

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

на правах рукопису

Кравцов Ярослав Валерійович

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СКЛАДНИХ МЕТАЛІЧНИХ ТА
МЕТАЛОКСИДНИХ СИСТЕМ, ЩО МАЮТЬ КАТАЛІТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ**

05.17.03 - технічна електрохімія

**Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**



Харків - 1996



00739790 (Z)

№В.35.900

Роботу виконано у Харківському державному політехнічному університеті.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Байрачний Борис Іванович

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, професор
Калугін Володимир Дмитрович
2. Кандидат технічних наук, професор
Шагайденко Віктор Іванович

Провідна організація:

Акціонерне товариство відкритого типу "Елітан", м. Харків

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

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківського державного політехнічного університету.

Автореферат розісланий 17 листопада 1996 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Якименко Г.Я.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

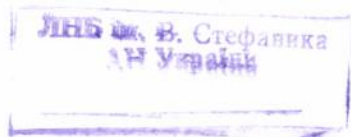
Актуальність роботи

В останні десятиріччя розвиток електронної та машинобудівної галузей промисловості супроводжувався збільшенням об'ємів викидів оксидів азоту в різноманітних операціях обпалювання та травлення. До цього часу викиди NO_x малої продуктивності, з щодобовим обсягом до двох тон, ніяк не знешкоджувались і приводили до значного забруднення атмосфери міст. Для нейтралізації таких викидів недоцільно використовувати відновлення NO_x в традиційних реакторах підвищеного тиску.

Об'єктом дослідження було вибрано складні металеві та металооксидні системи з каталітичними властивостями, такі як покриття "чорним" хромом, покриття діоксидом марганцю, покриття сплавом залізо-нікель. Використання ефективних поверхневих каталізаторів на металічних носіях дає змогу виготовляти реактори малого тиску з незначним опором протіканню газів. Було поставлено завдання знайти матеріали каталітичного покриття з максимальною каталітичною активністю, низькою собівартістю, значним строком роботи, можливістю подальшої регенерації. Каталізatori такого типу для знешкодження оксидів азоту до цього часу не використовувались. Для вивчення було вибрано електрохімічно синтезовані металеві та металооксидні покриття сполуками заліза, хрому, марганцю, нікелю, міді, як найбільш близькими до промислових каталізаторів з неблагородних металів.

Мета роботи

Електрохімічними методами синтезувати металеві та металооксидні системи з значною каталітичною активністю по відношенню до реакції відновлення NO_x . Вивчити технологічні особливості та механізм електросинтезу покриттів, вплив технологічних параметрів на властивості одержаних матеріалів. Визначити каталітичні



властивості одержаних матеріалів з прогнозованим терміном їх роботи в реакційному середовищі.

Наукова новизна дисертаційної роботи

-розроблені технологічні процеси синтезу каталітичних покриттів на основі діоксиду марганцю, композиційних хромових покриттів, сплава залізо-марганець,

-визначені основні кінетичні залежності електрохімічного синтезу покриттів сплавом залізо-нікель з сульфатних електролітів,

-досліджено вплив домішок в електролітах для осадження покриттів з чорного хрому,

-досліджено електрохімічні особливості осадження каталітичних покриттів діоксиду марганцю на нікелі, та титані з нікелевими покриттями,

-вивчено каталітичні властивості електрохімічно синтезованих металевих та металооксидних покриттів.

-вперше одержано математичну модель поведінки каталізаторів з електрохімічно синтезованих сплавів, яка представляє каталітичні процеси в реакційному просторі як функції статистичного розподілу.

Практичне значення роботи полягає у розробці технології електросинтезу каталітично активних покриттів, і використанню їх в апаратах для знешкодження промислових викидів NO_x .

Апробація роботи. Основні результати роботи було представлено на:

Міжнародній конференції First R. Agladze international symposium on electrochemistry of manganese. /м. Тбілісі, 1991 р./;

Міжнародній конференції Информационные технологии, наука, техника, технология, образование, здоровье. Материалы Н. Т. К. / м. Харків, 1995 р. /;

Українському електрохімічному з'їзді / м. Київ, 1995 р./;

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

Публікації: За темою дисертаційної роботи надруковано 3 статті та 3 тези доповідей.

Обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 6 розділів, висновків та додатку. Викладена на 120 сторінках машинописного тексту, містить 8 таблиць і 34 малюнка. Список літератури містить 80 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 дано огляд літератури з питань, які вивчаються в роботі. Наведено характеристики оксидів перехідних металів, розглянуто їх електрофізичні, хімічні та каталітичні властивості. Розглянуто механізми реакцій оксидів азоту з аміаком, воднем, окисом вуглецю, вплив природи каталізатора на напрямки перебігу реакцій, наведено приклади промислової роботи каталізаторів відновлення NO_x , проаналізована можливість електрохімічного відновлення оксидів азоту.

Наведено також огляд методів отримання металооксидних покриттів на поверхні металевих електродів.

У другій главі описано методіку проведення експериментів, наведено характеристику методів дослідження процесів електросинтезу каталітичних покриттів, вивчення їх властивостей. В роботі використовувались потенціодинамічний, гальванодинамічний, гальваностатичний, хронопотенціометричний методи. Вивчення кінетичних залежностей проводилось методом обертового дискового електрода.

Каталітичні властивості вивчались на протічному лабораторному реакторі, що входив до складу експериментальної установки. В цій главі приведені креслення реактора, схеми установок для вимірювання

концентрації NO_x в газах з застосуванням іонселективного електроду.

Третю главу присвячено вивченню процесів електроосадження плівок каталітичних покриттів електролітичними сплавами $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Cu} - \text{Fe}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$ осадженими з кислих електролітів, і покриттів "чорним" хромом, діоксидом марганцю, сплавом залізо-нікель з сульфаматного електроліту.

Для дослідження процесу осадження "чорного" хрому було використано поляризаційні залежності в електроліті складу, моль/л: $\text{CrO}_3 - 2$, $\text{CH}_3\text{COOH} - 0,1$, $\text{NH}_4\text{VO}_3 - 0,043$ із змінною концентрацією домішки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в межах $0,0017 - 0,0275$ моль/л. Виявлені данні дали змогу зробити висновок, що оптимальна концентрація домішки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ знаходиться в межах $0,0092 - 0,0207$ моль/л. Запропонована домішка суттєво підвищує покривну здатність покриття "чорним" хромом модифікованим залізом та ванадієм. Залежність величини граничного струму від концентрації домішки підкоряється рівнянню:

$$j = b \cdot C^a \quad (1)$$

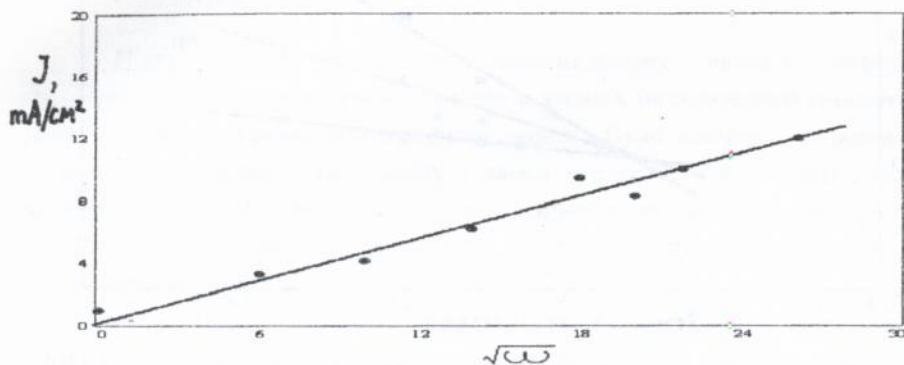
де j - гранична густина струму, $b = 15 \dots 23$; $a = 1,3$ - емпіричні коефіцієнти.

Дослідження процесів осадження сплаву залізо-нікель проводилось з електроліту, що містить сульфамат нікелю та сульфамат заліза з сумарною концентрацією 1 моль/л, $\text{pH} = 1,36$. Вивчено кінстичні закономірності при зміні співвідношення концентрацій на 20% за крок. За результатами аналізу отриманих потенціодінамічних залежностей оптимальним визнано склад електроліту, що містить 80% сульфамату заліза, 20% сульфамату нікелю.

Залежності потенціалів від $\lg j$ при осадженні сплаву з електроліту Fe-Ni ($80-20\%$) є прямими з нахилом $b = 0,20 \dots 0,35$, в діаназані швидкостей розгортки $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$ В/с, і значно перевищують теоретичне значення $b = 0,12$.

Для виявлення ролі дифузійних обмежень досліджено катодні реакції осадження сплаву на обертовому електроді.

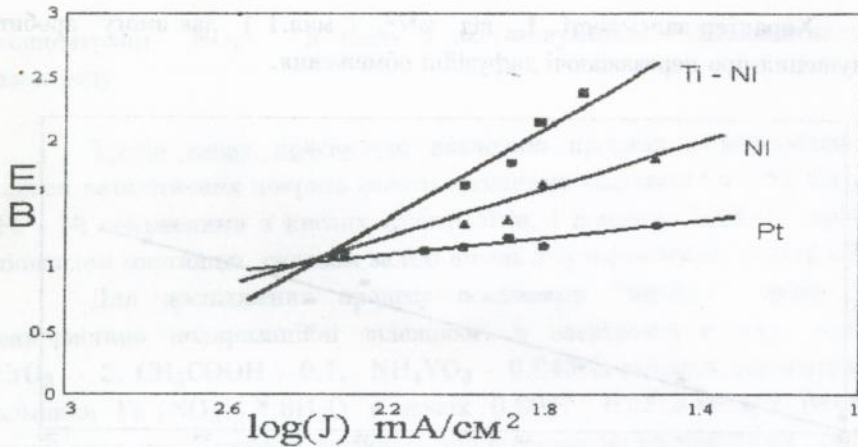
Характер залежності $I_{гр}$ від $\omega^{1/2}$ (мал.1) дає змогу зробити припущення про переважаючі дифузійні обмеження.



Мал.1 Залежність $J_{гр}$ від числа обертів при осадженні сплаву Fe-Ni з сульфатного електроліту, $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с.

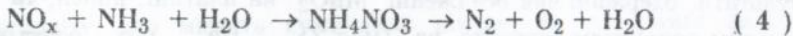
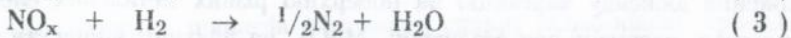
Осадження каталітичних плівок діоксиду марганцю на металеві електроди проводилась з сульфатних та нітратних розчинів, що близькі за складом електролітам для одержання електролітичного діоксиду марганцю (ЕДМ) з властивостями ЕДМ-1 та ЕДМ-2. Було вивчено особливості осадження діоксиду марганцю на поверхню різних металевих електродів. Результати, одержані при осадженні MnO_2 на платині, нікелі, та титані з нікелевим покриттям наведено на (мал.2). На цих електродах в оптимальному діапазоні густин струму $J = (25 \div 400)$ mA/cm², залежність потенціалу від густини струму підкорюється рівнянню Тафеля , що вказує на лімітування електродної реакції перенапрутою переходу.

При вивченні процесів осадження діоксиду марганцю на сталеву основу встановлено наявність значних ускладнень, внаслідок розчинення металу в кислому середовищі, для зниження впливу якого запропоновано електроліт з буферною домішкою сульфату амонію.



Мал.2. Залежності потенціалу від $\log(J)$ для титана вкритого шаром нікелю, нікелевого електроду, електроду з платини.

Четверта глава присвячена вивченню каталітичних властивостей покриття по відношенню до реакції відновлення NO_x аміаком та воднем. Процес вивчався при відновленні NO_x воднем для запобігання не бажаної реакції (3),



що заважає визначенню ступіня відновлення NO_x . Результати експериментів показали найбільш високу активність каталітичних покриття "чорний" хром та $\text{Ti} - \text{MnO}_2$, що сягає близько 90%, при вузькій зоні активності для покриття "чорний" хром при 280 - 330 °C. Найменше зменшення каталітичної активності каталізаторів з часом виявлено у покриття сплавом $\text{Fe} - \text{Ni}$ та діоксидом марганцю, що дозволяє вибрати як основні каталітичні покриття сплав $\text{Fe} - \text{Ni}$ та $\text{Ti} - \text{MnO}_2$. Температурний діапазон роботи каталізаторів (270 - 330°C) обмежується протіканням конкуруючої реакції



при температурах більше 300°C. Така реакція має місце на поверхні каталізаторів і при відновленні NO_x воднем



Для елімінування цього небажаного явища рекомендовано підтримувати надлишок відновлювача не менше ніж в 1,2 раза.

П'яту главу присвячено порівняльному аналізу поведінки каталізаторів з електролітичних сплавів в умовах окислюючого середовища за допомогою створеної математичної моделі. Було вивчено порівняльну каталітичну активність та її зміну з часом у електролітично синтезованих сплавах Cu-Ni, Cu-Fe, Fe-Ni, одержаних з простих сульфатних електролітів, що зумовлювало високий вміст ~ 20% неметалічних домішок (переважно гідроксидів).

Результати одержані при визначенні каталітичної активності покрить можна подати в вигляді масивів даних M_i

$$M_i \in \{ C_i, \alpha_i, T_i, W_i \} \quad \forall i \in \{ i, n \} \quad (7)$$

де C_i - концентрація каталітично активного компоненту в покритті

α_i - ступінь відновлення NO_x

T_i - температура проведення процесу

W_i - об'ємна швидкість газового потоку

Утримуючи ряд параметрів в зазначених масивах на одному з k рівнів, можливо провести вибірку фрагментів M_i для встановлення функціональних залежностей та оптимізації технологічних параметрів процесу. Виконання вказаних процедур полегшено тим, що ряд величин підлягає умовам нормування

$$\sum a_{ij} X_i = b_i \quad (8)$$

або складає систему обмежень типу нерівностей

$$\sum d_{ij} x_i < g_i \quad (9)$$

де a_{ij} , d_{ij} - елемент векторів вагових коефіцієнтів,

b_i - елемент вектора умов,

g_i - елементи вектора обмежень.

На цьому етапі задача являє собою перший етап нелінійного програмування, результатом якого буде знаходження області прийнятних рішень (ОНР), яка зображена на мал.3 а) , і обмежена в напівплощині "1" максимальною температурою роботи каталізатора, в напівплощині "2" максимальною концентрацією каталітично активного компонента, а в

областях "3" та "4" відповідно мінімальною та максимальною об'ємною швидкістю газового потоку W_i , при якій забезпечена ступінь відновлення $\alpha_i > 0,9$

При урахуванні обмежень одержані криволінійні залежності можуть бути описані функцією ризику $\lambda(x)$, яка для розподілення Вейбула має вигляд

$$\lambda(x) = k \lambda^k * x^{k-1} \quad (10)$$

де k та λ - параметри форми та масштабу,
 x - змінна стану.

Встановлено, що параметри розподілу k та λ собою лінійні залежності від W та можуть бути описані рівняннями

$$k = \alpha_{01} + \alpha_{11} * W, \quad (11)$$

а для

$$\lambda = f(W), \quad (12)$$

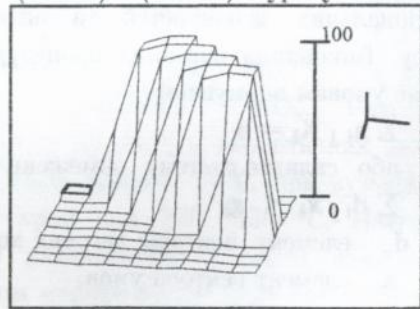
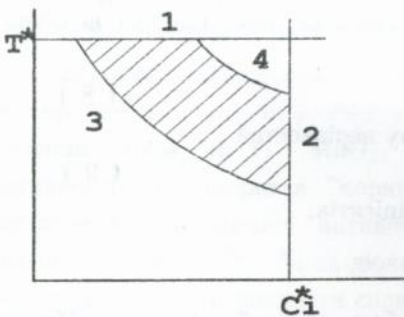
$$\lambda = \alpha_{02} + \alpha_{12} * W \quad (13)$$

Загальне рівняння для розрахунків ОПР приймає вигляд

$$T = k \lambda^k C_i^{k-1} \quad (14)$$

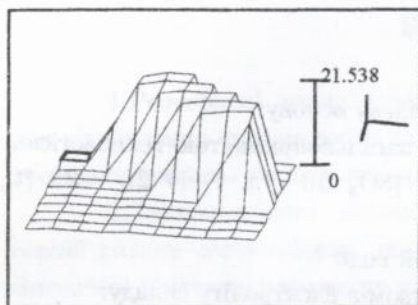
з урахуванням (11), (13).

Вид залежностей каталітичної активності електрохімічно синтезованих сплавів наведено на (мал.3) (б - г) з урахуванням



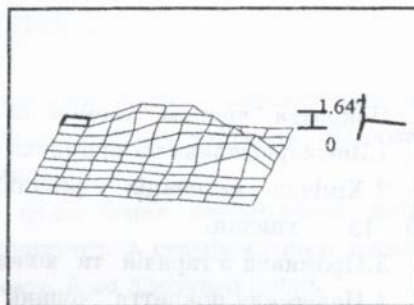
а) Проекція ОПР на площину

б) Fe - Ni каталізатор



M2

в) Cu - Ni каталізатор



M3

г) Cu - Fe каталізатор

Мал.3 Зменшення ОПР для металічних каталізаторів з урахуванням деструкції покриття.

окисної деструкції каталізатора з часом. Одержані залежності дозволяють рекомендувати сплав Fe - Ni, як найбільш придатний для довгострокової експлуатації.

Шоста глава присвячена розробці технології процесу осадження каталітичних покриттів Fe - Ni, "чорний" хром, та діоксидомарганцевого покриття. На підставі проведених досліджень рекомендовано таку схему одержання каталітичних покриттів:

Покриття сплавом Fe-Ni на сталеву основу:

- 1.Знежирювання та промивка за загальноприйнятою технологією.
- 2.Хімічна активація і розчині HCl 100 г/л, $t = 20 - 25^{\circ}\text{C}$,
 $\tau = 10 - 15$ хвилин.
- 3.Промивка в гарячій та холодній воді.
- 4.Занурення в розчин електроліту, витримування 10 хвилин, осадження металу.

Склад електроліту:

Fe (NH_3SO_4)₂ --- 290 - 300 г/л

Ni (NH_2SO_3)₂ 4H₂O --- 60 - 70 г/л

pH = 1,3 - 1,5 ; $t = 20 - 40^{\circ}\text{C}$; Dk = 7 - 10 А/дм²

- 5.Промивка в ванні уловлювання, розчин якої використовується для коректування електроліту.

Покриття "чорним" хромом на сталеву основу:

1.Знежирювання та промивка за загальноприйнятою технологією.

2.Хімічна активація у розчині H_2SO_4 50 г/л, $t = 20 - 25$ °C,

$\tau = 10 - 15$ хвилин.

3.Промивка в гарячій та холодній воді.

4.Нанесення покриття "чорний" хром з електроліту складу:

CrO_3 --- 200 г/л

CH_3COOH --- 6,5 мл/л

NH_4VO_3 --- 20 г/л

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -- 4 г/л

$t = 10 - 25$ °C; $Dk = 100$ А/дм²

Покриття MnO_2 на титанову основу:

1.Хімічне знежирення за загальноприйнятою технологією.

2. Активація та осдження нікелю на титанову основу з розчину

складу:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ---- 100 - 200 г/л

HCl ---- 100 - 150 г/л

NH_4F ---- 20 - 40 г/л.

В зазначеному розчині електроди витримуються при кімнатній температурі 1 -2 хвилини, після чого катодно поляризують струмом 5 А/дм², впродовж 30 хвилин.

3.Промивка в гарячій та холодній воді

4. Нанесення MnO_2 з електроліту складу:

$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ---- 250 - 300 г/л

H_2SO_4 ---- 180 - 300 г/л

$Da = 7 - 10$ А/дм²; $t = 25$ °C; $\tau = 30 - 120$ хвилин.

5.Промивка в гарячій та холодній воді.

ВИСНОВКИ

1. Розроблені технологічні процеси синтезу каталітичних покриттів для відновлення оксидів азоту на основі діоксиду марганця, композиційних хромових покриттів, сплаву залізо-нікель.

2. Запропоновано механізм формування каталітичних плівок на основі сплаву залізо-нікель, що осаджують з сульфаматного електроліту. Визначені кінетичні параметри процесу, його лімітуючі стадії.

3. Досліджено вплив компонентів електроліту при формуванні каталітичних плівок чорного хрому. Показано вплив на цей процес добавок нітрату заліза.

4. Вивчені електрохімічні особливості синтезу каталітичних плівок з діоксиду марганцю на основу з платини, нікелю, титану з нікелевим покриттям. За даними експерименту одержані залежності складу та виходу продукту від параметрів електролізу.

5. Запропонована математична модель, що дозволяє прогнозувати каталітичні властивості сплавів, одержаних електрохімічним шляхом, на основі заліза, нікеля, міді та описує масообмінні та хімічні процеси в реакторі як статистичну функцію розподілення. Одержані значення коефіцієнтів розподілення, які мають реальний фізичний зміст.

6. Вивчено кінетику відновлення оксидів азоту на каталітичних покриттях. Виявлено вплив матеріалу каталізатора та основних параметрів - температури, періоду перебування в реакторі, на протікання реакцій.

7. Запропоновано технологічні процеси нанесення товстих каталітичних покриттів з сплаву залізо-нікель на сталеву та титанову основу з сульфаматного електроліту.

8. Запропоновано технологічний процес осадження діоксиду марганцю на основу з пористого титана.

9. Запропоновано технологічний процес нанесення каталітично активного покриття "чорним" хромом з електроліту з домішкою, що забезпечує підвищену криючу здатність електроліту.

10. Проведені дослідно-промислові випробування, запропоновано дослідно-промисловий реактор для розкладання викидів оксидів азоту з концентрацією 0,5 - 5 % NO_x , що використовується у гальванічних

виробництвах радіоелектронної та машинобудівної промисловості. Дослідно-промислова установка пройшла випробування в виробництві оксидних конденсаторів.

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

1. Байрачный Б.И., Кравцов Я.В. Влияние нитрата железа на катодное осаждение черного хрома и каталитические свойства осадка. // Гальванотехника и обработка поверхности, том 1, №5-6, Москва, 1992, с. 21 - 22.

2. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Мозговая В.Г., Богоявленская Е.В., Кравцов Я.В. Электрохимический синтез катализаторов, очистка газовых выбросов от оксидов азота. // Гальванотехника и обработка поверхности. Москва, 1993, - Том 2, № 1, с. 53 -55.

3. Байрачный Б.И., Кравцов Я.В. Зуевская Н.В., Катодное осаждение сплавов Fe-Mn Fe-Ni. // Прикладная электрохимия. Гальванотехника. Межвузовский сборник научных трудов. -Казань, 1993, с. 18 - 20.

4. Bairachny V.I., Lyashok I.K/, Bairachny V.B., Kravtsov Y.V., Elektrosynthesis and properties of the system metal /Nb, Ta, Ti, Cr, Ni/ - Manganese dioxide in electronic engineering and electroplating. // First R.Agladse International symposium on electrochemistry of manganese. Tbilisi, 1991.

5. Байрачный Б.И., Кравцов Я.В., Лещенко С.А., Меньшов Ю.В. Реализация пакета "MathCAD" для определения параметров электросинтеза оксидов металлов. // Информационные технологии, наука, техника, технология, образование, здоровье. Материалы международной Н.Т.К. Харьков, 1995, с. 47.

6. Байрачный Б.И., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Кравцов Я.В. Закономерности электрохимической поведінки міжфазової межі та кінетика її трансформації в водних розчинах. // Матеріали Українського електрохімічного з'їзду. Київ, 1995, с. 7.

Особистий внесок: полягає в уточненні ідей роботи, виконанні теоретичних розрахунків, виконанні експериментальної роботи, удосконаленні експериментального реактора, виконанні промислових випробувань.

ABSTRACT

Kravtsov Y.V. Electrochemical synthesis complex metaloxide systems, having catalytical properties. Thesis for a scientific degree of a Candidate of Technical Sciences on a speciality 05.17.03 Technical Electrochemistry. Kharcov State Polytechnical University, Kharkov, 1996. This thesis is dedicated to the analysis of complex metaloxide systems, having catalytical properties on reaction of nitrogen oxides restoration. Technological processes of electrochemical synthesis of catalytical active covers of a type black chromium, alloy a iron- nickel, titanium, with MnO_2 as cover are developed, comparative characteristic of catalysts is given, recommendations for service life metalalloys of catalysts are given, main laws of behaviour of materials in working environment are determined.

АННОТАЦИЯ

Кравцов Я.В. Электрохимический синтез сложных металлооксидных систем, обладающих каталитическими свойствами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 техническая электрохимия. Харьковский политехнический университет, г.Харьков, 1996 г. Защищается диссертация, посвященная анализу сложных металлооксидных систем, обладающих каталитическими свойствами по отношению к реакции восстановления окислов азота. Разработаны технологические процессы электрохимического синтеза каталитически активных покрытий типа черный хром, сплав железо-никель, титан, с MnO_2 покрытием, дана сравнительная характеристика катализаторов, даны рекомендации по сроку службы металлосплавных катализаторов, определены основные закономерности поведения материалов в рабочей среде.

Ключові слова: електрохімічний синтез, металооксидні системи, каталітичні властивості, оксиди азоту, знешкодження, "чорний" хром, діоксид марганцю.

Укр.

441415

Підп. до друку 14.10.1996 р. Формат 60 x 90 1/16

Папір друк. № 1. Ум. Друк . Арк. 1,0. Обл.-вид. Арк. 1,0

Тираж 100 прим. Зам. № 510

ООО "Нованьюс", ризограф

м. Харків, пр. 50 років ВЛКСМ 52