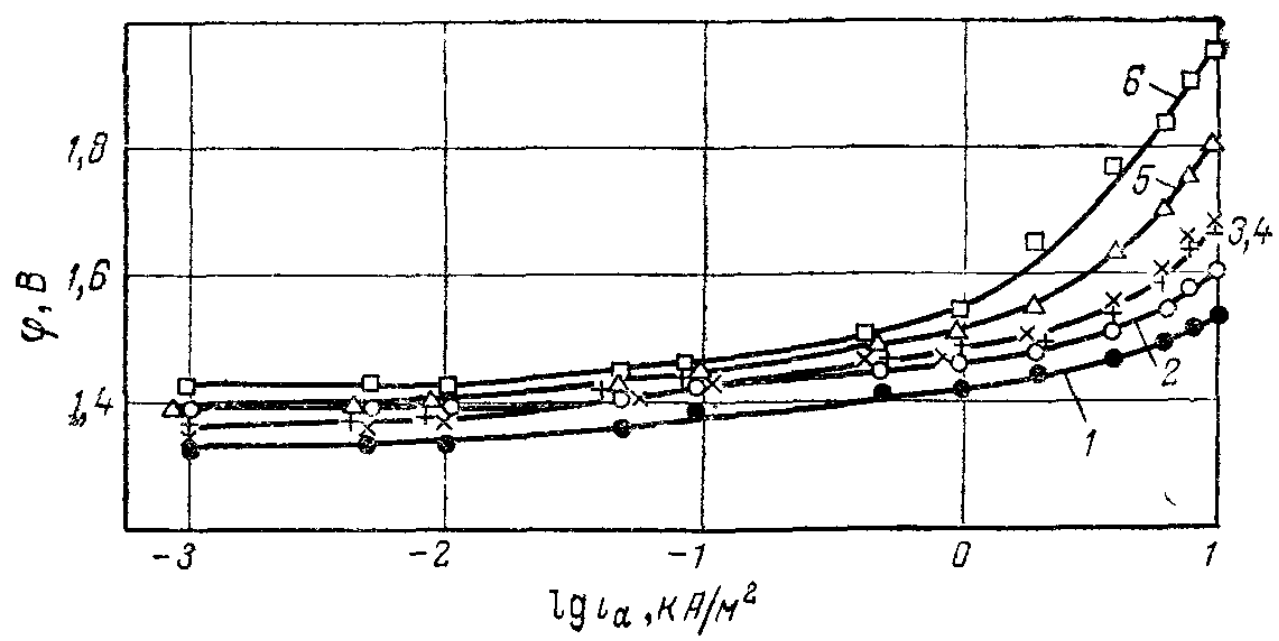


Рис. VI-20. Поляризационные кривые на ОРТА в хлорид-хлоратном растворе, содержащем 2 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; концентрация  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_3$ , г/л: 1 — 276 и 20; 2 — 154 и 350; 3 — 87 и 450; 4 — 67 и 500; 5 — 53 и 555; 6 — 30 и 635.

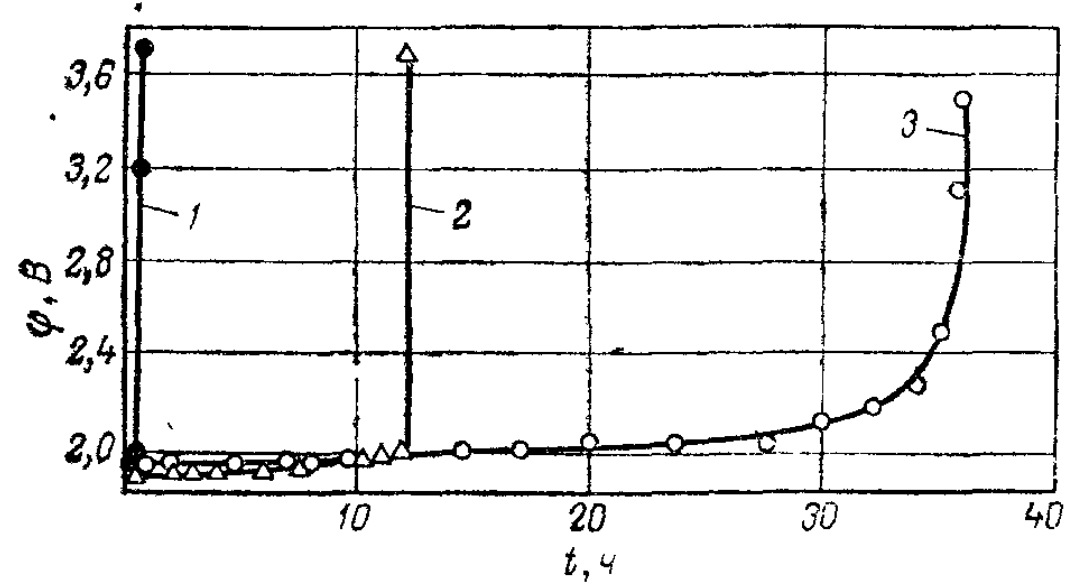


Рис. VI-21. Зависимость продолжительности работы ОРТА от толщины активного покрытия в пересчете на металлический рутений,  $\text{г/м}^2$ : 1 — 1,3; 2 — 3,9; 3 — 6,5.

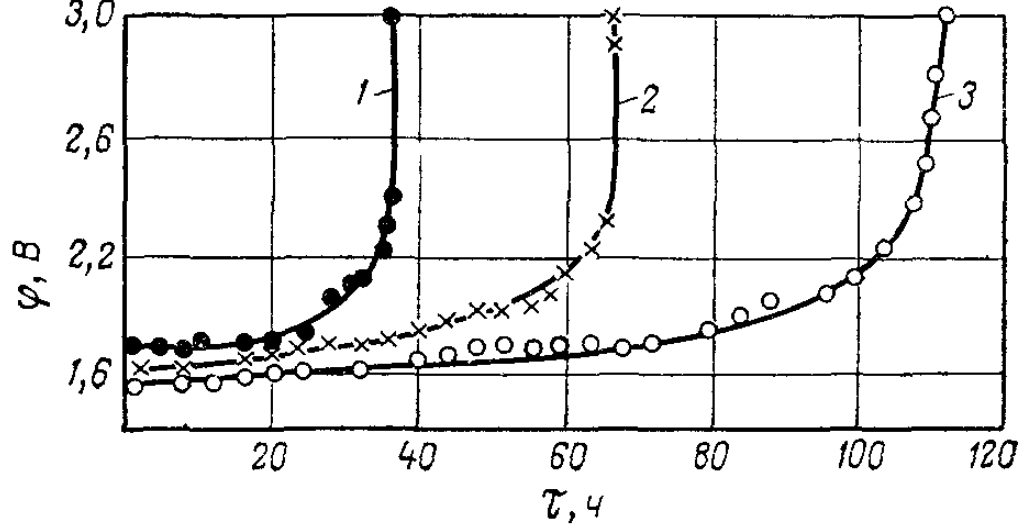


Рис. VI-22. Продолжительность работы ОРТА:

1 — свежее покрытие; 2 — после первого исправления; 3 — после второго исправления.

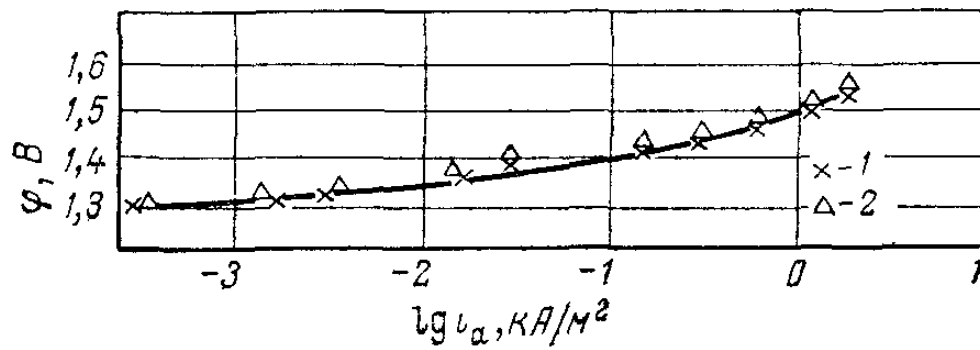


Рис. VI-23. Поляризационные кривые ОРТА:

1 — свежее покрытие; 2 — исправление после достижения потенциала 3 В.

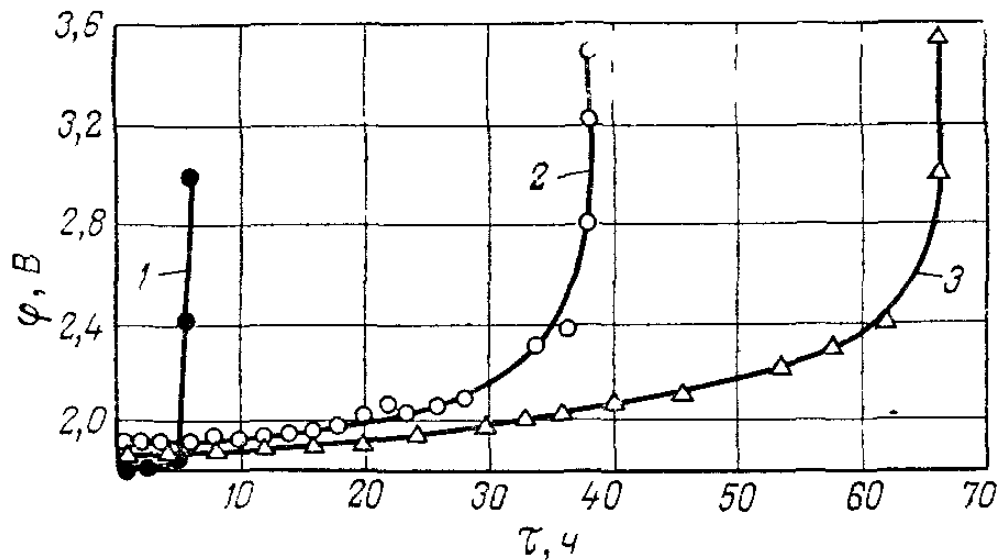


Рис. VI-24. Продолжительность работы ОРТА при ускоренном методе испытания:

1 —  $\text{RuO}_2 : \text{TiO}_2 = 42 : 58$  при раздельном нанесении покрытия; 2 —  $\text{RuO}_2 : \text{TiO}_2 = 42 : 58$  при нанесении смеси солей; 3 —  $\text{RuO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{MnO}_2 = 36 : 49 : 15$  при нанесении смеси солей.

Поляризационные кривые ОРТА со свежим покрытием толщиной 6,5 г/м<sup>2</sup> в пересчете на металлический рутений и с нанесенным повторно после достижения анодного потенциала 3,0 В не отличаются друг от друга, как это видно из рис. VI-23.

Коррозионная стойкость ОРТА зависит от условий нанесения активного слоя, а также от введения в слой различного рода добавок. На рис. VI-24 приведены результаты испытания в очень жестких условиях при электролизе хлоратных растворов (600 г/л NaClO<sub>3</sub>, 2 г/л Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, pH 5,5—7,2 при 60 °С и 5000 А/м<sup>2</sup>) ОРТА, полученных термохимическим методом при чередующемся нанесении растворов солей Ti и Ru, смешанных растворов солей Ti и Ru без и с добавками солей марганца. ОРТА, полученные при использовании смешанных солей Ti и Ru и особенно в присутствии солей марганца, показали более высокую стойкость к анодной поляризации по сравнению с отдельным последовательным нанесением солей титана и рутения.

При анодной поляризации ОРТА в хлорид-хлоратных растворах с содержанием NaCl не менее 50 г/л эти аноды успешно работают в условиях, близких к промышленным, при производстве NaClO<sub>3</sub> более 800 сут [40].

Исследование свойств и поведения ОРТА при анодной поляризации их в различных средах продолжается и в настоящее время [84, 86—89].

#### ТЕХНИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРЕИМУЩЕСТВА АНОДОВ НА ОСНОВЕ RuO<sub>2</sub>

В конце 60-х годов нашего столетия после разработки технологии получения ОРТА и испытания их в производстве хлора и каустической соды началось быстрое внедрение этих анодов в прикладной электрохимии вместо применявшихся ранее графитовых анодов.

ОРТА используют прежде всего в такой важной и многотоннажной отрасли прикладной электрохимии, как производство хлора и каустической соды электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов, а также и в производстве хлоратов электрохимическим окислением водных растворов поваренной соли. Проводятся работы по применению этих анодов и в других отраслях прикладной электрохимии, в частности, при получении гипохлорита натрия электрохимическим методом, электролизе морской воды, обессоливании морской и минерализованных вод электродиализным методом, а также и в других процессах прикладной электрохимии.

Быстрое внедрение ОРТА в процессы промышленной электрохимии объясняется рядом технических и экономических преимуществ этих анодов. Сначала мы рассмотрим преимущества общего характера, присущие этим анодам, которые характерны для большинства областей их применения, а затем специфические особенности при применении ОРТА в конкретных процессах промышленной электрохимии. Необходимо учитывать, что несмотря на широкое применение ОРТА в промышленности и большое число публикаций об их использовании, информация об этих электродах в промышленных условиях недостаточна. Многие публикуемые по этому вопросу

материалы несут в какой-то степени рекламный характер. Это необходимо учитывать при оценке технико-экономической эффективности использования ОРТА в процессах прикладной электрохимии.

Как уже говорилось, ОРТА часто называют металлическими анодами. Металлическая титановая основа делает их очень удобными для конструирования электродов промышленных электролизеров. Титан для изготовления электрода может быть использован в виде листов любой толщины, гладких или перфорированных любым способом, удобных для создания необходимой конструктору формы электрода. Для создания электродов можно применять титановые прутки, трубки, сетку и другие формы. При изготовлении титановой основы электрода используют сварку, штамповку, прессование и другие методы механической обработки титана, т. е. такие методы, которые совершенно неприменимы или применимы очень ограничено для других анодных материалов (графита, магнетита, двуокиси свинца). При удобном подводе тока ко всей поверхности ОРТА последняя может быть довольно расчлененной, не содержащей больших площадей, представляющих опасность скопления газовых пузырей при горизонтальном расположении анода. Это позволяет создавать проницаемые для газа электроды, обеспечивающие удобный отвод выделяющегося на аноде газа на обратную сторону электрода и снижение величины газонаполнения в межэлектродном пространстве на пути тока в электролите.

Эта особенность ОРТА очень важна в процессах, протекающих с высокими плотностями тока, например в электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов методом с ртутным катодом. В таких процессах при использовании ОРТА значительно улучшается отвод газов из межэлектродного пространства по сравнению с графитовыми анодами, уменьшаются потери напряжения на преодоление сопротивления газонаполненного электролита, соответственно уменьшается напряжение на ячейке, а следовательно, и расход электроэнергии.

Высокая коррозионная стойкость ОРТА и стабильность электрохимических показателей в течение длительного времени являются большим преимуществом этих электродов по сравнению с графитовыми. Значительно увеличивается длительность тура работы анодов и времени пробега электролизеров между ремонтом. Это уменьшает затраты рабочей силы и материалов на проведение ремонта электролизеров, сокращает стоимость ремонтного обслуживания электролизеров. Постоянство геометрических размеров и электрохимических показателей ОРТА позволяет в электролизерах с этими анодами сохранять в течение всего тура работы постоянное напряжение на ячейке, стационарный температурный режим, выход целевого продукта по току и другие показатели работы электролизера. При использовании ОРТА нет необходимости в устройствах для регулирования межэлектродного расстояния в процессе работы электролизера, как, например, при графитовых анодах.

ОРТА возможно конструировать в виде очень компактных электродов. Хорошие механические свойства титана и удовлетворительная

электропроводность позволяют создавать электроды небольшой толщины даже для очень высоких нагрузок. При конструировании электродов монополярного типа для высоких нагрузок могут быть использованы биметаллические композиции с металлами, хорошо проводящими ток, вместо чистого титана. Подвод и разводка тока по всей площади такого электрода значительно облегчается по сравнению с графитовыми или магнетитовыми анодами.

Аноды малой толщины позволяют создавать более компактные электролизеры с увеличенной единичной мощностью.

Потенциал выделения хлора на ОРТА невысок и медленно увеличивается с повышением плотности тока. Это позволяет увеличивать рабочую плотность тока без значительного роста потенциала анода, т. е. появляется возможность интенсификации работы электролизеров. В ряде процессов при использовании ОРТА можно добиться высокой селективности и получить более высокий выход целевого продукта по току по сравнению с другими электродными материалами и электродами.

К недостаткам ОРТА можно отнести их сравнительно высокую стоимость. Хотя титан сейчас стал вполне доступным техническим металлом, однако по сравнению со стоимостью графитовых анодов аноды на титановой основе обычно намного дороже. Этим объясняются предложения по использованию в качестве основы для анодов с активным покрытием из двуокиси рутения графита вместо титана [90]. Однако практическое использование имеют пока только ОРТА с титановой или биметаллической основой.

Хотя ОРТА в процессах электролиза концентрированных водных растворов хлоридов щелочных металлов имеют высокую коррозионную устойчивость и другие хорошие электрохимические показатели, эти аноды нельзя рассматривать как универсальные, пригодные для использования в любых электрохимических процессах. Необходимо иметь в виду, что даже в тех процессах, где ОРТА успешно используются в промышленных условиях, при неправильном режиме эксплуатации ОРТА могут возникать критические условия, приводящие к быстрому разрушению электрода.

При повышении анодного потенциала выше критического значения нарушается пассивация ОРТА и они очень быстро выходят из строя. Чтобы сохранять коррозионную стойкость ОРТА, следует предотвращать возможность протекания восстановительных процессов на электроде, так как образующийся в результате восстановления окислов металлический рутений не стоек в условиях анодной поляризации. Поэтому ОРТА нельзя рекомендовать для использования в таких условиях, где возможна временная или периодическая катодная поляризация анода, например при периодическом изменении полярности электродов. Нужно иметь в виду, что при шунтировании электролизеров в случае их выключения могут создаваться условия, способствующие катодной поляризации ОРТА и понижению их коррозионной устойчивости при последующей анодной поляризации.



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛОРА И КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С РТУТНЫМ КАТОДОМ

ОРТА нашли широкое применение в производстве хлора и щелочей электролизом с ртутным катодом. В этом методе используют конструкции электролизеров с горизонтальным расположением электродов и применяют высокие плотности тока до  $10 \text{ кА/м}^2$  и выше. В этих условиях газонаполнение электролита в межэлектродном пространстве при использовании графитовых анодов может достигать большой величины и потери напряжения на преодоление сопротивления газонаполненного электролита составляют  $0,2\text{—}0,3 \text{ В/мм}$ . Электролизеры с графитовыми анодами требовали систематической регулировки межэлектродного расстояния для компенсации износа анодов; их приходилось опускать во время работы электролизеров. Это усложняло конструкцию электролизеров и их обслуживание в процессе эксплуатации. Поэтому возможность замены графитовых анодов проницаемыми для газа анодами стабильных размеров в процессе электролиза с ртутным катодом была очень заманчива, и ОРТА получили широкое распространение.

Уже в первых публикациях о промышленном использовании ОРТА [91—94] сообщалось об их значительных преимуществах по сравнению с графитовыми анодами. Применяя рациональную конструкцию металлического анода, можно снизить газонаполнение электролита и уменьшить потери напряжения в электролите. При одинаковой плотности тока на ОРТА по сравнению с графитовыми анодами более низкое напряжение на электролизере и соответственно меньший удельный расход электроэнергии. При увеличении плотности тока на  $1 \text{ кА/м}^2$  рост напряжения на электролизерах с ОРТА составляет  $100 \text{ мВ}$  и  $200 \text{ мВ}$  с графитовыми анодами [91]. Напряжение на электролизерах с ОРТА ниже, чем с графитовыми анодами, при плотности тока  $8 \text{ кА/м}^2$  на  $0,65 \text{ В}$  и при  $10 \text{ кА/м}^2$  на  $0,8 \text{ В}$  [93]. ОРТА позволяют повышать плотность тока до  $12\text{—}13 \text{ кА/м}^2$ , поддерживая напряжение на электролизере ниже, чем с графитовыми анодами при плотности тока  $\approx 10 \text{ кА/м}^2$ . Для графитовых анодов практически увеличение плотности тока выше  $10 \text{ кА/м}^2$  не нашло реализации в промышленных условиях. Увеличение плотности тока в электролизерах с ОРТА позволяет уменьшить удельную закладку дефицитной ртути на единицу нагрузки в электролизере.

В электролизерах с ОРТА меньше тепловыделения из-за более низкого напряжения, облегчаются условия работы защитной гуммировки, снижаются процессы коррозии.

Возможен электролиз с повышенным содержанием сульфатов в рассоле, допустимо более глубокое выработывание  $\text{NaCl}$  (до остаточного содержания  $250\text{—}260 \text{ г/л}$ , вместо  $270 \text{ г/л}$  при работе с графитовыми анодами). Вследствие уменьшения разряда кислорода на аноде повышается выход хлора по току (на  $1\%$ ), улучшается качество хлора, так как исключено образование углекислоты вследствие окисления графитовых анодов.

При широком использовании ОРТА в промышленности необходимо учитывать их чувствительность к соприкосновению с амальгамой и возникновению коротких замыканий.

В отличие от графитовых анодов при соприкосновении ОРТА с амальгамой щелочных металлов и возникающих при этом коротких замыканиях они выходят из строя.

В электролизерах с ртутным катодом в процессе их эксплуатации образуются так называемые амальгамные масла, находящиеся на поверхности амальгамного потока [95, 96]. Помимо того, на стальном днище электролизера образуются осадки, состоящие в основном из железной амальгамы. Оба эти процесса приводят к возникновению неравномерностей в потоке амальгамы в электролизере, возможности местного или общего повышения уровня ее и создают условия для местных коротких замыканий между ОРТА и амальгамным катодом. Избежать короткие замыкания можно, если значительно увеличить межэлектродное расстояние, однако это связано с увеличением потерь напряжения в электролите и напряжения на электролизере.

Разработаны системы защиты электролизеров от коротких замыканий, предусматривающие подъем тех электродов, через которые проходит повышенной силы ток вследствие возникшего короткого замыкания. Однако практическое осуществление таких систем защиты связано с серьезными трудностями. При небольших размерах отдельных анодов такая система может быть достаточно чувствительна, она реагирует на местные короткие замыкания анодов с амальгамой и устраняет их, поднимая электрод. Однако тогда потребуется установить несколько десятков или сотен регуляторов на каждый электролизер с нагрузкой 300—500 кА. При укрупнении анодов и доведении на них нагрузки до 50—100 кА система становится нечувствительной к небольшим коротким замыканиям, происходит постоянное разрушение анодов в местах локальных замыканий и аноды быстро выходят из строя даже при отсутствии значительных коротких замыканий.

ОРТА чувствительны к остановкам электролизеров. При выключении электролизеров с ртутным катодом обычно производят шунтирование электролизера. В момент шунтирования возникает ток короткого замыкания, протекающий в обратном направлении по сравнению с нормальным током, и ОРТА работает в это время как катод. Величина тока короткого замыкания зависит от размеров электролизера, в частности от расстояния между ОРТА и ртутным катодом, от температуры электролита и его концентрации [97]. При возникновении обратных токов короткого замыкания при шунтировании электролизера возможно протекание процессов восстановления на поверхности ОРТА и снижение его стойкости при последующей анодной поляризации.

Практика производств хлора и щелочей электролизом с ртутным катодом и ОРТА показала, что основными условиями нормальной эксплуатации является стабилизация режима работы электролизеров; высокая степень очистки рассола от амальгамных ядов и примесей, способствующих образованию амальгамных масел; предотвра-

щение попадания соединений железа с расолом, питающим электролизер, а также в результате возможных процессов коррозии внутри электролизера; обеспечение полного разложения амальгамы в разлагателе. Часто в промышленных условиях идут на дополнительный расход электроэнергии, увеличивая межэлектродное расстояние, тем самым повышая надежность работы электролизеров и уменьшая вероятность образования коротких замыканий. Много внимания уделяется созданию анодов с пониженной чувствительностью к коротким замыканиям различными способами, в частности нанесением на активную поверхность анода различного рода защитных пористых слоев. Этот вопрос более подробно освещен в V гл.

Несмотря на трудности, связанные с необходимостью защиты от коротких замыканий и чувствительностью анодов к неравномерному распределению тока, ОРТА используют в электролизерах с ртутным катодом во многих странах. В табл. VI-2 и VI-3 приведены показатели наиболее характерных электролизеров с ртутным катодом и ОРТА и для сравнения с графитовыми анодами в нашей стране и за рубежом [98].

Т а б л и ц а VI-2. Отечественные электролизеры с ртутным катодом

Показатели	С графитовыми анодами				С ОРТА	
	Р-30	Р-101	Р-20М	Р-300	Р-300	Р-600
Нагрузка, кА	30	100	150	300	300	600
Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>						
катодная	5,35	5,3	7,85	10	10	13,6
анодная	5,9	5,8	8,1	10,4	10,4	14
Среднее напряжение на электролизере, В	4,45	4,4	4,6	4,6	4,3	4,5
Выход по току, %	95	95	96	96,5	96,5	97
Выработка Cl <sub>2</sub> , т/с	0,9	3,0	4,5	9,0	9,0	18,2
Расход электроэнергии на т Cl <sub>2</sub> , кВт·ч	3700	3660	3780	3760	3530	3660
Число анодов, шт.	85	288 *	96	144	36	54
Тип разлагателя	Горизонтальный			Скрубберный		
Расположение разлагателя	Сбоку			В торце		
Габариты электролизера, м						
длина	8,75	14,5	19,35	19,7	19,7	19,3
ширина	1,55	2,4	1,65	2,3	2,3	3,15
Расстояние между осями в ряду, м	2,2	3,0	2,25	3,0	3,0	3,8
Уклон электролизера, мм/м	10	10	10	10	18	20
Закладка Hg, кг/кА	25	22	20,7	13,5	13	9
Площадь пола на 1 кА, м <sup>2</sup>	0,9	0,54	0,36	0,24	0,24	0,152
Масса электролизера, т						
без наполнения	8,3	24,5	29,7	39,4	35	85,3
в рабочем состоянии	9,7	28,5	35,0	47,5	46	105

\* Работают также электролизеры Р-101 с 96 укрупненными анодами.

Т а б л и ц а VI-3. Зарубежные конструкции электролизеров с ртутным катодом

Показатели	С графитовыми анодами						С ОРТА		
	Сольве V-200F Бельгия	Кребс К-200 Франция	Де-Нора 24Н5 Италия	Олин-Матисон Е-812 США	Хехст-Уде ФРГ	Куреха ИС-26 Япония	Хехст-Уде 30-11, ОМ ФРГ	Де-Нора 24 М2 Италия	Де-Нора 30 М2 Италия
Нагрузка, кА	160	200	250	288	300	300	254	295	400
Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>									
катодная	5,33	8,0	7,31	10,0	10,0	9,4	12,5	10,8	11,9
анодная	5,55	8,25	7,75	—	10,3	9,6	12,8	11,2	12,1
Напряжение, В	4,24	—	4,7	4,48	4,5	4,63	—	4,2	4,3
Выход по току, %	95	—	95	95	95	—	—	96—97	96—97
Выработка Cl <sub>2</sub> , т/с	4,8	6,0	7,5	8,7	9,0	9,0	7,6	8,9	12,2
Расход электро- энергии на т Cl <sub>2</sub> , кВт·ч	3365	—	3726	3730	3740	—	3610	3450	3510
Число анодов, шт.	180	160	120	—	102	60	36	48	60
Тип разлагателя *	Гор.				Вертикальный				
Габариты электро- лизера, м									
длина	24,62	15,1	20,4	—	16	14,2	—	—	19,5
ширина	1,59	2,37	1,94	—	2,54	2,78	—	—	2,4
Расстояние между осями, м	2,0	2,5	2,4	—	2,74	3,1	—	—	3,1
Уклон электроли- зера, мм/м	6	8	8	—	10	25	—	20	20
Закладка Hg, кг/кА	23	—	14,5	—	11	12	10,7	12,3	12,1
Площадь пола на 1 кА, м <sup>2</sup>	0,358	0,228	0,234	—	0,183	0,187	—	—	0,18

\* Разлагатель расположен под электролизером в конструкции Сольве и в торце электролизера во всех остальных конструкциях.

В электролизерах с ОРТА увеличиваются плотность тока на аноде и мощность электролизера, уменьшаются удельный расход электрической энергии и единовременная закладка ртути, сокращаются затраты производственной площади, значительно снижаются затраты на обслуживание и ремонт.

Используя ОРТА в электролизерах с ртутным катодом при сохранении такой же величины плотности тока, как при графитовых анодах, можно снизить удельные расходы электроэнергии примерно на 15%, однако необходима очень тщательная очистка рассола, стабилизация всех показателей технологического процесса: нагрузки на электролизер, концентрации щелочного металла в амальгаме, величины рН электролита и др. [99].

Специально проведенные исследования показали [100], что небольшие примеси RuO<sub>2</sub>, которые могут попадать в рассол в результате частичного разрушения ОРТА, не увеличивают амальгамную

пробу рассола в присутствии активного хлора. Рутений, попавший в электролит, удаляется с потоком хлора и частично осаждается на ртутном катоде и выводится с амальгамным маслом. В условиях промышленного электролиза при 80 °С удаление рутения происходит в основном с газообразным хлором.

Необходимо отметить, что в печати опубликованы также и менее оптимистические сравнительные оценки ОРТА и графитовых анодов в методе электролиза с ртутным катодом [101], в которых отмечается, что по экономическим показателям оба типа анодов близки друг к другу и в зависимости от местных конкретных экономических условий более экономичным может оказаться один или другой тип анодов.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛОРА И КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С ТВЕРДЫМ КАТОДОМ

Несмотря на быстрое внедрение ОРТА в производство хлора электролизом с ртутным катодом в ряде стран, по-видимому, наибольший народнохозяйственный эффект получен от их использования в электролизе с твердым катодом и диафрагмой. Метод с ртутным катодом, получивший преимущественное развитие еще 5—10 лет тому назад, в последнее время вытесняется электролизом с диафрагмой вследствие специфических вредностей ртутного способа, приводящих к отравлению окружающей среды.

При электролизе с диафрагмой и использовании графитовых анодов применяли невысокие плотности тока (не выше 1,5 кА/м<sup>2</sup>), ограничения плотности тока определялись в основном условиями работы диафрагмы, а не анода. Поэтому возможности повышения плотности тока, открывающиеся при использовании ОРТА, могли быть полностью реализованы при условии разработки новых типов диафрагм, приспособленных для работы с высокой плотностью тока. Применение ОРТА вместо графитовых анодов в электролизерах с асбестовой диафрагмой увеличивает срок службы диафрагмы в 1,5—2 раза, так как графитовая пыль, получающаяся в результате разрушения графитовых анодов, при использовании ОРТА отсутствует [91]. Поэтому, применяя ОРТА в электролизерах с разработанной ранее асбестовой диафрагмой, одновременно проводили работы по созданию новых типов диафрагм на основе асбестовых волокон с синтетическими материалами в качестве покрытия или связки [102, 103], а также на основе новых синтетических материалов [104—106]. При обычных асбестовых диафрагмах ограничивалась возможность повышения плотности тока, можно было только незначительно увеличить тур работы электролизера до остановки для смены или промывки диафрагмы. Возможности, открывающиеся при использовании ОРТА для увеличения пробега электролизера, первое время полностью не использовались. Новые усовершенствованные синтетические или комбинированные асбо-синтетические диафрагмы имеют срок службы до 500 сут [105]. В результате этих работ плотность тока в электролизерах с диафрагмой может быть

увеличена до 2,5—3,0 кА/м<sup>2</sup> и повышен пробег электролизеров без остановки на ремонт.

При электролизе с диафрагмой так же, как и в случае электролиза с ртутным катодом, допустимо повышенное содержание сульфатов в рассоле и более глубокое выработка поваренной соли, однако требования к очистке рассола от солей кальция, магния, железа становятся более жесткими, так как диафрагма должна служить более длительное время и, следовательно, необходимо предотвратить забивку ее пор. Более жесткие требования предъявляются также и к конструкционным материалам, чтобы продукты их коррозии не ускоряли также забивку пор диафрагмы. Хлор и каустическая сода в этом случае не загрязняются продуктами разрушения графитовых анодов — углекислотой, графитовой пылью и окрашенными органическими соединениями. Средний расход окиснорутениевого покрытия анодов на 1 т хлора при получении его электролизом с диафрагмой составляет около 0,1 г в пересчете на металлический рутений [106].

Исследованию коррозионной стойкости ОРТА обычными и радиохимическими методами посвящен ряд работ [107]. По-видимому, имеется определенная связь между скоростью процесса выделения кислорода на ОРТА и растворением рутения из активного слоя анода. В условиях, когда выделение кислорода становится основным анодным процессом, растворение рутения возрастает и ОРТА сильно разрушаются.

Повышенный выход хлора по току, вследствие уменьшения доли тока, расходуемой на выделение кислорода, приводит к повышению рН анолита и некоторому увеличению содержания хлоратов в электролитических щелоках.

Уменьшение толщины ОРТА по сравнению с графитовым анодом и повышение плотности тока позволило создать более компактные электролизеры с диафрагмой и повысить их единичные мощности более чем в два раза. Ниже приведены для сравнения показатели советских монополярных электролизеров с диафрагмой и ОРТА и графитовыми анодами [98].

Нагрузка в электролизерах с ОРТА возросла до 150 кА, плотность тока увеличилась почти в полтора раза при снижении удельных затрат электроэнергии примерно на 8%.

Характеристика электролизеров на основе окиси рутения

	БГК-50	БГК-75	БГК-100	БГК-150
Способ включения электродов			Моно	
Нагрузка, кА . . . . .	50	75	100	150
Среднее напряжение за тур, В	3,40	3,45	3,45	3,45
Выход по току, % . . . . .	96	96	96	96
Расход электроэнергии постоянного тока, кВт·ч				
на 1 т Cl <sub>2</sub> . . . . .	2680	2720	2720	2720
на 1 т NaOH (100%) . . . . .	2380	2420	2420	2420
Выработка хлора в сутки, кг	1522	2283	3044	4566
Плотность тока, А/м <sup>2</sup>				
катодная . . . . .	1290	1290	1350	1350
анодная . . . . .	1450	1450	1450	1450

Габариты электролизера, мм				
ширина . . . . .	1784	2000	3300	—
высота . . . . .	1830	1885	2200	—
расстояние между осями в ряду . . . . .	2145	2350	2170	—
Масса электролизера, т . . . . .	8,0	12,0	—	—

**Характеристика электролизеров с графитовыми анодами**

	БГК-13	БГК-25	БГК-25	БГК-32	БГК-50	БГК-62
Нагрузка, кА . . . . .	5	25	25	32,5	50	62,5
Среднее напряжение за тур, В . . . . .	3,35	3,45	3,60	3,58	3,75	3,75
Выход по току, % . . . . .	93,5	96	96	96	96	96
Расход электроэнергии постоянного тока, кВт·ч						
на 1 т хлора . . . . .	2700	2720	2840	2825	2960	2960
на 1 т NaOH (100%) . . . . .	2400	2420	2530	2510	2620	2620
Выработка хлора в сутки, кг . . . . .	147	765	765	985	1522	1910
Плотность тока, А/м <sup>2</sup>						
катодная . . . . .	735	730	925	880	1000	1000
анодная . . . . .	820	800	1020	960	1100	1100
Межэлектродное расстояние (начальное), мм	11—13	11—13	11—13	11—13	11—13	11—13
Габариты электролизера, мм						
длина . . . . .	690	1780	1410	1970	2250	2250
ширина . . . . .	615	1470	1470	1540	1810	2100
высота . . . . .	1140	1625	1710	1700	1750	1885
расстояние между осями в ряду . . . . .	—	2145	1900	2145	2490	2490
Площадь пола, занимаемая одним электролизером, с проходами, м <sup>2</sup>	1,5	12	10	12	14,5	14,5
Масса электролизера, т	0,756	6,91	6,48	6,60	9,85	11,50

В табл. VI-4 приведены данные основных типов зарубежных электролизеров с ОРТА.

Нагрузка на зарубежных монополярных электролизерах с ОРТА возросла до 80 кА, а затем до 100—150 кА [93, 108].

Многочисленные попытки создания электролизера с диафрагмой и биполярным включением электрода на базе графитовых анодов практически не дали удобного для промышленной эксплуатации электролизера.

Применение ОРТА и синтетических диафрагм открыли широкие перспективы в направлении создания конструкции биполярных электролизеров для высокой эквивалентной нагрузки [109]. Биполярный электролизер «Гланор» имеет 11 последовательно включенных ячеек и производительность 27 т хлора в сутки [110]. Сообщается о разработке и других конструкций биполярных электролизеров с ОРТА для получения хлора и каустической соды [111]. В США, Японии и других странах созданы крупные производства хлора и каустической соды с мощными биполярными электролизерами (типа Гланор и др.) с ОРТА [112].

Т а б л и ц а VI-4. Конструкции зарубежных электролизеров с анодами на основе двуокиси рутения

Показатели	Типы электролизеров													
	монополярные								биполярные					
	Хукер			Даймонд		Шемрок			Элминор-4Б	Сева Денко Д-5	Гланор V-1144		Ниссо ВМ-50	Кребе-космо
	Н-1	Н-2	Н-4	ДС-31	ДС-45	ДС-85								
Нагрузка, кА	60	80	150	20—40	60—80	100—150	80	55	72	80	60	6		
Эквивалентная нагрузка, кА	60	80	150	20—40	60—80	100—150	80	55	792	880	300	300		
Напряжение на ячейке, В	3,56	3,9	3,85	2,97—3,64	3,70—4,17	3,54—4,15	—	3,3	3,6	3,75	3,75	3,5		
Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	—	—	—	990—1980	2070—2760	1820—2740	—	1268	1975	2190	—	2500		
Выход по току, %	96,2	96,2	96,6	96,5	96,5	96,5	—	95	97	97	95	96		
Расход постоянного тока на 1 т Cl <sub>2</sub> , кВт·ч	2790	3040	3010	2350—2880	2930—3300	2800—3280	—	2630	2800	2920	3000—3060	2750		
Выработка Cl <sub>2</sub> , кг/сут	1840	2470	4620	610—1220	1830—2450	3060—4600	—	1660	24 300	27 000	9100	9160		
Число анодов, шт.	—	—	—	32	46	87	—	—	—	—	—	—		
Высота катода, мм	—	—	—	720	720	760	—	—	—	—	—	—		
Габариты электролизера, мм														
длина	—	—	2510	1560	2160	2860	—	1460	5300	5300	—	—		
ширина	—	—	2670	1090	1090	1520	—	1700	3500	3500	—	—		
высота	2210	2210	2130	1800	1800	2060	—	1520	2700	2700	—	—		
Площадь пола, занимаемая одним электролизером, с проходами, м <sup>2</sup>	—	—	—	20,2	29,0	54,8	—	—	—	—	—	—		



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРТА В ДРУГИХ ПРОЦЕССАХ ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Вместо графитовых анодов ОРТА широко применяют в производстве хлоратов щелочных металлов окислением водных растворов хлоридов [33—35, 91, 95]. Интенсификация производства хлоратов в результате увеличения плотности тока на графитовых анодах ограничена повышением потенциала анода до критического значения. Поэтому в промышленных условиях на графитовых анодах обычно применяют плотности тока не более 0,8—1,0 кА/м<sup>2</sup>. Применение ОРТА позволяет увеличить плотность тока до 10 кА/м<sup>2</sup>. В производстве обычно работают с плотностью тока до 1,5—2,0 кА/м<sup>2</sup>. ОРТА допускают повышение рабочей температуры до 60—80 °С (по сравнению с 35—40 °С для графитовых электродов), что значительно облегчает отвод избыточного тепла и регулирование температурного режима электролизеров.

Пониженный потенциал выделения хлора на ОРТА и возможность работы при более высокой температуре обуславливают снижение удельного расхода электроэнергии по сравнению с графитовыми анодами. С ОРТА можно полнее вырабатывать хлориды (до остаточного содержания 50—60 г/л), тогда как при использовании графитовых анодов их содержание не должно быть ниже 100—120 г/л во избежание резкого увеличения удельного расхода графита. Более глубокая конверсия NaCl в NaClO<sub>3</sub> облегчает проведение последующих стадий производственного процесса — выделение NaClO<sub>3</sub> из электролитических щелоков.

При использовании хлората натрия для получения двуокиси хлора применение ОРТА позволяет значительно упростить производственную схему. Электролитические щелока можно использовать непосредственно в реакторах для получения ClO<sub>2</sub>, исключив стадию выделения твердого хлората натрия. При этом желательна возможно более глубокая конверсия NaCl в NaClO<sub>3</sub>, однако степень превращения ограничена критической концентрацией NaCl в хлорид-хлоратных щелоках, ниже которой начинается быстрое разрушение ОРТА. Критическая концентрация NaCl зависит от плотности тока и температуры, при которой проводится электролиз.

При применении графитовых анодов и особенно анодов из PbO<sub>2</sub> в электролизерах получается водород с содержанием до 6—8% кислорода, т. е. образуется взрывоопасная газовая смесь. Необходимость разбавления этой смеси (водородом, азотом или воздухом) и доведение ее состава до взрывобезопасной усложняет производственную схему. При использовании ОРТА анодный выход хлората по току повышается, а выход кислорода по току снижается и процесс можно проводить в таких условиях, чтобы сразу получать водород с более низким содержанием кислорода, т. е. ниже взрывоопасного предела. Возможность получения более чистого взрывобезопасного водорода является важным преимуществом использования ОРТА в производстве хлоратов.

Во многих странах широко проводят исследования процесса получения хлоратов с использованием ОРТА [40, 85, 113, 114]. Публикуются сообщения о расширении производства хлоратов с использованием ОРТА [115]. В промышленности используют электролизеры с монополярным включением анодов [116] и биполярные электролизеры с ОРТА [117]. Исследовалось поведение ОРТА при электролизе хлоридно-сульфатных растворов [118] и в процессах цветной металлургии. Проводят работы по получению растворов гипохлорита натрия электролизом морской воды или растворов поваренной соли, обессоливанию минерализованных вод, электрохимическим методам очистки сточных вод и другим электрохимическим процессам с анодами на основе окислов рутения. Некоторые из этих работ нашли промышленное применение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 710551 (1968); 725491, 725492 (1969); пат. ФРГ 1571721 (1973); англ. пат. 1147442, 1168558 (1969); 1195871 (1970); франц. пат. 1479762 (1967); канад. пат. 860270 (1971); пат. ГДР 72249 (1970).
2. Авт. свид. № 369923 (1968); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 11, с. 17.
3. Пат. США 3632498 (1972); 3711385 (1973); франц. пат. 2185446 (1974).
4. *Everu R. L.*, J. Electrochem. Soc., 1965, v. 212, № 5, p. 524—526.
5. Япон. пат. 45237 (1974); пат. США 3778307 (1973); 3810770 (1974); канад. пат. 925045 (1973); пат. ФРГ 2113045 (1970); 2063238 (1971); 2200500 (1972).
6. Франц. пат. 2005403, 2020680 (1970); англ. пат. 1186454 (1970); япон. пат. 45222 (1974).
7. Пат. США 3773554 (1973); англ. пат. 1354897 (1974).
8. Англ. пат. 1206863 (1970); франц. пат. 2083384 (1972).
9. Бельг. пат. 809461 (1974); франц. пат. 2213101 (1974); пат. ФРГ 2300422 (1974); пат. США 3959091 (1976).
10. Англ. пат. 1128136 (1968); япон. пат. 11775 (1969); канад. пат. 853686 (1970); пат. США 3864163 (1975).
11. Пат. США 3773639 (1973).
12. Франц. пат. 2040107 (1971); 2287530 (1976); англ. пат. 1260645 (1972); бельг. пат. 748140, 748142 (1970); пат. ФРГ 2014746 (1970).
13. Франц. пат. 2040116 (1971); пат. США 3846273 (1974); 3882002 (1975); 3940323, 3950240, 3956083 (1976); бельг. пат. 832010 (1976).
14. Пат. ФРГ 1915951 (1970).
15. Пат. ФРГ 2418739, 2419021 (1974); франц. пат. 2021041 (1970); 2185014 (1974); канад. пат. 962228 (1975).
16. Франц. пат. 2093093 (1972).
17. Пат. ФРГ 2126840 (1971).
18. Бельг. пат. 807315, 811836 (1974); 821588 (1975); пат. ФРГ 2136391 (1972); 2233485, 2304380 (1973); франц. пат. 2206233 (1974).
19. Бельг. пат. 769677 (1974); англ. пат. 1361471 (1974).
20. Пат. ФРГ 2021422 (1974).
21. Пат. США 3855092 (1974); пат. ФРГ 2342663 (1975).
22. Пат. ФРГ 2213084 (1972).
23. Бельг. пат. 789853 (1973); пат. ФРГ 2150039 (1973); канад. пат. 962229 (1975).
24. Пат. США 3849282 (1974).
25. Англ. пат. 1371971 (1974).
26. Бельг. пат. 803117 (1974).
27. Пат. ФРГ 2163527 (1972).
28. Пат. ФРГ 2114543 (1971).
29. Пат. США 3853739 (1974).
30. Пат. ФРГ 2220247 (1973); англ. пат. 1370529 (1974).
31. Пат. ФРГ 2220867 (1973).

32. Пат. США 3755107 (1973).
33. Якименко Л. М. В кн.: Всесоюзная научная конференция. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Краткие тезисы. Л., изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1971, с. 138—140.
34. Якименко Л. М., Серышев Г. А., Фиошин М. Я., Хим. пром., 1972, № 10, с. 727—735.
35. Якименко Л. М., Хим. пром., 1973, № 3, с. 198—204; «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 11, с. 3—7.
36. Якименко Л. М. и др., Авт. свид. № 460886 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 7; Антонов В. Н. и др., Хим. пром., № 9, с. 687—689; Юрков Л. И. и др., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1975, вып. 3, с. 1—3.
37. Кришталик Л. И., Кокоулина Д. В., Кубасов В. Л., Авт. свид. № 514915 (1976); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1976, № 19, с. 73; Кокоулина Д. В. и др., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 11, с. 15—18.
38. Ткаченко В. П. и др., Авт. свид. № 523149; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1976, № 28.
39. Пат. ФРГ 2008335 (1973); 2157511 (1974).
40. Елина Л. М., Гитнева В. М., Быстров В. И., «Электрохимия», 1975, т. 11, № 8, с. 1279—1282.
41. Черный В. В. и др., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 9, с. 1341—1345.
42. Подловченко Б. И., Петухова Р. П., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 3, с. 380—381; 1970, т. 6, с. 198.
43. Хазова О. А., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С., «Электрохимия», 1967, т. 3, № 8, с. 1020; 1970, т. 6, № 9, с. 1367—1370.
44. Тусеева Е. К., Скундин А. М., Багоцкий В. С., «Электрохимия», 1975, т. 11, № 1, с. 112—115.
45. Breiter M. W. Electrochemical Processes in Fuel Cells, Berlin, Springer-Verlag, 1969.
46. Bagotzky V. S. e. a., Electrochim. Acta, 1971, v. 16, p. 913.
47. Энтина В. С., Петрий О. А., Шеленин И. В., «Электрохимия», 1966, т. 2, с. 457.
48. Thiel A., Hammerschmidt W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1923, Bd. 132, S. 15—21.
49. Kuhn A. T., Wright P. H., J. Electroanal. Chem., 1970, v. 27, p. 2.
50. Шмелева Н. М., Левин Е. Д., Ротинян А. Л., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 10, с. 1539—1540.
51. Пышнограева И. И. и др., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 12, с. 1469—1471; 1970, т. 6, № 1, с. 142—145.
52. Glopis J., Tordesillas J. M., Alfavate J. M., Electrochim. Acta, 1966, v. 11, p. 623—632.
53. Kuhn A. T., Wright P. H., Electroanal. Chem., 1973, v. 41, p. 329—349.
54. Okamura T., «Дэнки кагаку», 1973, v. 41, № 4, p. 303—307.
55. Петрий О. А., Казаринов В. Е., «Электрохимия», 1965, т. 1, № 11, с. 1389—1391.
56. Стояновская Т. Н., Хомченко Г. П., Вовченко Г. Д., Вестн. МГУ. Сер. хим., 1963, т. 18, с. 20.
57. Городецкий В. В. и др., «Электрохимия», 1973, т. 9, № 6, с. 894—897.
58. Горюнов А. А., Рябов А. Н., Журн. неорг. хим., 1965, т. 10, с. 12.
59. Веселовская И. Е. и др., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 1, с. 74—77.
60. Стояновская Т. Н. и др., Вестн. МГУ. Сер. хим., 1963, с. 18, с. 50.
61. Хомченко Г. П., Стояновская Т. Н., Вовченко Г. Д., ЖФХ, 1964, т. 38, с. 434—438.
62. Glopis J., Vazguer M., Electrochim. Acta, 1966, v. 11, p. 633—640.
63. Rao M. L., Damjanovic A., Bockris J. O'M., J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 2508—2512.
64. Glopis J., Gamboa J. M., Alfavate J. M., Electrochim. Acta, 1967, v. 12, p. 57—66.
65. Шмелева Н. Н., Левин Е. Д., Ротинян А. Д., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 10, с. 1457—1460; Белов С. Ф. и др., «Защита металлов», 1975, т. 11, № 4,

- с. 503—504; Белов С. Ф. и др., Авт. свид. № 316752; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 30.
66. Kuhn A. T., Mortimer C. J., J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 2, p. 231—236.
  67. Gilizzio D. e. a., J. Appl. Electrochem., 1974, v. 4, № 1, p. 57—67.
  68. Kuhn A. T., Mortimer C. J., J. Appl. Electrochem., 1972, v. 2, № 4, p. 283—287.
  69. Ормонт Б. Ф.. Структура неорганических веществ. М.—Л., Гостехиздат, 1950. 968 с.
  70. Trasatti S., Buzzudca G., J. Electroanal. Chem., 1971, v. 29, № 2, p. 1—5.
  71. McMullin R. B., J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 4, p. 135—143.
  72. Faita G. e. a., Electrochem. Soc., 1973, v. 120, p. 1702—1705.
  73. Schafer H., Schluderer G., Gerhardt W., J. anorg. u. allg. Chem., 1963, Bd. 319, S. 372—378.
  74. Спасская К. Е. и др. В кн.: Всесоюзная научная конференция. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Краткие тезисы. Л., изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1971, с. 130—132.
  75. Веселовская И. Е. и др., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 1, с. 70—73.
  76. Быстров В. И., Ромашин О. П., «Электрохимия», 1975, т. 11, № 8, с. 1226—1229; Ивантер И. А., Печникова Г. П., Кубасов В. Л., «Электрохимия», 1976, т. 12, № 5, с. 787—789.
  77. Калиновский Е. А., Бондарь Р. У., Мешкова Н. Н., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 10, с. 1468—1471.
  78. Макарычев Ю. Б. и др., «Электрохимия», 1976, т. 12, № 6, с. 994—997.
  79. Кокоулина Д. В., Кришталюк Л. И., «Электрохимия», 1971, т. 7, № 3, с. 346—356.
  80. Bianchi G., J. Appl. Electrochem., 1971, v. 1, p. 231.
  81. Эренбург Р. Г., Кришталюк Л. И., Быстров В. И., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 12, с. 1740—1745.
  82. Эренбург Р. Г., Кришталюк Л. И., Ярошевская И. П., «Электрохимия», 1975, т. 11, № 7, с. 1068—1074; № 8, с. 1236—1239.
  83. Эренбург Р. Г. Кандидатская диссертация. М., Ин-т электрохимии АН СССР, 1975.
  84. Faita G., Fiori G., J. Appl. Electrochem., 1972, v. 2, p. 31—36.
  85. Елина Л. М. и др., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 1, с. 68—70; Дубов Я. М. и др., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 11, с. 38—40.
  86. O'Leary K. J., Navin T. J., J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 3, p. 112.
  87. Pizzinz S. e. a., Mazer. Res. Bull., 1972, v. 7, № 5, p. 449—462.
  88. Thangarajan R. e. a., Chem. Age India, 1974, v. 25, № 11, p. 807.
  89. Калиновский Е. А. и др. В кн.: Всесоюзная научная конференция. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Краткие тезисы. Л., изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1971, с. 112—113.
  90. Пат. ФРГ 1286513 (1969); япон. пат. 7018283 (1970).
  91. De Nora O., Inform. Chim., 1968, № 68, p. 67, 69—71; 1969, № 77, p. 28, Chem. Ing. Techn., 1970, Bd. 42, № 4, S. 222—226; 1971, Bd. 43, № 4, S. 182—186; Chim. e. Ind., 1968, v. 50, № 6, p. 642—645.
  92. Hass K., Chem. Ing. Techn., 1971, Bd. 43, № 4, S. 149.
  93. Chem. Week, 1968, v. 103, № 3, p. 58; 1969, v. 104, № 10, p. 15, 42; № 11, p. 86; Chem. Eng., 1969, v. 76, № 25, p. 122; 1970, v. 77, № 19, p. 36—38; Europ. Chem. News, 1968, v. 14, № 339, p. 30; 1969, v. 16, № 404, p. 34, 36; T. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 3, p. 74—125; Chem. Eng. News, 1970, v. 48, № 47, p. 32; Chim. Act., 1974, № 1534, p. 29—31.
  94. Berner D., Hund H., Schaufner H., Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 136—138.
  95. Якименко Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., «Химия», 1974. 600 с.
  96. Волков Г. И., Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. М., «Химия», 1968. 220 с.
  97. Гребеник В. З., Арчаков В. П., Кубасов В. Л., Хим. пром., 1974, № 7, с. 528.

98. Якименко Л. М., Пасманик М. И. Производство хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. Справочник. Изд. 2-е, М., «Химия», 1976. 440 с.
99. Puschaver S., Chem. Ind., 1975, № 6, S. 236—242; Koziol K. R., Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 161.
100. Левитская И. Г., Чвирук В. П., Бормашенко В. И., «Электрохимия», 1975, т. 11, № 9, с. 1353—1356.
101. Brandmair F., «Chemische Kundschau», 1973, Bd. 26, № 14, S. 13—17.
102. Мулин Е. В., Аексентьев В. В., Авт. свид. № 432744 (1971); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 19, с. 155.
103. Пат. США 3853720, 3853721 (1974); бельг. пат. 815111 (1974).
104. Пат. ФРГ 2134126 (1972); бельг. пат. 811412 (1974).
105. Europ. Chem. News, 1974, v. 26, № 658, p. 32, 34; Chem. Weekly, 1974, v. 19, № 44, p. 68; Currey J. E., Strewе W., Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 145—147.
106. Гинсбург В. И. и др., Хим. пром., 1975, № 9, с. 683—688.
107. Кокоулина Д. В. и др., «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 11, с. 21—22.
108. Harke C. J., Grotheer M. P., J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 3, p. 112—115.
109. De Nora O., Chem. Ing. Techn., 1975, Bd. 47, № 4, S. 141; Hass K., Schmittinger P., Electrochim. Acta, 1976, v. 21, № 12, p. 1115—1127.
110. Chem. Eng., 1973, v. 80, № 13, p. 62; Chem. Eng. News, 1973, v. 51, № 26, p. 12; Europ. Chem. News, 1973, v. 23, № 587, p. 30; № 590, p. 24.
111. Japan Chem. Week, 1972, v. 13, № 652, p. 6.
112. Brit. Chem. Eng., 1970, v. 15, № 5, p. 601; 1971, v. 16, № 43, p. 149; Chem. Age Intern., 1975, v. 110, № 2910, p. 10; Europ. Chem. News, 1972, v. 22, № 566, p. 32; 1975, v. 27, № 684, p. 21.
113. Cezner V. e. a., Chem. Prum., 1975, v. 25, № 3, p. 135—138.
114. Шляпников В. А., ЖПХ, 1974, т. 47, № 12, с. 2682—2686.
115. Europ. Chem. News, 1974, v. 26, № 666, p. 14.
116. Пат. США 3732153 (1973).
117. Europ. Chem. News., 1973, v. 24, № 609, p. 14.
118. Бондарь Р. У., Борисова А. А., Калиновский Е. А., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 1, с. 44—48.

## АНОДЫ ИЗ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКИСЛОВ

### АНОДЫ ИЗ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Стремление использовать неблагородные и относительно дешевые металлы вместо металлов платиновой группы в качестве материалов для изготовления малоизнашивающихся анодов, вполне понятно, не требует пояснения. Однако возможности такой замены ограничены. Далеко не всегда в прикладной электрохимии можно использовать неблагородные металлы или их окислы для изготовления анодов, а также окислы неблагородных металлов в качестве активного слоя электрода из пленкообразующих металлов. Ниже мы рассмотрим аноды из неблагородных металлов или их окислов, нашедшие в той или иной степени применение в прикладной электрохимии.

Коррозионная стойкость металлических анодов при анодной поляризации объясняется образованием адсорбционных или фазовых окисных слоев на поверхности анода, приводящих к его пассивации. Такого рода аноды следует рассматривать как составные аноды, у которых основанием электрода является не титан, а неблагородный металл с активным покрытием из его окислов, образующихся в процессе анодной поляризации электрода.

Широко известно использование металлического никеля как анодного материала в процессах электролиза воды при щелочных электролитах, а также свинцовых анодов при электролизе сернокислотных электролитов.

Так как никель довольно дорогой металл, при электролизе воды применяют стальные никелированные аноды [11]. Обычно никель наносят гальваническим методом, толщина слоя никеля, достаточного для защиты анода, составляет около 100 мкм. Такие аноды в чистых щелочных электролитах при 90—95 °С и плотности тока около 3 кА/м<sup>2</sup> работают в течение 5—10 лет без существенного разрушения.

На гальванически осажденном никеле в процессе электролиза щелочных электролитов значение потенциала значительно меньше, чем на монолитном никеле. Ниже приведены значения перенапряжения (в мВ) выделения кислорода на стальных, никелевых, никелированных и кобальтированных анодах в 16%-ном растворе NaOH.

	18 °С, плотность тока, кА/м <sup>2</sup>			80 °С, плотность тока, кА/м <sup>2</sup>				
	0,1	1,0	2,0	0,1	0,5	1,0	2,0	3,5
Никель монолитный . . . . .	550	820	850	310	—	400	430	—
Никелистая сталь, обработанная струей песка . . . . .	350	440	480	250	275	290	310	340
Сталь, никелированная из серо-содержащего электролита . .	320	385	420	180	220	240	265	—
Кобальтированная сталь . . .	310	370	390	230	—	270	290	—

Вместо никеля можно применять кобальт, однако он значительно дороже и в промышленности не используется. Предложено также при получении кислорода и водорода электролизом щелочных электролитов применять электроды с активным слоем, содержащим окислы кадмия и цинка [2].

При осаждении никеля из гальванических ванн, содержащих роданиды, нитраты и некоторые другие примеси, получают осадки никеля с более активной поверхностью, которые в течение длительного времени могут работать с малым перенапряжением выделения кислорода [3]. В результате такой активации анода при гальваническом осаждении никеля из ванн с добавками удавалось в промышленных условиях снижать перенапряжение выделения кислорода на 50—70 мВ; этот эффект сохранялся в течение года.

Чтобы снизить потенциал никелированного анода, предложен специальный режим электроосаждения никеля для получения матового пористого покрытия по всей его толщине [4] или только в поверхностных слоях никелевого покрытия. Предложены также различного рода варианты пористого никелевого анода или покрытия анода слоем пористого либо микропористого никеля [5].

При электролизе сульфатных растворов в цветной металлургии применяют свинцовые аноды, а также аноды из сплавов свинца. Для повышения стойкости анодов из свинца и его сплавов с серебром или сурьмой предложено включать в состав электрода порошок металла платиновой группы или графита [6] таким образом, чтобы на поверхности электрода включения составляли от 0,1 до 5% площади анода. При этом в процессе анодной поляризации на поверхности анода образуется более устойчивый слой двуокиси свинца. С этой же целью предложено внедрять в свинцовую основу электрода частицы магнетита [7] или смеси магнетита с двуокисью свинца [8]. На стойкость свинцовых анодов влияют примеси и добавки к электролиту [9]. Примеси ионов Ag, Co, Fe в сернокислотных электролитах повышают коррозионную устойчивость свинцовых анодов [10].

Несмотря на появление малоизнашивающихся анодов с активным слоем, содержащим металлы платиновой группы, свинцовые аноды все еще применяют в промышленности; появляются также новые области их использования. Так, например, сплав свинца с серебром предложено использовать в качестве анода при электролизе морской воды [11].

Сделано много попыток использовать в качестве нерастворимого анода различного рода сплавы: сплав титана с марганцем и никелем [12]; титан, легированный платиной для процесса окисления

двухвалентного марганца до четырехвалентного в средах, не содержащих ионов хлора [13]. На основу из титана или его сплавов можно наносить различными методами сплавы молибдена или вольфрама с никелем, кобальтом, железом [14]. Такие электроды, по-видимому, находят ограниченное применение, сообщения о их широком использовании в промышленности не опубликованы. Работы по изучению поведения свинца в процессе анодной поляризации и механизма анодной пассивации продолжаются [15].

Сообщается об использовании титановых анодов вместо анодов из хастеллоя С или нержавеющей стали при электролизе марганца [16].

### АНОДЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

Аноды из плавленного магнетита широко применяли в производстве хлора, каустической соды и хлоратов. Впоследствии магнетитовые аноды были вытеснены графитовыми, однако их долго еще использовали в производстве хлората калия. Помимо недостаточной стойкости, магнетитовые аноды по своим механическим свойствам непригодны для конструирования сложных форм электродов, они имеют низкую электропроводность, в работе подвергаются растрескиванию. Сведения об использовании анодов из литого искусственного магнетита в производстве хлора, хлоратов и некоторых других производствах приведены в литературе [17, 18].

В последнее время предложены электроды из окислов железа с добавками других окислов, например  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  [19] и варианты составных электродов с активным слоем из магнетита, нанесенным на основу из титана, его сплавов или других пленкообразующих металлов [20]. Слой окислов железа можно наносить на металлическую основу в расплавленном состоянии [21] или в виде порошка магнетита со связующим материалом с последующей термообработкой [22]. Такие электроды можно получать прессованием порошка и затем спеканием его, т. е. методами порошковой металлургии [23]. Активный слой из окислов железа на титановой основе электрода можно получить также в процессе окисления нанесенного слоя металлического железа в условиях, способствующих образованию магнетита.

Продолжаются работы по изучению стойкости магнетитовых анодов в зависимости от их состава, присутствия различных добавок и других факторов в процессе электролиза водных растворов поваренной соли с целью получения хлора [24, 25] и хлоратов [26] в растворах серной и хлорной кислот [27, 28].

По-видимому, применение магнетитовых анодов не перспективно в прикладной электрохимии в ближайшее время.

### АНОДЫ ИЗ ДВУОКСИ СВИНЦА

При использовании свинцовых металлических анодов или анодов из сплавов свинца с серебром или другими металлами электрохимически активным слоем электрода является слой окислов или соеди-



нений свинца, содержащих кислород и образующихся в процессе анодной поляризации электрода.

Недостаточная устойчивость пленки из окислов свинца, образующихся при анодном окислении металлического свинца, может быть компенсирована нанесением на основу электрода слоя двуокиси свинца достаточной толщины. Поэтому аноды со слоем двуокиси свинца можно использовать в таких процессах, как получение хлоратов и перхлоратов щелочных металлов анодным окислением водных растворов поваренной соли и хлората натрия соответственно. Свинцовые металлические аноды для этих целей совершенно непригодны.

Наибольшее применение находят аноды, полученные нанесением двуокиси свинца на основу титана и других пленкообразующих металлов или их сплавов [29—31]. При использовании гладких металлических листов трудно обеспечить достаточное сцепление наносимого слоя двуокиси свинца с основой, поэтому применяют специальные меры, например профилирование поверхности основы [32]. Известны также различные варианты конструкций трубчатых электродов со слоем  $PbO_2$  на наружной поверхности трубы.

На поверхность металлической основы фрезерованием или каким-либо другим механическим способом наносят сетку канавок или выступов для улучшения сцепления осадка с основой. В качестве основы для осаждения слоя  $PbO_2$  часто применяют металлические сетки [33] или перфорированные листы [34]. Предложено также наносить слой двуокиси свинца на графитовую основу [35, 36]. Поскольку слой  $PbO_2$ , наносимый на графит, достаточно порист, предложена пропитка графита [37], а также защита его пленками, исключаяющими включение графитовой основы в электрохимическую работу [38].

В процессе работы окисносвинцовых анодов быстро возникает переходное сопротивление между титановой основой и активным слоем, что выводит анод из строя. Для предотвращения этого на всю поверхность анода или только часть ее наносят тонкий слой платины или металлов платиновой группы или их окислов [39, 40], либо других электропроводных материалов, стойких при анодной поляризации [41, 42]. Предложено также защищать титановую основу электрода от окисления, нанося на электрод слой графита или карбида титана [43].

Осаждение слоя  $PbO_2$  обычно проводят электрохимическим способом из кислых растворов азотнокислого свинца [42, 44]; устойчивые, плотные осадки получаются при добавлении к электролиту азотнокислых солей меди и алюминия [34, 45, 46].

Структура осадков  $PbO_2$  зависит от плотности тока и состава электролита. При высоких плотностях тока осаждается преимущественно  $\beta$ - $PbO_2$ , при низких — смесь  $\beta$ - и  $\alpha$ -формы. При анодной поляризации в растворах хлоридов  $\alpha$ -модификация более стойка [46].

В электролит вносят также тонкодиспергированные добавки благородных металлов, магнетита, графита или  $PbO_2$ , способствующие

образованию центров кристаллизации на покрываемой поверхности и образованию более качественных осадков [47].

Возможно получение гладкого плотного осадка  $PbO_2$  на графите при электролизе из раствора солей свинца и меди в кипящем слое добавок из инертных частиц [48]. Активный слой  $PbO_2$  можно также наносить из щелочных свинцовых электролитов [49].

Электроды из  $PbO_2$  могут быть получены формованием порошка окислов свинца со связующим материалом в виде различного рода смол [50], однако электрохимические методы нанесения осадка  $PbO_2$  более удобны для практического использования.

Перед нанесением слоя  $PbO_2$  поверхность титановой основы проходит обработку обычную для других электрохимических способов покрытия.

Необходимо учитывать, что аноды из  $PbO_2$ , так же как и другие аноды с окисным слоем, очень чувствительны к катодной поляризации и коротким замыканиям, что возможно при остановке электролизера. При выключении и шунтировании электролизер начинает работать как аккумулятор с катодом из  $PbO_2$ . При катодной поляризации происходит частичное восстановление  $PbO_2$ , и электрод покрывается фазовыми окислами свинца низшей валентности с высоким удельным электрическим сопротивлением [51]. После катодной поляризации аноды из  $PbO_2$  становятся нестойкими и выходят из строя.

Аноды из  $PbO_2$  могут быть использованы вместо платиновых во многих производствах органических и неорганических окислителей [52]. Проведено много работ по использованию анодов с активным слоем из  $PbO_2$  в прикладной электрохимии. Ниже будут рассмотрены наиболее важные из них.

### Аноды из $PbO_2$ в производстве хлоратов

Наибольшие перспективы в применении аноды с активным слоем из двуокиси свинца вместо графитовых имели в производстве хлоратов щелочных металлов. Много работ было посвящено исследованию поведения этих электродов при окислении водных растворов хлоридов натрия [36, 53—64] и калия [65, 66].

Аноды с активным слоем из двуокиси свинца достаточно стойки в условиях получения хлоратов, они позволяют повысить температуру электролиза до 60—70 °С по сравнению с 40 °С, что допустимо для графитовых анодов [66, 67]. С этими электродами возможно применять плотность тока от 1 до 3 кА/м<sup>2</sup>, что позволяет выполнять электролизеры более компактными. При плотности тока 1,5 кА/м<sup>2</sup> и 60 °С процесс электролиза протекает при напряжении 3,4—3,6 В с выходом хлората по току 85—86% [67, 68].

В отличие от графитовых анодов, на  $PbO_2$  можно проводить окисление хлорида щелочного металла до хлората более глубоко, до остаточного содержания NaCl 50 г/л при выходе по току 83—85% и до 10—15 г/л при выходе по току 75% [69—71].

При увеличении степени превращения  $\text{NaCl}$  в  $\text{NaClO}_3$  стойкость анодов из  $\text{PbO}_2$  меняется незначительно и не наблюдается образования значительных количеств перхлоратов. Это позволяет получать непосредственно в электролизере высококонцентрированные растворы хлората натрия (до 700 г/л) при остаточном содержании  $\text{NaCl}$  50 г/л и менее. Так же как при использовании ОРТА в этом процессе, можно упростить схему производства, исключив стадию выделения твердого хлората натрия. Аноды из  $\text{PbO}_2$  могут работать без замены более 1,5 года. Удельный расход  $\text{PbO}_2$  обычно составляет 0,7—0,9 кг на 1 т хлората натрия.

На анодах из  $\text{PbO}_2$  выход хлората по току несколько ниже, чем на графитовых анодах, вследствие более высокого выхода кислорода по току. Поэтому в бездиафрагменных электролизерах при использовании анодов из  $\text{PbO}_2$  получается взрывоопасная смесь газов. Для предотвращения взрыва необходимо разбавлять газы инертным газом или воздухом до получения взрывобезопасной смеси. Можно также разбавлять электролизные газы чистым водородом, получаемым каталитической очисткой циркулирующих газов от примесей кислорода.

Применение анодов из  $\text{PbO}_2$  в производстве хлоратов более экономично по сравнению с графитовыми анодами. Однако аноды из  $\text{PbO}_2$  не перспективны для использования в производстве хлоратов, так как разработанные в настоящее время аноды с активным слоем на основе двуокиси рутения значительно более удобны для этого производства.

Аноды на основе двуокиси рутения позволяют получать более высокий выход хлората по току и не взрывоопасные электролитические газы. Это значительно сокращает затраты на переработку газов и упрощает технологическую схему. Кроме того, становится ненужной сложная система очистки от свинцовых загрязнений, которая необходима при использовании анодов из  $\text{PbO}_2$ .

### Аноды из $\text{PbO}_2$ в производстве перхлоратов

В производстве перхлоратов до последнего времени применяли только платиновые или платинотитановые аноды. Аноды с активным слоем из смеси окислов рутения и титана в условиях получения перхлората нестойки, их нельзя применять в этом процессе. Поэтому аноды из  $\text{PbO}_2$  в данном случае очень перспективны, так как при такой организации производства они позволяют отказаться от применения платины и получить экономию в год около 50 кг платины на каждые 1000 т продукции [72].

Начало пассивации  $\text{PbO}_2$  в хлорнокислых растворах зависит от плотности тока и состава электролита, а время пассивации — от концентрации ионов водорода [73].

Обзор работ по поведению анодов в перхлоратных и некоторых других электролитах приведен в [74].

Разработан процесс окисления водных растворов хлоратов до перхлоратов на анодах с активным слоем из  $\text{PbO}_2$ , нанесенным на

титан или графит [75, 76]. При плотности тока на аноде 2,0—2,5 кА/м<sup>2</sup> и 50 °С степень превращения хлората в перхлорат составляет 99% при выходе перхлората по току до 70% [36, 77] и напряжении на электролизере 4,5—5 В.

Добавки солей хромовой кислоты, применяемые для снижения процессов катодного восстановления при платиновых анодах, не могут быть использованы при анодах из PbO<sub>2</sub>, так как приводят к снижению выхода по току [54, 75]. Вместо них применяют добавки фтористого натрия [77—81], который, по-видимому, повышает перенапряжение выделения кислорода на анодах из PbO<sub>2</sub>. При глубоком выработывании хлоратов стойкость анодов из PbO<sub>2</sub> уменьшается, поэтому окисление NaClO<sub>3</sub> до NaClO<sub>4</sub> предложили проводить в две стадии. На первой стадии окисления основного количества хлоратов процесс проводят на анодах из PbO<sub>2</sub>, а окисление остатков хлората на второй стадии протекает на анодах из платины [82]. При использовании анодов из PbO<sub>2</sub> возможно упрощение всей схемы производства вследствие использования прямого окисления растворов NaCl до перхлората без промежуточной стадии выделения хлоратов из хлорид-хлоратных растворов [79, 81, 83, 84]. По такой схеме возможна степень превращения NaCl в NaClO<sub>4</sub>, близкая к 99% с выходом по току 65—75% [83].

Данные о промышленных установках получения перхлоратов на анодах из PbO<sub>2</sub> не опубликованы. Можно предположить, что аноды из PbO<sub>2</sub> найдут практическое использование в производстве перхлоратов.

### Другие области применения анодов из PbO<sub>2</sub>

Проводились работы по использованию анодов из PbO<sub>2</sub> в процессе электролиза водных растворов NaCl с целью получения хлора и каустической соды [85, 86]. Расход анодов из PbO<sub>2</sub> в производстве хлора зависит от плотности тока и составляет 0,05 кг/т при 5 кА/м<sup>2</sup>, 0,6 кг/т при 10 кА/м<sup>2</sup> и 3,5 кг/т при 15 кА/м<sup>2</sup> [87]. В процессе анодной поляризации наблюдалось образование переходного сопротивления между титановой основой и слоем PbO<sub>2</sub>.

Проводились опыты по электрохимическому гипохлорированию хлористого аллила при электролизе соляной кислоты в электролизерах без диафрагмы с анодами из PbO<sub>2</sub> на графитовой основе [88], а также по использованию анодов из PbO<sub>2</sub> на титановой и графитовой основе для электрохимического обезвреживания сточных вод [89].

### АНОДЫ ИЗ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА

Разработаны и находят применение для электролиза сернокислотных электролитов в цветной металлургии аноды с активным слоем из MnO<sub>2</sub>, нанесенной на титан термическим разложением азотнокислого марганца [90—93] или электролитическим способом из кислых растворов азотнокислого марганца [94—96].

Для предотвращения растрескивания MnO<sub>2</sub> иногда наносят не сплошным, а прерывистым слоем. Если не предпринимать спе-

циальных мер, то так же, как на анодах из  $PbO_2$ , в процессе анодной поляризации происходит окисление титановой основы и возникает переходное сопротивление между титаном и слоем  $MnO_2$ .

Образование переходного сопротивления обнаружено при протекании тока через систему  $MnO_2 - Ti$  в отсутствие электролита. Активный слой из  $MnO_2$  (так же как на анодах из  $PbO_2$ ) можно рассматривать как твердый электролит, в котором происходит электрохимическое окисление титановой основы кислородом, содержащимся в окислах металла [97].

Для предотвращения возникновения переходного сопротивления на всю или часть поверхности титановой основы наносят гальванически или контактной приваркой платину или подслои палладия [98]. Предложены также другие меры по защите титановой основы от окисления, в частности, насыщение поверхности титана железом или углеродом [99] либо ее азотирование [100].

В большинстве предложений по использованию анодов с активной поверхностью из  $MnO_2$  основой анода являлся монолитный или пористый [101] титан. Можно использовать и графитовую основу, однако вследствие трудности защиты графита от коррозии создать устойчивые аноды на графитовой основе не удалось. Электроды могут быть образованы также прессованием гранул, содержащих частички титана, покрытые  $MnO_2$  при термическом разложении  $Mn(NO_3)_2$ . Для распределения тока электрод армируют металлическими элементами [102].

Двуокись марганца  $MnO_2$  является полупроводником *n*-типа. На электрохимические характеристики анодов из двуокиси марганца оказывают влияние полупроводниковая природа окисного слоя  $MnO_2$ , концентрация носителей заряда в слое окисла, механизм движения носителей заряда, падение напряжения в слое окисла, степень окисления поверхности титановой основы и связанный с этим перепад напряжения на границе титан — окисный слой.

Содержание кислорода в окисном слое  $MnO_2$  обычно не соответствует стехиометрическому составу, зависит от условий получения окисного слоя и может меняться в процессе длительной анодной поляризации. Это необходимо учитывать при рассмотрении поведения титан — двуокисьмарганцевых анодов (ТДМА) в процессе электролиза при длительной анодной поляризации.

Концентрация носителей заряда в объеме окисла увеличивается по мере отклонения содержания кислорода от стехиометрического [103]. Поэтому при уменьшении содержания кислорода в окисле должно наблюдаться увеличение электропроводности и снижение омического падения напряжения в слое окисла, а в процессе длительной анодной поляризации, с увеличением степени окисления марганца, наоборот, должна снижаться электропроводность и возрастет потери напряжения в слое окисла.

Содержание кислорода в слое окисла может меняться в зависимости от условий нанесения окисла на титановую основу, температуры разложения  $Mn(NO_3)_2$ , содержания влаги в исходном плаве

перед его разложением и длительностью прокаливания электрода в процессе разложения нитрата магния.

По данным [104], если разложение  $Mn(NO_3)_2$  проводить при  $180^\circ C$ , то получается слой  $MnO_2$  с различным содержанием кислорода по толщине. В поверхностном слое окисла при повышенной температуре проходит десорбция кислорода, и окислы на поверхности слоя соответствуют формуле  $MnO_{1,88}$ , в то время как в слоях, прилегающих к титановой подложке, —  $MnO_{1,97}$ . Если после получения электрода его выдержать при той же температуре в течение 1,5 ч, происходит выравнивание содержания кислорода по толщине и снижение общего его содержания вследствие дальнейшей десорбции кислорода с поверхности слоя и диффузии кислорода из богатых кислородом глубинных слоев к наружной поверхности анода. При этом удельное сопротивление окисла снижается от  $0,9 \cdot 10^{-2}$  до  $0,84 \times 10^{-2}$  Ом·м, что свидетельствует о росте числа носителей тока в окисле при уменьшении содержания кислорода в нем. Отмечено, что при увеличении температуры образования окисного слоя до  $270-280^\circ C$  содержание кислорода в окисле уменьшается, по-видимому, вследствие большего обезвоживания  $Mn(NO_3)_2$ , а при дальнейшем увеличении температуры в результате ускорения процесса термической десорбции кислорода. При температуре формирования окисного покрытия ( $370^\circ C$ ) получен окисный слой состава  $MnO_{1,80}$ . При выборе температуры разложения  $Mn(NO_3)_2$  необходимо учесть, что температурные условия формирования окисного слоя сильно влияют также на компактность  $MnO_2$ . При повышенной температуре создаются условия для получения пористых осадков с большим электрическим сопротивлением. То же самое может наблюдаться при увеличении влаги в поступающем на разложение  $Mn(NO_3)_2$ .

В процессе анодной поляризации наблюдается увеличение степени окисления марганца в окисном слое анода и связанное с этим снижение концентрации носителей тока и электропроводности окисла. Найдено, что при анодной поляризации анодов, состоящих из  $MnO_2$ , нанесенной на титан при  $1 \text{ кА/м}^2$  в 2 н.  $H_2SO_4$ , состав окисного слоя меняется от начального  $MnO_{1,87}$  за 5—6 сут до  $MnO_{1,94}$  и за 6 мес до  $MnO_{1,98}$ .

На рис. VII-1 показаны изменения содержания числа атомов кислорода в окисном слое  $MnO_2$  при длительной анодной поляризации для образцов с различным исходным содержанием кислорода [104], а также потенциала аналогичных анодов по данным [105]. Общий характер зависимости степени окисления марганца в активном слое электрода и потенциала его от длительности поляризации одинаков. В образцах с низким исходным содержанием кислорода наблюдается более быстрое увеличение его содержания по сравнению с образцами анодов, где исходная степень окисления более высокая.

Потенциал анода зависит прежде всего от состава окисла, полупроводникового характера двуокиси марганца и закономерностей, определяющих концентрацию носителей заряда в окисле и соответственно его удельное электросопротивление. Донорная проводимость

двуокиси марганца определяется недостаточным по сравнению со стехиометрическим содержанием кислорода в окисле. В процессе длительной анодной поляризации происходит доокисление  $MnO_2$ , недостаток кислорода по сравнению со стехиометрическим уменьшается и концентрация носителей заряда снижается, что приводит к соответствующему росту удельного сопротивления слоя окисла и падению напряжения в нем. Увеличение электрического сопротивления двуокиси марганца в процессе анодной поляризации приведено на рис. VII-2 [104]. С повышением плотности тока и длительности поляризации увеличивается удельное электрическое сопротивление слоя окисла.

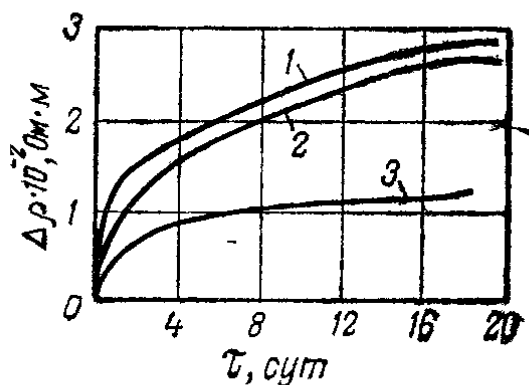
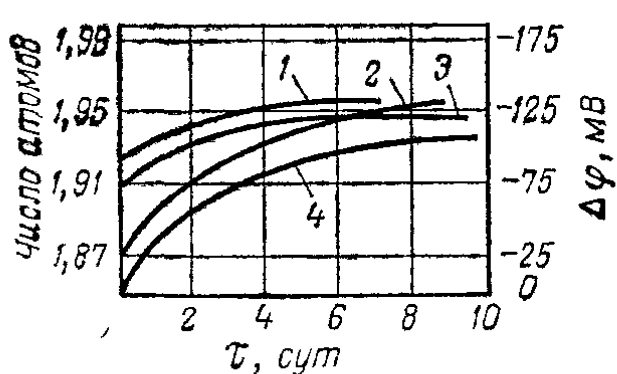


Рис. VII-1. Изменения числа атомов кислорода в  $MnO_2$  с различным его исходным содержанием (1, 2, 3) и потенциала (4) ТДМА в процессе анодной поляризации в 2 н.  $H_2SO_4$  при  $20^\circ C$  и  $i = 1,0 \text{ кА/м}^2$ .

Рис. VII-2. Изменение удельного сопротивления  $MnO_2$  в 2 н.  $H_2SO_4$  в процессе анодной поляризации при  $35^\circ C$ ,  $A/\text{м}^2$ :

1 — 2000; 2 — 1000; 3 — 500.

Кроме того, увеличение потенциала анода возможно вследствие образования на поверхности электрода (аналогично платиновым анодам) высших окислов, что приводит к изменению механизма электродной реакции и увеличению величины перенапряжения.

Это подтверждается полученными поляризационными кривыми на свежеприготовленном аноде из двуокиси марганца и на том же аноде после анодной поляризации в течение 7 сут при  $1 \text{ кА/м}^2$  (рис. VII-3) и на разных по толщине слоях активного покрытия из двуокиси марганца с различным содержанием кислорода (рис. VII-4). Возможность увеличения падения напряжения в процессе анодной поляризации на границе титановой основы и слоя окисла была исключена при снятии поляризационных кривых [104].

Изучению поведения анодов из  $MnO_2$  в различных процессах прикладной электрохимии в последнее время посвящен ряд работ. Исследовалось перенапряжение выделения хлора на этих электродах [58, 59], их поведение при электролитическом получении хлоратов [60, 61, 106], при электролизе растворов соляной кислоты [107].

До последнего времени считали, что вследствие малой стойкости аноды из  $MnO_2$  для электролиза хлоридных растворов непригодны. Однако последние исследования показали, что стойкость  $MnO_2$  в хлоридных электролитах зависит от состава, условий осаждения

и последующей обработки осадка, что аноды из  $MnO_2$  могут быть достаточно стойкими при электролизе растворов  $NaCl$ . На анодах из  $MnO_2$  наблюдается увеличение выхода кислорода по току, что ведет к сильному подкислению анолита. Однако, по-видимому, выход кислорода по току зависит и от условий получения анодов и их последующей обработки [72, 108].

При лабораторных испытаниях в хлоридных растворах аноды из  $MnO_2$  в зависимости от условий их образования, присутствия

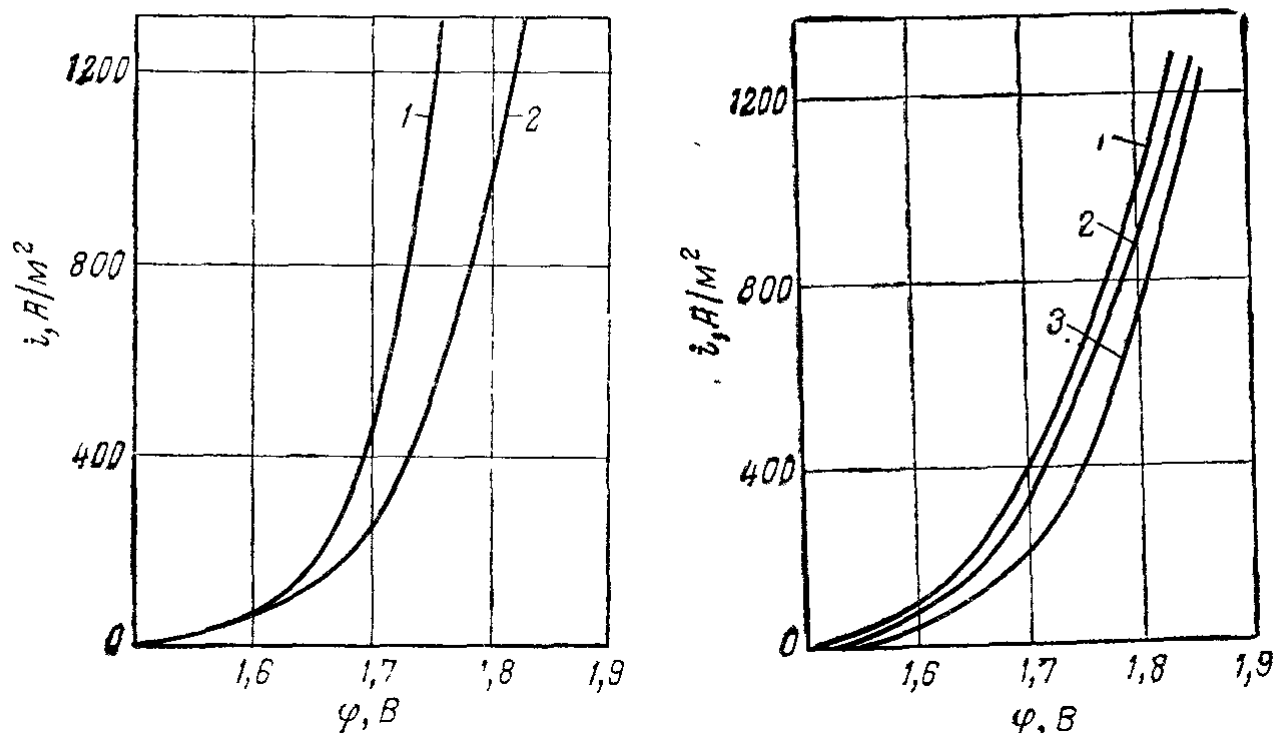


Рис. VII-3. Гальваностатическая поляризационная кривая ТДМА в 2 н.  $HCl$  при  $20^\circ C$ :

1 — нового электрода; 2 — электрода после поляризации в течение 7 суток при  $i = 1 \text{ кА/м}^2$ .

Рис. VII-4. Поляризационные кривые ТДМА в 2 н.  $H_2SO_4$  при  $20^\circ C$ , снятые на различных слоях  $MnO_2$ :

1 — наружный слой; 2 — промежуточный; 3 — прилегающий к титановой основе.

легирующих добавок и последующей обработки при плотности тока  $2-3 \text{ кА/м}^2$  имели потенциал в интервале от 1,32 до 1,55 В и износ в пересчете на 1 т хлора от 0,1 до 10 г. Выход кислорода по току в этих условиях менялся от 1,5 до 6%.

Аноды из двуокиси марганца, так же как и из  $PbO_2$ , чувствительны к перерывам процесса электролиза и не выдерживают коротких замыканий полюсов при заполненных электролитом электролизерах.

Низкие потенциалы выделения хлора на анодах из  $MnO_2$  и удовлетворительная коррозионная стойкость позволяют считать этот тип анода перспективным для хлорной промышленности.

#### ДРУГИЕ ТИПЫ АНОДОВ НА ОСНОВЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

В последнее время привлекают внимание окислы кобальта как активный слой для анодов при электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов [109]. Стойкие окислы кобальта состава  $CoO_m \cdot nH_2O$  (при  $m = 1,4-1,7$  и  $n = 0,1-1$ ) предложено получать



анодным окислением. Аноды с активным слоем окислов кобальта могут быть получены окислением кобальта, нанесенного на основу из графита, титана, платины, или другого проводящего материала [110].

Активный слой из окислов кобальта можно наносить на токоподводящую основу анода термическим разложением солей этого металла, аналогично получению анодов с активным слоем из окислов марганца или рутения [111].

Потенциал выделения хлора на окиснокобальтовом аноде невысок, стойкость этих анодов удовлетворительна. На рис. VII-5 приведены поляризационные кривые в 2 н.  $H_2SO_4$  окиснокобальтового анода, образованного термическим разложением азотнокислого кобальта при 250—300 °С, наносимого последовательно 10—12 раз на платиновую или титановую основу электрода.

Поляризационные кривые анодов с титановой и платиновой основой сильно отличаются друг от друга. Это происходит в результате возникновения дополнительного сопротивления на границе контакта титан — окиснокобальтовый слой [112], что аналогично анодам из двуокиси марганца [113]. Опубликованы предложения по использованию в качестве активного покрытия анодов при электролизе водных растворов хлоридов и в других электрохимических процессах композиций, состоящих из кислородных соединений двух или большего числа неблагородных металлов, биметаллических шинелей, кобальтитов и перовскитов редкоземельных металлов [114], твердых растворов  $TiO_2$  с окислами Mo, Sn, W, V, Mn и других металлов [115]. Предложено также получение стойких анодов из Ti, Cr, Nb, Zr и аналогичных металлов вследствие образования на их поверхности слоя нитратов металла основы [116], карбидов [117], боридов [118] или различных композиций из смеси нитридов, карбидов, боридов, сульфидов этих металлов [119]. Сообщений о практическом использовании таких анодов нет. При электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов карбиды, нитриды, сульфиды и бориды титана и подобных ему металлов оказались недостаточно стойкими [120, 121].

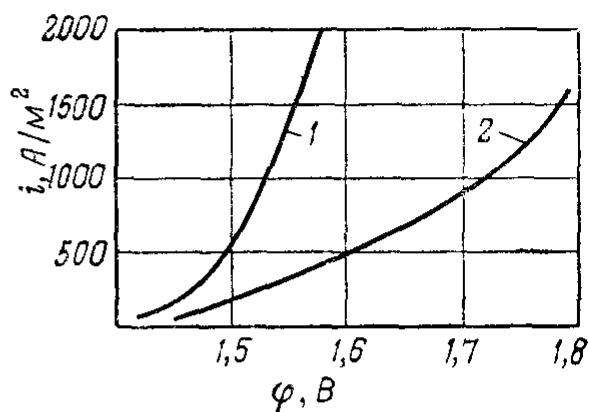


Рис. VII-5. Поляризационные кривые окиснокобальтового анода в 2 н.  $H_2SO_4$ :

1 — на платиновой основе; 2 — на титановой основе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек Э. А., Электролиз воды. М., «Химия», 1970. 264 с.
2. Япон. пат. 4934591 (1974).
3. Митауэр Э. С. и др. Авт. свид. № 170473 (1965); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1965, № 9.
4. Пат. ФРГ 1273498 (1968).

5. Пат. США 2928783 (1960), 3393096 (1969); франц. пат. 1410157 (1965).
6. Англ. пат. 870277 (1961); пат. США 3284333 (1966); 3440149 (1969).
7. Пат. США 3454472 (1969).
8. Пат. США 3294667 (1966).
9. *Кирьяков Г. З. и др.*, «Труды института химии АН КазССР», 1960, № 6, с. 3—53.
10. *Зуборовский А. И. и др.*, «Защита металлов», 1971, т. 7, № 1, с. 43—45.
11. Япон. пат. 43271 (1973).
12. Япон. пат. 41201 (1970).
13. Пат. ГДР 41299 (1965).
14. Англ. пат. 959498 (1964); 1004380 (1965); канад. пат. 750349 (1967); япон. пат. 2322 (1071); бельг. пат. 819674 (1975).
15. *Миндович Е. Я., Бяллозор С. Г.*, ЖФХ, 1964, т. 38, № 12, с. 2828—2933.
16. Chem. Week, 1962, v. 90, № 7, p. 99.
17. *Сасс-Тисовский Б. А.*, Производство хлора. Л., Госхимиздат, 1933.
18. *Биллитер Ж.*, Новейшие достижения технической электрохимии. Пер. с нем. Под ред. Е. С. и П. И. Соколовых. Л., Госхимиздат, 1934. 320 с. Промышленный электролиз водных растворов. Пер. с нем. Под ред. Л. М. Якименко. М., Госхимиздат, 1959. 406 с.
19. Пат. ГДР 98838 (1973).
20. Франц. пат. 2009337 (1970).
21. Пат. ФРГ 1913842, 1964999 (1971).
22. Бельг. пат. 733568 (1969); пат. ГДР 84175 (1971).
23. Пат. ФРГ 1068675 (1960), 1091545 (1961); пат. ГДР 105559 (1974).
24. *Takashi N. e. a.*, J. Electrochem. Soc. Japan, 1960, v. 28, № 4, p. 66—68.
25. *Nagai T. e. a.*, J. Electrochem. Soc. Japan, 1960, v. 28, № 4, p. 97—99; № 5, p. 213—216.
26. *Matsumura T. e. a.*, Electrochem. Technol., 1968, v. 6, № 11/12, p. 402.
27. *Разина Н. Ф. и др.*, «Труды института химии АН КазССР», 1967, вып. 5, с. 3—14; В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Сборник. Алма-Ата, «Наука», 1963, с. 207—211.
28. *Сухотин А. М., Ганкин Е. А., Хентов А. И.*, В кн.: Пассивность и коррозия металлов. Л., изд. ГИПХ, 1975, с. 4—15.
29. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, № 2, p. 100—102.
30. *Nalilingam N. e. a.*, Chem. Ing. Techn., 1969, Bd. 41, № 24, S. 1301.
31. Пат. США 2512973 (1956), 2840519 (1958), 2872405 (1959); япон. пат. 17445 (1965); англ. пат. 1104078 (1968).
32. *Бахчисарайцьян Н. Г., Джафаров Э. А., Кокарев Г. А.*, «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1961, вып. 32, с. 243—248.
33. Англ. пат. 850379 (1960); пат. ФРГ 1105854 (1961); бельг. пат. 727419 (1969).
34. *Бахчисарайцьян Н. Г., Джафаров Э. А.*, Авт. свид. № 136049 (1959); РЖХим, 1961, 17К167; Бюлл. изобр., 1961, № 4, с. 47.
35. Пат. ФРГ 1182211 (1964).
36. *Udira N. V. K.*, Indian J. Technol., 1966, v. 4, № 10, p. 305—306; 1971, v. 9, № 7, p. 257—261; Chem. Proc. Eng., 1971, v. 52, № 6, p. 11; J. Appl. Electrochem., 1971, v. 1, № 3, p. 207—212; Indian Chem. J., 1974, v. 8, № 7, p. 14—23.
37. *Фиошин М. Я. и др.*, Авт. свид. № 130038 (1960); Бюлл. изобр., 1960, № 14.
38. *Локоуате Т.*, «Дэнки калаку», 1973, v. 41, № 10, p. 785—794.
39. *Якименко Л. М. и др.*, Авт. свид. № 460886 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 7, с. 12.
40. Пат. ФРГ 2163527 (1972).
41. Япон. пат. 18733 (1969).
42. Chem. Econom. Eng. Rev., 1973, v. 5, № 9, p. 54.
43. *Бай А. С. и др.*, Окисление титана и его сплавов. М., «Металлургия», 1970.
44. Пат. США 2945790, 2945791 (1960); англ. пат. 850379, 850380 (1960); заявка на голл. пат. 6608138 (1966); пат. ФРГ 1182211 (1965), 2012506 (1971), 2306957 (1974).
45. *Бахчисарайцьян Н. Г., Джафаров Э. А.*, В кн.: Некоторые вопросы химической технологии и физико-химического анализа неорганических систем. Ташкент, изд. АН УзССР, 1963, с. 251—255.

46. Русин А. И. и др., ЖПХ, 1976, т. 49, № 4, с. 914—917; Русин А. И. и др., ЖПХ, 1970, т. 43, № 12, с. 2614—2619; CEER, 1975, v. 7, № 12, p. 49.
47. Пат. ФРГ 2119570 (1972).
48. Trangarran R., Wackippan S., Samprath S., Iand, EC, Prod. Res. Devalop., 1970, v. 9, № 4, p. 563—567.
49. Бахчисарайцян Н. Г., Джафаров Э. А., Авт. свид. № 148792 (1962); Бюлл. изобр., 1962, № 14; Авт. свид. № 154462 (1963); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1963, № 9; ДАН АзербССР, 1961, т. 17, № 9, с. 785—788.
50. Япон. пат. 29748 (1964), 7165, 18606 (1965); пат. США 3318794 (1967).
51. Езерский М. Л., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 9, с. 1037—1041.
52. Kulura H. V., Narasimhan K. C., Indian Chem. Eng., 1960, v. 2, № 2, p. 66—69.
53. Kato Y. e. a., Electrochem., J. Japan, 1941, v. 5, p. 45—49.
54. Sugino K., Yamaschita M., G. Electrochem. Soc. Japan, 1947, v. 15, p. 61; Sugino K., Schibazaki Y., Ibid, 1948, v. 16, p. 9; Sugino K., Bull. Chem. Soc. Japan, 1950, v. 23, p. 115—119.
55. Schumacher J. C., Stern D. R., Grahem P. R., J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 101.
56. Grigger J. C., Miller H. C., Loomis G. D., J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, p. 100—103.
57. Бахчисарайцян Н. Г., Джафаров Э. А., Азерб. хим. журн., 1962, № 3.
58. Mrat R., Srb V., Tichg S., Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 8, p. 551.
59. Srb V. e. a., Sb. Vys. chem. Technol. Praze Anorg. Chem. Technol., 1972, B-15, p. 92.
60. Шляпников В. А., ЖПХ, 1974, т. 47, № 12, с. 2682—2686.
61. Udira N. V. K., Narasimhan K. C., Indian Chem. Ing., 1965, v. 2, № 2, p. 66—74; Udira N. V. K., Sampath S., Narasimhan K. C., Chem. Age India, 1971, v. 22, № 1, p. 21—22; 1972, v. 23, № 6, p. 545—553.
62. Изидинов С. О., Веселовский В. И. «Электрохимия», 1970, т. 6, № 11, с. 1621—1628.
63. Скрипченко В. И., Дроздецкая В. П., Ильин К. Т., Авт. свид. № 281435 (1967); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 29, с. 33; Хим. пром., 1971, № 12, с. 910—911.
64. Добров Ю. В., Елина Л. М., Гриневич В. А. «Электрохимия», 1974, т. 10, № 8, с. 1174—1179.
65. Ramachandran N. e. a., Indian Chem. Eng., 1966, v. 8, № 1, p. 6—8.
66. Udira N. V. K., Sampath S., J. Appl. Chem. Biotechnol., 1974, v. 24, № 1, p. 43—47.
67. Chong Woo N., «Dachan Hwahak Hweejee», 1969, v. 13, № 2, p. 165—169.
68. Якименко Л. М., Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., «Химия», 1974. 600 с.
69. Шумахер И., Перхлораты, свойства, производство и применение. Пер. с англ. Под ред. Л. С. Генина. М., Госхимиздат, 1963. 274 с.
70. Thiagarajan H., Narasimhan K. C., Udira N. V. K., Chem. Ing. Techn., 1971, Bd. 43, № 4, S. 216.
71. Англ. пат. 1104078 (1968).
72. Якименко Л. М., Хим. пром., 1973, № 3, с. 198—204.
73. Hampson M. A., Canad. J. Chem., 1967, v. 45, № 18, p. 2039—2048.
74. Carr J. P., Hampson N. A., Chem. Rev., 1972, v. 72, № 6, p. 679—703.
75. Schumacher J. C., Stern D. R., Grachem P. R., J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, № 3, p. 151—155.
76. Chem. Weekly, 1960, v. 5, № 4, p. 8; Chem. Eng., 1960, v. 67, № 9, p. 107; Chem. Trage J., 1965, v. 157, № 4080, p. 211.
77. Takashi O. e. a., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 2, p. 203—207.
78. Narasimhan A. C., J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, № 8, p. 798—805.
79. Пат. США 3493478 (1970).
80. Sugino K., J. Electrochem., Soc. Japan, 1958, v. 26, p. 185—189.
81. Osuma T., Fuji C., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 2, p. 203—207.
82. Япон. пат. 32197 (1974).
83. Chong Woo N., Seline T., «Дэнки кагаку», 1969, v. 37, № 4, p. 258; № 6,
84. Nagalingen N. e. a., Chem. Ing. Techn., 1969, v. 41, № 24, p. 1301.

85. Франц. пат. 2000812 (1969).
86. Chem. Econom. Eng. Rev., 1973, v. 5, № 9, p. 54.
87. *Vasilin R.*, Rev. Chem., (Bucuresti), 1973, v. 24, № 2, p. 111—112.
88. *Ашуров Д. А. и др.*, ДАН АзербССР, 1975, № 3, с. 43—45.
89. «New Scientist», 1970, v. 47, № 708, p. 20.
90. *Якименко Л. М. и др.*, Авт. свид. № 289823 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 2, с. 11.
91. *Стендер В. В. и др.*, ЖПХ, 1969, т. 42, № 3, с. 584—587.
92. Электрометаллургия водных растворов. Под ред. Г. Егера. М., «Металлургия», 1966.
93. *Курашвили М. П.*, В кн.: Электрохимия марганца. Т. 2. Тбилиси, изд. АН ГрузССР, 1963, с. 375.
94. *Стендер В. В., Никифоров А. Ф., Ковалев М. Б.*, Авт. свид. № 195121 (1967), Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 9.
95. *Агладзе Р. И., Березовская Т. А.*, Авт. свид. № 233918 (1969); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 3.
96. Пат. США 2631115 (1953), 3841978 (1974).
97. *Коханов Г. Н., Авксентьев В. В., Агапов Р. А.*, «Электрохимия», 1973, т. 9, № 1, с. 30—33.
98. *Байдин П. И., Богданов Ю. С., Коробова Э. С.*, Хим. пром., 1975, № 6, с. 422—424.
99. *Калиновский Е. А. и др.*, Авт. свид. № 360966 (1973); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 1; *Калиновский Е. А. и др.*, В кн.: Всесоюзная научная конференция. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Краткие тезисы. Л., изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1971, с. 112—113.
100. *Москалевич В. Л., Калиновский Е. А.*, Авт. свид. № 384540 (1971); Открытия. Изобр. пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 25, с. 20.
101. Пат. США 2631115 (1953).
102. Пат. США 3915837 (1975).
103. *Угай Я. А.*, Введение в химию полупроводников. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1975. 302 с.
104. *Шембель Е. М. и др.*, «Электрохимия», 1972, т. 8, № 9, с. 1351—1353.
105. *Коновалов М. Б. и др.*, Хим. технол. (Харьков), 1969, вып. № 7, с. 101.
106. *Коханов Г. Н. и др.*, Хим. пром., 1975, № 3, с. 199—201.
107. *Калиновский Е. А., Стендер В. В., Шембель Е. М.*, ЖПХ, 1972, т. 45, № 4, с. 810—815.
108. *Якименко Л. М.*, В кн.: Всесоюзная научная конференция. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Краткие тезисы. Л., изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1971, с. 138—140.
109. *Шуб Д. М., Шалагинов В. В., Рогинская Ю. Е.*, «Хлорная промышленность» (реф. инф. НИИТЭхим), 1976, вып. 12, с. 18—19; *Чемоданов А. И., Колотыркин Я. М., Калабина Л. Г.*, там же, с. 19—20.
110. Пат. США 3399966 (1968); япон. пат. 27741 (1968).
111. *Коханов Г. Н. и др.*, Авт. свид. № 431900; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 22; Авт. свид. № 492301 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 43.
112. *Коновалов М. Б., Быстров В. И., Кубасов В. Л.*, «Электрохимия», 1975, т. 11, № 2, с. 239—242.
113. *Калиновский Е. А., Коновалов М. Б., Стендер В. В.*, Укр. хим. журн., 1971, т. 37, с. 1227—1231.
114. Пат. ФРГ 2126840 (1971), 2137632 (1972); франц. пат. 2189085 (1974); Заявка на пат. ФРГ 2434412, 2434448 (1975).
115. Заявки на франц. пат. 2021041 (1970); канад. пат. 923069, 923072 (1972).
116. Англ. пат. 886197 (1962); пат. ФРГ 1421047 (1970); 1948183 (1971).
117. Пат. ФРГ 1948181 (1971).
118. Пат. ФРГ 1903806 (1970).
119. Пат. США 3649485 (1972); 3770613 (1973); пат. ФРГ 2150411 (1973).
120. *Якименко Л. М. и др.*, Хим. пром., 1962, № 1, с. 43—47.
121. *Веселовская И. Е. и др.*, «Электрохимия», 1970, т. 6, № 7, с. 954—960.

## КАТОД И КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПОВЕДЕНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В подавляющем большинстве процессов, используемых в прикладной электрохимии, на катоде происходит разряд ионов водорода или молекул воды с выделением газообразного водорода. В этом случае основными требованиями к материалу катода являются низкое перенапряжение водорода и коррозионная устойчивость электрода в условиях протекания процесса. Кроме того, необходимо, чтобы во время перерывов электролиза не возникали коррозия катода или изменения состояния его поверхности, приводящие к нарушению катодного процесса при последующем его возобновлении, что не всегда возможно в промышленных условиях, как например, при электролизе соляной кислоты и в производстве хлоратов при использовании стальных катодов. Поэтому применяют специальные меры для защиты катода на время прекращения процесса электролиза.

В ряде случаев для предотвращения коррозии катодов или изменения их поверхности вследствие воздействия электролита во время перерывов прохождения тока применяют стойкие в этих условиях материалы. Так, в качестве катодного материала используют графит в процессах электролиза соляной кислоты с целью получения хлора, а также в производстве хлорной кислоты. Однако графит имеет ряд недостатков по сравнению с металлическими материалами.

Поскольку в процессе катодной поляризации в большинстве электролитов технические неблагородные металлы достаточно стойки, стремятся найти способы защиты от коррозии для этих катодов во время остановок. Такой защитой может служить наложение тока катодной поляризации от специального источника во время перерывов электролиза. Метод катодной защиты практически сводится к тому, что исключаются перерывы в катодной поляризации, а следовательно предотвращается коррозия катода.

Обычно катодную защиту материала электрода проводят при сравнительно невысокой плотности тока, во много раз более низкой по сравнению с плотностями тока, используемыми в процессах прикладной электрохимии. Это позволяет осуществлять катодную защиту электродов от источников постоянного тока небольшой мощности и в условиях, когда обычные электродные процессы, в частности, процесс выделения водорода на катоде идет с очень незначительной скоростью.

Катодную защиту металлических электродов при остановках электролиза часто используют в процессах получения хлоратов и перхлоратов, а также в некоторых других промышленных процессах. В производстве хлора и каустической соды методом электролиза с твердым катодом и диафрагмой, во время остановок процесса прекращается протекание содержащего активный хлор электролита через диафрагму к катоду, поэтому рекомендуется подщелачивание электролита в анодном пространстве для предотвращения коррозии катодов.

В процессе электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов с ртутным катодом для предотвращения саморастворения катода из ртути и коррозии стального днища при остановках рекомендуют также и часто применяют наложение тока катодной защиты.

Кроме основного процесса выделения водорода и процессов коррозии катода, на нем могут протекать и другие побочные процессы восстановления различных компонентов, содержащихся в электролите. Если в электролите содержатся ионы металлов, разряжающихся при потенциале более положительном, чем потенциал выделения водорода, возможно выделение осадка этих металлов на поверхности катода. Это происходит, например, при получении водорода и кислорода электролизом воды. Небольшие количества железа, поступающие в электролизер с водой и попадающие в электролит в результате коррозии стальных деталей электролизера восстанавливаясь, образуют на катоде слой губчатого металлического железа, который и определяет электрохимические характеристики катода электролизеров такого типа.

Для предотвращения образования слоя губчатого железа на катоде при электролизе воды, в последних типах конструкции электролизеров стремятся исключить контакт электролита с поверхностью стальных деталей, а кроме того, тщательно очищать от следов железа воду, подаваемую на разложение.

При электролизе растворов хлоридов щелочных металлов побочными процессами на катоде могут быть процессы восстановления хлоратов и гипохлоратов [1]. Существенную роль эти процессы играют при электролизе растворов поваренной соли с целью получения растворов гипохлорита натрия или хлората натрия в электролизерах без диафрагмы. Восстановление на катоде ионов  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}^-$  может приводить к значительному снижению выхода по току и соответствующему повышению удельного расхода электроэнергии на производство. В таких случаях применяют различные меры для уменьшения скорости восстановления на катоде конечного продукта электролиза или промежуточных продуктов.

В процессе электролиза происходит формирование поверхности катода, что в большей степени определяет протекание катодных процессов. В качестве примера можно привести процесс электрохимического окисления  $\text{NaCl}$  в водных электролитах до хлората. Для уменьшения катодного восстановления  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  к электролиту обычно добавляют хромовые или другие соли. Действие добавок можно объяснить образованием на поверхности катода пористых

пленок, затрудняющих диффузию ионов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  к катоду; предложены и другие варианты действия механизма добавок [2—5].

При кратковременных перерывах процесса возникают незначительные нарушения пленки на катодной поверхности, которые быстро восстанавливаются при возобновлении электролиза; после длительных перерывов при возобновлении процесса наблюдается увеличение потерь на катодное восстановление в течение длительного срока [6].

При катодной поляризации спектрально чистого железа в очень чистых щелочных электролитах установлено изменение поверхности катода и его микрорельефа. Это можно объяснить внедрением щелочного металла в металл электрода с образованием интерметаллических соединений, при распаде которых происходит образование слоя черни на поверхности катода [7].

В других работах изменение поверхности и микрорельефа железного катода связывают с наводороживанием его, образованием и распадом твердого раствора водорода в железе или гидридов железа [8—11]. В процессе образования и разложения твердого раствора водорода или неустойчивых гидридов железа изменяются параметры кристаллической решетки железа и возникают значительные напряжения внутри металла.

При выделении пузырьков водорода в объеме металла катода может возникнуть давление  $10^{10}$ — $10^{12}$  Па [12], что приводит к образованию вздутий и разрывов металла на поверхности катода [13].

### ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

Перенапряжение выделения водорода исследовалось многими авторами [14—16]. В зависимости от материала катода, состояния его поверхности, плотности тока, температуры, состава электролита, длительности ведения процесса и некоторых других факторов, определяющих величину перенапряжения водорода, может являться либо стадия разряда ионов, либо другая стадия электродного процесса, лимитирующая его.

Зависимость перенапряжения водорода от плотности тока определяется выражением Тафеля

$$\eta = a + b \lg i \quad (\text{VIII.1})$$

Коэффициент  $a$  в этом выражении зависит прежде всего от материала катода и состояния его поверхности и может существенно меняться от состава электролита и присутствующих в нем примесей. Для многих катодных материалов величина коэффициента  $b$  колеблется от 0,1 до 0,12, хотя возможны и другие значения.

Верхний предел перенапряжения водорода с ростом плотности тока близок к 1,3 В. С увеличением температуры перенапряжение снижается (для многих материалов температурный коэффициент находится в интервале 2—4 мВ/град).

Обычно постоянное значение перенапряжения устанавливается не сразу, а только после некоторого времени непрерывной поляризации (до 4—5 суток).

В ряде работ возрастание перенапряжения выделения водорода в щелочных растворах на катодах из Al, Cd и некоторых других металлов объясняется внедрением в металл катода щелочных металлов и образованием интерметаллических соединений [7, 17—21].

При современном уровне теории перенапряжения, для практических целей пользуются экспериментально найденными значениями

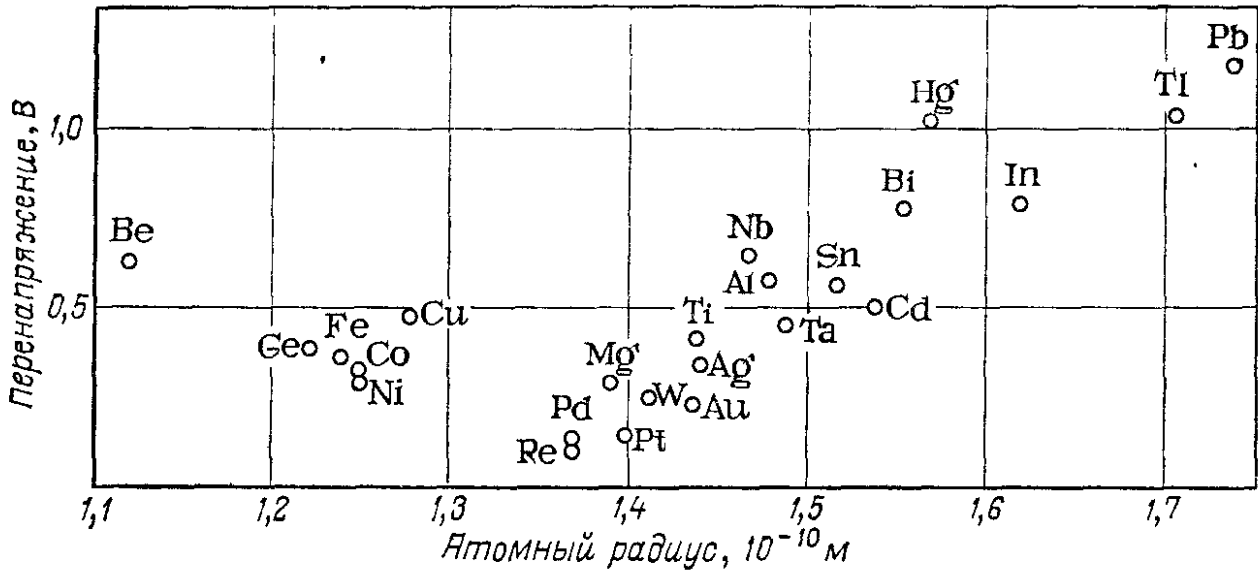


Рис. VIII-1. Зависимость величины перенапряжения выделения водорода от атомного радиуса металла катода.

перенапряжения для конкретных условий проведения процесса электролиза.

Примерные значения перенапряжения водорода на элементах различных групп периодической системы приведены ниже:

Группа . . . . .	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Перенапряжение, В	0,35	0,70	0,50	0,45	0,42	0,32	0,25	0,18

Эти цифры надо рассматривать как приблизительную, среднюю для группы оценку.

Отмечена некоторая зависимость перенапряжения водорода от радиуса атома металла [22]. Наиболее низкое перенапряжение наблюдается на металлах с атомным радиусом около  $1,4 \cdot 10^{-10}$  м ( $1,4 \text{ \AA}$ ), близким к радиусу молекулы воды. При возрастании и уменьшении радиуса молекулы металла катода перенапряжение возрастает [23, 24]. Зависимость величины перенапряжения выделения водорода от атомного радиуса металла приведена на рис. VIII-1. Ниже даны примерные значения перенапряжения (в мВ) выделения водорода на различных металлах при низкой плотности тока.

Pt (платинированная) . . . . .	0	Ni . . . . .	210
Pd . . . . .	0	Cu . . . . .	230
Au . . . . .	20	Cd . . . . .	480
Fe . . . . .	80	Sn . . . . .	530
Pt гладкая . . . . .	90	Pb . . . . .	640
Ag . . . . .	150	Zn . . . . .	700
		Hg . . . . .	780



Самое низкое перенапряжение выделения водорода у платины. Однако платину как материал для изготовления катода можно использовать только в исключительных случаях. Из доступных для конструирования электролизеров металлов сравнительно низкое перенапряжение выделения водорода у стали и никеля.

Ниже даны значения перенапряжения (в мВ) выделения водорода из 16%-ного раствора щелочи при 80 °С на материалах, обычно применяемых для изготовления катодов, а также на платине.

	100	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		
		500	1000	2000
Никель монолитный . . . . .	360	390	420	470
Железо никелированное . . . . .	160	240	260	300
Железо кобальтированное . . . . .	200	—	360	420
Железо, обработанное струей песка . . . . .	120	180	220	270
Сталь с 5%-ной присадкой Ni	110	150	180	230
Железо, покрытое сернистым Ni	20	60	80	100
Платинированная платина . . . . .	10	30	45	55

Предложено много способов снижения величины перенапряжения выделения водорода в результате подбора материала катода или покрытия стального катода слоем материала с более низким перенапряжением [25—31]. Однако, опробуя эти предложения в производственных условиях, часто не удается добиться снижения катодного потенциала и напряжения на стальных катодах электролизера, полученных в лабораторных условиях.

Исследования [32—34] показали, что на потенциал катода, устанавливающийся при длительной работе хлорного электролизера, оказывают влияние даже небольшие количества иона  $\text{ClO}^-$ , присутствующие в катодите. В присутствии ионов  $\text{ClO}^-$  катодный потенциал не возрастает во времени, как это обычно наблюдается при проведении опытов в отсутствие ионов  $\text{ClO}^-$ . При температуре близкой к обычной рабочей температуре промышленного электролиза (в присутствии  $\text{ClO}^-$  в катодите) устанавливается потенциал катода значительно более низкий, чем потенциал стального катода в отсутствие ионов  $\text{ClO}^-$ . Это можно объяснить тем, что в присутствии гипохлорита возможно протекание локальных процессов растворения стального катода с последующим осаждением железа, что приводит к развитию поверхности катода и снижению величины перенапряжения выделения водорода.

Развитие поверхности стального катода наблюдается также в процессе электролиза воды, если в электролите содержится некоторое количество солей железа. Соли железа могут попадать в электролизер с питательной водой, если не предпринимать меры, предотвращающие ее загрязнение железом, либо вследствие процессов коррозии стальных деталей электролизера. При восстановлении ионов железа на поверхности катода образуется слой губчатого железа, который и определяет величину перенапряжения выделения водорода на стальном катоде.

Предложено много вариантов снижения перенапряжения выделения водорода при использовании пористых катодов с развитой рабочей

поверхностью. Давно предложено использовать никель Ренея в качестве катода в процессе электролиза воды [35—37]. Указывается, что при 80—100 °С и плотности тока 1,5 кА/м<sup>2</sup> перенапряжение выделения водорода на электродах из никеля Ренея составляет около 30 мВ и в течение года работы повышается только на 40 мВ [25]. На пористых металлокерамических электродах перенапряжение водорода ниже, чем на монокристаллическом металле [28, 30, 38].

Поверхность катода можно активировать, покрывая ее слоем никеля из электролитов, содержащих роданиды, нитраты и некоторые другие примеси. Такие катоды с меньшим перенапряжением водорода по сравнению с катодами, имеющими обычное гальваническое никелевое покрытие, длительное время использовали при электролизе воды [39, 40]. Предложено также осаждать на поверхности катода слой никеля или кобальта совместно с алюминием, цинком или другими легко выщелачиваемыми металлами [41]. После выщелачивания этих добавок получают катод с активной поверхностью.

Перенапряжение выделения водорода на никелевых гладких и шероховатых электродах изучено [42] в широком интервале концентраций гидроксидов Li, Na, K, Rb и Cs. Для гладкого никеля коэффициент  $b$  в уравнении Тафеля соответствует 60 мВ, а для шероховатого меняется в ряду от LiOH к CsOH от 60 до 90 мВ: С ростом концентрации щелочи перенапряжение несколько возрастает, например, в растворах КОН на 60 мВ при увеличении концентрации от 4 до 13 М. Близкие к этим значения перенапряжения водорода на никеле получены другими авторами в растворах КОН [43—46] и в растворах NaOH [47—49].

### ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ТИТАНЕ

По значениям перенапряжения водорода титан, цирконий, ниобий и тантал занимают промежуточное положение между металлами платиновой группы (с малым перенапряжением) и такими металлами, как свинец и ртуть (с высоким перенапряжением). По активности катодов при электровосстановлении некоторых органических кислот титан, ниобий и тантал ближе к металлам платиновой группы, в то время, как цирконий отличается более высоким перенапряжением и большей активностью в процессах электровосстановления органических кислот [50].

Тафелевская зависимость между перенапряжением водорода на титановом катоде и логарифмом плотности тока найдена для растворов NaCl [51], КОН, NaOH и других электролитов [52], в которых титан обладает высокой коррозионной устойчивостью или где скорость коррозии его невелика ( $H_2SO_4 \leq 10M$ ,  $HCl < 4M$ ). Для растворов HF или других кислот высокой концентрации, где титан нестойк, наблюдается линейная зависимость между потенциалом и поляризующим током [52], если величина поляризующего тока близка к величине тока коррозии при саморастворении титана [53]. На рис. VIII-2 приведена зависимость перенапряжения водорода

на титане от плотности тока в 1 н. растворах серной и соляной кислот в атмосфере водорода [53].

Хотя титан относится к числу металлов, способных поглощать водород, величина перенапряжения водорода на нем сравнительно высока. Коэффициент  $a$  в уравнении Тафеля по различным измерениям [51—53] при  $i = 10$  кА/м<sup>2</sup> колеблется от 0,82 до 1,30 В.

Образование гидридного слоя на поверхности титана приводит к заметному снижению перенапряжения водорода (см. рис. VIII-3).

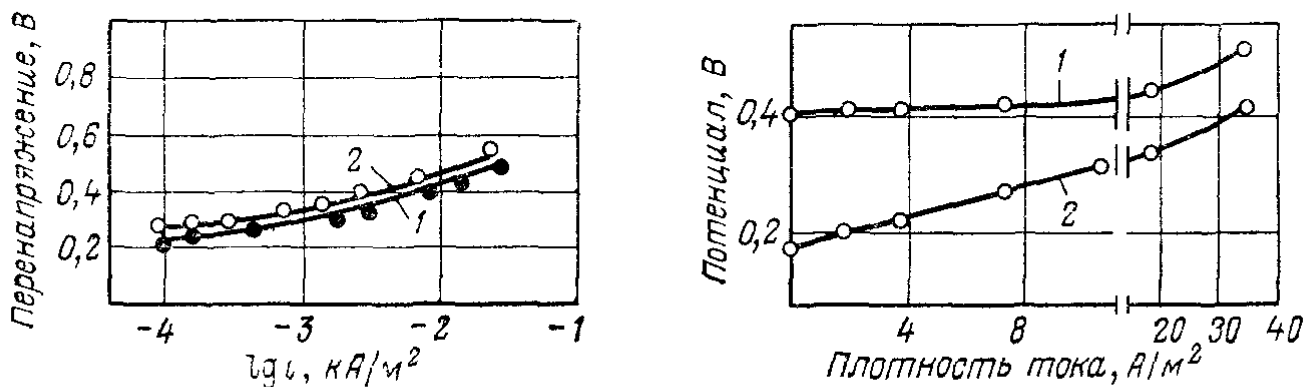


Рис. VIII-2. Перенапряжение выделения водорода на титане в растворах кислот в атмосфере водорода:

1 — 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 — 1 н. HCl.

Рис. VIII-3. Катодная поляризация титана в 58%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25 °C:

1 — чистая поверхность; 2 — титан после предварительной катодной поляризации.

Устойчивое значение перенапряжения водорода на титане устанавливается медленно в процессе поляризации при постоянной плотности тока или при переходе от одной плотности тока к другой [54].

Перенапряжение водорода на сплавах титана с никелем ниже, чем на чистом титане. При содержании 8% никеля в сплаве при  $i = 100$  А/м<sup>2</sup> перенапряжение водорода снижается в 3 н. КОН на 120 мВ и в 3 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 180 мВ; при дальнейшем увеличении содержания никеля в сплаве в щелочных электролитах оно снижается на ~250 мВ [55].

Перенапряжение выделения водорода на ниобиевом катоде изучено как в кислых [56—58], так и в щелочных средах [59—61]. При электролизе в щелочных средах перенапряжение в определенном интервале плотностей тока подчиняется уравнению Тафеля с угловым коэффициентом 0,12—0,15 В [59, 60]. В интервале плотностей тока от 3 до 100 А/м<sup>2</sup> для NaOH, KOH, RbOH и CsOH коэффициенты в уравнении Тафеля составляют  $a = 0,43$  и  $b = 0,135$  В, а для LiOH соответственно  $a = 0,40$  В и  $b = 0,145$  В [61]. Природа щелочи мало влияет на величину перенапряжения водорода, с ростом концентрации щелочи перенапряжение снижается.

### КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Перенапряжение выделения водорода на ртутном и свинцовом катодах очень велико. Это используют в прикладной электрохимии для осуществления процессов, требующих высокого катодного потен-

циала, например, разряд ионов щелочных металлов или процессы электрохимического восстановления на катоде. Перенапряжение выделения водорода на ртутном и амальгамном катоде настолько высоко, что возможно проводить процесс электролиза с образованием амальгамы щелочных металлов с высоким выходом по току. Разряд ионов щелочных металлов вместо водорода на ртутном катоде затрудняется, если в растворе электролита присутствуют примеси, разряжающиеся на катоде при более положительном потенциале по сравнению с ионами щелочных металлов. Такие примеси, не растворяющиеся в ртути и не смачиваемые ею, носят название амальгамных ядов. При попадании амальгамных ядов в электролит и их восстановлении на поверхности амальгамы образуются местные включения с низким перенапряжением выделения водорода, что приводит к увеличению расхода тока на разряд водорода.

Процесс выделения щелочных металлов на катоде при электролизе водных растворов солей широко используют в технике для получения амальгам. Очень широко его применяют в производстве хлора и каустической соды электролизом с ртутным катодом.

При проведении электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов на ртутном катоде происходит разряд ионов натрия или калия, вследствие высокого перенапряжения водорода на амальгамном катоде и снижения потенциала выделения ионов щелочных металлов в результате деполяризующего действия при образовании амальгам этих металлов. Одновременно должен также протекать с малой скоростью процесс выделения водорода на амальгамном катоде. Потенциал амальгамного электрода зависит от активности щелочного металла в амальгаме и его ионов в растворе и может быть рассчитан по уравнению

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Me}^+} \cdot f_{\text{Me}^+}}{c_{\text{Me}} f_{\text{Me}}} \quad (\text{VIII}, 2)$$

где:  $\varphi_0$  — стандартный потенциал амальгамного электрода,  $c_{\text{Me}^+} \cdot f_{\text{Me}^+}$ ,  $c_{\text{Me}}, f_{\text{Me}}$  — соответственно концентрация и коэффициент активности щелочного металла в растворе и в амальгаме.

При температуре 25 °С значение  $\varphi_0$  для натрия можно принять — 1,8490 В, для калия — 1,8592 В и для лития — 2,0441 В [62].

Значения равновесного потенциала (в В) амальгамы натрия при условиях, близких к промышленным (при 80 °С), для различных концентраций щелочного металла в амальгаме приведены ниже [62—63]:

NaCl, г/л	Концентрация Na в амальгаме, % (масс.)								
	0,489	0,398	0,296	0,237	0,203	0,148	0,099	0,051	0,010
300	1,844	1,828	1,805	1,800	1,795	1,774	1,752	1,731	1,680
250	1,854	1,840	1,818	1,809	1,806	1,784	1,762	1,743	1,684
200	1,867	1,851	1,826	1,822	1,818	1,796	1,773	1,758	1,697
150	1,878	1,871	1,844	1,832	1,829	1,808	1,785	1,769	1,710

Коэффициент в уравнении Тафеля при 25 °С составляет 0,118 В и коэффициент  $a$ , рассчитанный по [64] — около 1,8 В.

Перенапряжение водорода на амальгамном катоде выше, чем на ртутном [65, 66]. Определить точное значение перенапряжения выделения водорода на амальгамном катоде трудно, вследствие сильного влияния примесей на процесс выделения водорода. В нейтральном насыщенном растворе поваренной соли перенапряжение водорода для амальгамы с концентрацией натрия 0,055% (масс.) составляет около 2,1 В и для амальгамы промышленной концентрации — 2,15 В [62].

При очень малых плотностях тока должен происходить преимущественно процесс выделения водорода; с увеличением плотности тока и ростом перенапряжения водорода доля тока, расходуемого на выделение водорода, снижается, поэтому основное значение получает разряд щелочных металлов, который протекает практически без перенапряжения. Используя зависимость между потенциалом и плотностью тока для каждого из процессов, можно определить распределение тока между выделением водорода и щелочного металла при проведении электролиза в чистых условиях в отсутствие примесей амальгамных ядов. Так при плотности тока  $5 \text{ кА/м}^2$  доля тока, расходуемого на выделение водорода при различных рН, может колебаться от 0,01% до 0,04% [62].

Добавки некоторых металлов к амальгаме снижают вредное действие амальгамных ядов. Действие таких добавок, как Zn, Sn, Pb и др., объясняются образованием интерметаллических соединений, связывающих амальгамные яды [67]. Отмечены взаимные стимулирующие или ингибирующие действия примесей при одновременном присутствии нескольких добавок [68, 69]. Наиболее часто в промышленных электролитах присутствуют ванадий, выщелачиваемый из графитовых анодов в процессе электролиза, и хром, попадающий в растворы вследствие коррозии аппаратуры.

Влияние амальгамных ядов, находящихся в рассоле в виде примесей, по-разному сказывается на электролизе растворов NaCl и KCl. При электролизе растворов хлористого калия влияние амальгамных ядов проявляется сильнее. Например, влияние хрома при электролизе растворов KCl проявляется при концентрации в 10 раз более низкой, чем при электролизе растворов NaCl. Поэтому всегда при электролизе растворов KCl содержание водорода в хлоре выше, чем при электролизе растворов NaCl.

Разложение амальгамы надо рассматривать как электрохимический процесс, при котором на аноде происходит ионизация натрия  $\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$ , а на катоде — разряд молекул воды с выделением газообразного водорода  $\text{H}_2\text{O} + e^- = \text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$ . Процесс ионизации натрия проходит без перенапряжения, и скорость его может ограничиваться только подводом щелочного металла к анодноработающей поверхности амальгамы. Процесс выделения водорода на ртути и амальгаме щелочного металла протекает с высоким перенапряжением. Поэтому скорость разложения амальгамы натрия чистой водой очень низкая [70—76]. Чтобы ускорить процесс разложения щелочных амальгам, необходимо снизить перенапряжение выделения водорода в этом процессе. Это достигается обычно при

контакте проводника 1-го рода, имеющего низкое перенапряжение выделения водорода, с амальгамой и раствором. При этом образуется короткозамкнутый элемент, где анодом является амальгама натрия, а катодом — проводник первого рода с низким перенапряжением выделения водорода. Чтобы обеспечить длительную устойчивую работу элемента, материал катода не должен смачиваться амальгамой натрия. Естественно, что материал катода не должен в заметном количестве растворяться в ртути и должен быть коррозионно стойким в условиях работы разлагателей промышленных электролизеров. Из большого числа опробованных материалов только графит нашел применение в промышленности, хотя поиски других материалов продолжаются.

Перенапряжение выделения водорода на графите выше, чем на стальном катоде [77], поэтому в начале развития ртутного метода производства применяли чугунную насадку разлагателей. Однако сталь и чугун быстро амальгамируются в контакте с амальгамой и от использования чугунной насадки разлагателей пришлось отказаться.

Существует много предложений по использованию железо-графитовых композиций насадки разлагателя [78]. В этом случае амальгамированные стальные части композиции улучшают контакт графитовой насадки с амальгамой и способствуют интенсификации процесса разложения амальгамы.

Есть предложения по интенсификации разложения амальгамы осаждением на графите осадков металла, плохо смачивающихся амальгамой и имеющих низкое перенапряжение выделения водорода [79]. В качестве интенсивно работающей насадки предложен карбид вольфрама или графит, покрытый слоем карбида вольфрама [80], а также карбид титана или насадка, покрытая его слоем [81]. Пропитка графитовой насадки солями железа дает только кратковременный эффект.

В последнее время были испытаны добавки молибдена в качестве активатора процесса разложения амальгамы. Активирование насадки в горизонтальных разлагателях затруднено вследствие амальгамирования осадков металла на насадке разлагателя. В разлагателях вертикального типа условия амальгамирования насадки иные, и на ней удается получить активирующий слой в процессе пропитки солями железа, работающий один — два года и до четырех лет, если пропитывать солями молибдена [82].

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДОМ

Как уже говорилось, в подавляющем большинстве случаев в процессе электролиза на катоде происходит выделение водорода. Материал катода не остается неизменным в течение процесса катодной поляризации и может вступать в то или иное взаимодействие с выделяющимся водородом. Так же, как и в случае анодного процесса, состояние поверхности анода и его электрохимические свойства во многом определяются образующимися при анодной поляризации

кислородсодержащими пленками или слоями, так и в катодном процессе окклюзия водорода материалом катода может влиять на его электрохимические, коррозионные и механические свойства.

Водород образует с металлами соединения с различными типами связи. Соединения водорода со щелочными и щелочноземельными металлами можно рассматривать как химические соединения ионного типа, где водород играет роль аналогичную хлору в соединении  $\text{NaCl}$ . Соединения водорода со щелочными металлами — типичные гидриды. Соединения водорода с редкоземельными металлами имеют ковалентную связь. Для характеристики соединений водорода с переходными металлами можно использовать представления о растворах внедрения, где малые по размеру атомы водорода занимают пустоты в кристаллической решетке металла [83].

Характерной для водорода является большая скорость диффузии его в большинстве металлов. Коэффициенты диффузии водорода в твердых металлах мало отличаются от коэффициентов диффузии в жидкостях. Это связано с небольшим атомным объемом водорода и диссоциацией молекулы водорода на отдельные атомы при попадании в металл [83].

На поверхности металла происходит процесс физической адсорбции водорода. С увеличением температуры физическая адсорбция понижается, с увеличением давления возрастает, приближаясь к значению, соответствующему мономолекулярному слою газа. Тепловой эффект процесса физической адсорбции водорода металлами невелик и обычно не превышает 8,4—16,8 кДж/моль. Для меди при  $-183^\circ\text{C}$  теплота физической адсорбции водорода составляет 1,68—3,35 кДж/моль и для железа в интервале от  $-195^\circ\text{C}$  до  $-183^\circ\text{C}$  равна 8,4 кДж/моль [84].

По мере повышения температуры на металлах, которые могут образовывать с водородом химические соединения, протекает активированная адсорбция. Активированная адсорбция возникает в системах водорода с медью, железом и никелем и не обнаружена на золоте и серебре. Активированная адсорбция — результат диссоциации молекул водорода на атомы, которые связываются с атомами металла на его поверхности. Теплота активированной адсорбции значительно выше физической и составляет в кДж/моль: для меди 40—73 при  $25^\circ\text{C}$ , для никеля 52—120 при  $0^\circ\text{C}$ , для железа 43 в интервале от  $-96$  до  $78^\circ\text{C}$  и для платины 40—120 при  $0^\circ\text{C}$  [84]. Количество водорода, поглощенное при активированной адсорбции металлическими порошками, может достигать 10—1000  $\text{cm}^3$  на 100 г.

Способность водорода диффундировать через металл обнаружена более 100 лет тому назад. Теплота диффузии водорода в различных металлах имеет примерно одинаковый порядок величин и колеблется от 80 до 240 кДж/моль, за исключением палладия, для которого она составляет около 35—37 кДж/моль [85].

Водород диффундирует через металлы в атомарном, а не в молекулярном состоянии. В настоящее время считают, что водород диффундирует в металлах в ионизированном состоянии в форме протона. Диффузия имеет измеримые значения при температурах, где

наблюдаются явления активированной адсорбции. Поэтому можно сказать, что активированная адсорбция и возникающие при этом интенсивные силы химического взаимодействия между атомами водорода и поверхностными атомами металла, являются необходимой предварительной стадией диффузии водорода в металлах.

Принято считать, что скорость диффузии водорода по кристаллам и по граням зерен практически не отличаются между собой. Это объясняют тем, что водород ионизован в металлах до протонов, небольшие размеры которых позволяют им перемещаться в объеме зерен так же легко, как и по граням между кристаллами. Однако экспериментальные данные показывают, что это не всегда так. При пониженной температуре в ряде случаев приобретает значение диффузия водорода по граням между кристаллами [86]. Так, при 245 °С коэффициент диффузии в мелкокристаллическом железе в два раза выше, чем в монокристалле, мелкокристаллический образец титана при 700 °С поглощает водород в 6 раз интенсивнее, чем образец с крупными кристаллами [87]. У технического титана скорость поглощения водорода увеличивается с уменьшением величины макро- и микроструктуры.

Кислород и азот, содержащиеся в титане в растворенном виде, замедляют скорость поглощения водорода титаном. Окисная пленка на поверхности титана снижает скорость поглощения им водорода [86].

Способностью поглощать водород обладают все металлы. Количество поглощенного водорода и характер связи водорода с металлом значительно отличаются для разных групп металла. Для таких металлов, как железо, никель, кобальт, серебро, медь, алюминий, платина, часто применяют термин растворение или окклюзия водорода в металле. Растворению или окклюзии, как уже было сказано, обязательно предшествует процесс активированной адсорбции и диссоциации молекул водорода на атомы. Зависимость окклюзии водорода различными металлами от температуры сложная. В одних металлах растворимость водорода с увеличением температуры возрастает, тогда как в других — снижается. Для ряда металлов (марганец, молибден) наблюдаются экстремальные точки на кривой растворимости водорода от температуры. Поэтому можно полагать, что знак температурного коэффициента растворимости в том или ином металле зависит от определенного интервала температур.

Теплота растворения водорода ( $\Delta H$ ) для большинства металлов этой группы отрицательна, близка к тепловому эффекту активированной адсорбции и составляет в кДж/моль:

Железо . . . . .	29,2	Медь . . . . .	59,0
Никель . . . . .	23,4	Алюминий . . . . .	190,0
Кобальт . . . . .	30,0	Платина . . . . .	143,0
Серебро . . . . .	48,5		

Ниже приведена растворимость водорода в некоторых металлах (в см<sup>3</sup>/100 г металла) при давлении водорода 10<sup>5</sup> Па:

Железо . . . . .	620 °С	1,31	Медь . . . . .	620 °С	0,333
Никель . . . . .	620 °С	5,79	Алюминий . . . . .	600 °С	0,026



Кобальт . . . 600 °С 0,898      Олово . . . 600 °С 0,560  
 Серебро . . . 600 °С 0,181      Платина . . . 827 °С 0,010

При электролитическом насыщении металла водородом или при продувке водородом расплавленного металла, содержание водорода может превышать величину растворимости в равновесных условиях.

По другим определениям растворимость водорода (в моль/см<sup>3</sup>) в нормальных условиях составляет примерно: в палладии —  $0,8 \cdot 10^{-1}$  [88]; в платине около  $1,1 \cdot 10^{-6}$  [89] и в рутении [90] —  $1,2 \cdot 10^{-5}$ .

Процесс окклюзии водорода для рассматриваемых металлов полностью обратим. Наиболее вероятным представляется мнение, что в этом случае водород в состоянии протона внедряется в кристаллическую решетку металла и проникает в электродные оболочки металлических атомов.

### РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ IV ГРУППЫ

Переходные металлы IV и V групп периодической системы Д. И. Менделеева активно взаимодействуют с водородом. Ниже приведена растворимость (в см<sup>3</sup>/100 г металла) водорода в интересующих нас металлах, а также в палладии при различных температурах:

	Ti	Zr	Nb	Ta	Pd
300 °С	40 000	27 000	4400	3400	330
600 °С	32 000	18 400	990	630	180
800 °С	14 000	16 500	330	320	162
1000 °С	6 500	7 800	160	230	155
1100 °С	4 000	4 600	130	210	154

Поглощение водорода такими металлами, как титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал, палладий происходит в значительно больших количествах и является не полностью обратимым процессом. При повышении температуры растворимость водорода в этих металлах снижается. Теплота растворения водорода рассчитана для металлов этой группы и составляет в кДж/моль:

Титан . . . . .	41,9	Ванадий . . . . .	32,2
Цирконий . . . . .	73,2	Палладий . . . . .	8,5

Элементы IV группы подгруппы титана — титан, цирконий и другие образуют с водородом соединения неопределенного состава, отличающиеся по внешнему виду и свойствам от исходных металлов.

Титан и элементы подгруппы титана принадлежат к числу металлов, активно взаимодействующих с водородом. Титан является наиболее активным среди них и может поглощать большие количества водорода.

Поглощение водорода титаном представляет собой экзотермический процесс; при температуре выше 300 °С количество поглощенного водорода снижается. При уменьшении температуры от 300 °С до комнатной растворимость также существенно снижается,

особенно резко в интервале температур 325—425 °С, и при комнатной температуре составляет 2000—3000 см<sup>3</sup>/100 г.

Абсорбция водорода титаном является не полностью обратимым процессом. При 400 °С выделяется около 80% поглощенного водорода, а при 800—1000 °С удаляется почти весь водород, однако полного удаления водорода при нагревании в вакууме добиться не удается.

При поглощении титаном до 30% (ат.) водорода, тип кристаллической решетки  $\alpha$ -титана не изменяется, изменяются несколько ее параметры. При увеличении содержания водорода до 47,4—62,4% (ат.) образуются кристаллы с кубической гранецентрированной решеткой вместо гексагональной решетки  $\alpha$ -титана и объемноцентрированной для  $\beta$ -титана.

Все продукты взаимодействия водорода с титаном отличаются неопределенностью состава, изменяющегося в широких пределах.

Максимальное количество поглощенного титаном водорода составляет около двух атомов на атом титана. Поглощение водорода титаном сопровождается уменьшением его плотности. При увеличении содержания водорода от 0 до 40% (ат.) плотность уменьшается линейно от 4,55 г/см<sup>3</sup> до 4,27 г/см<sup>3</sup>. Плотность TiH<sub>1,66</sub> равна 3,91 г/см<sup>3</sup>, т. е. на 13% ниже плотности чистого титана.

Поглощение титаном больших количеств водорода, экзотермичность процесса и изменение кристаллической решетки при определенном содержании H<sub>2</sub> позволяют считать, что при взаимодействии титана с водородом может происходить и образование гидридов титана, одновременно с процессами образования растворов.

### НАВОДОРОЖИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Наводороживание металлов может происходить как при их изготовлении в процессе травления, гальванического покрытия, так и при катодной поляризации. Проникновение водорода в металл приводит к изменениям параметров кристаллической решетки, электрохимических и механических свойств.

Электрохимическое наводороживание металлов может сопровождаться образованием гидридов, как например при взаимодействии водорода с натрием, литием, кальцием, титаном и некоторыми другими металлами, или при образовании твердых растворов, например, с платиной.

Содержание водорода в титане, железе и других металлах при катодной поляризации зависит от ряда факторов и, в частности, от металла катода, длительности поляризации, плотности тока, температуры, при которой проводится процесс электролиза, состава электролита, присутствующих в электролите добавок, ингибирующих процесс наводороживания катодного материала. Так, содержание водорода в титане и железе при электролизе щелочных растворов ниже, чем при электролизе кислых в аналогичных усло-

виях [91—94]. Это можно объяснить изменением механизма выделения водорода при переходе от кислых электролитов к щелочным.

В электролитически осажденных никеле и хrome содержание водорода возрастает с увеличением плотности тока. Наблюдалось ингибирующее действие некоторых органических добавок (сульфоксидов, силанов, оксиаминокислот) к электролиту на процесс наводороживания металлов при катодной поляризации [95—97]. По-видимому, действие ингибиторов связано с адсорбцией этих веществ на поверхности катода и влиянием адсорбированного слоя на скорость рекомбинации водородных атомов в молекулы и процесс проникновения атомов водорода в металл катода.

Некоторые примеси в электролите могут являться промоторами наводороживания при катодной поляризации. Для железа, например, наиболее активными промоторами наводороживания при его катодной поляризации в электролитах является сероводород, фосфороводород, соединения мышьяка, селена, сурьмы, теллура и ионы  $\text{CN}^-$  [98]. Эффект промотирования наводороживания стали в 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проявляется уже при содержании  $2 \cdot 10^{-8}$  г·ат/л мышьяка или  $4 \cdot 10^{-6}$  г·ат/л селена.

Электролитическое наводороживание происходит вследствие диффузии в глубь металла катода адсорбированного на его поверхности атомарного водорода. Скорость диффузии водорода зависит от концентрации адсорбированного на поверхности атомарного водорода, т. е. от скорости разряда ионов водорода и скорости удаления адсорбированных атомов  $(\text{H})_{\text{адс}}$  с поверхности электрода. При малых плотностях тока удаление атомарного водорода с поверхности катода происходит преимущественно по рекомбинационному механизму и концентрация  $(\text{H})_{\text{адс}}$  сравнительно велика и увеличивается с ростом плотности тока [14, 99]. Этим определяется увеличение количества диффундирующего водорода с ростом плотности тока при малых значениях величины  $i$ . С повышением плотности тока удаление водорода с поверхности катода становится более вероятным по механизму электрохимической десорбции, что приводит к уменьшению степени заполнения поверхности электрода атомами адсорбированного водорода [14]. Поэтому при дальнейшем увеличении плотности тока возможно уменьшение количества поглощенного водорода.

Добавки мышьяковистого ангидрида к серной кислоте затрудняют удаление адсорбированных на поверхности электрода атомов водорода [100, 101] и обуславливают увеличение концентрации  $(\text{H})_{\text{адс}}$  и степени наводороживания катода [92].

При наводороживании с внедрением водорода в кристаллическую решетку металла происходит изменение объема, что может приводить к образованию микротрещин. На рис. VIII-4 показано изменение содержания водорода в катоднополяризуемой стальной проволоке диаметром 0,5 мм при плотности тока  $500 \text{ А/м}^2$  в 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ \text{C}$  [102]. В качестве стимулятора наводороживания применялась добавка  $\text{As}_2\text{O}_3$  (100 мг/л). Предельное содержание водорода в металле катода увеличивается с ростом плотности тока и уменьшается с увеличением температуры. При  $i = 200 \text{ А/м}^2$  предельное содержание

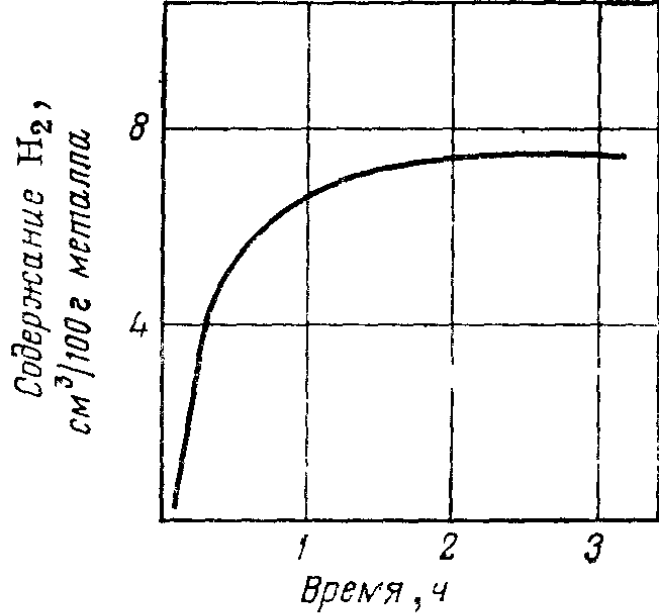


Рис. VIII-4. Зависимость количества адсорбированного водорода от длительности катодной поляризации.

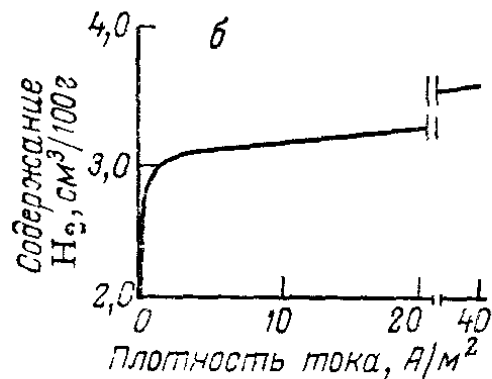
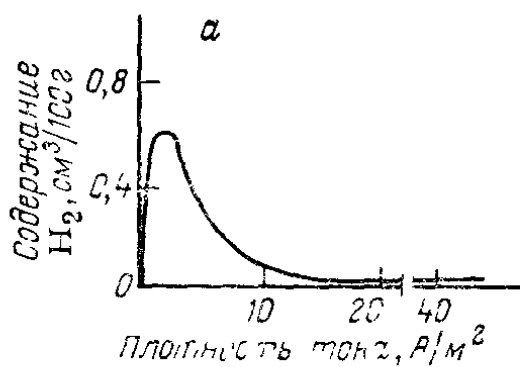


Рис. VIII-5. Зависимость количества водорода, поглощенного железом Армко, от плотности тока при катодной поляризации:

а — в 0,1 н.  $H_2SO_4$ ; б — в 0,1 н.  $H_2SO_4$  и 0,1 г/л  $As_2O_3$ .

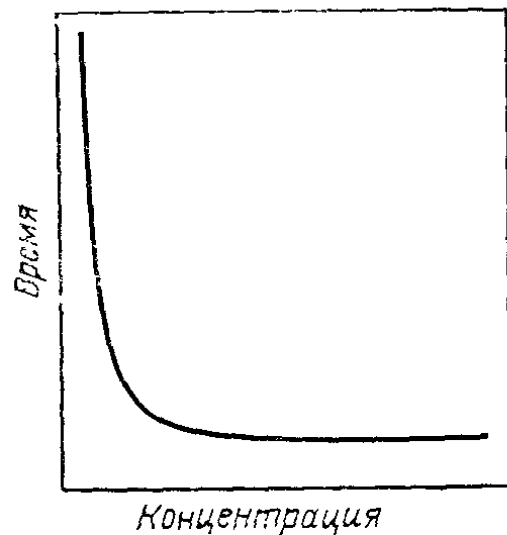
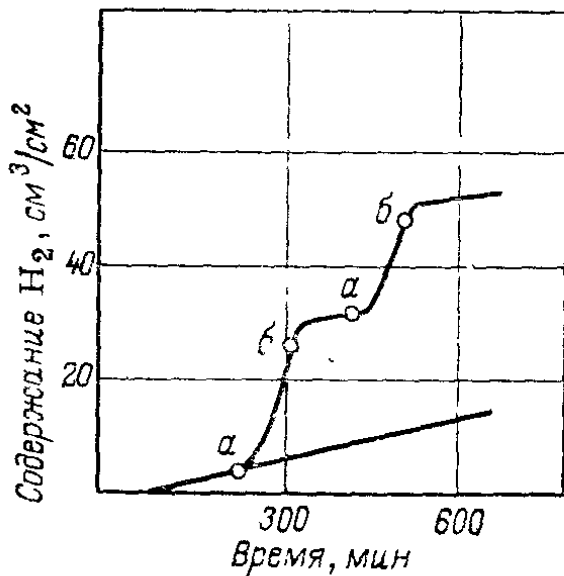


Рис. VIII-6. Зависимость количества водорода, поглощенного стальным катодом, от времени непрерывной катодной поляризации (нижняя кривая) и катодной поляризации с промежуточной анодной обработкой и промывкой электрода: а — анодная поляризация  $400 \text{ А/см}^2$  в течение 1 мин; б — промывка дистиллированной водой.

Рис. VIII-7. Влияние концентрации адсорбированного водорода на время до появления трещин.

водорода ( $\text{см}^3/100 \text{ г}$  металла) в образцах стальной проволоки (содержание углерода 0,61%) при различной температуре составило [103]:

При 25 °С  
5,0

При 45 °С  
4,4

При 65 °С  
3,5

При 85 °С  
2,7

Наводороживание зависит также от состава металла. На стальных катодах наибольшее содержание водорода наблюдается в образцах с низким содержанием углерода.

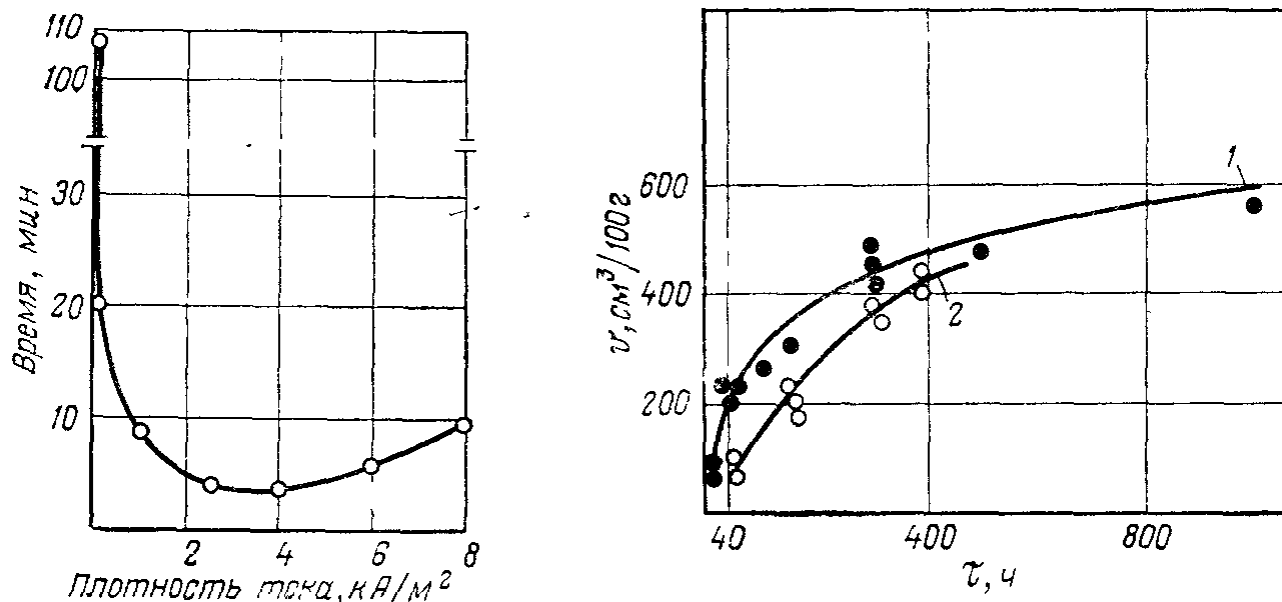


Рис. VIII-8. Влияние плотности тока на время до появления трещин.

Рис. VIII-9. Зависимость скорости наводороживания платинированного титана от продолжительности электролиза. Толщина платинового покрытия,  $\text{мкм}$ : 1 — 2,5; 2 — 9.

На рис. VIII-5 показана [102] зависимость наводороживания в течение 1 ч, выраженного в  $\text{см}^3$  водорода, поглощенного 100 г чистого железа Армко, от плотности тока в растворе 0,1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 0,01 г/л  $\text{As}_2\text{O}_3$  как стимулятора наводороживания. Скорость проникания водорода в стальной катод существенно зависит от состояния поверхности катода [104, 105].

На рис. VIII-6 приведена зависимость количества водорода, проникающего в катод из стали марки V-8 толщиной 0,5 мм, от условий поляризации в растворе серной кислоты (рН 1) при катодной плотности тока 250  $\text{А}/\text{м}^2$  [105].

Кратковременная анодная поляризация значительно увеличивает скорость диффузии водорода через стальной катод, по-видимому, вследствие снятия окисного слоя или слоя хемосорбционных соединений, которые при катодной поляризации в кислотах довольно стойки даже при больших плотностях тока [106]. Окисные пленки на титане тоже, по-видимому, затрудняют процесс наводороживания [107].

При электрохимическом наводороживании напряженного стального катода через некоторое время наблюдается растрескивание стали [108]. Время до появления трещин зависит от концентрации

адсорбированного водорода, которое определяет степень наводороживания стали (см. рис. VIII-7). На образцах стали состава: С — 0,41%, Мн — 1,23%, Cr — 0,97%, Ni — 1,41%, Si — 0,97%, S — 0,017%, P — 0,012% при катодной поляризации в растворе NaOH (100 г/л) с добавкой NaCN (10 г/л), в присутствии которой наводороживание увеличивается, обнаружено, что максимальная скорость наводороживания и минимальное время до появления трещин наблюдается при плотности тока 3—4 кА/м<sup>2</sup> (см. рис. VIII-8) [109]. При

низких плотностях тока с увеличением плотности тока время, до начала образования трещин, резко уменьшается, достигая минимума (около 5 мин) при плотности тока 4 кА/м<sup>2</sup>; при дальнейшем увеличении плотности тока время до появления трещин увеличивается.

Аналогичная картина наблюдалась [102] при катодной поляризации стали в 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В начале поляризации при повышении плотности тока, по-видимому, увеличивается концентрация адсорбированного на поверхности катода водорода, что вызывает увеличение скорости наводороживания и соответственно уменьшение времени до начала образования трещин. После достижения определенной плотности тока рекомбинационный механизм выделения водорода на стали (при низких плотностях тока) заменяется электрохимической эвакуацией водорода. Это приводит к уменьшению концентрации адсорбированного водорода [14]; снижается скорость наводороживания катода и увеличивается время до появления трещин в металле.

На рис. VIII-9 показана зависимость наводороживания платинированного титана от времени при катодной поляризации с плотностью тока 1,5 кА/м<sup>2</sup> в щелочно-карбонатных растворах при 58 °С. Со временем скорость наводороживания уменьшается, по-видимому, вследствие увеличения сопротивления диффузии образовавшегося ранее слоя гидроксида титана. В начале наводороживания платиновое или палладиевое покрытие титана способствует уменьшению скорости этого процесса [110, 111]. Это видно из рис. VIII-10, где приведена зависимость скорости наводороживания титанового катода и катодов из платинированного титана от плотности тока в тех же условиях электролиза [111]. Для не очень высоких плотностей тока в начале процесса наводороживания наблюдается линейная зависимость от корня квадратного из плотности тока. Присутствие хроматов в электролите (1 г/л и более) значительно снижает скорость наводороживания, особенно, чистого титана.

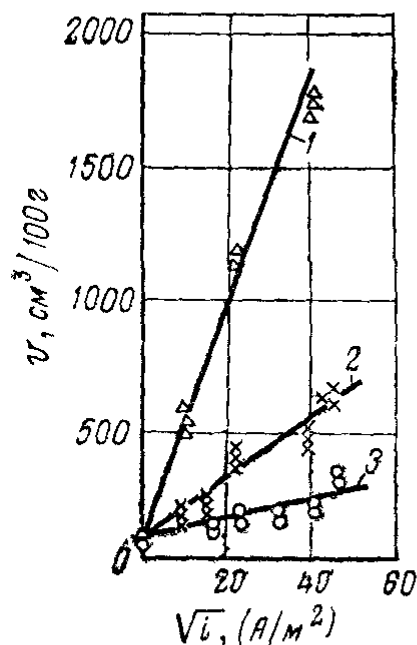


Рис. VIII-10. Зависимость скорости наводороживания от плотности тока:

1 — титан; 2 и 3 — платинированный титан с толщиной платинового покрытия 2,5 мкм. Длительность электролиза, ч: 1 — 150; 2 — 300; 3 — 45.

## ИЗМЕНЕНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ МЕТАЛЛОВ

При катодной поляризации происходит изменение состояния поверхности металлического катода вследствие наводороживания. При наводороживании меняется перенапряжение выделения водорода, причем для различных металлов и различных условий катодной поляризации может меняться направление влияния наводороживания на перенапряжение.

Перенапряжение выделения водорода при наводороживании повышается на палладии [112, 113], в некоторых условиях на металлах группы железа [32], по данным [53] на титане при наводороживании повышается перенапряжение водорода, однако по другим данным [111] эта величина уменьшается. На рис. VIII-11 приведены поляризационные кривые, снятые на титане и платинированном титане в щелочно-карбонатном электролите при 60 °С до поляризации и после предварительной поляризации, при плотности тока 1,5 кА/м<sup>2</sup>. Поляризационные кривые для титана после поляризации сдвинуты в сторону более положительных потенциалов, тогда как у платинированного титана наблюдается сдвиг к более отрицательным значениям потенциала. Снижение перенапряжения наблюдается при наводороживании ниобия и тантала [59].

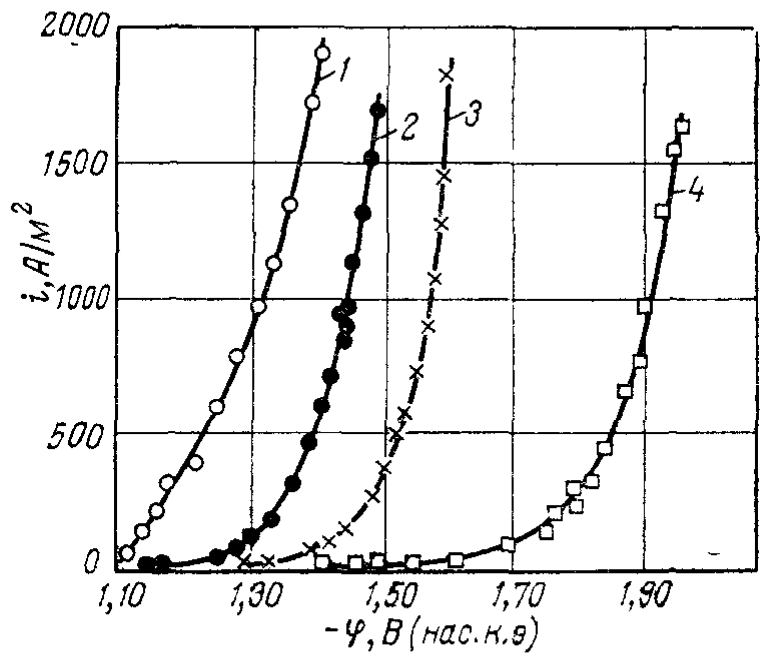


Рис. VIII-11. Поляризационные кривые платинированного титана (1, 2) и титана (3, 4) до поляризации (1 и 4) и после поляризации с  $i = 1500$  А/см<sup>2</sup> длительностью, ч: 2 — 350; 3 — 45.

Изменение величины перенапряжения водорода при наводороживании катода, по-видимому, связано с уменьшением энергии адсорбции водорода на наводороженном металле по сравнению с чистым. Различное влияние наводороживания на потенциал выделения водорода зависит от механизма выделения водорода на различных металлах. Для катодов, у которых медленной стадией процесса является разряд ионов, наводороживание и связанное с ним уменьшение энергии адсорбции водорода должно повышать перенапряжение. Если же медленной стадией является электрохимическая десорбция — можно ожидать, наоборот, снижения перенапряжения [114].

При катодной поляризации стального катода в щелочах с высокими плотностями тока наблюдается повышение потенциала катода со временем [8, 32, 115]. Внедрение атомов водорода в металл катода наблюдалось только в случае, когда в растворе или в железном катоде присутствовали примеси [116—119]. В некоторых работах

образование гидрида на железном катоде не было обнаружено [117, 118, 120]. В тщательно очищенных растворах LiOH, NaOH, KOH на чистом железе при плотности тока  $1 \text{ кА/м}^2$  наблюдалось только незначительное повышение (на 10—15 мВ) потенциала катода со временем, тогда как на том же железе, но в недостаточно очищенных растворах, потенциал катода в течение 1—2 ч возрастал на 200—300 мВ [121]. Высказано предположение, что рост потенциала связан с осаждением на поверхности катода примесей в электролите, промотирующих внедрение атомов водорода в металл и приводящих к повышению концентрации адсорбированного водорода. Повышение перенапряжения наблюдалось также в присутствии в электролите солей мышьяка [121] и ртути.

Перенапряжение выделения водорода на ниобиевом и танталовом катодах снижается по мере насыщения металла водородом. Только после достижения насыщения водородом устанавливается стационарное значение перенапряжения [57, 59]. При плотности тока до  $1 \text{ кА/м}^2$  перенапряжение для тантала снижается на 105—150 мВ и для ниобия на 120—140 мВ.

### ПОВЕДЕНИЕ КАТОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Коррозионная стойкость катода и интенсивность процессов, протекающих на катоде, зависят от материала катода и состояния его поверхности, а также от состава электролита и температуры процесса. Ниже рассмотрим влияние материала катода и состава электролита на протекание процесса в хлоридном и хлорид-хлоратном электролитах.

На рис. VIII-12 приведена зависимость плотности тока от потенциала стального электрода в хлорид-хлоратном электролите и в том же электролите с добавками активного хлора ( $\text{ClO}^-$ ) и  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [122].

В растворах, содержащих гипохлорит, отмечается увеличение тока поляризации вследствие протекания процесса восстановления  $\text{ClO}^-$ . Величина предельного тока восстановления гипохлорита ограничивается диффузией и возрастает с увеличением концентрации гипохлорита и с ростом температуры. Добавление в раствор  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  значительно уменьшает ток, затрачиваемый на восстановление  $\text{ClO}^-$ . Такой же эффект наблюдается на стальном катоде, химически пассивированном в растворах  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [123].

В хлорид-хлоратном растворе, не содержащем гипохлорита, потенциал растворения стального катода составляет около  $-0,56 \text{ В}$  и при добавлении гипохлорита сдвигается в положительную сторону. Пассивирующее действие  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  объясняется высокой способностью анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  к хемосорбции на поверхности катода [124—126].

Скорость коррозии стального катода зависит от состава электролита и, в первую очередь, от присутствия гипохлорита. В растворах (100 г/л  $\text{NaClO}_3$  и 240 г/л  $\text{NaCl}$ ), содержащих 5 г/л  $\text{NaClO}$  при рН 6,5 и  $40^\circ \text{С}$  скорость саморастворения стального катода при отсутствии



катодной поляризации составляет  $25 \text{ А/м}^2$ . Если в том же растворе, содержащем  $7 \text{ г/л}$  бихромата, гипохлорит отсутствует, скорость само растворения стального катода более чем на 2 порядка ниже. Ток, обеспечивающий катодную защиту стального электрода, должен превышать предельный диффузионный ток восстановления гипохлорита [122, 123].

В хлоратном производстве в электролитах, содержащих, кроме  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_3$ , также гипохлорит и добавки хромовых солей, стальные катоды удовлетворительно стойки. Стальные детали можно защитить от коррозии катодной защитой при плотности тока не

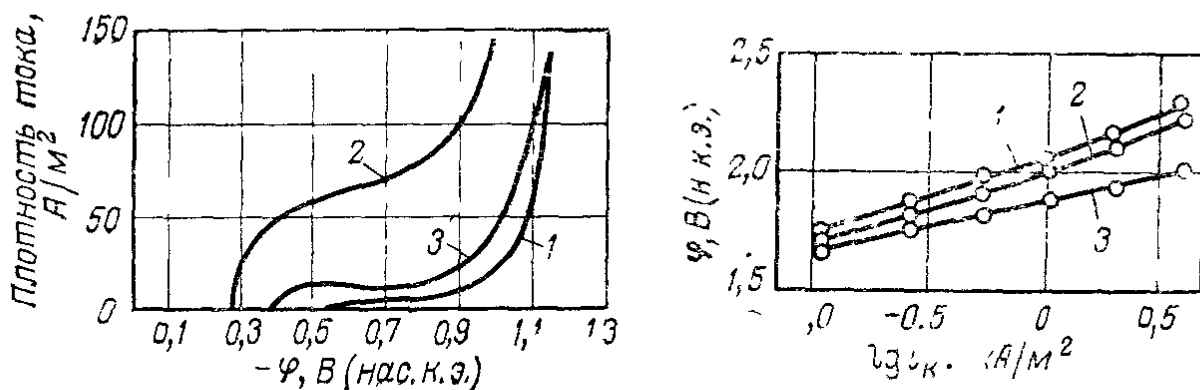


Рис. VIII-12. Поляризационные кривые для стального электрода в хлорид-хлоратном электролите при  $40^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH} = 6,5$ ; концентрация:  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{г/л}$ : 1 — 240 и 100; 2 — 240 и 100 + 4  $\text{г/л NaClO}$ ; 3 — 240 и 100 + 4  $\text{г/л NaClO}$  + 4  $\text{г/л Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Рис. VIII-13. Поляризационные кривые титана ВТ-1-0 в растворе 200  $\text{г/л NaCl}$  и 300  $\text{г/л NaClO}_3$  при  $20^\circ \text{C}$  и  $\text{pH} 6,5-7,0$  в зависимости от длительности катодной поляризации, ч: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 18.

менее  $30 \text{ А/м}^2$  [127]. Наибольшая коррозионная стойкость стального катода наблюдается при потенциале около  $-0,8 \text{ В}$  относительно насыщенного каломельного электрода. При понижении потенциала до начала выделения водорода ( $-1,1 \text{ В}$ ) скорость коррозии увеличивается.

Высказано предположение, что увеличение скорости коррозии связано с механическим разрушением катода при внедрении в него водорода и образовании вздутий на поверхности стали [32] или протеканием одновременно с электрохимическим, химическим растворением преобладающим при более отрицательных потенциалах [128]. В качестве катода при электролитическом получении хлоратов могут быть рекомендованы также стали 0X17T и 1X18H9T [129].

Исследовано катодное поведение титана в электролитах, применяемых в производстве хлора каустической соды и хлоратов [130]. Катодные поляризационные кривые титана и некоторых его сплавов в хлоридных, хлорид-хлоратных и хлоратных электролитах практически одинаковы. При длительной катодной поляризации на поверхности электрода образуется слой гидридов титана, что приводит к изменению потенциала выделения водорода в положительную сторону. На рис. VIII-13 приведены кривые  $\lg i - \varphi$  на катоде из ВТ-1-0 при  $20^\circ \text{C}$  в растворе, содержащем 200  $\text{г/л NaCl}$  и 300  $\text{г/л NaClO}_3$  при  $\text{pH} = 6,5-7,0$  и различной длительности

поляризации. С увеличением длительности катодной поляризации потенциал выделения водорода снижается (после двухчасовой катодной поляризации потенциал выделения водорода снижается на 30—50 мВ, а после 18 ч — отмечено более значительное снижение потенциала и уменьшение угла наклона поляризационной кривой [130]).

В присутствии в электролите хроматов (2 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) при средних и высоких плотностях тока влияние времени катодной поляризации на величину потенциала выделения водорода и форму поляризационной кривой не замечено. Независимо от длительности

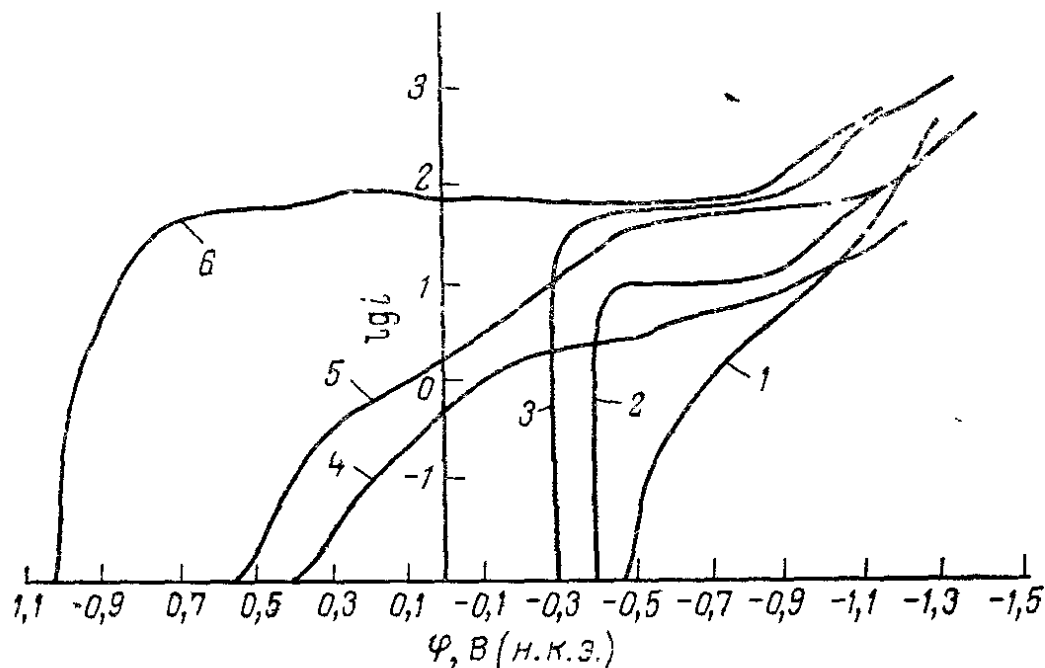


Рис. VIII-14. Поляризационные кривые для различных электродов в хлорид-хлоратном электролите ( $\text{NaCl} - 240$ ,  $\text{NaClO}_3 - 100$  г/л) при  $40^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} 6,5$ : стальной электрод: 1 — без добавок; 2 — 4 г/л  $\text{NaClO}$  и 4 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 3 — 4 г/л  $\text{NaClO}$ ; титановый электрод: 4 — 4 г/л  $\text{NaClO}$  и 4 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 5 — 4 г/л  $\text{NaClO}$ ; платиновый электрод: 6 — 4 г/л  $\text{NaClO}$ .

электролиза поляризационные кривые для указанных выше растворов идентичны. При низких плотностях тока (ниже  $100 \text{ A/m}^2$ ) добавки хромовых солей снижают потенциал выделения водорода по сравнению с чистыми растворами. В присутствии гипохлорита при низких плотностях тока потенциалы поляризации также смещаются в положительную сторону, однако, только в бесхроматных растворах. В этом, по-видимому, проявляется зависимость электрохимических свойств титана от состояния поверхности электрода.

Зависимость электрохимических свойств титана от состояния его поверхности особенно сильно сказывается при низких плотностях тока. В присутствии хромата при низких плотностях тока снижается перенапряжение выделения водорода, облегчается восстановление окисной пленки на титане и затрудняется восстановление гипохлорита. Это объясняется адсорбционными явлениями. Адсорбция хроматов на аноде, по-видимому, изменяет механизм восстановления окисной пленки и затрудняет доступ анионов гипохлорита к поверхности катода.

Проведено сравнение электрохимического поведения катодов из СТ-3, титана и платины, в хлорид-хлоратных электролитах,

содержащих гипохлорит натрия, т. е. в условиях электрохимического получения хлоратов окислением водных растворов поваренной соли [122, 123]. На рис. VIII-14 приведены кривые  $\lg i - \varphi$  для хлорид-хлоратных растворов на стальном, титановом и платиновом электродах.

Коррозионный процесс на стальном катоде определяется диффузионной кинетикой восстановления гипохлорита, и для защиты от коррозии необходима катодная плотность тока более высокая, чем предельный диффузионный ток восстановления  $\text{ClO}^-$  [123, 131].

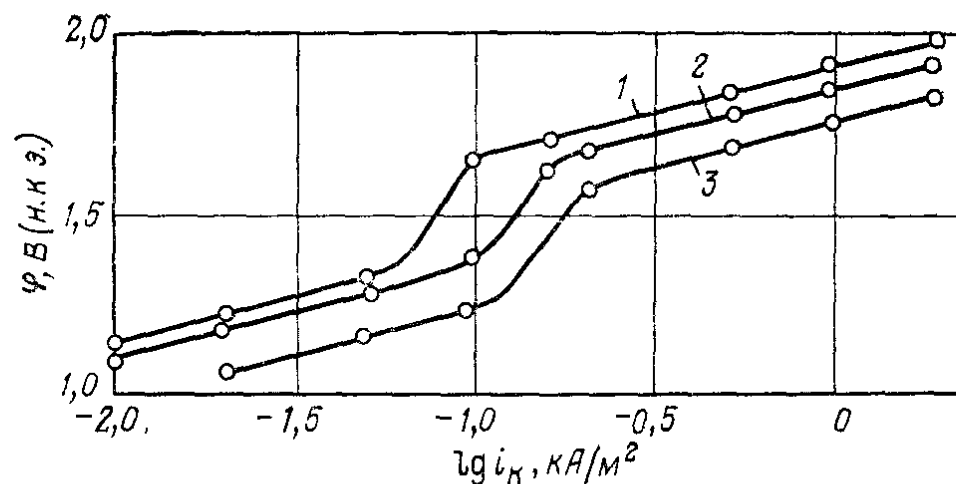


Рис. VIII-15. Поляризационные кривые сплавов титана в хлорид-хлоратных растворах при pH 6,5—7,0 и 20 °С:

1 — OT-4; 2 — Ti и 0,2% Pd; 3 — 70% Ti и 30% Mo.

В хлорид-хлоратных растворах и в присутствии гипохлорита, титан так же как и платина, имеет значительно более положительный стационарный потенциал и сохраняет пассивность как при катодной поляризации, так и в ее отсутствии [130].

В интервале потенциалов от 0 до +0,5 В ток растворения титана не превышает 0,001 А/м<sup>2</sup>. В растворах, содержащих гипохлорит натрия, при потенциале +0,5 В возникает волна восстановления гипохлорита, растянутая в широкой области потенциалов. В присутствии хроматов в электролите ветвь кривой, соответствующая восстановлению гипохлорита, практически отсутствует [130], т. к. хроматы затрудняют восстановление гипохлорита.

Поляризационные кривые некоторых сплавов титана в растворах, содержащих 300 г/л  $\text{NaClO}_3$ , 200 г/л  $\text{NaCl}$  и 2 г  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  приведены на рис. VIII-15. Форма поляризационных кривых, снятых в растворах с добавками хроматов, аналогична полученным в опытах с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [132]. В хлорид-хлоратных растворах поляризационные кривые титана BT-1-0, сплава титана с 0,2% палладия и сплава OT4 при высоких плотностях тока мало отличаются друг от друга.

Хотя потенциал выделения водорода на титановом катоде примерно на 0,3 В выше, чем на стальном, при использовании титанового катода открываются возможности уменьшения затрат электроэнергии на получение хлоратов, вследствие проведения процесса электролиза при более высокой температуре (до 80—90 °С), не опасаясь интенсивной коррозии катода, особенно при перерывах электролиза.

Титан работает также устойчиво при катодной поляризации в морской воде и нейтральных средах [133].

Исследовалась коррозионная стойкость титана, а также тантала и ниобия при катодной поляризации в азотнокислых растворах при различных концентрациях  $\text{HNO}_3$  и плотностях тока 2—6  $\text{кА/м}^2$  [134—136].

Пассивное состояние этих металлов в азотнокислых растворах нарушается при катодной поляризации. Кратковременные опыты (15 ч) показали, что скорость коррозии титана уменьшается с ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  от 2 до 6М при увеличении температуры от 20 до 80 °С и снижении плотности тока от 6 до 2  $\text{кА/м}^2$ .

В 6М  $\text{HNO}_3$  при плотности тока от 2 до 6  $\text{кА/м}^2$  и 80 °С коррозия не обнаружена. При 20 °С и 2  $\text{кА/м}^2$  в этом же электролите коррозия составляет 0,033  $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$  и при 6  $\text{кА/м}^2$  — 10,26  $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ . В 2М  $\text{HNO}_3$  в оптимальных из опробованных режимов (80 °С, 2  $\text{кА/м}^2$ ) наблюдается значительная потеря массы катода (0,3  $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ). Титан достаточно стоек при катодной поляризации в азотнокислых растворах, содержащих 6—8 мол/л нитрат-иона при 80 °С и плотности тока 2—6  $\text{кА/м}^2$ , а также при 60 °С и плотности тока не более 2  $\text{кА/м}^2$ .

Недостатком титана, как катодного материала, является его сильное наводороживание в процессе электролиза. На наружной поверхности катода происходит образование наводороженного слоя, возникают внутренние напряжения в металле катода, трещины, возможно коробление титанового катода. При конструировании электролизеров с титановыми катодами это необходимо учитывать, чтобы обеспечить устойчивую работу электролизера.

Чтобы избежать увеличения объема титана при его наводороживании, предложено в качестве катода вместо титана применять его гидрид [137]. В биполярных электродах между стальным катодом и титановой основой анода для защиты титановой основы анода от наводороживания предложено [138] помещать слой из таких металлов, как Со, Си, Ni с высокой электропроводностью и низким коэффициентом диффузии водорода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Меншакова Н. И., Кришталик Л. И., Полянская Л. А., ЖПХ, 1972, т. 45, № 3, с. 670—672.
2. Muller E., Z. Electrochem., 1898, Bd. 4, S. 469; 1940, Bd. 46, S. 81.
3. Hacherman N., Hurd R. M., J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 51—56.
4. Розенфельд И. Л., Акимов Г. В., ДАН СССР, 1949, т. 67, № 4, с. 667—669.
5. Nagai T., Takei T., J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, v. 24, № 12, p. 557; 1957, v. 25, № 2, p. 55; № 3, p. 110; № 7, p. 373; № 10, p. 517; 1960, v. 28, № 4—6, p. 66, 97.
6. Шляпников В. А., Филиппов Т. С., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 866—868.
7. Кабанов Т. П. и др., «ДАН СССР», 1962, т. 144, № 5, с. 1085—1088.
8. Кучинский Е. М., Веселовская И. Е., В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 96—101.
9. Hoare J. P., Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 485.
10. Salzberg H. W., Goldschmidt B., J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 4.

11. *Остроумов В. В.*, ЖФХ, 1957, т. 31, с. 1812.
12. *Kwirkowski A., Smialowski M.*, Arch. Hutnictwa, 1956, v. 1, p. 101—107.
13. *Кучинский Е. М., Коханов Г. Н.*, «Электрохимия», 1967, т. 3, № 8, с. 986—987.
14. *Фрумкин А. Н. и др.*, Кинетика электродных процессов. М., изд. МГУ, 1952, 318 с.
15. *Фрумкин А. Н.*, В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 7—26.
16. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. Пер. с англ. Под ред. Я. М. Колотыркина. М., Издательлит, 1958. 392 с.
17. *Александрова Д. П., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н.*, ЖФХ, 1964, т. 38, с. 1493—1500.
18. *Кабанов Б. Н., Зак А. И.*, ДАН СССР, 1950, т. 72, № 3, с. 531—534.
19. *Киселева И. Г., Томашова Н. Н., Кабанов Б. Н.*, ЖФХ, 1964, т. 38, с. 1188—1194.
20. *Зак А. И., Кабанов Б. Н.*, «Электрохимия», 1965, т. 1, № 1, с. 68—71.
21. *Туромшина У. Ф., Стендер В. В.*, ЖПХ, 1955, т. 28, с. 166—174.
22. *Холутов Н. Е.*, «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1961, вып. 32, с. 120—124.
23. *Холутов Н. Е.*, ЖФХ, 1950, т. 24, с. 1201—1203.
24. *Холутов Н. Е.*, В кн.: Труды совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1953, с. 97—105.
25. *Vielstick W.*, Chem. Ing. Techn., 1961, Bd. 33, № 2, S. 75—79.
26. *Березина Н. П., Круглова Е. Г., Федотьев Н. П.*, ЖПХ, 1948, т. 21, № 4, с. 317—328.
27. *Стендер В. В. и др.*, ЖПХ, 1947, т. 20, № 1, с. 36—38.
28. *Кузьмин Л. А., Поройкова А. С.*, ЖПХ, 1949, т. 22, № 6, с. 572—577.
29. *Антропов Л. И.*, ЖФХ, 1952, т. 26, с. 1688.
30. *Бормашенко И. Б., Игнаженко Е. Х., Захарченко И. П.*, ЖПХ, 1965, т. 38, с. 2827—2831.
31. *Воронин Н. Н. и др.*, Укр. хим. журн., 1954, т. 20, № 2, с. 182—191.
32. *Кучинский Е. М., Коханов Г. Н.*, ЖФХ, 1962, т. 36, с. 480—488.
33. *Коханов Г. Н., Кучинский Е. М., Веселовская И. Е.*, В кн.: Труды совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1956.
34. *Коханов Г. Н. и др.*, «Электрохимия», 1968, т. 4, № 6, с. 685—688.
35. Герм. пат. 592130 (1932).
36. Пат. ФРГ 1065821 (1961); 1052370, 1183892 (1965).
37. Англ. пат. 884905 (1961).
38. *Tomassi W., Zieleniewski W.*, «Przemysl Chemiczny», 1960, v. 39, № 7, p. 421—423.
39. *Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. И.*, Электролиз воды. М., «Химия», 1970. 264 с.
40. *Матауэр Э. С. и др.*, Авт. свид. № 170473 (1965); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1965, № 9.
41. Пат. ФРГ 1496954 (1973); франц. пат. 2278798 (1976).
42. *Локштанов В. З., Ротинян А. Л.*, «Электрохимия», 1970, т. 6, № 11, с. 1642—1647.
43. *Кадыров Р. К., Пак А. Г.*, ДАН УзССР, 1959, № 9, с. 39—41.
44. *Граменц Ю. П., Островидов Е. А., Ротинян А. Л.*, Изв. вузов, Сер. хим. и хим. технол., 1967, с. 1358.
45. *Grube G., Croato A.*, Z. Electrochem., 1939, Bd. 45, S. 815—819.
46. *Thompson M. K., Kaye A. L.*, Trans. Electrochem. Soc., 1931, v. 60, p. 229.
47. *Луковцев П. Д., Левина С. Д., Фрумкин А. Н.*, ЖФХ, 1939, т. 13, с. 916—930.
48. *Жолудев М. Д., Стендер В. В.*, ЖПХ, 1958, т. 31, с. 719—723.
49. *Верт Ж. Л. и др.*, «Труды ГИПХ», 1960, т. 46, с. 240.
50. *Артемова В. М., Деркульская В. С., Говоруха В. Г.*, «Электрохимия», 1970, т. 6, № 7, с. 1128—1130.
51. *Hackermann N., Hall C. D.*, J. Electrochem. Soc., 1954, v. 101, p. 321—327.
52. *Straumanis M. E., Shih S. T., Schlechten A. W.*, J. Phys. Chem., 1955,

53. Колотыркин Я. М., Петров П. С., ЖФХ, 1957, т. 31, с. 659—672.
54. Nemberry J. R. e. a., J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 114.
55. Фандеева М. Ф., «Электрохимия», 1976, т. 12, № 1, с. 136—139.
56. Vockris J. O. M., Trans. Faraday Soc., 1947, v. 43, p. 417—423.
57. Конончук Т. Н., Изв. КПИ, 1960, т. 29, с. 65—68; Кожевников Н. М., Ротинян А. Л., «Электрохимия», 1965, т. 1, № 6, с. 664—668.
58. Joncich M. J., Steward Z. S., Posey F. A., J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, p. 717—721.
59. Кожевников Н. М., Ротинян А. Л., ЖПХ, 1963, т. 36, с. 1950—1955.
60. Конончук Т. Н., Бормашенко И. Б., Укр. хим. журн., 1960, т. 26, с. 24—27.
61. Локштанов В. З., Ротинян А. Л., «Электрохимия», 1969, т. 5, № 7, с. 873—875.
62. Волков Г. И., Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. М., «Химия», 1968, 220 с.
63. Пасманик М. И., Сасс-Тисовский Б. А., Якименко Л. М., Производство хлора и каустической соды. Справочник. М., «Химия», 1966. 308 с.
64. Багоцкий В. С., Яблокова И. Е., ЖФХ, 1949, т. 23, с. 413.
65. Коршунова В. Н., Иофа В. А., ДАН СССР, 1961, т. 141, № 1, с. 143—146.
66. Фрумкин А. Н., Коршунова В. Н., Иофа В. А., ДАН СССР, 1961, т. 141, № 2, с. 413—416.
67. Пат. США 3497432 (1970); канад. пат. 833006 (1970).
68. Волков Г. И., Клица З. Л., Сусорова Е. К., В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 841—844.
69. Angel G. e. a., J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 124—130, 246—251.
70. Склярченко С. И., Сахаров В. А., ЖФХ, 1947, т. 21, с. 97—107.
71. Dunning W. G., Kilpatrick M. K., J. Phys. Chem., Bd. 42, 1938, S. 215.
72. Иофа В. А., Канцан О. Л., ЖФХ, 1952, т. 26, с. 201—210.
73. Иофа В. А., Печковская З. Б., ДАН СССР, 1948, т. 59, № 2, с. 265—268.
74. Trüpler G., Gut K., Helv. Chim. Acta, 1950, v. 33, p. 1922.
75. Vockris J. O' M., Watson R. G. H., J. Chem. Phys., 1952, № 1, p. 70.
76. Волков Г. И., ЖФХ, 1953, т. 27, с. 194—196.
77. Roušar J. e. a., «Collection», 1974, № 1, p. 1—10.
78. Англ. пат. 1140445 (1964); япон. пат. 20968 (1970); пат. ФРГ 1229996 (1970).
79. Gaksic M. M., Jovanovic D. R., Chonka J. M., Electrochim. Acta, 1968, v. 13, № 11, p. 2077.
80. Пат. ГДР 76010 (1970); пат. США 3649486 (1972).
81. Чевирук В. П. и др., Авт. свид. № 359234 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарные знаки, 1972. № 35.
82. Gaksic M. M., Chonka J. M., Electrochem., Technol., 1966, v. 4, p. 49.
83. Максимов Е. Г., Панкратов О. А., Усп. физ. наук, 1975, т. 116, № 3, с. 387—412.
84. Галактионова И. А., Водород в металлах. М., Metallurgizdat, 1959. 256 с.
85. Смиттельс. Газы и металлы. Пер. с англ. М., изд. ОНТИ, 1940. 227 с.
86. Колачев Б. А., Водородная хрупкость цветных металлов. М., «Металлургия», 1966. 256 с.
87. Ливанов В. А., Буханова А. А., Колачев Б. А., Водород в титане. М., Metallurgizdat, 1962.
88. Перминов П. С., Орлов А. А., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, 1952, т. 84, № 4, с. 749—752.
89. Sieverst A., Z. Phys. Chem., 1907, Bd. 60, S. 129—133.
90. Тусеева Е. К., Скундин А. М., Багоцкий В. С., «Электрохимия», 1973, т. 9, с. 1541—1545.
91. «Труды ВНИИ титана», 1968, т. 2, с. 26.
92. Сагеева Р. М., Березина С. И., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 8, с. 1680.
93. Сагеева Р. М., Кандидатская диссертация. Казань, Гос. Ун-т, 1967.
94. Баймаков Ю. В., Квинт Г. И., «Труды ЛПИ им. М. И. Калинина», 1953, № 6, с. 72, 85.
95. Розенфельд М. Л. и др., «Защита металлов», 1967, т. 3, № 2, с. 172.

96. Брынга А. П., Укр. хим. журн., 1967, т. 3, с. 43—46.
97. Смяловский М., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1954, № 2, с. 225; «Защита металлов», 1967, т. 3, № 3, с. 267—291.
98. Рагинский В., Смяловский М., «Защита металлов», 1969, т. 5, № 5, с. 482—490.
99. Фрумкин А. Н., ЖФХ, 1957, т. 31, с. 1875.
100. Смяловский М., Шклярска-Смяловская Э., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1954, № 2, с. 255.
101. Иофа З. А., Ляховецкая Э. И., ДАН СССР, 1952, т. 86, № 3, с. 577—580.
102. Кудрявцев В. Н., Балакин Ю. П., Ваграмян А. Т., «Защита металлов», 1965, т. 1, № 5, с. 477.
103. Розенфельд И. Л., Крамаренко Д. М., Ланцева Е. Н., «Защита металлов», 1965, т. 1, № 2, с. 184; № 5, с. 473.
104. Балакин Ю. П. и др., Физ.-хим. механика материалов, 1969, т. 5, № 5, с. 592—599.
105. Балакин Ю. П., Кудрявцев В. Н., Ваграмян А. Т., «Защита металлов», 1972, т. 8, с. 294—295; № 5, с. 601—602.
106. Иофа З. А., Медведева Л. А., ДАН СССР, 1949, т. 69, № 2, с. 213—216; Багоцкая И. А., ДАН СССР, 1956, т. 107, № 6, с. 843—846.
107. Трусов Г. Н., Гочалиева Е. П., Фандеева М. Ф., «Электрохимия», 1974, т. 10, № 10, с. 1507—1512; Трусов Г. Н., Фандеева М. Ф., там же, 1976, т. 12, № 6, с. 861—865.
108. Коррозия и защита металлов. Под ред. В. П. Батракова. М., Оборониздат, 1962. 193 с.
109. Ажогин Ф. Ф., «Защита металлов», 1966, т. 2, № 5, с. 584—586.
110. Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Васильева Р. П., В кн.: Наводороживающие металлов и борьба с водородной хрупкостью (материалы семинара). М., изд. московского Дома научно-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 116.
111. Цодиков В. В. и др., «Защита металлов», 1972, т. 8, № 4, с. 446—448.
112. Фрумкин А. Н., Аладжалова Н. А., ЖФХ, 1944, т. 18, № 12, с. 493.
113. Томашов Н. Д., Струкова Н. М., Варшинина Л. П., ДАН СССР, 1966, т. 171, № 5, с. 1134—1137.
114. Кришталик Л. И., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 5, с. 616.
115. Цыганов Г. А., Тугов Н. И., ДАН УзССР, 1953, № 2, с. 38—40.
116. Korber F., Ploum H., Z. Electrochem., 1933, Bd. 39, S. 252—257.
117. Baranowski B., Szklarska-Smialowska Z., Smialowski M., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim., 1957, v. 5, № 2, p. 191.
118. Angerstein-Kozłowska H., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim., 1960, v. 8, № 2, p. 49.
119. Багоцкая И. А., Оше А. И., В кн.: Труды IV совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, с. 82—85.
120. Кост Н. Е., Мальцева Н. Н., Михеева В. И., Журн. неорг. хим., 1964, т. 9, с. 1058.
121. Пьянкова А. П., Батраков В. В., Иофа З. А., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 9, с. 1000.
122. Гинсбург В. И., Тетерева Л. Г., «Электрохимия», 1972, т. 8, № 1, с. 14—18.
123. Гинсбург В. И., Плахова Ю. М., Кабакова С. И., «Защита металлов», 1970, т. 6, № 5, с. 547—551.
124. Фрумкин А. Н., Коршунов В. И., Иофа З. И., ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 413—416.
125. Соловьева З. А., Петрова Ю. С., ЖПХ, 1961, т. 34, с. 1752.
126. Powers R. A., Hackermann H., J. Electrochem. Soc., 1953, v. 100, p. 314—319.
127. Добров Ю. В., Елина Л. М., «Защита металлов», 1967, т. 3, № 5, с. 618.
128. Колотыркин Я. С., Флорианович Г. М., «Защита металлов», 1965, т. 1, № 1, с. 7.
129. Елина Л. М., Гитнева В. М., Хим. пром., 1974, № 10, с. 775—776.
130. Елина Л. М., Добров Ю. В., Гитнева В. М., ЖПХ, 1974, т. 47, № 7, с. 1655—1657.
131. Гинсбург В. И., Мельников М. А., Хим. пром., 1971, № 6, с. 449—450.

132. Колотыркин Я. М., Петров И. С., ЖФХ, 1957, т. 31, с. 604.  
133. Розенфельд И. Л., Вашков О. И., Баловнева Р. С., «Защита металлов», 1972, т. 8, № 6, с. 701—703.  
134. Томашов Н. Д., Альтровский Р. М., В кн.: Коррозия и защита титана. М., Гостехиздат, 1963, с. 91.  
135. Глухова А. И., Андреева В. В., ЖПХ, 1962, т. 35, с. 1778—1786.  
136. Карасев А. Ф., Стабровский А. И., «Защита металлов», 1970, т. 6, № 3, с. 324—326.  
137. Пат. США 3732157 (1973).  
138. Пат. США 3759818 (1973); франц пат. 2249980 (1975); пат. ФРГ 2452452 (1974); бельг. пат. 821727 (1975).

**Леонид Маркович Якименко**

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ  
В ПРИКЛАДНОЙ  
ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Редактор *Т. В. Уланова*  
Художественный редактор *Н. В. Носов*  
Художник *Е. В. Бекетов*  
Технический редактор *В. В. Лебедева*  
Корректор *М. С. Хрипунова*

ИБ № 581

---

Т-17149. Сдано в наб. 26/IV 1977 г.  
Подп. к печ. 7/X 1977 г. Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 16,5. Уч. изд. л. 19,74.  
Тираж 3500 экз. Заказ 162. Изд. № 977. Цена 1 р. 30 к.

---

Издательство «Химия», 107076, Москва, ул. Стромынка, д. 13.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при  
Государственном комитете Совета Министров СССР по делам  
издательств, полиграфии и книжной торговли.

196006, Ленинград, Московский пр., 91.