

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОИЗНАШИВАЕМЫХ ПЛАТИНИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ АНОДОВ

А.Б. Лебедь, И.А. Шполтакова, Г.И. Мальцев, Т.Е. Воронцова

Рассмотрен способ изготовления малоизнашиваемых анодов из полупродуктов производства концентрата металлов платиновой группы посредством платинирования титановых матриц, удовлетворяющих условиям протекания электродных процессов в азотнокислых электролитах при электроэкстракции серебра в технологии аффинажа.

Ключевые слова: платинированный анод, серебро, электроэкстракция, аффинаж.

Введение

Оптимизация аффинажных производств, организованных непосредственно на медеаффинировочных предприятиях цветной металлургии, где аффинированные благородные металлы получают из золотосеребряных сплавов (ЗСС) при переработке медеэлектролитных шламов, определило актуальность проблемы выполненных исследований. С целью внедрения электроэкстракции в промышленный аффинаж серебра [1] рассмотрена возможность изготовления из полупродуктов производства концентрата металлов платиновой группы (МПП) малоизнашиваемых анодов (МИА) посредством платинирования титановых матриц (ПТА), удовлетворяющих условиям протекания электродных процессов в азотнокислых электролитах: сохранение высокой коррозионной стойкости в условиях длительной работы при высоких плотностях тока; высокой каталитической активности и селективности по отношению к основной реакции при максимальной заторможенности термодинамически возможных, конкурирующих процессов; достаточной механической прочности и технологичности изготовления; приемлемой стоимости [2].

Методика исследования

В качестве объектов исследований на электрохимической установке использовали образцы механически наиболее стойких анодов: титано-марганцевые (№ 1–5) с содержанием марганца, %: 1; 4; 5; 6; 7 соответственно; оксидные рутениево-титановые (№ 6); титановые платинированные (№ 7) [3, 4]. Для этого в ячейку помещали испытываемый анод и два титановых катода; процесс вели до остаточных концентраций серебра в азотнокислом электролите 20–30 % от исходного (70–180 г/дм³) содержания; силу тока (430–1400 А/м²) задавали из расчета рабочей плотности тока в промышленных электролизерах. Технические параметры электролиза при испытании опытных образцов анода представлены в табл. 1. Состояние и массу анодов оценивали визуально и весовым методом. Полученные результаты испытаний анодов отражены в табл. 2.

Результаты исследования и их обсуждение

В процессе разрушения испытываемых анодов изменялся цвет электролита; о срабатывании электрода, например, при разломе покрытия анода, свидетельствовал резкий скачок значений потенциала. При испытании в электролизере ПТА не отмечено скачков анодного потенциала, помутнения раствора, а также повреждения активного слоя платины. Коррозионную стойкость оценивали по уменьшению массы при длительной эксплуатации электродов: масса Ti–Pt анодов в течение нескольких суток оставалась постоянной (табл. 1).

Разработанный способ изготовления ПТА в условиях аффинажного отделения химико-металлургического цеха ОАО «Уралэлектромедь» адаптирован к существующему производству [1]: по выбору технологических режимов; регенерации изнашиваемого покрытия; изменению состава растворов, размера анодов и типа оборудования посредством электрохимического нанесения платинового покрытия на титановую основу из азотнокислых растворов. В отличие от классических способов [5, 6], предусматривающих поддержание концентрации платины в растворе не

ниже 10 г/дм³, предлагаемая технология [7] позволяет наносить покрытия с более низкой концентрацией металла в электролите.

Таблица 1

Технические параметры электролиза при испытании малоизнашиваемых анодов

№ анодов	Ag/ HNO ₃ г/дм ³	<i>i</i> _{анод} , А/м ²	$\Delta U/E_{\text{анод}}/E_{\text{катод}}$, В	τ , ч	<i>T</i> _{электрол.} , К	КТ _{Ag} , %
1	96–71/< 10	949–1481	2,7–18/2,5–18/0,5–0,8	9,6	293–330	12,7–25,3
2	124–162/< 2	425–1270	3,5–11/3,7–11/0,6–0,7	10,0	300–330	17–99,4
3	71–162/<2–10	802–1412	1,7–3,5/1,8–3,8/0,3–1,1	35,8	293–313	27,8–91,8
4	82/< 10	1100	1,6–17/1,3–11/0,4–0,6	4,8	293–318	9,6
5	162/< 2	1288	3–5,2/2,7–4,9/0,7–0,9	2,0	313–335	68,9
6	156–182/< 2	725* 486–904	1,2–2,4/2–1,8/0,4–0,7	5,86	296–310	60,3– > 90
7	180–102/<2–10	430–1000	1,1–1,8/1,7–1,9/0,5–0,6	13	297–317	48,1–90,6

* Указана расчетная анодная плотность тока, которая выше фактической из-за развитой поверхности анода, изготовленного из прессованных стружек.

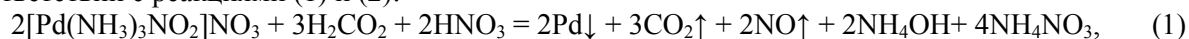
Таблица 2

Изменение массы и физического состояния анодов после испытаний

№ анодов	$-\Delta m_{\text{анод}}$, %	Физическое состояние анодов
1	49,8	Сработан. Повреждены активное покрытие и металл основы. Расколот на 2 части
2	–	Повреждение активного покрытия анода. Не пригоден к дальнейшей эксплуатации.
3	1,6	Качество поверхности без изменений
4	18,1	К дальнейшей эксплуатации не пригоден. Расколот на 2 части
5	14,6	Появились повреждения. Анод разрушается
6	2,8	Качество поверхности без изменений
7	–	

Основные операции при изготовлении ПТА: приготовление электролита, механическая и химическая обработка титановых матриц, электроосаждение платины – не требуют дополнительного технологического оборудования, а используемые растворы являются технологическими. Отработанные растворы не нуждаются в специальной утилизации и задействованы в существующей технологической схеме.

Приготовление электролита заключается в селективном восстановлении палладия и серебра при pH 5–6,5 муравьиной кислотой из аммиачных элюатов состава (г/дм³): $\geq 2 \text{ Pt}; \leq 10 \text{ Pd}; \leq 1 \text{ Ag}$, получаемых при очистке растворов от платиноидов, до значений (г/дм³): 2,5–9 Pt; $\leq 0,01 \text{ Pd, Ag}$ в соответствии с реакциями (1) и (2):



Выделившийся осадок отделяют от раствора и вместе с концентратом МПГ перерабатывают по основной технологии. Фильтрат после корректировки по аммиаку направляют на операцию платинирования.

При механической обработке титановых (Вt–1.0) матриц устраняют заусеницы на торцах и в местах сверления технологических отверстий, а также шлифуют и полируют все поверхности с использованием наборных дисков из наждачной бумаги.

Химическая обработка поверхности титановой основы перед нанесением активного слоя начинается с травления титана в концентрированной соляной кислоте и образования гидридной пленки, которая в основном и определяет прочность сцепления покрытия с основой. По сравнению с разбавленной соляной кислотой, когда формируется сплошной гидридный слой, в концен-

Физическая химия

трированной кислоте дополнительно образуются микрошероховатости из TiH_2 [8], повышающие адгезионную способность пленки и обеспечивающие более прочное сцепление ее с покрытием. Поэтому важно соблюдать кислотность раствора травления и своевременно его заменять при насыщении ионами титана.

Возможно, толщина гидридного слоя зависит от соотношения скорости диффузии водорода через гидрид и скорости его растворения в кислоте, в связи с чем часть титановых матриц подвергали травлению в течение суток в концентрированном растворе соляной кислоты со средней убылью массы матрицы 4–6 % от исходной величины.

Важным условием получения качественных ПТА является минимизация промежутка между операциями травления и платинированием. Электроосаждение платины на обезжиренную и промытую титановую основу как исходную, так и предварительно протравленную проводили в электролизере ящичного типа объемом 120 дм³ с перемешиванием электролита при следующих режимах: плотность тока (25–300) А/м²; потенциал катода (0,4–0,8) В; разность потенциалов пары анод–катод (1–2,5) В; коэффициент использования тока по платине (1–13,5) %; значение рН электролита (7–9); продолжительность процесса (1–3) ч; температура (323–358) К; концентрация в электролите (г/дм³): (2–8) Pt, (0,01–0,02) Pd; масса платины в активном слое (1–11) г (табл. 3).

Таблица 3

Режимы изготовления образцов платинированных титановых анодов

Параметры	Без травления		С травлением	
	Стойкие аноды	Разрушенные аноды	Стойкие аноды	Разрушенные аноды
Ток (плотность), А (А/м ²)	10 (65 А/м ²), 20 (130 А/м ²)	20	30 (70 А/м ²)	30 (70 А/м ²)
Продолжительность, ч	1,5–2	1–2	2	1,5–2
Температура электролита, К	325–343	327–356	330–338	330–338
рН электролита	7,5–8,38	6,9–8	8–8,3	7,6–8,8
Перемешивание электролита	Вручную, с интервалом 30 мин		Барботаж воздухом	
Pt, г/дм ³	2,6–4,52	2,26–3,57	5,98 ^{нач} –5,67 ^{кон}	5,08 ^{нач} –4,92 ^{кон}
Pd, г/дм ³	0,01	0,01–0,02	–	
m _{Pt} на 1 ПТА, г	0,8–1,2	0,8–7,3	5,5–11,3	1,2–5,3
Обезжиривание, промывка	+		+	
E _{катод} , В	–(0,37–0,6) (10А) –(0,5–0,8) (20А)	–(0,4–0,56) (20А)	–	–(0,4–0,53)
E _{анод–катод} , В	0,9–1,8 (10А) 2,2–2,5 (20)	1,2–2,5	1,3–2,4	2,1–2,4
КТ _{Pt} , %	1,78; 1,03	3,6–8,5	5,08–9,48	1,19–4,79

Установлено, что при высоких (200–300 А/м²) плотностях тока образуются рыхлые, или в виде фольги, отслаивающиеся осадки, что неприемлемо для защитного гальванического покрытия, возрастает коэффициент использования тока по водороду. При низких (≤ 50 А/м²) значениях плотности тока увеличивается продолжительность и снижается производительность процесса. При плотности тока ~ 70 А/м² коэффициент использования тока по платине (КТ_{Pt}) в зависимости от исходной концентрации металла (4,9–7,6 г/дм³) достигает 1,2–13,5 % в течение 1–3 ч при среднем значении КТ_{Pt} ≈ 2 %.

Средняя расчетная толщина платинового покрытия изготовленных опытных образцов составила 1,86 мкм. Были изготовлены аноды с расчетной толщиной платинового покрытия 0,3–5,2 мкм. При тонком (< 0,3 мкм) покрытии увеличивается переходное сопротивление на границе титановой основы и слоя платины; при утолщении покрытия и уменьшении переходного сопротивления увеличивается расход платины.

Используя опытные образцы ПТА в качестве анодов на электролизной ванне операции электроэкстракции серебра из азотнокислых растворов, исследовали влияние на прочность сцепления основы с активным слоем, стойкость покрытия, эффективность удаления порошкообразной пла-

тины. Платинирование проводили на обезжиренную спиртом и промытую водой гладкую поверхность титановой матрицы. Покрытие получилось гладкое, ровное, светло-серое с металлическим блеском. В начальный период эксплуатации ПТА в промышленных условиях потенциал анода составлял 1,7–1,8 В; величина тока 1,2 кА; омическое перенапряжение 3–3,2 В, которое со временем снижалось. К окончанию процесса электроэкстракции напряжение на парах анод–катод снижалось с 4,2 до 2,5 В. Продолжительность процесса в среднем составила 720 ч.

Выявлено, что образцы ПТА, не прошедшие операцию травления и имеющие гладкую поверхность, обладают низкой стойкостью: некоторые оставались без видимых изменений и повреждений; на поверхности остальных присутствовали признаки разрушения платинового покрытия, а именно: отслаивание от титановой матрицы, наличие на поверхности мелких язв, фиолетово-синее окрашивание и др. Две трети ПТА с неповрежденным покрытием получены платинированием при катодной плотности тока 25,3 А/м²; остальные – при 50 А/м². Для анодов, прошедших предварительное травление, потеря массы составила 0,009–0,28 % от исходной величины.

Заключение

1. Процессы коррозии ПТА и выделения кислорода, протекающие на поверхности платинового покрытия анода, взаимосвязаны: максимальное растворение платиновой поверхности анода происходит при достижении потенциалов реакции выделения кислорода.

2. Для увеличения силы сцепления титановой поверхности с активным слоем платины необходимо проводить травление в концентрированной соляной кислоте с целью образования микрошероховатостей; прокаливание при температуре ~873 К способствует закреплению платинового слоя на матрице.

3. Разработанный способ изготовления ПТА при оптимальных параметрах: рН ≥ 6,9; концентрация Pt ≥ 2,2 г/дм³; плотность тока $I_k \approx 70$ А/м²; продолжительность ≥ 1,5–2 ч с предварительной подготовкой поверхности матрицы травлением и постоянным перемешиванием электролита в процессе электролиза позволяет получить аноды необходимых размеров с регулируемой толщиной активного слоя платины, а также осуществить регенерацию поврежденного покрытия без привлечения дорогостоящего оборудования с использованием растворов действующего аффинажного производства, которые после применения возвращаются в основную технологию.

Литература

1. Производство аффинированных золота и серебра на АО «Уралэлектромедь» / К.А. Плеханов, А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, Д.Ю. Скопин // Цветные металлы. – 1999. – № 5. – С. 27–29.
2. Калиновский, Е.А. Стойкие аноды – одно из звеньев технического прогресса в прикладной электрохимии / Е.А. Калиновский // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – Т. 34. – № 5. – С. 117–121.
3. Колотыркин, Я.М. Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлоокисных анодах на их основе / Я.М. Колотыркин, В.В. Лосев, А.Н. Чемоданов // Итоги науки и техники. Сер. «Коррозия и защита от коррозии». – 1986. – Т. 12. – С. 3–60.
4. Евдокимов, С.В. О коррозионном поведении оксидных рутениево титановых анодов в условиях хлорного электролиза / С.В. Евдокимов // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 1. – С. 259–264.
5. Ямпольский, А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А.М. Ямпольский. – Л.: Машиностроение, 1971. – 128 с.
6. Хотянович, С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / С.И. Хотянович. – Вильнюс: Мокслас, 1976. – 148 с.
7. Пат. 2267564 Российская Федерация, МПК⁵¹ С 25 D 3/50. Способ изготовления платино-титановых анодов / В.В. Ашихин, А.Б. Лебедь, С.А. Краюхин и др. – № 2004108494; заявл. 24.03.04; опубл. 10.01.06, Бюл. № 2. – 6 с.
8. Грилихес, С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов: Приложение. Вып. 1. Гальванотехника и обработка поверхности / С.Я. Грилихес. – М.: Машиностроение, 1994. – 192 с.

Поступила в редакцию 11 января 2012 г.

RECEPTION OF THE STRONG PLATINIZED TITANIC ANODES

The way of manufacturing strong anodes from semiproducts of manufacture of a concentrate of metals of platinum group, by means of platinization of the titanic matrixes, satisfying to conditions of course of electrode processes in nitrate electrolits is considered at electroextraction silver in technology affinage.

Keywords: the platinized anode, silver, electroextraction, affinage.

Lebed Andrey Borisovich – PhD (Technical), The Chif of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Лебедь Андрей Борисович – кандидат технических наук, начальник Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru

Shpol'takova Irina Aleksandrovna – The Process Engineer of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Шполтакова Ирина Александровна – инженер-технолог Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru

Maltsev Gennady Ivanovich – Dr. Sc. (Technical), The Chief Specialist of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Мальцев Геннадий Иванович – доктор технических наук, главный специалист Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru

Vorontsova Tatyana Evgenyevna – The Process Engineer of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Воронцова Татьяна Евгеньевна – инженер-технолог Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru