ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

LUDWIK WASILEWSKI, ADAM KORCZYŃSKI
BOLESŁAW KOT, EWA MIECZKOWSKA

Katedra Elektrochemii Technicznej
i Elektrometalurgii

ANODY Z DWUTLENKU OŁOWIU

Podczas elektrolizy soli ołowiu otrzymuje się na anodzie, w określonych warunkach, zwarty dwutlenek ołowiu [1-6].

Stosunkowo mała oporność zwartego PbO_2 rzędu $40-50,10^{-6}$ omcm [1], wysokie nadnapięcie dla tlenu, a także znaczna trwałość w kwasie siarkowym i azotowym pozwala przypuszczać, że materiał ten może zastąpić kosztowną platynę w niektórych procesach elektrochemicznych, np. przy otrzymywaniu nadsiarczanów [3,4], nadchloranów [1, 4, 7] bromianów [6], chloranów, siarczanu hydroksylaminy. Procesy te jednak, a szczególnie ich realizacja w skali przemysłowej wymagają od elektrody odpowiednich cech fizycznych i fizykochemicznych, takich jak: szczelność, wytrzymałość mechaniczna, odporność na działanie procesów anodowych.

Celem niniejszej pracy było ustalenie optymalnych parametrów procesu otrzymywania anod z dwutlenku ołowiu dla potrzeb przemysłowych.

Metodyka badań

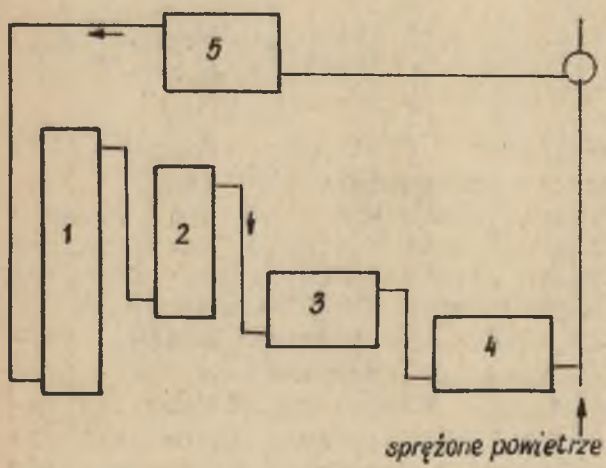
Anody PbO_2 otrzymywano przy pomocy aparatury, której zestaw schematycznie podaje rysunek 1.

W charakterze elektrolitu stosowano 25% roztwór azotanu ołowiu z dodatkiem 3% azotanu miedzi. Dodatek azotanu

miedzi miał za zadanie zapobiegać katodowemu wydzielaniu się ołowiu. Tworzący się w procesie elektrolizy wolny kwas azotowy

$$Pb(NO_3)_2 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O = PbO_2 + Cu + 4HNO_3$$

neutralizowano mieszaniną węglanów miedzi i ołowiu, w stosunku stechiometrycznym, tak by pH utrzymywało się w granicach wartości 2,5-3,5.



Rys.1. Schemat aparatury do otrzymywania anod z dwutlenku ołowiu

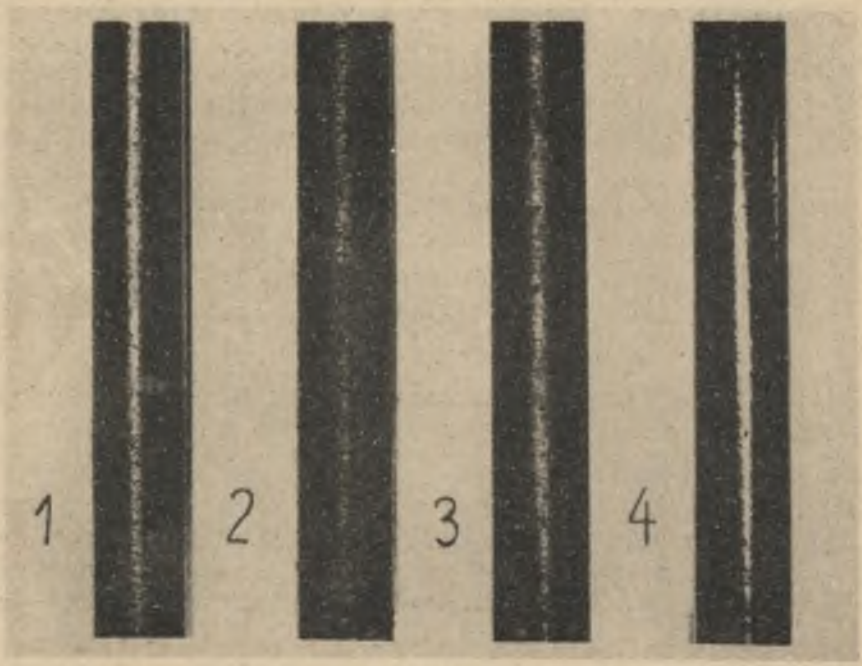
1 - elektrolizer, 2 - dosycalnik, 3,4,5 - odstojniki

W celu zapobieżenia przedostawaniu się zawiesiny cząstek stałych węglanów do osadu PbO_2, co mogłoby stać się przyczyną porowatości osadu PbO_2, elektrolit, po opuszczeniu dosycalnika 2, klarowany był w odstojnikach 2 i 3 i dopiero tak oczyszczony podawany był pompą typu "mamut" poprzez dodatkowy odstojnik 5 do elektrolizera 1. Temperaturę elektrolitu w elektrolizerze regulowano przy pomocy katody miedzianej, wykonanej w postaci spiralnej rurki, sprzężonej z układem termoregulacyjnym.

Dwutlenek ołowiu osadzano na obrotowych, centrycznie ustawionych w stosunku do katody rdzeniach grafitowych (spolaryzowanych anodowo) lub też na formach w postaci dziurkowanej rurki miedzianej pokrytej pastą grafitowo-parafinową (sporządzoną w stosunku wagowym 3,5:1).

Omówienie wyników

Wpływ zawiesiny cząstek stałych w elektrolicie, obrotów anody oraz temperatury i gęstości prądowej na wygląd zewnętrzny elektrod z PbO_2 ilustruje rys.2.



Rys.2. Elektrody z dwutlenku ołowiu z rdzeniem grafitowym otrzymane w elektrolicie o składzie: $Pb(NO_3)_2$ 25% i $Cu(NO_3)_2$ 3%

1 - D_A = 5A/dcm^2. temp. = 18,5°C 300 obrotów/min. Elektrolit zawierał mieszaninę nieroztworzonych węglanów miedzi i ołowiu.

2 - D_A = 5A/dcm^2. temp. = 18,5°C 60 obrotów/min.

3 - D_A = 9A/dcm^2. temp. = 18,5°C 300 obrotów/min.

4 - D_A = 2A/dcm^2. temp. = 18,5°C 300 obrotów/min.

Stałe zawiesiny znajdujące się w elektrolicie prowadzą do osadów porowatych z dużą ilością narośli,rys.2.1. Niskie obroty anody w stosunku do jej średnicy powodują powstawanie w osadzie PbO_2 otworów po pęcherzykach gazu. Obniżenie temperatury elektrolizy lub podwyższenie gęstości prądowej prowadzi do powstawania osadów kruchych, porowatych, z dużą ilością narośli 3.Podwyższenie temperatury elektrolizy lub obniżenie gęstości prądowej powoduje tworzenie się osadów matowych, o aksamitnym połysku, łatwo pękających zwłaszcza przy wahaniach temperatury 4.

Trwałe, szczelne o czarnym metalicznym połysku osady PbO_2 otrzymano przy 5 A/dcm^2, 18,5°C i 300 obrotach/min. na rdzeniach o średnicy 20 mm. Rys.3. 1,3,4.

Dodatek do elektrolitu $Al(NO_3)_3$ w ilości 0,004 mola/litr nie zmienia zewnętrznego wyglądu osadu PbO_2, zwiększa jednak wyraźnie odporność na pękanie 1. Podobnie jak $Al(NO_3)_3$ działa dodatek $Mn(NO_3)_2$ w ilości 0,0016 mola/litr elektrolitu 3.
Dodana do elektrolitu substancja powierzchniowo czynna np. paratoluenosulfoamid ułatwia odrywanie się pęcherzyków gazu od anody, wpływa na wzrost gładkości powierzchni osadu PbO_2 4, ale jednocześnie zwiększa ubytek masy dwutlenku ołowiu podczas anodowej korozji.

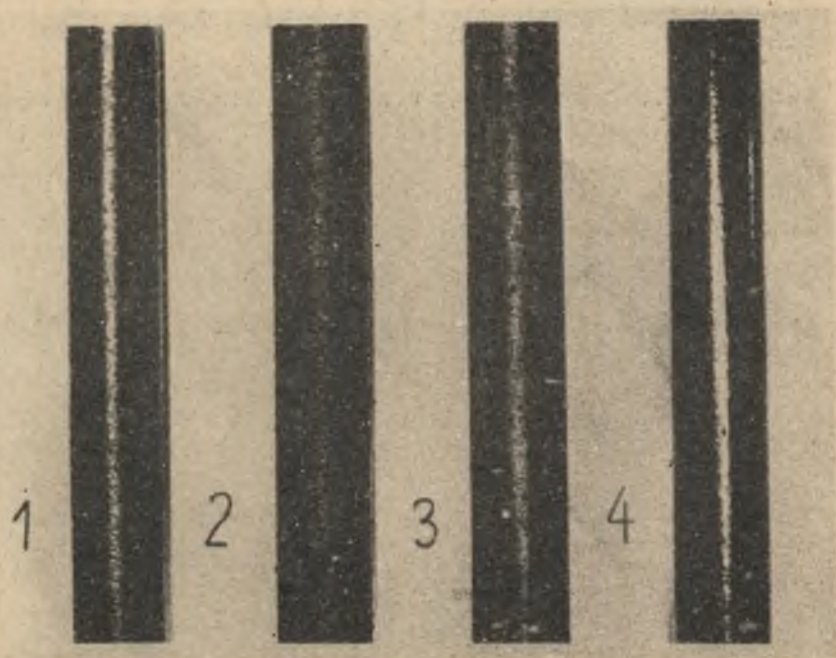
Przy jednoczesnym obniżeniu temperatury i anodowej gęstości prądowej elektrolizy otrzymuje się szczelne osady PbO_2.

W wypadku zbyt niskiej temperatury elektrolizy wykrystalizowujące sole ołowiu powodują powstawanie narośli 2. W takim przypadku osad dwutlenku ołowiu nie jest szczelny.

Szybkie zmiany wartości pH elektrolitu, obrotów anody, a zwłaszcza temperatury i anodowej gęstości prądowej elektrolizy wpływają niekorzystnie na trwałość otrzymywanych struktur dwutlenku ołowiu.

Badania anodowej korozji w kwasie siarkowym oraz w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego wykazały stosunkowo niskie ubytki masy PbO_2. Wielkości ubytków zależą zarówno od warunków otrzymywania anod jak i warunków korozji.

Przeprowadzone badania dowiodły, że osady dwutlenku ołowiu otrzymane elektrolitycznie mogą być zastosowane jako tworzywo anodowe dla celów technicznych.



Rys.3. Elektrody z dwutlenku ołowiu z rdzeniem grafitowym otrzymane w elektrolicie o składzie: $Pb(NO_3)_2$ 25% i $Cu(NO_3)_2$ 3%

1 - D_A = 5A/dcm^2. temp. = 18,5°C. 300 obrotów/min.
Elektrolit zawierał 0,004 mola/litr $Al(NO_3)_3$.

2 - D_A = 2A/dcm^2. temp. = 7°C. 300 obrotów/min.

3 - D_A = 5A/dcm^2. temp. = 18,5°C 300 obrotów/min.
Elektrolit zawierał 0,0016 mola/litr $Mn(NO_3)_2$.

4 - D_A = 5A/dcm^2.temp. = 18,5°C 300 obrotów/min.
Elektrolit zawierał 0,8 g/litr paratoluenosulfoamidu

LITERATURA

[1] Grigger J.C.: J.Electrochem. Soc., 2, 100, (1958).

[2] Yasuichi Shibasaki: J. Electrochem. Soc., II, 624, (1958).

[3] Fedotev N.P.: Sbor. Stud. Rabot. Leningrad. Technoł. Inst. im. Lensowieta, 59, 1956.

[4] Sugino K.: Bull. Chem. Soc. Japan, 23,115, (1950).

[5] Kinia S.: pat. jap. 297 (1955).

[6] Osuga T.: J.Electrochem. Soc. 7, 448, (1957).

[7] Narasimham K.C.: J. Electrochem. Soc., 8, 798, (1961)