

**ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

Льяшенко Тетяна Олександрівна

**ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ ОКСИДНОКОБАЛЬТОВИХ МАЛОЗНОШУВАНИХ  
АНОДІВ З МЕТОЮ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З  
ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ**

05.17.03 - Технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків - 1996

ЛННБ України ім.В.Стефаника

4В 35.171



00751960 (S)

РОБОТУ ВИКОНАНО у Харківському державному політехнічному університеті.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
Байрачний Борис Іванович

Офіційні опоненти:

Доктор технічних наук, професор  
Каліновський Євген Адамович

Кандидат хімічних наук, професор  
Савгіра Юрій Олексійович

Провідна організація:

Державне підприємство Харківський завод "Електроапаратури",  
м. Харків

Захист відбудеться 27 травня 1996 р. о 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 02.09.09 в Харківському державному політехнічному університеті (310002, м.Харків, МПС, вул. Фрунзе, 21).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківського державного політехнічного університету.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Автореферат розісланий

27 травня

1996р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Якименко Г.Я.

### Актуальність роботи.

В гальвано-хімічному комплексі України накоплюється велика кількість відпрацьованих розчинів, частка яких викидається в навколишнє середовище. Тому гостро стає проблема утилізації цих розчинів з метою вилучення іонів важких металів для наступної їх регенерації.

Об'єктом досліджень було обрано оксиднокобальтові електроди та їх використання в травильних розчинах, що містять хлор-іони: на основі хлорного заліза, мідно-амонійному, а також відпрацьованих електролітах. Регенерація зазначених розчинів електрохімічним способом здійснюється за допомогою інертних малозношуваних анодів. Використання відомого титан-оксиднорутенієвого (ОРТА) електрода для регенерації розчинів недоцільне через його характеристики та дефіцитність. Було поставлено завдання знайти матеріал, який мав би стійкість, стабільність характеристик під час роботи та низьку вартість і недефіцитність для створення нерозчинного анода. На підставі літературного огляду була обрана система титан-оксид кобальту ( $Ti-Co_3O_4$ ), де оксид кобальту має необхідні властивості для роботи в середовищі, що містить хлор-іони.

Були обрані два шляхи синтезу титан-оксиднокобальтового електрода: хімічний - термічним розкладанням солі кобальту (нітрата), головним недоліком якого є виділення оксидів азоту, та електрохімічний - анодним окисленням із розчину сульфату кобальту, який з екологічної точки зору має перевагу.

### Мета роботи.

Отримати електрохімічним та термічним методом титан-оксиднокобальтові електроди. Дослідити властивості, стабільність роботи, електродні процеси на  $Ti-Co_3O_4$  електродах, як термічно, так і електрохімічно синтезованих, в розчинах, що містять хлор - іони з метою їх регенерації та вилучення іонів важких металів.

### Наукова новизна дисертаційної роботи:

- синтезовано оксиднокобальтове покриття на пористій титановій основі, запропоновано новий електрохімічний спосіб синтезу  $Ti-Co_3O_4$  електрода;

- визначені основні кінетичні залежності електрохімічного синтезу  $Ti-Co_3O_4$  електрода на основі запропонованого механізму;

- досліджено стабільність роботи та електрохімічні характеристики електродів в розчинах, які містять хлор - іони;
- досліджено анодні процеси на  $Ti-Co_3O_4$  електродах в розчинах, які містять хлор-іони;
- проаналізовано можливість вилучення міді з відпрацьованих розчинів травлення на основі хлорного заліза.

Практичне значення роботи полягає в тому, що

- запропоновано технологічний процес електрохімічного синтезу  $Ti-Co_3O_4$ , який має перевагу перед термічним з точки зору більш високих електрохімічних характеристик та охорони оточуючого середовища та не потребує додаткових витрат на обладнання;
- розроблено та промислово випробувано нерозчинний  $Ti-Co_3O_4$  електрод, рекомендований як анод при регенерації відпрацьованих розчинів, що містять хлор - іони, виробництва друкованих плат та вилучення іонів важких металів.

Апробація роботи. Основні результати роботи було представлено на:

Міжнародній конференції "Гальванотехніка-93. Процеси, екологія, устаткування" (м.Москва, 1993 р.):

Міжнародній конференції-виставці "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів - Корозія- 94" (м.Львів, 1994 р.):

Науково-технічних конференціях аспірантів і співробітників Харківського державного політехнічного університету у 1992-1995 рр.

Публікації. За темою дисертаційної роботи надруковано 3 статті, 2 тез. доповідей та одержано рішення експертизи про видачу патенту на винахід.

Обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків та додатку. Викладена на 111 сторінках машинописного тексту, містить 13 таблиць і 29 рисунків. Список літератури містить 88 найменувань робіт вітчизняних та зарубіжних авторів.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено оцінку стану проблеми, обґрунтовано

актуальність теми дослідження, сформульована мета роботи та її практичне значення.

У першій главі наведено огляд літератури з питань, які досліджуються в роботі. Наведено характеристику оксидів перехідних металів, зокрема  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та інших кобальтитів. Було розглянуто електрофізичні, хімічні та каталітичні властивості оксиду кобальту. Аналіз літературних даних показав, що  $\text{Co}_3\text{O}_4$  виявляє стабільність роботи в розчинах, які містять хлор-іони. Проаналізовано можливі електродні процеси, що відбуваються на  $\text{Ti-Co}_3\text{O}_4$  електродах в різноманітних середовищах.

У першій главі наведено огляд методів отримання оксиду кобальту на електропровідну основу, зокрема на титанову.

Наприкінці літературного огляду визначено основні завдання та обґрунтований вибір об'єктів досліджень.

У другій главі описано методику проведення експерименту, наведено характеристику методів, що використовуються для дослідження кінетичних параметрів електрохімічного синтезу  $\text{Ti-Co}_3\text{O}_4$ , властивостей утворених оксидів, також наведено методику отримання титан-оксиднокобальтових електродів термічним та електрохімічним способами. У роботі використовуються потенціодинамічний, гальванодинамічний, гальваностатичний, а також хронопотенціометричний методи досліджень. Склад утвореного оксиду кобальту виявлено за допомогою методу лазерної мас-спектрометрії. Умови синтезу  $\text{Ti-Co}_3\text{O}_4$  електродів виявлено за допомогою методу повного факторного експерименту (ПФЕ).

Третю главу присвячено вивченню кінетичних особливостей електрохімічного формування  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Було використано циклічні вольтамперограми, отримані з розчинів сульфату кобальту (0,645 моль) та сульфату кобальту (0,645 моль) з окислювачем калієм двохромовоокислим (0,007 моль) на платиновій і титановій основі, на які попередньо було осаджено електрохімічним методом  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

За даними аналізу отриманих залежностей було встановлено величини електродної поляризації прямого та зворотного ходу. Запроваджений в розчин окислювач калій двохромовоокислий запобігає відновленню окисленого кобальту. Відбувається заміщення цієї реакції на реакцію відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ .

Згідно з експериментальними даними природа основи, яку вкриває  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , впливає на величину поляризації. Якщо вона має поверхневий шар оксиду з більш підвищеною провідністю (Pt) в порівнянні з титаном, то густина струму активації істотно вища.

Аналіз потенціодинамічних анодних залежностей, що отримані з розчину  $\text{CoSO}_4$  (0,645 моль), відображають кінетику росту та формування  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Їх інтерпретація в напівлогарифмічних координатах має лінійний характер при невеликих швидкостях розгортки та нелінійний при великих. Це свідчить про гальмування анодної реакції формування осаду електрохімічною і хімічною стадіями.

Аналіз поляризаційних залежностей окислення  $\text{Co}^{2+}$  в розчині  $\text{CoSO}_4$  (0,645 моль), показує, що  $\text{Co}_3\text{O}_4$  утворюється при густині струму 2,5 - 3  $\text{A}/\text{дм}^2$ . Інтерпретація цих залежностей в напівлогарифмічних координатах в діапазоні потенціалів  $E=1-1,5$  В має лінійний характер і наведена у вигляді двох лінійних відрізків (рис 1), які описані рівняннями (1, 2):

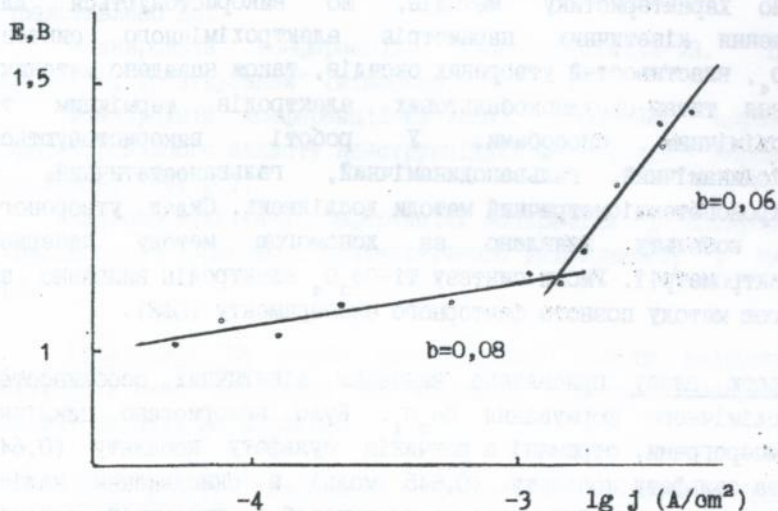


Рис. 1. Анодна гальванодинамічна залежність синтезу  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на платиновій основі в розчині  $\text{CoSO}_4$  (0,645 моль).

$$E_0 = 1,37 + 0,08 \lg j \quad (1)$$

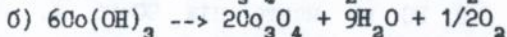
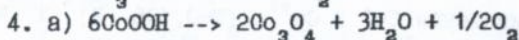
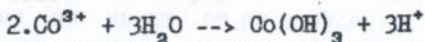
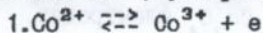
$$E_0 = 2,99 + 0,66 \lg j \quad (2)$$

Коефіцієнт  $b=0,08$  близький до теоретичного значення для

формування оксидних шарів на інертному електроді. Тому для першого відрізка процес формування оксиду може бути описаний рівнянням електрохімічної кінетики.

З підвищенням густини струму нахил кривої змінюється ( $b=0,66$ ), що характерно для формування осадків на технічно окислених електродах при високих густинах струму, тому що платина вже покрита тонким шаром оксиду.

Злом на залежності у точці  $j=2,7 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> свідчить про зміну механізму формування оксидного покриття. В результаті вивчення кінетичних особливостей формування оксиду кобальту, його складу та властивостей запропоновано механізм електрохімічного формування  $Co_3O_4$ , що містить у собі електрохімічну стадію окислення іонів  $Co^{2+}$ , утворення гідроксиду та їх дегідратації:



Четверту главу присвячено дослідженню властивостей титан-оксиднокобальтових електродів та електродним процесам, що відбуваються під час електролізу в розчинах, які містять хлор-іони.

Для прогнозування електродних реакцій у відпрацьованому розчині травлення на основі хлорного заліза було виконано розрахунок окисно-відновлених потенціалів у запропонованій системі. Як модельний використовували розчини  $FeCl_3$  та  $CuCl_2$  із різною концентрацією. Розрахунок було виконано з врахуванням гідратації та комплексоутворення  $Fe^{3+}$  і  $Cu^{2+}$ . В результаті було зроблено висновок, що в умовах катодної поляризації очікується відновлення  $Cu^{2+}$  та  $Cu^+$  до  $Cu$ ,  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ . При анодній поляризації очікується окислення  $Cu^+$  до  $Cu^{2+}$ , а потім  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ .

Досліджено анодну поведінку титан-оксиднокобальтового електрода в розчині, який моделює відпрацьований розчин для травлення друкованих плат на основі хлорного заліза.

Було отримано серію поляризаційних залежностей у розчинах  $FeCl_2$  (0,8 моль),  $FeCl_3$  (0,62 моль),  $FeCl_2$  (0,8 моль) +  $FeCl_3$  (0,62 моль), а також в суміші розчинів  $FeCl_3$  (0,62 моль) +  $FeCl_2$  (0,8 моль) +  $CuCl_2$  (0,37 моль),  $FeCl_3$  (1,25 моль) +  $FeCl_2$  (0,8 моль) +  $CuCl_2$

(0,37 моль),  $\text{FeCl}_3$  (1,56 моль) +  $\text{FeCl}_2$  (0,8 моль) +  $\text{CuCl}_2$  (0,37 моль) для визначення впливу концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  на анодну поляризацію оксиду кобальту, отриманого термічним і електрохімічним способами, і для розглядання можливих анодних реакцій.

Аналіз цих залежностей показує, що в інтервалі потенціалів до 1,5–2 В та густини струму до  $3 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> виділення хлору з розчинів на  $\text{Ti-Co}_3\text{O}_4$  електродах, які були синтезовані термічно та електрохімічно, практично не спостерігається. Такий ефект пояснюється впливом іонів заліза на електродну реакцію. Особливо це виявляється в присутності  $\text{Fe}^{2+}$ , який окислюється при рівноважних потенціалах +0,811 – +0,844 В, що на 500 – 550 мВ менше ніж стаціонарний потенціал виділення хлору.

Реакції, що протікають на  $\text{Ti-Co}_3\text{O}_4$  електродах, в розчинах, що містять  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , вказують на те, що як на термічно, так і на електрохімічно синтезованих електродах в першу чергу відбувається окислення  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E=0,136$  В) і  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  ( $E=0,771$  В) з ВС не менше ніж 90–95 %, яке протікає в приелектродному шарі електроліту, потім виділення кисню ( $E=1,23$  В) та хлору ( $E=1,359$  В), що знаходиться в розчині.

У даному випадку на сумарний електродний процес впливає перенапруга іонізації, хімічна перенапруга, а також омична поляризація, яка проявляється в оксиді.

Перенапруга дифузії в даному електродному процесі може проявлятися тільки під час руху заряджених часток в оксиді, які виявити при одночасному проявленні перенапруги іонізації дуже складно.

Катодні процеси, що протікають в цій системі, досліджено в розчинах  $\text{FeCl}_3$  (2,6 моль) і  $\text{CuCl}_2$  (0,4 моль) та в суміші цих розчинів. Аналіз катодних поляризаційних залежностей показує, що в суміші розчинів при катодній поляризації на мідному і сталевому електродах виділяється мідь, швидкість осадження якої залежить від концентрації  $\text{FeCl}_3$ . Вихід за струмом у відпрацьованому травильному розчині на основі хлорного заліза складає 10–15 %.

Хлорид заліза гальмує швидкість катодної реакції завдяки реакції травлення міді, а також відновленню іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Отримані поляризаційні залежності дозволяють встановити основні закономірності вилучення міді з відпрацьованих розчинів травлення друкованих плат електрохімічним способом. Вони визначаються області потенціалів катода  $E=0,1$  –  $-0,2$  В та

густиною струму  $(2-5) \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>.

Далі в четвертій главі також було досліджено анодну поведінку  $Ti-Co_3O_4$  у відпрацьованому мідно-амонійному розчині травлення друкованих плат складу  $CuCl_2$  (0,67 моль) +  $NH_4Cl$  (1,5 моль) + аміак (0,7 моль).

В процесі травлення концентрація міді змінюється від 0,58 моль до 1,4 моль. Для досліджень було взято початковий розчин 1 розчин, розведений до концентрації з кількістю міді 0,7 моль і 0,3 моль.

Згідно з літературними та експериментальними даними в досліджуваному розчині, який містить іони  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ , в якому відбувається комплексоутворення, в першу чергу реалізуються реакції  $Cu^+ = Cu^{2+} + e$  ( $E=0,136$  В), потім окислення  $NH_4^+$  до  $N_2$ ,  $N_2OH$  та  $N_2H_2$ .

У цій главі було розглянуто використання титан-оксиднокобальтових електродів у розведених розчинах, які моделюють розчини з ванн уловлювання, що містять іони хлору та важких металів, з метою їх вилучення та регенерації електролітів.

Дослідження поведінки титан-оксиднокобальтових електродів було проведено в розчинах  $NaCl$  (1,7 моль), які використовуються як модельні. В цих розчинах на  $Ti-Co_3O_4$  електродах в інтервалі густини струму  $(0,1-5) \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> при потенціалах вище 1,36 В відбувається утворення  $NO$  при рН 1-3, ймовірно також треба вважати реакцію виділення кисню ( $E=1,228 - 1,051$ , при рН 1-3).

Результатом проведених досліджень стали випробування  $Ti-Co_3O_4$  електродів, що були отримані термічним та електрохімічним способами, на стабільність роботи в розчинах, що містять хлор-іони, під час 100 годинної роботи:

1) В заводському відпрацьованому розчині травлення друкованих плат на основі хлорного заліза  $FeCl_3$  (1,25 моль) +  $FeCl_2$  (0,8 моль) +  $CuCl_2$  (0,37 моль).

2) Мідно-амонійному  $CuCl_2$  (0,67 моль) +  $NH_4Cl$  (1,5 моль) + аміак 50 мл/л.

3) Розведеному розчині цинкування  $ZnCl_2$  (0,22 моль) +  $NH_4Cl$  (0,75 моль).

Для всіх досліджуваних розчинів характерно, що швидкість корозії термічно синтезованого  $Ti-Co_3O_4$  на 4-7 % вище швидкості корозії електроду, який синтезований електрохімічним методом.

Однак, потенціал електрохімічного  $Ti-Co_3O_4$  на 10 % вище, ніж на термічного, за рахунок утворення проміжного шару  $TiO_2$ . Таким чином, в результаті досліджень встановлено, що найменший відсоток зносу електродів у розведеному розчині цинкування, а найбільший – в мідно-амонійному розчині травлення завдяки утворенню стійкого комплексу кобальту (III), що входить до складу оксиду, з аміаком ( $Co(NH_3)_6^{3+}$   $K=3,1 \cdot 10^{-33}$ ).

В таблиці наведено результати випробувань  $Ti-Co_3O_4$  електродів у заводському відпрацьованому розчині травлення друкованих плат на основі хлорного заліза  $FeCl_3$  (1,25 моль) +  $FeCl_2$  (0,8 моль) +  $CuCl_2$  (0,37 моль), робоча поверхня електрода 20  $cm^2$ , маса термічно синтезованого оксиду 0,24 г, маса електрохімічного – 0,4 г.

Таблиця 1.

Результати випробувань  $Ti-Co_3O_4$  електродів

Кількісні характерис- тики	Час роботи електрода в годинах					
	10		50		100	
	тер	ех	тер	ех	тер	ех
витрати $Co_3O_4$ в процесі роботи, %	1	0,7	62	50	87	82
витрати $Co_3O_4$ в процесі роботи, год	0,0024	0,0028	0,1488	0,2	0,2088	0,328
швидкість корозії $г/см^2 \cdot год$	$1,2x 10^{-5}$	$1,4x 10^{-5}$	$1,49x 10^{-4}$	$2x 10^{-4}$	$1,04x 10^{-4}$	$1,64x 10^{-4}$
потенціал електрода, Е, В	1,6	1,9	1,8	2,1	2,1	2,5

П'ята глава присвячена розробці технологічного процесу виготовлення титан-оксиднокобальтового електрода термічним та електрохімічним методами. Для виявлення параметрів синтезу  $Co_3O_4$  був використаний метод повного факторного експерименту (ПФЕ).

Хімічний спосіб синтезу оксиду кобальту містить операцію просочення титанової основи розчином азотнокислого кобальту з подальшим її пропіканням, в результаті чого відбувається термічний розклад  $Co(NO_3)_2$  та формування  $Co_3O_4$ .

Параметрами, що впливають на формування  $Co_3O_4$ , були взяті температура синтезу –  $X_1$  (250–450°C), концентрація  $Co(NO_3)_2$  –  $X_2$  (1–2 моль), час разового пропікання зразку –  $X_3$  (2–10 хв).

Відгуком по впливу вихідних параметрів були маса

продукту розкладання ( $\text{г/см}^2$ ) та ресурс роботи електрода (хв) при товщині активного шару на електроді  $\delta = 50$  мкм, який використовують анодом в розчині 1,7 моль  $\text{NaCl}$  при  $j = 1 \cdot 10^{-2} \text{А/см}^2$ .

На підставі ПФЕ були отримані емпіричні рівняння, які враховували вплив параметрів синтезу на властивості оксиду кобальту.

$$Y_1 = 0,125 - 1,66 \cdot 10^{-3} X_2 + 6,66 \cdot 10^{-3} X_3 \quad (1)$$

$$Y_2 = 10 + 2X_1 + 2,25X_3 \quad (2)$$

Емпіричне рівняння (1), що описує вплив факторів на вихід кінцевого продукту, показує, що основними являються фактори температури та концентрації. Час разового пропікання зразка в інтервалі часу, який розглядається, істотного впливу на збільшення ваги продукту не має, що було доведено експериментально.

Для другого рівняння, яке враховує вплив параметрів синтезу на ресурс роботи електродів, основними факторами є температура піролізу та час піролізу зразків. За невеликий час пропікання або при низькій температурі в оксиді зберігаються  $\text{OH}^-$  та  $\text{NO}_3^-$  групи, а при вищій температурі та тривалому часі пропікання оксид, що формується, розпадається на  $\text{CoO}$  та  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , а також відбувається окислення  $\text{Ti}$  до  $\text{TiO}_2$ . Концентрація вихідного розчину  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  на якість оксиду, який отримано, не впливає.

В результаті експерименту виявлено, що оптимальна концентрація  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  становить 1,4 - 1,6 моль. Використання концентрації азотнокислого кобальту нижче 1,4 моль недоцільно через низький вихід продукту, а вище неможливо, тому що максимальне значення концентрації близьке до насиченої розчинності азотнокислого кобальту.

Таким чином, на підставі виконаних досліджень та промислових випробувань розроблено технологічний процес отримання  $\text{Ti-Co}_3\text{O}_4$  хімічним методом, який вміщає такі операції:

1) знежирювання та промивка титанової основи згідно ГОСТ 9.305-84;

2) травлення в 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; час-5-10 хв;  $t=80^\circ\text{C}$ ;

3) нанесення оксиду з розчину складу, моль:

кобальт азотнокислий 1,4 - 1,6

температура 300-400°C

час разового пропікання зразка 2-10 хв

4) операцію 3 повторити 5-10 разів.

Електрохімічний метод синтезу  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на пористу титанову основу складається в анодному осадженні із розчину сульфату кобальту.

За базові параметри було взято концентрацію кобальту сірчаноокислого -  $X_1$ , анодну густину струму -  $X_2$ , при якій йде електроліз, і температуру електроліту -  $X_3$ . Відгуком є швидкість нарощування покриття ( $\text{г/А.г}$ ) (рівняння 3) та ресурс роботи електрода, що використовується анодом в 1,7 моль  $\text{NaCl}$  при  $j = 0,01 \text{ А/см}^2$  (рівняння 4).

В результаті були отримані рівняння, які враховують кількісні та якісні характеристики оксиду:

$$Y_1 = 0,602 + 0,23X_1 + 0,097X_2 + 0,109X_3 \quad (3);$$

$$Y_2 = 16,25 + 5X_1 + 2,5X_2 + 2,75X_3 \quad (4).$$

Аналізуючи отримані емпіричні рівняння та експериментальні дані, можна сказати, що із трьох параметрів, які впливають на кількість і якість отриманого оксиду, головним є концентрація сірчаноокислого кобальту (коефіцієнт регресії  $b_1$  в два рази більш  $b_2$  та  $b_3$ ). Вплив густини струму на характеристики отриманого оксиду практично однаковий ( $b_2 \approx b_3$ ).

Основою для нанесення оксиднокобальтового покриття служать пластини з пористого титану, катодами служать аналогічні пластини, які використовуються потім для анодного осадження оксиду. Як окислювач у розчин введено калій двохромовокислий, він запобігає осадженню на катоді кобальту і дозволяє використовувати титанові католи згодом як основу для нанесення покриття.

За експериментальними та дослідно-промисловими даними було запропоновано технологічний процес синтезу титан - оксиднокобальтового електрода електрохімічним способом:

1) знежирювання та промивка титанової основи згідно ГОСТ 9.305-84;

2) травлення в 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; час-5-10 хв;  $t=80^\circ\text{C}$ ;

3) промивка в проточній воді;

4) нанесення оксиду кобальту з електроліту складу, моль:

кобальт сірчаноокислий	0,3 - 1,3
калій двохромовокислий	0,007 - 0,3
температура	20-60°C
густина струму	0,1-1 А/дм <sup>2</sup> ;

5) промивка у ванні уловлювання, розчин якої використовується для коректування електроліту.

Методом лазерної мас-спектрометрії доведено, що отриманий термічним та електрохімічним способами оксид відповідає  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### Висновки

1. Розроблено електрохімічний і термічний способи одержання титан-оксиднокобальтових малозношуваних анодів, які використовуються при електролізі хлоридних розчинів, що містять іони важких металів.

2. Запропоновано хімічно стійкий матеріал із пористого титану, який використовується як матриця для осадження оксиду кобальту. Ресурс роботи оксиднокобальтових електродів із такою матрицею перевищує показники інертних основ з графіту, нікелю та інших матеріалів в 5-10 разів.

3. Досліджено кінетичні параметри електрохімічного синтезу оксиду кобальту. Встановлено електрохімічну природу окислення іонів кобальту під час формування оксиду.

4. Встановлено механізм електрохімічного синтезу оксидних сполук кобальту із розчинів сульфату кобальту.

5. Вивчено фізико-хімічні властивості покриття із оксидів кобальту методом лазерної мас-спектрометрії. Встановлено, що покриття складаються з  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

6. Встановлені основні параметри анодних реакцій ОКТА електрода у мідно-амонійному розчині травлення друкованих плат та розчині цинкування. Виявлено граничні умови протікання реакцій, при яких виключається виділення хлору.

7. Досліджено анодні реакції на титан-оксиднокобальтових електродах у відпрацьованому розчині травлення друкованих плат на основі хлорного заліза, який містить іони  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ . Встановлені умови протікання реакцій окислення фері іонів.

8. Запропоновано використання оксидних електродів для регенерації та вилучення міді з відпрацьованих розчинів травлення друкованих плат.

9. Методом повного факторного експерименту виявлено основні та другорядні фактори, які впливають на якість оксидного електрода під час синтезу оксиду кобальту на пористій титановій основі.

10. Запропоновано технологічну схему синтезу титан-оксиднокобальтового електрода.

11. Проведено дослідно - промислові випробування

оксидно-кобальтових анодів при регенерації хлоридних і мідно-амонійних розчинів виробництва друкованих плат. Показано стабільність їх роботи. Швидкість руйнування оксиду кобальту складає  $(0,33-0,82) \cdot 10^{-2} \text{ г/А.год}$  для термічно синтезованих анодів і  $(0,27-0,7) \cdot 10^{-2} \text{ г/А.год}$  для електрохімічних.

Термін служби запропонованих електродів складає 1 - 1,5 роки.

Основні результати досліджень, наведених у дисертації, викладено в таких роботах:

1. Байрачний Б.И., Орехова В.В., Рой И.Д., Ильяшенко Т.А., Зуевская Н.В. Прогрессивные электролиты для осаждения металлов и сплавов.//Гальванотехника и обработка поверхности. М.:ЦНИИ "Электроника"-1993.-т.2. N 5.-с.16-19.

2. Байрачний Б.И., Ильяшенко Т.А., Скорикова В.Н. Катодное осаждение меди из отработанных разбавленных электролитов меднения.// Гальванотехника и обработка поверхности. М.: ВИНТИ.-1992.-т.1.- N 1-2.- с.94-95.

3. Байрачний Б.И., Ильяшенко Т.А., Фундука Т.М. Катодные процессы в растворах хлоридов железа и меди.// Украинский химический журнал. Киев.: "Наукова думка".-1995.-т.61.-N 9.-с.304-307.

4. Байрачний Б.И., Ильяшенко Т.О., Трубинова Л.В. Способ изготовления оксиднокобальтового электрода. Решение экспертизы про выдачу патенту від 26.03.96р. N 95010176, дата подання 11.01.95р.

5. Байрачний Б.И., Орехова В.В., Рой И.Д., Ильяшенко Т.А., Зуевская Н.В. Прогрессивные электролиты для осаждения металлов и сплавов.// Тез. международной конференции: Гальванотехника -93. Процессы, экология, оборудование. Москва-1993.-с.4.

6. Байрачний Б.И., Зуївська Н.В., Ильяшенко Т.О. Антикоррозийні захисні покриття оксидами та сплавами.// Тез. міжнародної конференції виставки: Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів.- Корозія-94. Львів-1994.-с.141.

#### ABSTRACT

Iljashenko T.A. Electrosynthesis of oxidescobalt low-wear anodes for heavy metals ion extracting out of wasted solutions. Thesis for a scientific degree of a Candidate of Technical

Sciences, Speciality 05.17.03, Technical Electrochemistry. Kharkov State Polytechnical University, Kharkov, 1996.

This thesis is dedicated to the synthesis of oxidescobalt low-wear anodes, which can possibly be used in wasted solutions with chlorine content, with the aim of their regeneration and copper extraction.

The technological process of electrochemical and thermal synthesis of titanium oxidescobalt electrodes has been developed, the comparative characteristic of obtained anodes is given, possible electrodes reactions have been analyzed, the recommendations concerning electrodes service life and stability of their operation are given. The main regularities of copper extraction out of wasted pickling solutions on the base of chlorine iron have been defined.

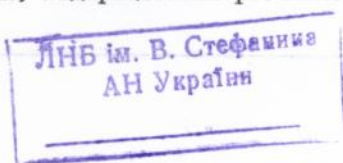
#### АННОТАЦИЯ

Ильяшенко Т.А. Электросинтез оксиднокобальтовых малоизнашиваемых анодов для извлечения ионов тяжелых металлов из отработанных растворов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. Харьковский государственный политехнический университет, г. Харьков, 1996 г.

Защищается диссертация, посвященная синтезу оксиднокобальтовых малоизнашиваемых анодов, которые возможно использовать для работы в отработанных хлорсодержащих растворах с целью их регенерации и извлечения меди.

Разработан технологический процесс электрохимического и термического синтеза титан-оксиднокобальтового электродов и дана сравнительная характеристика полученных анодов, проанализированы возможные на них электродные реакции, даны рекомендации по сроку службы и по стабильности работы электродов. Определены основные закономерности извлечения меди из отработанного травильного раствора на основе хлорного железа.

Ключові слова: електросинтез, оксиднокобальтовий, анод, вилучення, важкі метали, відпрацьовані розчини.



Ав 35.171

Відповідальний за випуск канд.техн.наук Бекетов В.О.

Підп. до друку 24.05.1996 р. Формат 60x90 1/16  
Папір друк.Н 1. Ум.друк.арк. 1,0. Обл.-вид.арк. 1,0  
Тираж 100 прим. Зам. N 31.