ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»

На правах рукописи

НЬЕИН ЧАН МОЕ

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ЗА СЧЕТ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.6.9. Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Бродский Владимир Александрович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……...…… 8
ГЛАВА 1. Литературный обзор……... 16
1.1 Нерастворимые анодные материалы в электрохимии……..……. 16
1.1.1 Аноды на основе диоксида свинца…….…….. 17
1.1.2 Аноды на основе оксида рутения и оксида иридия…… 24
1.1.3 Аноды из диоксида олова…….. 27
1.1.4 Платиновые аноды…….. 28
1.1.5 Электроды на основе углеродных материалов…..……. 30
1.2 Сравнение нерастворимых анодных материалов…… 32
1.3 Существующие и перспективные области применения свинцовых и диоксидно-свинцовых электродных материалов …..… 38
1.3.1 В аккумуляторах……. 38
1.3.2 В процессе получение гипохлорита натрия…… 40
1.3.3 В процессе получения хлората натрия…….……. 45
1.3.4 В процессе анодного окисления органических веществ в сточных водах…..... 48
1.3.5 В процессе электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов и органических загрязнений из сточных вод ……..... 54
1.3.6 В процессе электрокоррекции pH растворов …….. 57
1.3.7. В процессе мембранного обессоливания……. 60
1.4 Обзор материалов для модифицирования электродов на основе диоксида свинца…….……..……... 62
1.4.1 Висмут (Bi^{3+})……..... 63
1.4.2 Церий (Ce^{3+}/Ce^{4+})……..... 63
1.4.3 Фтор (F^-)……. 65
1.4.4 Олово (Sn^{4+}).…… 65
1.4.5 Медь (Cu^{2+})…….. 66
1.4.6 Железо (Fe^{3+})…….……..…… 67
1.4.7 Цирконий (Zr^{4+})……... 68
1.4.8 Титан (Ti^{4+})…….…… 69
1.4.9 Комбинированное легирование…… 69

1.4.10 Композитные добавки и оксиды…….. 70
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования……..… 78
2.1 Методы получения покрытия на основе диоксида свинца, модифицированного различными добавками……... 78
2.1.1 Подготовка поверхности……..... 79
2.1.2 Приготовление электролита…… 79
2.1.3 Термохимическое нанесение анодных покрытий..... 80
2.2 Методы исследования модифицированного покрытия диоксида свинца……... 82
2.2.1 Методика снятия анодных поляризационных кривых……. 82
2.2.2 Методика проведения сканирующей электронной микроскопии…… 84
2.2.3 Методика проведения рентгенофлуоресцентного анализа..... 86
2.3 Практическое применение анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана для удаления тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации..... 87
2.3.1 Методика приготовления модельных растворов..... 87
2.3.2 Методика проведения экспериментов по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений металлов из водных растворов…… 88
2.4 Определение концентрации ионов металлов в модельных растворах методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС)… 90
2.5 Практическое применение анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана для получения гипохлорита и хлората натрия из минерального сырья «Галит»..... 90
2.5.1 Методика приготовления исходного раствора..... 90
2.5.2 Методика проведения экспериментов по электрохимическому получению гипохлорита и хлората натрия……... 91
2.6 Практическое применение анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в процессе электрокоррекция pH..... 95
2.6.1 Методика приготовления раствора и проведения эксперимента в электрокорректоре pH непроточного действия…. 95

2.6.2 Методика измерения pH среды..... 97
2.6.3 Методика исследований процесса обессоливания методом мембранного электролиза с использованием анодов на основе модифицированного диоксида свинца..... 97
2.6.4 Методики коррозионных испытаний электродов на основе диоксида свинца модифицированных диоксидом титана..... 99
ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение..... 101
3.1 Электроосаждение модифицированных покрытий диоксида свинца из щелочных электролитов с композиционными добавками и анализ их структуры..... 101
3.1.1 Проведение электроосаждения PbO_2 без добавок при различных анодных плотностях тока..... 101
3.1.2 Электроосаждение PbO_2 на свинцовой основе с композиционными добавками TiO_2, Y_2O_3 и добавкой этиленгликоля..... 103
3.1.3 Электроосаждение PbO_2 на основе из нержавеющей стали с композиционными добавками TiO_2, Y_2O_3 и добавкой этиленгликоля..... 105
3.1.4 Электроосаждение PbO_2 на основе из титана с композиционными добавками ZrO_2, Y_2O_3, SnO_2 и добавкой этиленгликоля..... 108
3.2 Изучение влияния модифицирующих добавок на физико-химические характеристики покрытия из диоксида свинца для электрохимического применения..... 111
3.3 Изучение влияния природы электрода на перенапряжение выделения кислорода и хлора в процессе электролиза разных фоновых солей..... 116
3.3.1 Исследование анодных поляризационных кривых в растворах сульфата натрия (Na_2SO_4) с концентрациями 1 – 100 г/л…….. 116
3.3.2 Исследование анодных поляризационных кривых в растворах хлорида натрия (NaCl) с концентрациями 1 – 100 г/л… 118
3.3.3 Исследование анодных поляризационных кривых в растворах нитрата натрия ($NaNO_3$) с концентрациями 1 – 100 г/л... 120

3.4 Практическое применение анодов на основе диоксида свинца модифицированных диоксидом титана для извлечения ионов тяжелых металлов методом электрофлотации..... 122

3.4.1 Извлечения ионов тяжёлых металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}) в присутствии фонового электролита $NaNO_3$ ……..…… 122

3.4.2 Исследование кинетики электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) в присутствии фонового электролита Na_2SO_4 ……..…… 125

3.4.3 Исследование кинетики электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди (II), цинка (II), никеля (II) в составе многокомпонентной системы в присутствии фонового электролита NaCl……. 128

3.4.4 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}), с использованием анода PbO_2-TiO_2..... 130

3.4.5 Сравнение влияния $i_{об}$ и природы соли эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодами ОРТА и PbO_2-TiO_2..... 131

3.4.6 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодом PbO_2-TiO_2 при i_v = 0,1 А/л..... 133

3.4.7 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодом PbO_2-TiO_2 при i_v = 0,4 /л..... 135

3.4.8 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодом PbO_2-TiO_2 при i_v = 0,8 А/л..... 137

3.4.9 Изучение электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} в составе многокомпонентной системы с анодом PbO_2-TiO_2 в растворе 1 г/л фонового электролита Na_2SO_4..... 139
3.4.10 Изучение электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} в составе многокомпонентной системы с анодом PbO_2-TiO_2 в растворе 100 г/л фонового электролита Na_2SO_4…… 143
3.4.11 Обобщённое исследование влияния фоновых солей на эффективность извлечения гидроксидов тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации с анодом PbO_2-TiO_2…….. 146
3.5 Сравнение технологических характеристик процесса получения гипохлорита и хлората натрия из минерального концентрата «Галит» с использованием различных типов анодов (PbO_2-TiO_2, ОРТА, графит)..... 151
3.5.1 Анализ минерального концентрата «Галит». Особенности использования анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) для получения гипохлорита и хлората натрия электрохимическим методом……... 151
3.5.2 Исследование влияния анодной плотности тока и природы электрода на выход по току гипохлорита и хлората натрия в процессе безмембранного электролиза..... 154
3.5.3 Исследование влияния анодной плотности тока и природы электрода на выход по току гипохлорита и хлората натрия в процессе безмембранного электролиза с добавлением дихромата натрия..... 156
3.5.4 Исследование влияния анодной плотности тока и природы электрода на выход по току гипохлорита и хлората натрия в мембранном электролизере..... 157
3.5.5 Сравнительный анализ результатов получения гипохлорита и хлората натрия с помощью электролитическими методами с анодами ОРТА и PbO_2-TiO_2..... 159

3.6 Использование анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) в процессе электрокоррекции pH жидких техногенных отходов методом мембранного электролиза..... 164
3.7 Использование анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) в процессе обессоливания жидких техногенных отходов методом мембранного электролиза..... 168
3.8 Исследование устойчивости анодов на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) в условиях электрохимических процессов получения неорганических веществ, электрофлотации и электрокоррекции pH..... 170
3.8.1 Исследование потери массы покрытия анода PbO_2-TiO_2 в исследованных электрохимических процессах при проработке 300 и 600 часов при различных анодных плотностях тока…… 170
3.8.2 Исследование электрохимической устойчивости анодов PbO_2-TiO_2 методом циклической вольтамперометрии (ЦВА)..... 186
3.9 Сравнение энергопотребления электрохимических процессов получения неорганических веществ, обессоливания и электрофлотации при использовании анодов PbO_2-TiO_2 и ОРТА..... 196
3.10 Расчет и сравнение технико-экономических показателей получения анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) и ОРТА толщиной 200 мкм в ценах 2025 года..... 199
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 202
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ……... 206
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 208
ПРИЛОЖЕНИЕ..... 233

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире, характеризующемся ростом промышленного производства и ужесточением экологических требований, повышение энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ становится критически важной задачей. Существующие электрохимические технологии часто требуют значительных энергозатрат, а использование дорогостоящих материалов, таких как платина, делает их экономически невыгодными и неэкологичными. В настоящее время продолжаются исследования материалов электродов для электрохимических процессов, в том числе неорганического и органического синтеза. Особое внимание в современной научно-технической литературе уделяется фазовому составу и структуре покрытий, которые оказывают большое влияние на качество электродных материалов. Формирование покрытий электродов с контролируемой структурой методом электроосаждения обладает некоторыми потенциальными преимуществами и является актуальной научно-технической задачей.

Диоксид свинца привлек значительное внимание в качестве анодного материала благодаря своей высокой коррозионной стойкости, экономической целесообразности и превосходной электрокаталитической активности. В связи с этим, актуальность создания новых электродных материалов, на основе диоксида свинца (PbO_2), обусловлена необходимостью снижения энергопотребления и стоимости электрохимических процессов. Материалы на основе диоксида свинца, получают путем электроосаждения из перхлоратных, ацетатных, борфторидных, плюмбатных, нитратных и метансульфонатных электролитов.

Модификация электродов из диоксида свинца с использованием ионных добавок является важным направлением исследований, поскольку позволяет контролировать каталитическую активность и адаптировать свойства электродов к конкретным областям применения. Такой подход способствует

разработке экономически эффективных анодов, способных заменить дорогостоящие материалы на основе платины без ущерба для производительности. Долговечность и надежность новых анодных материалов также являются критически важными факторами. Повышение износостойкости и увеличение срока службы электродов снижают затраты на техническое обслуживание, минимизируют простои производства и уменьшают эксплуатационные расходы.

В результате разработка защитных покрытий, повышающих устойчивость анодов к агрессивным средам электролитических ячеек, стала приоритетным направлением исследований. Исследования электродных материалов на основе диоксида свинца отвечают современным промышленным требованиям, повышая энергоэффективность, экономическую эффективность и долгосрочную экологическую устойчивость. Исследования в области анодных покрытий являются весьма актуальными, поскольку сосредоточены на создании новых покрытий с определенными характеристиками в зависимости от технологии осаждения, что позволит заменить дорогостоящие платиновые аноды в ряде электрохимических процессов.

Актуальность темы исследования. Работа посвящена разработке покрытия на основе диоксида свинца, модифицированного оксидами металлов, с целью создания анодных материалов, способных заменить дорогостоящие аноды на основе металлов платиновой группы и, в частности, ОРТА (оксидно-рутениевый-титановый анод) в различных электрохимических процессах. Исследования материалов электродов, особенно на основе диоксида свинца (PbO_2), направлены на снижение энергозатрат и стоимости процессов, а также на создание анодов с высокой коррозионной стойкостью и электрокаталитической активностью. Такие нерастворимые аноды с покрытием из PbO_2, с добавками TiO_2, SnO_2 и других оксидов, могут быть эффективно использованы в низкотоковых электрохимических процессах получения неорганических веществ, включая

синтез гипохлорита натрия и хлората натрия, получения гидроксида натрия и серной кислоты. Кроме того, актуальным представляется использование разрабатываемых электродов в процессах водоочистки методами электрофлотации и электрокоррекции pH. Разработанные электродные материалы должны удовлетворять требованиям к доступности и низкой стоимости используемых в их изготовлении материалов, а также простоте изготовления, что делает их подходящими для применения в развивающихся странах, в частности в Республике Союз Мьянма.

Степень разработанности темы. Технология получения электродов из диоксида свинца достигла значительного прогресса благодаря развитию методов электроосаждения и модификации материалов. Научные исследования проводились в ведущих научных школах Греции, Китая, США, Германии. В СССР и РФ основные работы велись в ГОСНИИХЛОРПРОЕКТ, а также такими учёными, как В.И. Щепкина, В.Г. Михайленко, А.В. Антонов и другими. В МХТИ им. Д.И. Менделеева велись работы под руководством Н.Г. Бахчисарайцьян. Однако для того, чтобы определить возможность использования электрода из диоксида свинца в различных электрохимических процессах и разработать масштабируемую технологию производства электродов для предприятий России и других стран, необходимо получить новые данные и выявить новые закономерности электрохимического поведения анодов для всех электрохимических процессов, в которых предполагается их использование, в том числе производстве гипохлорита натрия и хлорат натрия, гидроксида натрия и серной кислоты, очистке сточных вод методом электрофлотации, электрокоррекции pH и т.д.

Цель работы. Разработка новых электродных материалов на основе диоксида свинца для улучшения энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ и процессов очистки сточных вод методом электрофлотации.

Задачи исследований:

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выбрать подходящий электролит и подложку для нанесения покрытий из диоксида свинца, обладающих повышенной устойчивостью в электрохимических процессах в качестве анодных материалов.

2. Оптимизировать параметры получения покрытий из диоксида свинца на титановой подложке из щелочного плюмбитного электролита (1н NaOH, PbO до насыщения) с добавлением порошков TiO_2 и SnO_2.

3. Провести анализ физико-химических свойств электродных материалов на основе PbO_2, модифицированных добавками порошков TiO_2, SnO_2, с подложками из различных материалов (титан, нержавеющая сталь, свинец).

4. Провести экспериментальные исследования поведения анодов на основе PbO_2 в низкотоковых (до 5 А/дм^2) процессах электрохимического получения неорганических веществ на примере гипохлорита и хлората натрия, процессах электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов из растворов электролитов, электрокоррекции pH, мембранного обессоливания с целью получения гидроксида натрия и серной кислоты.

5. Провести испытания устойчивости анодного материала на основе PbO2 в исследуемых электрохимических процессах.

Научная новизна:

1. Впервые установлена возможность использования модифицированных электродных материалов на основе PbO_2 с добавкой TiO_2 на титановой основе в качестве анодов в процессе получения гипохлорита и хлората натрия. Показано, что использование разработанного анодного материала вместо электрода ОРТА в процессе безмембранного электролиза раствора хлорида натрия с добавкой дихромата натрия приводит к повышению значения выхода по току наиболее ценного продукта хлората натрия с 63% до 89% при анодной плотности тока 1 А/дм^2.

2. Показана возможность использования разработанного анодного материала на основе PbO_2 с добавкой TiO_2 в процессах электрохимического мембранного обессоливания растворов сульфата натрия с получением растворов серной кислоты и гидроксида натрия, процессах электрофлотации и электрокоррекции pH, в том числе в растворах с повышенным солесодержанием.

Теоретическая и практическая значимость исследований:

1. Установлены закономерности формирования покрытий PbO_2 из щелочных плюмбитных электролитов, определено влияние плотности тока, температуры и состава на их морфологию, прочность и адгезию.

2. Разработаны технологические режимы процесса осаждения анодных покрытий на основе PbO_2 с добавкой TiO_2, обеспечивающие получение прочных и стойких покрытий пригодных для промышленного использования, в т.ч. в процессах получения гипохлорита и хлората натрия, очистки сточных вод и мембранного обессоливания с получением серной кислоты и щёлочи.

3. Расширены теоретические представления о поведении модифицированных электродов на основе PbO_2 в процессах синтеза неорганических веществ – гипохлорита и хлората натрия, серной кислоты и гидроксида натрия, а также в процессах электрофлотации, электрокоррекции pH и мембранного электролиза.

4. Получены новые данные о влиянии природы и концентрации фоновых солей (Na_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$ с концентрацией до 100 г/л), углубляющие понимание о влиянии состава среды на перенапряжение анодных реакций на электродах на основе PbO_2.

5. Проанализировано влияние плотности тока и состава электролита на деградацию электродов PbO_2-TiO_2 растворах Na_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$, характерных для процессов электрохимического синтеза гипохлорита и хлората натрия, серной кислоты и щелочи, а также процессов электрофлотации, электрокоррекции pH и мембранного обессоливания.

6. Систематизированы механизмы деградации электродов PbO_2-TiO_2 в различных электрохимических процессах и средах, даны рекомендации по увеличению срока службы электродов и определены области их применения. Показано, что разработанный электрод демонстрирует высокую электрохимическую устойчивость в различных процессах в интервале анодных плотностей тока 1-5 А/дм^2.

7. Экономическая целесообразность применения разработанных анодных материалов на основе PbO_2-TiO_2 обусловлена низкой стоимостью материала по сравнению с анодами ОРТА, применяемыми в исследуемых процессах: разработанные материалы почти в 10 раз дешевле при сопоставимом сроке службы в условиях анодной плотности тока не выше 5 А/дм^2.

Методология и методы исследования.

В данной работе применены современные методы исследования, направленные на оптимизацию процесса осаждения покрытий из диоксида свинца и анализ физико-химических свойств полученных покрытий. Для изучения морфологии покрытий использован метод сканирующей электронной микроскопии (JEOL 1610LV). Элементный состав был определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (EDX-700). Твердость покрытий оценивали с использованием микротвердомера (DuraScan-70). Адгезионные свойства исследовали с помощью автоматического устройства PosiTest AT-A. Толщину покрытий измеряли с использованием тринокулярного микроскопа Levenhuk MED 40T. Анодные поляризационные кривые были получены с применением потенциостата IPC-Pro. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии, а концентрацию получаемых продуктов – методом титрования. Для оценки изменения массы использовали методы утрат массы и длительных погружений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимизация электрохимического процесса получения электродов на основе PbO_2: Оптимизированы параметры процесса электроосаждения PbO_2 (ток, температура, модифицирующие добавки) для улучшения структуры и

прочности покрытия. Осуществлён подбор оптимального материала основы для электроосаждения диоксида свинца (титан ВТ-1-00).

2. Электрохимический синтез $NaClO/NaClO_3$: определены оптимальные технологические параметры проведения процесса, позволяющие получать наиболее ценный продукт $NaClO_3$ с ВТ 89% (анодная плотность тока 1 А/дм^2, безмембранный электролиз с дихроматом натрия).

3. Электролиз Na_2SO_4 с получением NaOH и H_2SO_4: определена оптимальная плотность тока для процесса мембранного электролиза Na_2SO_4 (ВТ (NaOH) 78%, ВТ (H_2SO_4) – 77%, анодная и катодная плотность тока 3 А/дм^2)

4. Экологические процессы (водоочистка методом электрофлотации и электрокоррекция pH): эффективность процессов электрофлотации и электрокорреции pH при использовании в электролизёрах анодов на основе PbO_2 превышает эффективность процессов с использованием электролизёров с анодами ОРТА при низких плотностях тока (до 0,1 А/л), что связано с низким перенапряжением анодных реакций на электродах на основе PbO_2.

5. Модифицирование электродов PbO_2: впервые выявлены различия в мофологии, составе и механических свойствах (адгезии покрытия к основе и твёрдость покрытия) электродов на основе PbO_2 при их модификации порошками TiO_2, SnO_2 и др., а также при использовании различных материалов в качестве основы (нержавеющая сталь, свинец, титан). Подобраны материалы с лучшей адгезией покрытия к основе и твёрдостью – PbO_2 модифицированный TiO_2.

6. Проведены испытания на устойчивость электродных материалов на основе PbO_2-TiO_2 на титановой подложке в различных электрохимических процессах методом ЦВА и испытания в процессах электрохимического синтеза хлората и гипохлорита натрия, обессоливания, электрофлотации и электрокоррекции pH при анодной плотности тока 0,4-5 А/дм^2, продолжительность испытаний 600 часов. Показано, что электродные материалы устойчивы в растворах Na_2SO_4, NaCl и $NaNO_3$ с концентрацией до 100 г/л, и могут быть использованы вместо электродов ОРТА.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно определил актуальность темы, сформировал основные цели и задачи работы. Все этапы экспериментальных исследований, сбора, обработки и аналитической интерпретации данных выполнены автором лично. Проведен детализированный анализ полученных данных, разработаны рекомендации и предложены пути практического применения результатов исследования. Все разделы диссертации, включая обзор литературы, методологическую и экспериментальную части, выводы и обсуждения, написаны непосредственно автором.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на конференциях: Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности» (ИНТЕКС-2022) (г. Москва, 2022 г.); IX Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», посвящённой 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова (г. Чебоксары, 2022 г.); Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов-2023» (г. Москва, 2023 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодёжных учёных «Ломоносов-2024» (г. Москва, 2024 г.); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024 г.).

Публикации. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 16 работах, включая 4 статьи, изданных в журналах, входящих в перечни Scopus и Chemical Abstracts, а также 12 тезисов докладов на конференциях. Получен 1 патент.

Объем и структура диссертации. Научное исследование изложено на 233 страницах машинописного текста и включает в себя 25 таблиц, 63 рисунок. Работа состоит из введения, трёх глав, заключения и одного приложения. Библиография насчитывает 190 источников.

ГЛАВА 1

Литературный обзор

1.1 Нерастворимые анодные материалы в электрохимии

В процессах электролиза используются различные виды электродных материалов в соответствии с требованиями к продуктам и целями электрохимических процессов. Электрохимически можно получать не только органические, но и неорганические вещества. Неорганический электрохимический синтез широко применим [1].

Нерастворимым электродом может быть любой материал, который может образовывать нерастворимый оксид при анодной поляризации, такие как кобальт, никель, олово, медь, марганец и их сплавы [2]. Так же в качестве нерастворимого анода используются графит, платина, золото, иридий, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов [3,4]. Ещё к такому типу электродов относятся электроды на основе титана с покрытием оксидов металлов и оксидные композиты, например, Ti/SnO_2, Ti/IrO_2, Ti/RuO_2 [5].

Такие электроды находят широкое применение в хлор-щелочной промышленности, при анодной обработке воды, в процессах анодного окисления органических соединений. Их отличает высокая устойчивость к коррозии, стабильность при высоких плотностях тока и широкий диапазон анодного перенапряжения. Например, электроды на основе титана позволяют эффективно проводить окисление воды с минимальными потерями на побочные реакции [2-5].

Однако стоимость некоторых из этих материалов (например, электродов на основе платины, иридия или золота) остаётся высокой, что ограничивает их применение в некоторых областях. Кроме того, эксплуатационные характеристики сильно зависят от структуры покрытия и технологии его нанесения, требующей особо точного контроля.

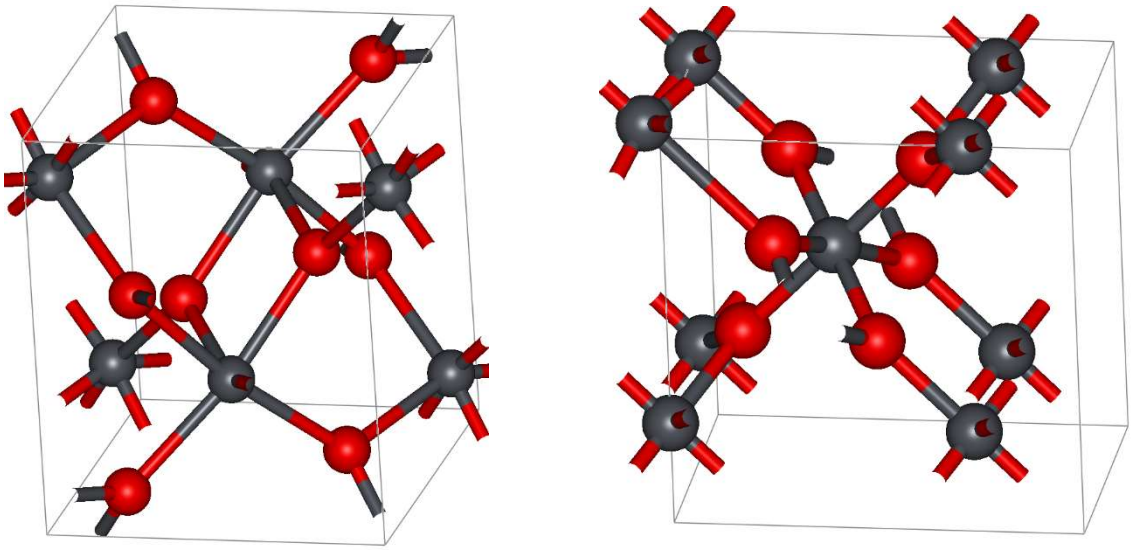
В настоящее время актуальной проблемой является разработка нерастворимых анодных материалов с низкой себестоимостью изготовления достаточным сроком службы и электрохимическими характеристиками, близкими к электродам на основе металлов платиновой группы, которые возможно использовать в процессах синтеза неорганических веществ, а также экологических процессах, в частности электрофлотации и электрокоррекции pH. Это связано с необходимостью замены дорогостоящих анодных материалов, таких как платина, ОРТА (оксидно-рутениевый-титановый анод) и ОИТА (оксидно-иридиевый-титановый анод), используемых в настоящее время в многочисленных методах электрохимического синтеза (например, в установках электродиализа), процессах мембранного электролиза и электрофлотации. Данные материалы обладают непревзойдёнными свойствами с точки зрения их использования в качестве нерастворимых анодов, но дороги и сложны в получении. Этот факт накладывает значительные ограничения на возможность их использования в развивающихся странах, в частности в Республике Союз Мьянма Значительные усилия были приложены для замены дорогостоящих электродных материалов (таких как платинированный титан, платинированный ниобий и Pt/Nb) на более экономичные варианты для процесса гидролиза пероксидисерной кислотой. [6-8]. В области электродиализа предпринимаются попытки заменить аноды на основе платинового титана [9]; аналогичные исследования проводятся для мембранного электролиза [10].

1.1.1 Аноды на основе диоксида свинца

Электроды на основе свинца, а в частности с активной поверхностью из диоксида свинца являются довольно распространёнными, простыми и дешевыми для работы в электрохимических ячейках в условиях низкой и средней плотности тока в водных растворах. PbO_2 обладает, как и

неоспоримыми плюсами, так и неприятными минусами, как низкая адгезия к подложке и высокое внутреннее сопротивление из-за структуры зерен. Однако для улучшения этих свойств вводят дополнительные добавки в раствор электролита, например TiO_2, ZrO_2, SnO_2, которые в последствие встраиваются и изменяют поверхность электрода [11].

Диоксид свинца может существовать в двух кристаллических модификациях – α-PbO_2 и β-PbO_2 (Рисунок.1), каждая из которых обладает своими электрохимическими характеристиками [12].



а б

Рисунок.1. Кристаллическая структура α-PbO_2 (а) и β-PbO_2 (б).

Электроосаждение является традиционным способом получения этих двух фаз PbO_2, pH раствора оказывает существенное влияние на количество той или иной модификации. В щелочных средах электроосаждение PbO_2 происходит в виде компактной структуры α-модификации, а β-модификация в основном образуется в кислых средах. Прочность сцепления и коррозионная стойкость являются ключевыми факторами при оценке модификаций оксида свинца для конкретных применений. Благодаря своей плотной и стабильной структуре α-PbO_2 демонстрирует превосходную устойчивость к агрессивным средам, что делает его пригодным для перезаряжаемых батарей и других

электрохимических устройств, в то время как более пористый β-PbO_2 показывает более низкую коррозионную стойкость, ограничивая его использование в агрессивных условиях. Исследования показывают, что эти различия в электроосаждении α- и β-модификаций оксида свинца обусловлены особенностями их кристаллических решеток. Ромбическая структура α-PbO_2 характеризуется более упорядоченными атомными слоями, что способствует образованию плотной и стабильной пленки в щелочных условиях. Такой механизм обусловливает улучшенную адгезию и прочность покрытия, являющегося необходимым для различных промышленных применений, таких как защитные покрытия и электрохимические устройства .

В контексте β-PbO_2 с тетрагональной структурой можно отметить, что в кислых средах происходит более выраженная анионная агрегация, что способствует формированию менее упорядоченной и более рыхлой сети. Это часто приводит к увеличению пористости материала, что хотя и может быть полезным в определенных электрокаталитических применениях, тем не менее снижает механическую устойчивость покрытия. Температурные колебания и динамическое воздействие агрессивных растворителей могут дополнительно способствовать деградации β-модификации .

Выбор между α- и β-формой оксида свинца зависит от специфики применения и требуемых характеристик конечного продукта. Например, в щелочных аккумуляторах предпочтительно использование α-PbO_2 из-за его повышенной механической прочности и долговечности в щелочной среде. В то же время, β-PbO_2 может быть предпочтительным выбором для исследований в области сенсоров и катализаторов, где требуются более реакционные поверхности и возможность быстрой транспортировки реагентов через поры материала [13].

Таким образом, понимание тонких различий в особенностях структуры и химического поведения оксидов свинца в зависимости от условий их получения позволяет оптимизировать их использование в различных

высокотехнологичных областях и создавать материалы с заданными эксплуатационными характеристиками.

В кислой среде PbO_2 обычно получают путем электроосаждения из азотнокислых и метансульфоновых электролитов. Осаждение из кислых электролитов сопровождается значительными внутренними напряжениями [14, 15]. Характерная электродная реакция в кислой среде:

$$Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \quad (1)$$

В то же время щелочные электролиты позволяют наносить компактные ненапряженные покрытия PbO_2 с металлическим блеском на подложку из конструкционных материалов (титан, никель, нержавеющая сталь) [16]. Характерная электродная реакция в щелочной среде:

$$PbO_2^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} = PbO_3^{2-} + H_2O \quad (2)$$

Образующиеся плюмбат-анионы разлагаются на аноде с образованием диоксида свинца:

$$PbO_3^{2-} + H_2O = PbO_2 + 2OH^- \quad (3)$$

Осадки из щелочных электролитов являются мелкокристаллическими и имеют меньшую пористость, чем осадки из кислых электролитов.

Диоксид свинца (PbO_2) активно используется в покрытиях электродов для разнообразных электрохимических процессов. Электроосаждение подразумевает образование и рост зародышей металлов на активных центрах поверхности электрода, которые распределены случайно [17]. Исследования [18] показали, что PbO_2 стабилен в щелочных растворах, а в кислых – теряет стабильность, растворяясь и образуя ионы Pb(II). Процесс образования зародышей и рост частиц тесно связаны с перенапряжением, которое зависит от плотности тока [19]. При низком перенапряжении частицы растут

независимо, образуя компактные структуры, тогда как при высоком – они формируются на уже существующих частицах [20].

Электроды на основе PbO_2 применяются, например, в процессах анодного окисления, синтеза органических соединений, а также в таких специфичных задачах, как электрофлотация и электроосаждение металлов. Для получения большего количества β-фазы добавляют в электролит модифицирующие ионы, например, Bi, Ce, Sn, а также добавление фторид-ионов регулирует кристаллизацию PbO_2, что приводит к практически отсутствию α-PbO_2, а при повышении температуры – полному отсутствию [21].

В качестве подложек для нанесения покрытия диоксида свинца используется такие материалы как титан, сталь или никель [22]. Ti нашел самое широкое применение в этом плане вследствие своих качеств, а именно высокой коррозионной стойкости и совместимостью с PbO_2. Для лучшей адгезии к поверхности титана перед процессом осаждения производят специальную подготовку – пескоструйная обработка и активация в кислых растворах [23].

Рабочие параметры для PbO_2-электродов включают широкий диапазон pH при анодных потенциалах, плотности тока от 1 до 50 А/дм², температуры до 70°С. Диоксид свинца может конкурировать с платиной, как и по устойчивости к агрессивным средам, так и по воздействию на процессы органического и неорганического синтеза [24, 25]. Однако одним из слабых мест остаётся деградация при длительной эксплуатации, связанная с нарушением адгезии покрытия к подложке и возможной редукцией Pb^{4+} в Pb^{2+} в кислых растворах.

Как было отмечено выше, для повышения качества осадков, полученных из щелочных электролитов в структуру диоксида свинца, могут внедряться модифицирующие добавки, такие как: микро- и наночастицы ZrO_2, TiO_2, RuO_2, Co_3O_4, SnO_2, Al_2O_3, Y_2O_3 [26-30].

Согласно исследованиям, α-PbO_2 имеет меньшую электрохимическую активность и электропроводность по сравнению с β-PbO_2 [13], но при этом

обладает большей химической стабильностью, что важно для долговечности свинцово-кислотных аккумуляторов [31].

В щелочных электролитах можно получить блестящие осадки диоксида свинца при токах 0,5-5 А/дм²: при низких и средних токах получают преимущественно α-PbO_2, а при высоких — β-PbO_2 [32].

Благодаря своим свойствам, включая устойчивость в агрессивных условиях и высокую проводимость, электроосажденный PbO_2 используется как заменитель платины в анодах для электрохимического синтеза [33]. Такие аноды обладают устойчивостью и высокой производительностью в некоторых синтезах [34].

PbO_2 также стабилен и катализирует выделение кислорода; его можно осаждать на титане и других подложках из кислых нитратных электролитов, обеспечивая устойчивость анода [35]. Щелочные электролиты позволяют осаждать плотные, блестящие покрытия на материалах, таких как никель и нержавеющая сталь [36].

Мало изнашиваемый анодный материал, диоксид свинца (PbO_2), привлекает все большее внимание благодаря своей хорошей проводимости [37-38]. Ti/PbO_2 рассматривается как привлекательный электрод с превосходной проводимостью, низкой стоимостью (по сравнению с электродами BBD - алмазные электроды с легированным бором) и длительным сроком службы (по сравнению с электродами Ti/PbO_2) [39].

Несмотря на эти преимущества, следует отметить, что эффективность электрода PbO_2 по току в процессе анодного окисления является неудовлетворительной, что можно объяснить его низким потенциалом выделения кислорода [40].

В исследовании [41] изучалось влияние концентрации хлорид-ионов и плотности тока на окислительные способности анодов Ti/Pt/PbO_2 и Ti/Pt/SnO_2-Sb_2O_4. Аноды из оксида металла показали результаты, схожие с анодами BDD, причем Ti/Pt/PbO_2 оказался эффективнее Ti/Pt/ SnO_2-Sb_2O_4.

Поверхность PbO_2 легируют различными материалами (включая Al, Bi, Co, Ce, Fe, Gd, F, La, Er, Zr, Au, Sn, Ni и Yb) [34-36], среди которых наиболее

часто используется церий, уменьшающий средний размер кристаллов PbO_2 и увеличивающий перенос электронов [42-44]. Это способствует повышению потенциала выделения кислорода и продлению срока службы анода в 2,3 раза по сравнению с электродом содержащим нанотрубки (НТ) – TiO_2-НТ/PbO_2.

TiO_2-НТ обладают высокой стабильностью и электрокаталитической активностью, что делает их отличной подложкой для анодов, в то время как добавка церия к PbO_2 улучшает его свойства [45]. TiO_2-НТ/Ce-PbO_2 может стать перспективным анодом для разложения органических загрязнителей благодаря пористой структуре, увеличивающей активную поверхность и способствующей анодному окислению. Композиты на основе PbO_2, включающие Al_2O_3, RuO_2, Co_3O_4, ZrO_2, TiO_2, Ta_2O_5, CeO_2, другие вещества, формируются электроосаждением из растворов с твердыми частицами для улучшения различных свойств [46].

PbO_2 стабилен в щелочных растворах и может менять фазовые структуры при изменении условий эксперимента. Аноды из PbO_2 имеют низкое перенапряжение хлора и стабильны при температурах выше 50°C, но не подходят для токов выше 1200 А/м² из-за разрушения поверхностного слоя. Модифицирование церия увеличивает скорость выделения хлора, снижая перенапряжение кислорода, в то время как модификация SnO_2 [47] или TiO_2 [48] повышает каталитическую активность анодов.

Аноды из диоксида свинца склоны к деградации. Покрытие из PbO_2 коррозируют в основном из-за электрохимической коррозии и механического износа. Растворение диоксида свинца при анодных потенциалах образует ионы Pb^{2+}, которые образуют в щелочных растворах гидроксиды свинца, в кислых – соли кислот. Известно, что при длительной работе β-модификация кристаллическая структура материала не изменяется, но в процессе электролиза покрытие утончается за счет растворения оксида [49]. При высокой температуре (80-90°C) и высокой плотности тока происходит растрескивание поверхности электрода и резко растет коррозия анода, также на устойчивость материала влияет как очень низкий, так и очень высокий pH

[50]. Некоторые анионы отрицательно влияют на длительность работы электродов, а именно Cl^- образуют с диоксидом свинца растворимые хлориды и гипохлориды свинца, что способствует ускоренной деградации покрытия. Выделяющиеся газы могут проникать вглубь анода и создавать пустые области, что уменьшает адгезию и приводит к осыпанию электрода.

1.1.2 Аноды на основе оксида рутения и оксида иридия

Оксиды рутения и иридия, нанесенные на титановую основу (ОИРТА), являются высокоустойчивыми к воздействию агрессивных сред и обладают высокой эффективностью в процессах выделения хлора и кислорода.

Оксид рутения обладает низким внутренним сопротивлением, то есть обеспечивает большой удельный заряд и позволяет использовать электрод в широком электрохимическом диапазоне; оксид иридия повышает коррозионную стойкость [51].

Основным недостатком такого анода выделяют очень высокую стоимость Ru и Ir, постепенное вымывание рутения при предельных токах, в связи с чем более ограниченный срок службы по сравнению с дешевыми аналогами [52].

Оксидно-рутениевые-титановые аноды (30% RuO_2, 70% TiO_2) не разрушаются механически при низкой концентрации NaCl и температуре выше 50°C, в отличие от графитовых анодов. Эти электроды обладают хорошими селективными и каталитическими свойствами для реакции выделения хлора [53]. Срок службы анодов составляет 12 месяцев из-за потери оксида рутения, что снижает их каталитическую активность [54]. Для решения проблемы добавляют оксид иридия, который улучшает стойкость анодов, но уменьшает каталитические свойства [55]. На рисунке 2 показана зависимость концентрации активного хлора от времени электролиза 3%-ного раствора NaCl на анодах с различным соотношением Ir/Ru.

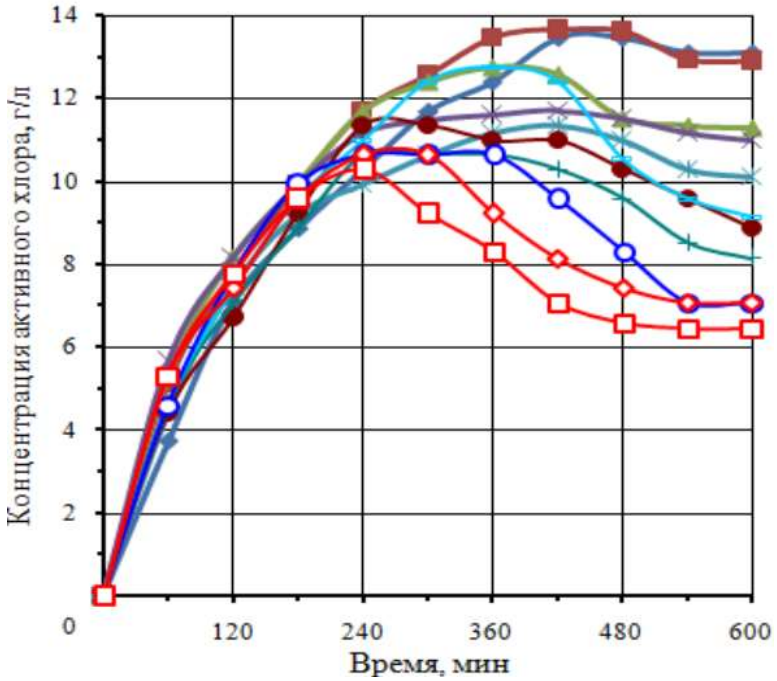


Рисунок 2 – Зависимость содержания активного хлора от времени электролиза 3%-ного раствора NaCl с использованием анодов с различным соотношением иридия и рутения: 1 – 0/100; 2 – 10/90; 3 – 20/80; 4 – 30/70; 5 – 40/60; 6 – 50/50; 7 – 60/40; 8 – 70/30; 9 – 80/20; 10 – 90/10; 11 – 100/0

Аноды из оксида рутения и титана имеют недостаток, связанный с высокой стоимостью материала по сравнению с графитом и диоксидом свинца несмотря на то, что аноды на основе RuO_2 и IrO_2 демонстрируют низкий износ и высокую эффективность в выделении хлора и кислорода соответственно.

Электрохимическая обработка сильнокислых сточных вод с использованием активного электрода Ti/RuO_2, при которой органические загрязнители разлагаются на поверхности электрода, описана в [56]. В системе образуются CO_2 и H_2O, а также другие продукты разложения с низкой токсичностью. Максимальная эффективность удаления ХПК составляла 75 мА/см^2, а конечное значение удельного энергопотребления составляло 1,23 кВт/ч.

Аналогичным образом, аноды на основе RuO_2 также могут повышать активность электрохимического окисления. В статье [57] также изучалось

окисление цефтриаксона натрия на трех анодах: аноде из нанографита (нано-г), композитном аноде TiO_2/нано-г и композитном аноде RuO_2-TiO_2/нано-г. Затем они сравнили результаты, полученные с тремя анодами. Среди протестированных анодов, анод RuO_2-TiO_2/ нано-г показал наилучшую эффективность в отношении разложения цефтриаксона и образования OH^- благодаря его высокой удельной поверхности, низкому сопротивлению переносу заряда и высокой активности электрохимического окисления. Цефтриаксон разлагается до определенных промежуточных продуктов, а затем постепенно разлагается до CO_2 и H_2O, а также других более мелких молекул. Исследование объединило преимущества RuO_2 и TiO_2, которые могут помочь в преодолении ограничений друг друга. С помощью циклической вольтамперометрии было показано, что стабильность и активность Ti/IrO_2 зависят от того, применялись ли достаточные плотности тока для выделения кислорода или нет, а также от типа молекулы, подлежащей окислению [58].

В статье [48] сообщалось об электрохимическом окислении сточных вод предприятия по производству оливкового масла на аноде Ti/IrO_2. Окисление сточных вод проводилось при 43 А·ч/л, 80°С и в присутствии 5 мл NaCl. Обработка привела к полному удалению фенолов, обесцвечиванию раствора и устранению экотоксичности, но содержание ХПК было лишь умеренно снижено (30%). Затем сообщалось, что электродные материалы, наиболее часто используемые для получения активного хлора, основаны на Pt или оксидах металлов (например, TiO_2, RuO_2 и IrO_2), которые обладают не только хорошими электрокаталитическими свойствами, но и долговременной механической и химической стабильностью. Благодаря этим свойствам активность выделения хлора может быть эффективно использована для утилизации органических веществ путем получения активного хлора путем непрямого окисления [60].

1.1.3 Аноды из диоксида олова

Электроды из SnO_2 на подложке из титана это распространенные аноды с очень высоким потенциалом выделения кислорода. Основным преимуществом перед анодами из благородных металлов является их стоимость, но при этом показывают отличные результаты при окислении органических загрязнителей [61]. Такие аноды можно использовать в производстве хлоридов и гипохлоридов, электрохимическом разрушении отходов в щелочных средах и очистки промышленных сточных вод.

Аноды на основе SnO_2 обладают высоким сопротивлением переносу заряда и низкой физико-химической стабильностью, что ограничивает их практическое применение [62]. Однако проводимость и стабильность SnO_2 можно повысить, добавив некоторые модифицирующие элементы (Ar, Bi, B, Cl, F, Sb, P), которые широко используются в электрохимических процессах. Среди них, SnO_2 – модифицированный Sb, считается наиболее эффективным анодным материалом для электрохимического окисления органических загрязнителей в сточных водах благодаря своим превосходным электрокаталитическим характеристикам [63]. Распространенные методы получения включают золь–гель покрытие [64-66], электроосаждение [67,68], пиролиз распылением [69] и гидротермальный синтез [70].

В работе [71] был получен электрод SnO_2, модифицированный Sb, золь-гель–методом и использован для электрохимического разложения ципрофлоксацина. Разработанный электрод (SSO-16), обладал наибольшей электрохимически активной площадью (3,74 $см^2$) и потенциалом выделения кислорода. Аналогичным образом, результаты рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии показали, что на кристаллическую структуру и морфологию поверхности электродов может влиять время нанесения покрытия, а электрод SSO-16 обладал наименьшим размером зерна (28,6 нм), и наиболее плотной поверхностью. Кроме того, они использовали электрод SSO-16 для оптимизации условий эксплуатации для деградации ципрофлоксацина и добились примерно 100% удаления ципрофлоксацин в течение 60 минут. Кроме того, сопутствующие модифицирующие добавки

(например, Fe, Ce, Co, Bi, F, Ni, Ru и Pd) обычно используются для дальнейшего улучшения характеристик электродов Sb-SnO_2 [72-75].

В последние годы значительное внимание уделяется нанотрубкам TiO_2, изготовленным на подложке Ti, из-за их уникальной морфологии и заметных характеристик [76].

В работе [77] исследовали электрод Sb-SnO_2, изготовленный с использованием сетки Ti, покрытой кластеризованными нанотрубками TiO_2 в качестве подложки «сетка титан нанотрубок – SnO_2». Электрод «сетка титан нанотрубок – SnO_2» показал высокое удаление общего органического углерода (99,97%), а также более длительный срок службы (105 ч) по сравнению с голой пластиной Ti или сеткой Ti с нанесенными нанотрубками. Считается, что внедрение взаимно самоподдерживающихся кластеров нанотрубок TiO_2 играет решающую роль в этом повышении производительности.

В заключение можно сказать, что хотя чистый диоксид олова (SnO_2) обладает ограниченными проводящими свойствами и низкой стабильностью для использования в качестве анодного материала. Его характеристики могут значительно улучшиться за счет добавления различных модифицирующих элементов. Среди доступных методов улучшения свойств SnO_2, модифицированных сурьмой (Sb), золь-гель покрытие является одним из наиболее эффективных подходов. Аноды с добавками Sb демонстрируют высокие электрокаталитические свойства, которые делают их ценными для электрохимического окисления органических загрязнителей. Модифицированный SnO_2 легирующими примесями, такими как Sb, в сочетании со структурами нанотрубок TiO_2 открывает широкие возможности для разработки высокоэффективных анодов для очистки сточных вод и других электрохимических процессов.

1.1.4 Платиновые аноды

Платиновые электроды обладают особой устойчивостью к коррозии, низким перенапряжением выделения кислорода, что обеспечивает эффективный электролиз при средних плотностях тока, материал легко видоизменяется, например можно сделать в виде тонкой проволоки, либо в

виде дисков, пластичен. Главный недостаток такого материала – это его стоимость и невысокая селективность в генерации активных радикалов. В тоже время, платиновые электроды являются основным электродным материалом для процесса электрохимического получения перекиси водорода из серной кислоты, в результате получения пероксидисерной кислоты [78].

Платина (Pt) широко используется в качестве электродного материала в электрохимических исследованиях. В работе [79] испытывали три типа анодов: Ti/SnO_2-Sb, Ti/RuO_2 и Pt, значительно отличающийся при разложении фенола ЭК. Наилучший результат был получен с Ti / SnO_2-Sb и, за которым следует узел Pt. Фенол быстро окислялся анодом Ti/SnO_2-Sb, так как его концентрация снизилась примерно с 490 мг/л до нуля после 5 ч электролиза. При той же скорости подачи тока на два других анода скорость разложения фенола была намного медленнее. Для полного удаления фенола потребовалось до 18 ч при использовании анода из Pt и 36 ч для анода Ti/RuO_2. Платиновые аноды действуют при относительно низком перенапряжении выделения кислорода и может достигать селективной конверсии органических загрязнителей с низкой эффективностью по току [80].

Было подтверждено, что использование чистых Pt и Pt-анодов на основе Ti может эффективно разлагать органические загрязнители. Например, в статье [81] была изучена деградация диклофенака с помощью Pt-анода. Показано, что первоначально бесцветный раствор диклофенака разлагался в нейтральном буфере (pH 6,5) при 300 мА и постепенно приобретал интенсивный коричневый цвет (через 180 мин), который сохранялся до конца электролиза (360 мин). Кроме того, изучалось использование анода Pt/Ti для анодного окисления фенола при плотностях тока 50, 100 и 150 мА/$см^2$ соответственно [82].

В статье [83] исследовано электрохимическое окисление сточных вод завода по производству пальмового масла с использованием платинового анода и графитового катода. Изучено влияние напряжения, времени электролиза и добавок на удаление цвета и масла. Оптимальные условия были

достигнуты при напряжении 15 В в течение 2 часов с добавлением 19,95 мг/л NaCl, что позволило достичь снижения содержания химического кислородного потребления (ХПК) на 84%, удаления цвета на 98% и полного удаления масла на 99%, совпадая с расчетами.

В заключении к обзору платиновых анодов можно отметить, что платина, благодаря своим уникальным электрокаталитическим свойствам, продолжает оставаться востребованным материалом в электрохимических процессах, направленных на разложение органических загрязнителей. Исследования показывают, что платиновые аноды, особенно в комбинации с титановой основой, эффективны в процессах разрушения устойчивых органических соединений, таких как фенол и диклофенак, достигая значительных результатов в удалении загрязнителей. Хотя платина обладает преимуществами, такими как низкое перенапряжение выделения кислорода и высокая механическая прочность, она все же уступает Ti/SnO_2-Sb-анодам по скорости окисления.

1.1.5 Электроды на основе углеродных материалов

Графит, углеродные волокна, пористый углерод обладают высокой доступностью и дешевизной, широким электрохимическим окном, проводимостью, устойчивостью к агрессивным средам. Основным недостатком является низкая удельная площадь контакта, осыпание электрода в процессе электролиза, невысокая каталитическая активность по сравнению с рутениевыми или бордопированным алмазами [84, 85]. В настоящее время изучается ряд различных типов углеродистых электродов. Они обладают хорошей проводимостью, высокой удельной поверхностью, отличными адсорбционными свойствами, а также хорошими каталитическими и электрическими свойствами. Примеры включают волокно из активированного угля, углеродный войлок и углеродные нанотрубки. Войлок из активированного углеродного волокна использовался в качестве анода для электрохимического окисления [86]. Анод из активированного углеродного

волокна обеспечивал эффективную электрохимическую деградацию красителя благодаря высокому проценту ячеистых пор и большой удельной площади поверхности. Когда удельная площадь поверхности волокнистого анода с активированным углем была увеличена с 894 по 1682 $м^2/г$, эффективность обесцвечивания увеличилась с 54 до 84%.

Графит являлся основным материалом анодов в хлорной промышленности до 70-х годов XX века. Графитовые аноды нерастворимы, перенапряжение выделения хлора на данном материале анода низкое (выше, чем у оксидно-рутениевого-титанового анода и анода на основе диоксида свинца).В статье [87] использовался графитовый анод, применялись низкие плотности тока для разложения смеси коммерческих нафтеновых кислот (НК) в образцах воды. В этой работе было показано, что анодное окисление с использованием графитового электрода разлагает нафтеновые кислоты, снижая их токсичность и повышая способность к биологическому разложению. Скорость деградации при анодном окислении была выше для циклических молекул, чем для ациклических НК, и увеличивалась с увеличением числа атомов углерода, что указывало на то, что процесс анодного окисления может разрушать ароматические соединения в смеси нафтеновых кислотах. Более того, было обнаружено, что даже при плотности тока 0,5 $мА/см^2$ анодное окисление может повысить способность смеси нафтеновых кислот к биологическому разложению.

Автор статьи [88] и его коллеги исследовали фильтры из углеродных нанотрубок для электрохимической очистки воды. Они обнаружили, что трехмерные электроды обеспечивают лучшую производительность благодаря их высокой пористости и площади поверхности, что увеличивает количество электрохимически активных участков поверхности. Помимо углеродных и графитовых электродов, для удаления органических загрязнителей широко используются многие другие углеродистые анодные материалы. Например, в работе [89] была сконструирована каталитическая система электрохимических топливных элементов, использующая ткань из

углеродного волокна с покрытием TiO_2/g-C_3N_4 в качестве анода и наночастицы Pt, выращенные in situ на ткани из углеродного волокна в качестве катода. В работе [90] сконструировали усовершенствованный электрод на основе нанотрубок и TiO_2 для удаления загрязняющих веществ из сточных вод.

В последнее время исследуются новые материалы нерастворимых анодов. Среди них — бордопированные алмазы (BDD), которые обладают исключительной химической и термической стойкостью, а также высоким анодным перенапряжением выделения кислорода [91]. Эти свойства делают BDD-электроды перспективными для применения в окислении устойчивых органических загрязнителей и в электрохимической очистке сточных вод . Их основным недостатком пока остаётся высокая стоимость и ограниченные масштабы промышленного производства, а также высокий расход электроэнергии, связанный с их низкой проводимостью, однако с развитием технологий возможно снижение стоимости и повышение распространения данных электродов [92]. Электроды BDD могут быть получены только методом химического осаждения из паровой фазы, что не только требует вакуума и высоких температур, но и ограничивает размер электродов BDD.

1.2 Сравнение нерастворимых анодных материалов

Каждый рассмотренных электродных материалов обладает такими преимуществами, как высокая коррозионная стойкость, стабильность и проводимость. Однако рассмотренные материалы имеют выраженные недостатки, которые необходимо учитывать при выборе областей их применения. Следует отметить, что при разработке новых электродных материалов, или использовании уже имеющихся, важно соблюдать баланс между эффективностью использования материалов и экономической целесообразностью, что важно для определения их применимости в промышленных целях. В таблице 1 представлено сравнение различных видов анодных материалов, которые используются в электрохимических процессах.

Таблица 1 – Обобщение свойств, областей применения, достоинств и недостатков нерастворимых анодных материалов

Виды электродных материалов		Применение	Достоинства	Недостатки	Ссылки
Благородные металлы	Платина	При производстве персульфата.	Очень устойчив к коррозии и обладает высоким перенапряжением кислорода	Очень дорогой	[77-81]
	Платина/ Титан	Синтез неорганических соединений, таких как перхлорат, периодат и персульфат	Гладкие с низкой пористостью, хорошо прилипают к основанию и обладают хорошей стабильностью и высоким перенапряжением кислорода	Плохо справляется с окислением фенола	
Углеродные материалы	Углерод	При разрушении органических соединений, как правило, стекловидный углерод используется в условиях сильного окисления из-за его инертности и высокого перенапряжения кислорода, а также для образования озона	Материалы с инертностью и высоким перенапряжением кислорода	Фенолы окисляются слабо, поскольку вызывают анодную инактивацию путем осаждения олигомеров на поверхности	[82-88]

Продолжение таблицы 1

Углеродные материалы	Графит	В батарее и суперконденсаторе	Самая низкая электрическая емкость, самое высокое сопротивление передаче заряда в щелочном растворе	Шероховатость, пористость и низкая емкость, реакции с низким выделением кислорода	[82-88]
	Алмаз	В электросинтезе, для процессов анодного фторирования. Нанесли PbO_2 на BDD и использовали микроволновую активацию электрохимических процессов для улучшения и контроля процессов на границах раздела электрод/раствор.	Механическая и химическая стойкость, широкое потенциальное окно и низкие фоновые помехи.	Основной проблемой, с которой сталкивается BDD, является его высокая цена, поэтому он не идеален в качестве анодного материала для крупномасштабных установок, особенно при очистке сточных вод.	
Оксиды металлов	RuO_2/ IrO_2	Минимизация напряжения ячейки с низким перенапряжением для выделения O_2 для измерения значений pH сложных образцов для демонстрации его использования в практических приложениях. Способствовало повышению эффективности удаления ХПК. для утилизации органических веществ путем получения	Стабильные активные электрокатализаторы для выделения кислорода, выдерживают в любых растворах, могут быть активированы посредством катодной поляризации, что приводит к увеличению электрокаталитической активности для выделения водорода, высокой термостойкости	Дорогой	[45-49]

Продолжение таблицы 1

		активного хлора путем непрямого окисления. Электрохимических синтез неорганических веществ, процессы очистки сточных вод методом электро-флотации, процессы обессоливания и электро-коррекции pH.	(от 300 до 500°C и от 400 до 500°C), самой высокой электрокаталити-ческой активности по отношению к этой реакции.		
Оксиды металлов	SnO_2	В электросинтезе, производстве озона, очистке сточных вод с высоким перенапряжением, для окисления фенола и бензойной кислоты	Высокая химическая и электрохимическая стабильность и высокая электропроводность, особенно при легировании сурьмой,	Более слабый катализатор выделения хлора по сравнению с Pt-электродом. Галогенированные органические соединения медленно дегалогенировались на электродах SnO_2, плохом электронном проводнике при сильнощелочном pH из-за разрушения поверхности, но не в кислых средах	[50-65]

Окончание таблицы 1

Оксиды металлов	PbO_2	В ряде процессов электросинтеза, таких как получение или регенерация перхлората, дихромата и озона, при окислительном разрушении органических загрязнителей, таких как цианид-ион, для окисления органических соединений, особенно фенольных	Бинарный сплав PbO_2 обладает более высокой каталитической активностью для окисления фенола, чем чистый PbO_2, высоким потенциалом выделения кислорода, низкой ценой, относительно стабильным при требуемых высоких положительных потенциалах, стабильностью при высоких температурах и простотой приготовления	Устойчивы к коррозии и превосходят по удалению фенола, корродируют с высокой скоростью в восстановительных условиях и в некоторых кислотах, особенно в соляной кислоте; плохие механические свойства	[18-38]

Благородные металлы, включая платину и её сплавы с титаном, широко используются в производстве персульфата и синтезе неорганических соединений. Их главные преимущества – высокая устойчивость к коррозии и стабильность. Однако их высокая стоимость и ограниченные возможности в окислении некоторых соединений, таких как фенол, сужают области их применения.

Углеродные материалы, в т.ч. стекловидный углерод, нанотрубки, графит, BDD и др. инертны и термостойки. Например, стекловидный углерод популярен в агрессивных средах, в то время как BDD используется в сложных процессах электросинтеза. Основные недостатки – высокая цена и низкая эффективность в определённых реакциях.

Оксиды металлов представлены широким спектром материалов, таких как. Эти материалы находят применение в широком диапазоне электрохимических процессов, от электрокатализа до систем накопления

энергии. Их преимущества включают стабильность, высокую электрокаталитическую активность, простоту и доступность ресурсов для их массового производства. Основные недостатки – пониженная устойчивость при эксплуатации в агрессивных средах и при высоких плотностях токов.

На основе представленных в литературном обзоре материалов проведено сравнение электрода на основе диоксида свинца с другими нерастворимыми электродами (таблица 2). В качестве сравниваемых параметров выбраны стоимость электродных материалов, доступность, устойчивость в хлоридах, сульфатах и нитратах, каталитическая активность, сложность производства, ресурс и использование в промышленности.

Таблица 2 – Сравнение нерастворимых анодных материалов

Анод	Стоимость	Доступность	Устойчивость в NaCl	Устойчивость в $Na_2SO_4/NaNO_3$	Каталитич. активность	Сложность производства	Ресурс	Промышленное применение
PbO_2	+	+	~	+	+	~	~	+
RuO_2/IrO_2	-	+	+	+	+	~	+	+
$Sb–SnO_2$	+	+	-	-	+	~	+	~
Pt	--	-	+	+	+	-	++	~
Бордопированные алмазы	--	--	+	+	+	-	++	~
Углерод (графит)	+	+	-	~	-	+	-	~

(++) – максимально положительный паромер, (~) – среднее значение, (--) – максимально отрицательный паромер

1.3 Существующие и перспективные области применения свинцовых и диоксидно-свинцовых электродных материалов

1.3.1 В аккумуляторах

Диоксид свинца (PbO_2) играет ключевую роль в положительных пластинах свинцово-кислотных батарей. Известно, что электрохимическая активность PbO_2, полученного химическим методом, ниже по сравнению с электрохимически синтезированным PbO_2. Это может быть связано с различиями в содержании водорода, наличием OH^--групп, кислородных вакансий и аморфных доменов. В данной работе сравниваются четыре образца PbO_2 (A–D), полученные разными методами, где образец A показал лучший результат благодаря своей наноструктуре [93].

В статье [94] исследуется адсорбция различных оксидов на кремниевых нанотрубках, таких как FeO, PbO, NbO_2 и TeO_2, и их пригодность в качестве анодов в литий-ионных и натриево-ионных батареях. Лучшие результаты адсорбции для PbO_2 наблюдались на верхних позициях SiNT (9, 0), обеспечивая значения QT 445 мАч/г для литий-ионных и 437 мАч/г для Na-ионных батарей.

Кроме того, исследуется электроосаждение PbO_2 из метансульфоновой кислоты для тонкопленочных электродов в свинцово-кислотных батареях. Пленки, осажденные при 295 K, после циклирования превращались в микропористые структуры, что увеличивало их разрядную плотность. Однако такие пленки менее устойчивы на никелевой подложке при 295 K, чем те, что были осаждены при более высокой температуре [95].

В исследовании [96] изучено осаждение диоксида свинца из растворов $Pb(CH_3SO_3)_2$ + CH_3SO_3H + 5 мм $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$ для определения условий, обеспечивающих хорошие характеристики батареи. Установлено, что плотные слои PbO_2, устойчиво адгезирующие к углеродно-полимерным подложкам, формируются в широком диапазоне концентраций электролита и плотностей

тока до 100 мА/см². Однако напряжения в слое PbO_2 ограничивают его применимость, особенно при высоких концентрациях кислоты и токах.

В работе [97] показано решение проблем с восстановлением диоксида свинца на положительном электроде во время разряда. Очевидно, что высококачественные толстые слои диоксида свинца могут быть нанесены на углеродные подложки из растворов метансульфоновой кислоты при условии, что концентрация свинца (II) достаточно высокая. Используя электролит, содержащий 0,5 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ при комнатной температуре (298 К), удалось нанести слои толщиной > 0,5 мм, которые были компактными, гладкими и прилипали к поверхности даже при плотностях тока до 120 мА/см^2. Эти отложения также представляют собой чистый α-PbO_2. Возможно осаждение толстых слоев чистого α-PbO_2, чистого β-PbO_2 и их смесей из растворов метансульфоновой кислоты и подтверждено, что образующаяся фаза зависит от ряда экспериментальных параметров, таких как температура, концентрация свинца, плотности тока и так далее. Отложения как α-PbO_2, так и β-PbO_2 могут быть компактными и адгезивными, если условия выбраны правильно. Это также продемонстрировало, что осаждение PbO_2 является простым процессом по сравнению с процессом его восстановления.

Исследования показывают, что методы получения PbO_2 играют ключевую роль в его эффективности: электрохимически синтезированный PbO_2 демонстрирует более высокую активность по сравнению с химически синтезированным. Важной находкой является влияние температурных условий и состава электролита на формирование свойств и структуры PbO_2, включая микропористое изменение структуры при циклировании. Исследования также продемонстрировали возможность оптимизации адгезии и устойчивости диоксидных слоёв на различных подложках, что существенно для улучшения эксплуатационных характеристик батарей. Кроме того, в контексте литий- и натриево-ионных батарей, выявлена перспективность использования различных оксидов, таких как PbO_2, на кремниевых нанотрубках, что указывает на возможные направления для будущих

разработок в этой области. Важность корректного подбора параметров, таких как температура, концентрация свинца и плотности тока, также учитывается для получения необходимых фаз PbO_2 и улучшения характеристик батарей.

1.3.2 В процессе получение гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия (NaClO) — это мощный окислитель и дезинфицирующее средство, он также используется как отбеливающее средство. Производство NaOCl хорошо известно в химической промышленности [98]. NaClO получают химическим и электрохимическим способами, требующими строгого контроля pH для оптимальной дезинфицирующей способности.

Стабильные растворы NaOCl имеют pH 11,5–13, не содержат графита и ионов металлов, хранятся при температуре ниже 30°C и в светонепроницаемых контейнерах [99]. В исследованиях электросинтеза гипохлорита натрия в качестве электродных материалов использовались графит, платина и различные оксиды металлов [100]. Модифицированные электроды (Pb/PbO_2 и C/PbO_2) были созданы методом электроосаждения оксида свинца и использованы как аноды для NaOCl из NaCl. В ходе экспериментов в стеклянной ячейке (объемом 100 мл) использовали подготовленные электроды как аноды и титановый лист как катод. Определение содержания NaOCl осуществлялось с помощью спектрофотометрии и качественными реакциями с йодидами.

Исследования показали, что электрод C/PbO_2 более эффективен, чем Pb/PbO_2; выход NaOCl с электродами Pb/PbO_2 и C/PbO_2 составил 2% против 0,8% для малоизнашиваемых анодов; электрод C/PbO_2 дешевле и более устойчив к коррозии, чем платиновый; факторы для оптимального NaOCl включают проводящий электролит, концентрацию NaCl, плотность тока и другие параметры [101].

Таким образом, исследования электросинтеза NaClO выявили, что электроды C/PbO_2 более эффективны и устойчивы к коррозии, чем Pb/PbO_2 и

платиновые электроды. Оптимизация процесса включает выбор электродов, концентрацию NaCl и плотность тока.

Гипохлорит натрия электрохимически получают из раствора поваренной соли. Существуют два электрохимических метода получения ГПХН: без мембранного разделения электродного пространства и с мембранным разделением.

Получение гипохлорита натрия без мембранного разделения электродного пространства

Безмембранный метод является более простым и наиболее распространенным [102].

Электролизером является заполненная раствором NaCl емкость, в которую погружают электроды.

На катоде протекает реакция восстановления воды:

$$H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^- \quad (4)$$

В прикатодном пространстве образуется гидроксид натрия.

На аноде проходит реакция окисления хлорид иона до молекулярного хлора:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \quad (5)$$

Хлор в прианодном пространстве подвергается гидролизу:

$$Cl_2 + OH^- \leftrightarrow HClO + Cl^- \quad (6)$$

Хлорноватистая кислота (HClO) в объеме раствора реагирует с щелочью, образуя хорошо диссоциированный гипохлорит натрия:

$$HClO + OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O \quad (7)$$

Суммарная реакция:

$$NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + H_2 \quad (8)$$

Безмембранное получение гипохлорита натрия сопровождается побочными реакциями на аноде, катоде и в объеме раствора.

На аноде возможна деполяризация кислорода (потенциал выделения кислорода ниже, чем потенциал выделения хлора):

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+ \quad (9)$$

Чтобы замедлить вышеуказанную реакцию, электролиз проводят при больших плотностях тока (500-2000 А/дм^2) [12]. С ростом плотности тока перенапряжение выделения кислорода возрастает быстрее, чем перенапряжение выделения хлора, однако, также и возрастает напряжение на электролизере, следовательно, и расход электроэнергии. Еще одним способом снижения выделения кислорода является увеличение концентрации хлорида натрия. Чем выше концентрация NaCl, чем ниже перенапряжение выделения хлора. Однако, неиспользованный хлорид натрия в электролизе сложно выделить и полученного раствора [103].

За счет диффузии и миграционного переноса, и за счет более низкого потенциала окисления ClO^- возможно образование хлората натрия на аноде:

$$6ClO^- + 3H_2O - 6e \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + \frac{1}{5}O_2 \quad (10)$$

Данная реакция устраняется таким же образом, как и выделение кислорода: повышением плотности тока и концентрации хлорида натрия.

На катоде возможно восстановление ClO^- до хлорид-иона:

$$ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^- \quad (11)$$

Увеличение доли этой реакции связано с ростом концентрации ClO^- в растворе и его диффузии к катоду. Устранить восстановление гипохлорит иона можно за счет выведения из электролизера ГПХН и отсутствия механического перемешивания.

Основной побочной реакцией является окисление гипохлорита натрия хлорноватистой кислотой, вследствие чего образуется хлорат натрия:

$$ClO^- + 2HClO \rightarrow 2ClO_3^- + 2HCl \quad (12)$$

Доля данной реакции повышается при pH<7 и температуре больше 35°C [13].

Из вышеуказанного можно определить оптимальные параметры проведения безмембранного получения гипохлорита натрия:

- Концентрация NaCl: 50-200 г/л.
- Плотность тока: 500-2000 А/дм^2.
- Температура: 25-30°C.
- pH: 7-10 (в сильнощелочной среде увеличивается скорость выделения кислорода и окисления гипохлорит иона) [104].

В данном процессе возможно использование добавок в виде дихромата натрия ($Na_2Cr_2O_7$) и калия ($K_2Cr_2O_7$). Ион дихромата адсорбируется на катоде, образуя оксидную пленку, которая препятствует восстановлению гипохлорит иона. Добавляют 2-10 г/л $Na_2Cr_2O_7$ ($K_2Cr_2O_7$) [102].

Материалом катода могут служить нержавеющая сталь, графит и титан.

Материал анода должен обладать низким перенапряжением хлора на нем и химической устойчивостью. Такими свойствами обладают аноды из графита, оксидные рутениево-титановые аноды (ОРТА), аноды на основе диоксида свинца [105].

В результате пр всех оптимальных параметрах возможен выход по току равный 95-97%.

Получение гипохлорита натрия с мембранным разделением электродного пространства

Электролизер представляет собой емкость, которая по центру разделена катионообменной мембраной [104]. Катодная и анодная камеры заполняются раствором хлорида натрия [106], иногда катодную камеру заполняют дистиллированной водой [104].

На катоде проходит реакция выделения водорода:

$$H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^- \quad (13)$$

На аноде протекает окисление хлорид-иона до молекулярного хлора:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \quad (14)$$

Под действием тока иона натрия проходят через мембрану образуя в катодном пространстве гидроксид натрия. Во время электролиза pH анодного пространства уменьшается, хлор гидролизуется до соляной кислоты и хлорноватистой кислоты:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO \quad (15)$$

Если pH анодного пространства меньше 4, то в растворе будет содержаться молекулярный хлор [104].

После электролиза католит и анолит либо смешивают в реакторе, где получается гипохлорит натрия:

$$NaOH + HClO \rightarrow NaClO + H_2O \quad (16)$$

либо Cl_2 выделяют в сепараторе из раствора, где содержится не прореагировавший NaCl, и поступает в абсорбер для хлорирования щелочи [107].

Главное отличие мембранного метода от безмембранного – на аноде и в объеме раствора снижается образование хлората натрия, так как гипохлорит-ионы находятся в виде слабодиссоциированной хлорноватистой кислоты (молекулярного хлора). Минусом является добавление стадии смешения электродных пространств для получения продукта.

Концентрация, плотность тока, температура и материалы электродов точно такие же, как и в методе без мембранного разделения электродных пространств. pH варьируется от 2 до 6, зависит от того, какой продукт нужен (хлорноватистая кислота или молекулярный хлор) [106]

Выход по току при использовании безмембранного метода составляет 88-92%.

1.3.3 В процессе получения хлората натрия

Хлорат натрия ($NaClO_3$) в основном используется для производства диоксида хлора для отбеливания целлюлозы, а также в качестве прекурсора перхлората натрия и его производных [108]. Хлорат натрия используется в сельском хозяйстве в качестве гербицида (токсичен для зеленных частей растений) для точечной обработки и для полного контроля над растительностью. $NaClO_3$ широко распространен в металлургии как окислитель серы и сульфитов добываемых металлов. Хлорат натрия ($NaClO_3$) является важным окислителем с разнообразным промышленным применением, включая текстильную, бумажную, водоочистную и спичечную промышленность, где он обеспечивает отбеливание, удаление пигментов и разложение загрязняющих веществ. В промышленности $NaClO_3$ получают путем электролиза растворов хлорида натрия с использованием анодов, покрытых PbO_2, которые обеспечивают высокую химическую стабильность, эффективный перенос электронов при повышенных плотностях тока и

увеличенный срок службы. Добавление каталитических материалов, таких как металлы платиновой группы, может дополнительно повысить производительность анодов за счет улучшения селективности реакции и увеличения выхода хлората. Хотя аноды из PbO_2 снижают эксплуатационные расходы и повышают эффективность процесса, их производство и утилизация представляют собой экологические проблемы из-за токсичности свинца. Следовательно, исследования сосредоточены на разработке более безопасных и устойчивых анодных материалов и стратегий утилизации. В целом, электролиз на основе PbO_2 представляет собой многообещающий и эффективный метод производства хлората натрия, сочетающий в себе промышленные характеристики с потенциальным улучшением экологической устойчивости [109].

Электрохимический метод получения хлората натрия.

Процесс аналогичен безмембранному методу получения гипохлорита. Электролизером является емкость, которая заполняется раствором хлорида натрия. Материалом катода могут быть сталь, графит, титан, а анода: оксид свинца, ОРТА.

На катоде проходит реакция выделения водорода:

$$H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^- \quad (17)$$

На аноде происходит окисление хлорид-иона до гипохлорит-иона и последующее окисление ClO^- до ClO_3^-:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \quad (18)$$

$$HClO + OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O \quad (19)$$

$$6ClO^- + 3H_2O - 6e \rightarrow 2\ ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 1{,}5O_2 \quad (20)$$

Анодный процесс всегда сопровождается выделением кислорода и теоретический выход по току не превышает 67%. Выход по току достигается 85-90% за счет образования хлората натрия во объеме раствора:

$$2HClO + ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^- \quad (21)$$

На выходе получается хлорат из-за других параметров системы по сравнению с получением гипохлорита натрия:

- Концентрация NaCl: 150-300 г/л.
- Плотность тока: 500-600 А/дм^2 [110]. Потенциал окисления гипохлорит-иона (0,66) ниже, чем потенциал окисления хлора до ClO^- (1,39В). При больших плотностях тока окисление гипохлорит-иона подавляется из-за большего перенапряжения.
- Температура: 50-70°С. Увеличение температуры увеличивает долю реакции окисления гипохлорит-иона хлорноватистой кислотой до хлората [111].
- pH: 6-7. При pH<6 образуется молекулярный хлор, а при pH>7 в объеме не образуется хлорноватистая кислота [104].

В данном процессе тоже можно использовать дихромат натрия (калия) [111].

Известен способ с использованием электролизера с мембранным разделением электродного пространства.

Сначала хлорид натрия перерабатывается в хлорных мембранных электролизерах с получением молекулярного хлора и гидроксида натрия, которые затем подвергают взаимодействию между собой.

Авторы патента утверждают, что такая схема технологического процесса снижает энергетические затраты, так как напряжение на ячейке уменьшается, и возрастает выход по току хлората натрия [112].

1.3.4 В процессе анодного окисления органических веществ в сточных водах

Анодное окисление является мощным инструментом для удаления органических отходов из промышленных сточных вод. Основной целью этого процесса является окисление всех органических соединений до CO_2 и H_2O. Многие электрохимические процессы для очистки сточных вод включают прямую реакцию частиц на поверхностях электродов, известную как прямой электролиз, в то время как другие включают непрямой электролиз. Анодный материал очень сильно влияет на эффективность процесса анодного окисления, поэтому в литературе было протестировано много типов анодов, стремящихся получить наилучшие результаты в оптимальных условиях. В этом контексте срок службы и низкое перенапряжение реакции выделения кислорода являются наиболее важными свойствами для этих электродов. Графит, PbO_2 и Pt относятся к числу нерастворимых анодов, наиболее часто используемых в процессе электрофлотации [113]. Электрохимическое окисление (ЭО) на основе гидроксильных радикалов (OH^-), образующихся на диоксиде свинца, стало типичным процессом расширенного окисления. Электроды из диоксида свинца на основе титана (PbO_2/Ti) играют все более важную роль в ЭО. Для дальнейшего повышения эффективности структура и свойства активного поверхностного слоя диоксида свинца могут быть изменены путем легирования переходными металлами, редкоземельными металлами, неметаллами и т.д. [114].

Доказано, что эффективность процесса электрохимического окисления сильно зависит от материала электрода. Эти электродные материалы в основном делятся на два типа, один из которых называется активным электродом, а другой - неактивным электродом. Было обнаружено, что неактивные электроды, такие как PbO_2 и SnO_2, демонстрируют лучшую эффективность в отношении разложения органических загрязнителей, чем активные электроды, такие как Pt. В активных электродах активные центры M на поверхности электрода могут быть преобразованы путем реакции с

хемосорбированным гидроксильным радикалом в MOx-центры (уравнение 23), которые будут химически реагировать с другими соединениями (R) и, следовательно, восстанавливаться до исходного состояния M (уравнение 22):

$$H_2O \rightarrow OH^- + H^+ + \bar{e} \quad (22)$$

В присутствии окисляемых органических соединений (R) может происходить следующая реакция, и, таким образом, органические вещества разлагаются [115]:

$$M + xOH^- \rightarrow MO_x + xH^+ + \bar{e} \quad (23)$$

$$MO_x + R \rightarrow RO_x + M \quad (24)$$

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(OH) + H^+ + \bar{e} \quad (25)$$

В работе [116] сообщается, что электроосаждение пленки PbO_2–CeO_2 на нержавеющую сталь, используются в качестве каталитических электродов для очистки сточных вод от антибиотиков. Пленка PbO_2–CeO_2 на нержавеющей стали является перспективным каталитическим электродом для очистки сточных вод. Введение Ce(IV) в пленки позволяет улучшить их микроструктуру, уменьшить внутренние напряжения и повысить адгезию.

Как рентгенограммы, так и изображения СЭМ показали, что пленка PbO_2–CeO_2 на нержавеющей стали представляет собой смесь α- и β-фаз PbO_2. Изменился процесс зарождения и роста кристаллов на поверхности подложки. При этом количество кристаллов в пленке PbO_2–CeO_2 было меньше, чем в пленке PbO_2, нелегированной CeO_2. Более того, введение CeO_2 в PbO_2 улучшило стабильность электрода PbO_2–CeO_2. За счет легирования CeO_2 срок службы электрода был значительно увеличен и составил более 15 лет в условиях обычного электрохимического тока.

Полученный анод PbO_2–CeO_2 эффективен для разложения соединений пенициллина G в сточных водах, содержащих антибиотики. Превосходная

электрохимическая стабильность электродов PbO_2–CeO_2 объясняется их хорошей проводимостью, качеством склеивания и плотной микроструктурой пленки PbO_2–CeO_2.

Также исследовали модифицированный диоксид свинца, полученный из метансульфонатных электролитов, дополнительно содержащих Ni^{2+}, для разложения ароматических соединений, а именно 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D). Это пестицид, широко используемый в сельском хозяйстве из-за его низкой стоимости и высокой эффективности. Этот гербицид относится к классу пестицидов средней токсичности. Методы химического, фотокаталитического и фотохимического окисления спользуются для минерализации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Также активно используются методы электрохимической конверсии 2,4-D, такие как восстановительное электрохимическое дехлорирование и прямое электрохимическое окисление.

Электроды из диоксида свинца, микромодифицированные никелем, имеют различные физико-химические свойства. Исследована электрокаталитическая реакционная способность таких электродов для процессов выделения кислорода и с электроокисления 2,4-дихлорфеноксиуксусной (2,4-D) кислоты. Процессы электрохимического окисления 2,4-D на различных материалах протекают качественно по одному и тому же механизму и отличаются только скоростью реакции. Показано, что Ni-PbO_2-анод обладает наибольшей электрокаталитической активностью: скорость разрушения 2,4-D на нем увеличивается в 1,5 раза по сравнению с неизмененным диоксидом свинца. Химическая потребность в кислороде (ХПК) 0,4 мм раствора 2,4-D, определенная дихроматным методом, составляет 90,0 мг/дм^3, что составляет 94% от теоретического значения [116, 117].

Таким образом, нерастворимые аноды, такие как PbO_2 и SnO_2 демонстрируют более высокую эффективность разложения органических соединений по сравнению с активными электродами типа Pt. Особое внимание уделяется электродам на основе диоксида свинца, легированных различными

добавками, такими как Ce и Ni, для улучшения их характеристик, включая повышение стабильности, срока службы и эффективности разложения сложных загрязнителей, таких как антибиотики и пестициды. Введение легирующих элементов способствует изменению микроструктуры и улучшению проводимости, что подтверждается рядом исследований. Эти модификации позволяют обеспечить надежную и длительную работу электродов в системах очистки сточных вод.

В принципе, фенолы могут быть окислены на классических анодных материалах. Однако на таких электродах (C, Pt, Au) фенолы вызывают анодную инактивацию путем осаждения олигомера на их поверхности. По этой причине аноды из оксида металла (PbO_2, SnO_2, IrO_2) использовались для окисления органических соединений в водном растворе, где реакции переноса кислорода протекают быстро. Характеристики анодного материала зависят от окисляемого вещества [118]. В работе [119] исследована электрокаталитическая реакционная способность PbO_2-анодов, электроосажденных из метансульфонатных электролитов, дополнительно содержащих ионы Bi^{3+}, в отношении процессов с участием кислородсодержащих частиц, в частности выделения озона и окисления фенольных соединений. Содержание висмута в оксиде увеличивается с 0,49 до 1,81 мас.% при увеличении концентрации добавки ионов Bi^{3+} в растворе с 1 до 10 мм. Ионные добавки влияют на степень гидроксилирования поверхностного слоя диоксида свинца и прочность сцепления кислородсодержащих частиц. Высокая поверхностная гидратация наблюдалась для PbO_2, легированного Bi^{3+}. Скорость окисления п-нитрофенола и п-нитроанилина пропорциональна количеству кислородсодержащих радикалов, образующихся при окислении воды, что предлагается использовать в качестве корреляционного параметра для прогнозирования электрокаталитических свойств материалов на основе диоксида свинца в отношении окисления органических соединений. Электрокатализаторы на основе PbO_2, легированные ионами Bi^{3+}, могут быть

рекомендованы в качестве анодов для электрохимической конверсии п-нитрофенола и п-нитроанилина и других токсичных органических веществ.

Далее в статье [120] было продемонстрировано электрохимическое окисление фенола до бензохинона с последующим восстановлением до гидрохинона и катехола путем конструирования трехмерной пористой микропроточной ячейки из диоксида свинца и свинцовой селитры. В результате получились высокопористые электроды, которые позволяют раствору реагента проходить через них последовательно, без риска повторного окисления продуктов на аноде, что обычно происходит в простой неразделенной ячейке. В этом исследовании использовали 50 мм раствор фенола в 60 %-ной смеси ацетонитрила и воды, которая содержала 2% серной кислоты. Раствор реагента будет протекать через пористый материал анода, окисляя фенол до бензохинона. Бензохинон в растворе затем протекал бы через пористый материал катода и восстанавливался бы до катехола и гидрохинона. Исследование показало, что почти весь фенол может быть преобразован в одном непрерывном процессе с использованием относительно недорогой электрохимической микроэлементной ячейки, которую можно легко масштабировать для размещения больших объемов и концентраций с использованием принципов изготовления электродов, используемых в производстве свинцово-кислотных аккумуляторов.

В работе [121] сообщалось, что электроокисление бензола до бензохинона происходит на электроде PbO_2 в растворе серной кислоты со 100%-ной эффективностью по току. Pt-электрод также был изучен для электроокисления бензола до бензохинона, но величина тока была уменьшена добавлением бензола при потенциалах выделения кислорода. Таким образом, был сделан вывод, что Pt. электрод не был активен по отношению к вышеупомянутому процессу электрохимического окисления. В случае PbO_2 полагают, что PbO_2 восстанавливается до $PbSO_4$ во время электроокисления бензола и что образовавшийся таким образом $PbSO_4$ затем электрохимически окисляется до PbO_2; окислительно-восстановительная связь Pb_4^+/Pb_2^+

действует как реакция-посредник при электроокислении бензола. Окисление бензола на электроде из диоксида свинца, который производит преимущественно бензохинон, малеиновую кислоту и диоксид углерода, было исследовано в водных растворах $NaHSO_4$ в зависимости от температуры до 250°C. Увеличение концентрации бензола не увеличивает концентрацию бензохинона, образующегося при высокой температуре, которая отличается от концентрации бензохинона, образующегося при высокой температуре. С повышением температуры PbO_2 снижает свою селективность в отношении частичного окисления бензола.

В статье [122] описывается изготовление нового электрода PbO_2 с модифицированным nano-SiC (Ti/SiC-PbO_2) путем электроосаждения для повышения способности к анодному окислению и стабильности при разложении толуолдиамина. Результаты демонстрируют успешное легирование nano-SiC на слое каталитического покрытия гораздо меньшими и однородными зернами β- PbO_2. Ускоренный срок службы анода Ti/SiC-PbO_2 составил 61,8 ч при 2 А/см^2 в 4,0 моль/л раствора H_2SO_4, и это примерно в 3,07 раза больше, чем у традиционного электрода PbO_2, что указывает на его высокую стабильность.

Дополнительно рассматривается проблема сточных вод, содержащих ионы никеля (Ni), образующихся при производстве гальванических покрытий. Электроды из легированного висмутом PbO_2 (PbO_2-Bi) показали высокую эффективность в разложении комплексов Ni-EDTA (никель-этилендиаминтетрауксусная кислота), что приводит к удалению Ni и снижению общего органического углерода (TOC) [123]. Несмотря на доступность электродов из диоксида свинца, их прочность и стабильность могут быть улучшены путем легирования. Обсуждаются полезные добавки и для оптимизации электродов.

Таким образом, применение гидрофобно-модифицированных анодов BA-PbO_2 показало высокую эффективность в очистке сточных вод, сложного состава, содержащих органические и неорганические загрязнения, и снижении параметра химической потребности в кислороде (ХПК). Электроды,

легированные висмутом (PbO_2-Bi), также показали высокую эффективность в разложении комплексов Ni-EDTA и снижении органического углерода, что важно для обработки сточных вод, образующихся в гальванических процессах. В то же время указывается на возможность улучшения прочности и стабильности электродов путем легирования.

1.3.5 В процессе электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов и органических загрязнений из сточных вод

Электрофлотация – это электрохимический способ очистки воды благодаря образованию пузырьков H_2 и O_2 при пропускании электрического тока через загрязненный раствор на катоде и аноде соответственно. Образующиеся пузырьки газа адсорбируют взвешенные частицы и поднимают на поверхность в виде пены, которую убирают скребками или сборщиками пены. Этот процесс особо эффективен для очистки сточных вод, сточных растворов химических и горнодобывающих производств по обогащению руд и обезвоживания суспензий. По сравнению с обычной флотацией выигрывает по качеству очистки воды, около 70% обычным воздухом против 98-99% пузырьками водорода и кислорода [124-126].

Электроды участвующие в процессе электрофлотации обязаны выдерживать коррозию кислородом и хлором, а также должны быть нерастворимы, чтобы не загрязнять раствор. Для таких целей отлично подходят Pt и платинированные сетки, однако для большого производства не подойдет, поскольку дорого. Здесь можно использовать аноды на основе диоксида свинца или графит, однако не модифицированные электроды из PbO_2 могут выделять Pb^{2+}, что создает некую опасность такого использования. При этом, ПДК свинца в питьевой воде составляет 0,01 мг/л (СанПиН 2.1.4.1116-02). Т.е. важно следить, чтобы в условиях протекания электрофлотационного процесса не наблюдалось растворение плёнки диоксида свинца и контролировать данный параметр в очищаемой воде. В связи с жтим ограничением применение электродов из диоксида свинца в промышленности крайне ограничено, литературные данные о таких установках отсутствуют.

Графит в свою очередь обладает низкой проводимостью, что замедляет процесс очистки. При этом, в связи с ценой, они продолжают применяться в крупнотоннажном производстве. Для работы электрофлотатора лучше всего использовать электроды на основе оксидов титана, рутения и иридия, и их сплавов. К ним можно добавлять оксиды тантала и циркония, что помогает экономить на производстве, без потери качества. Однако такие электроды страдают от постепенного вымывания драгоценных металлов, что в итоге приводит к потере свойств таких анодов. Сами электроды для электрофлотации делают в виде вилки или экрана, что ускорит схватывание пузырьков с частицами загрязнениями. Уменьшение зазора снизит электропотребление и ускорит газовыделение.

Метод электрофлотации позволяет эффективно извлечь из сточных вод медь, цинк, кобальт, никель, железо и другие металлы в виде малорастворимых соединений (оксиды, гидроксиды, фосфаты, карбонаты и др) . В процессе электрофлотации происходит быстрое всплытие загрязняющих веществ на поверхность воды за счет выделения электролитических газов, электростатического и флотационного эффектов.

Основными электрохимическими процессами, протекающими в электрофлотационном аппарате с нерастворимыми электродами, являются следующие реакции:

В кислой и нейтральной среде электрохимическая реакция восстановления иона гидроксония с выделением водорода и образованием молекул воды протекает на катоде:

$$2H_3O^+ + 2e^- = H_2\uparrow + 2H_2O \qquad (26)$$

На аноде происходит разряд молекул воды с выделением кислорода и образованием ионов гидроксония:

$$3H_2O = 1/2O_2\uparrow + 2H_3O^+ + 2e^- \qquad (27)$$

В щелочной среде в результате разряда молекул воды выделяется водорода и образуются гидроксил ионы на катоде:

$$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^- \quad (28)$$

На аноде в результате разряда гидроксил ионов происходить образование молекул воды и выделение кислорода:

$$2OH^- = H_2O + 1/2O_2\uparrow + 2e^- \quad (29)$$

При электролизе выход по току водорода и, как следствие, газонасыщение снижаются. Наряду с электродными процессами в электрофлотационном аппарате могут протекать объемные химические реакции, которые приводят к следующим явлениям: образование или растворение дисперсной фазы; разрушение комплексов, например металлов; изменение природы и растворимости дисперсной фазы [127].

Образование дисперсной фазы гидроксида металла:

$$Me^{n+} + nOH^- = Me(OH)_n; \quad (30)$$

Растворение гидроксида:

$$Me\ (OH)_2 + 2OH^- = MeO_2^- + 2H_2O \quad (31)$$

Электрофлотационный метод является многостадийным процессом, состоящим из пяти основных стадий:

I. Образование газовых пузырьков при электролизе жидкости;

II. Формирование частиц дисперсной фазы;

III. Формирование флотокомплексов «частица-пузырьки газа»

IV. Всплывание флотокомплексов на поверхность раздела вода-воздух;

V. Образование трехфазной пены « частица-пузырьки газа - вода».

На эффективность электрофлотационного процесса существенное влияние оказывают: окислительно-восстановительный потенциал, pH, природа и концентрация фоновых электролитов и др. Это влияние проявляется через изменение природы заряда и размера частиц дисперсной фазы (флотоконцентрата). Указанные факторы взаимосвязаны и изменение одного из них, как правило, приводит к изменению остальных [128].

1.3.6 В процессе элекрокоррекции pH растворов

Электрокоррекция pH – это метод электрохимической нейтрализации и регулирования кислотно-щелочного баланса среды без добавления химических реагентов. В случае электролиза воды на катоде образуются ионы OH^- и H_2, а на аноде H^+ и O_2. С помощью мембраны можно разделить области на щелочную и кислую, а регулируя силу тока можно точно повышать или понижать pH системы. Технология используется для нейтрализации кислотных или щелочных промышленных вод, корректировки химических реакций в системах очистки и водоподготовки. Например, в горнодобывающей промышленности электрическая коррекция pH может нейтрализовать кислую шахтную воду. В аналитических и технологических процессах преобладают электролитные установки, позволяющие определять концентрацию по выделению H^+ и OH^- с помощью титрующих устройств. Для электрокоррекции используются нерастворимые электроды. Поверхности анода обычно изготавливаются из платины или ОРТА, ОИРТА, чтобы избежать растворения в кислых средах. Катоды изготавливаются из нержавеющей стали, никеля или титана. Также можно использовать электроды на основе диоксида свинца, они показывают отличные результаты как в стойкости к агрессивным средам, так и в самом процессе. Недостатком самого метода является большие электрозатраты и медленная работа при больших объемах [129].

Как было отмечено выше, электрохимическая коррекция pH в основном используется для очистки воды путем образования нерастворимых гидроксидов тяжелых металлов. Промывочная вода, содержащая Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} и Cd^{2+}, обрабатывается в катодной камере, где электролиз генерирует водород и

повышает pH для осаждения гидроксидов. Анионы, такие как SO_4^{2-} и Cl^-, накапливаются в анодной камере, способствуя опреснению. Обработанная вода затем может обрабатываться в электрофлотационной установке для удаления диспергированных твердых частиц, образуя флотационный шлам. Этот метод также применим для очистки природных вод [130,131].

Как показано на рисунке 3, вода сначала попадает в сборник-отстойник 1 для удаления тяжелых минеральных загрязнений и крупных частиц. Затем очищенная вода поступает в катодную камеру 2а электрокорректора pH, где под действием тока анионы перемещаются в анодную камеру 2б через мембрану, подкисляя среду. В катодной камере раствор становится более щелочным (pH=10–11), что приводит к образованию гидроксидов и карбонатов. Далее вода проходит через камеры грубой 3а и тонкой 3б очистки электрофлотатора, где пузырьки газов поднимают загрязнения на поверхность, образуя флотошлам, удаляемый специальным устройством.

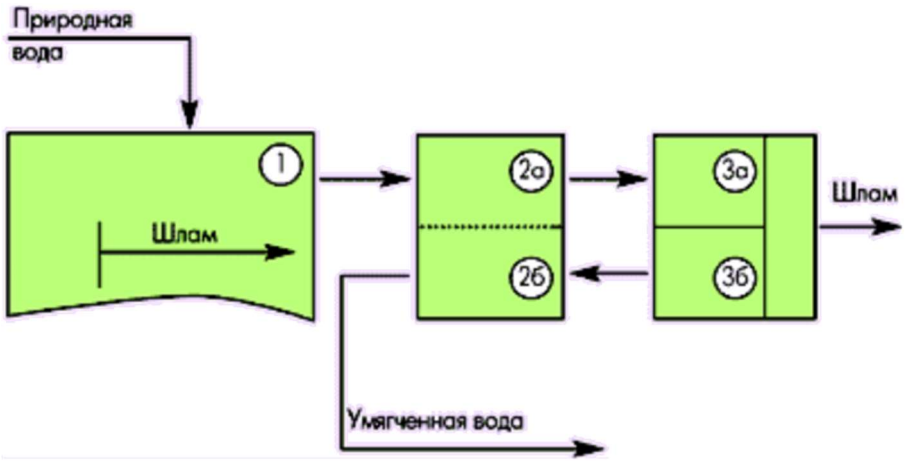


Рисунок 3 – Технологическая схема электрохимической подготовки природных вод

Осветленная вода направляется в анодную камеру 2б для нейтрализации pH до начального уровня, после чего она готова к использованию в технологических процессах.

Безреагентная коррекция pH применяется для извлечения растительных полифенолов, таких как антоцианы из винодельческих остатков, из-за их

антиоксидантных свойств [132]. Она также используется в системах замкнутого водоснабжения для стабилизации pH и улучшения кислородоснабжения благодаря выделению кислорода в процессе электролиза [133].

По данной схеме была смонтирована физическая модель УЗВ рыбохозяйственного предприятия (установки замкнутого водоснабжения) для проверки концепции ее работы. Длительность эксперимента составляла 30 суток. Результаты эксперимента показали, что использование электролизного блока в системе позволило стабилизировать pH системы (рисунок 4).

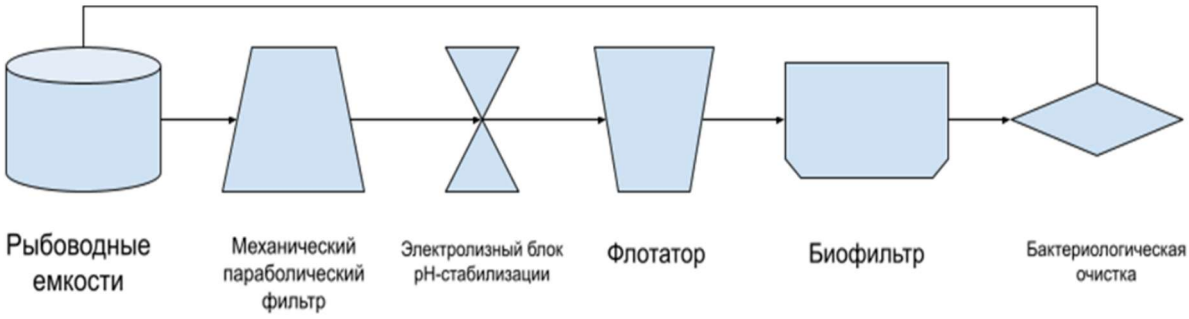


Рисунок 4 – Схема УЗВ с использованием флотатора и электролизного блока.

Для оценки влияния электролизного блока на работу УЗВ был проведен подобный эксперимент без системы стабилизации pH. Согласно результатам измерений, произошли существенные колебания водородного показателя в системе.

Таким образом, аноды на основе диоксида свинца находят широкое применение в процессах электрокоррекции pH, основной областью которой является водоочистка. Электрокоррекция pH способствует снижению содержания тяжелых металлов и улучшению качества воды за счет электрохимических процессов, таких как подщелачивание среды и образование гидроксидов. Метод также нашел применение в подготовке природных вод, обработке молока, сыворотки и соков, обеспечивая улучшение их органолептических свойств и стабильности.

1.3.7 В процессе мембранного обессоливания

Мембранное обессоливание – это процесс разведения ионов из солевого раствора с помощью электрического тока и ионообменных мембран. Для работы устройства требуется нерастворимый анод, область раствора которого будет ограничена мембраной и катод, который также будет ограничен своей мембраной. По центру будет образовываться очищенная вода, в анодной и катодной области будут концентрироваться кислота и щелочь соответственно. На аноде выделяется H^+ и O_2 (либо Cl_2 из солей, содержащих Cl^-), на катоде OH^- и H_2. Этот метод отлично подходит для получения пресной воды из морской или слабоминерализованной, для обессоливания сточных вод или для пищевых производств. Огромным плюсом данного процесса является возможность не использовать реагенты, автоматизация и цикличность. Нерастворимые аноды должны выдерживать агрессивную среду растворов и выделять кислород под действием тока. Для такого процесса отлично подходят материалы на основе диоксида свинца, платина, ОРТА, ОИРТА, как и в случае с предыдущими процессами и для них остаются актуальными те же самые проблемы, достоинства и недостатки, отмеченные выше. Катодами обычно выступают никелевые или стальные пластины.

Мембранный электролиз является электрохимическим методом обессоливания и концентрирования растворов под действием градиента электрического потенциала, при котором происходит перенос ионов вещества из одного отсека электролизёра в другой через ионообменные мембраны. При этом в различных камерах электролизёра образуется как обеднённый ионами раствор (дилюат), так и концентрированный раствор (концентрат). Показателями эффективности мембранного электролиза являются: выход по току, сопротивление и падение напряжения на ячейке, общие энергетические затраты, скорость деминерализации **.** К факторам, оказывающим значительное влияние на эффективность проведения мембранного электролиза, относятся: рабочая площадь поверхности, а также материал и тип ионообменных мембран, природа исходного раствора электролита и его начальная концентрация, наличие примесей в исходном растворе **.**

Основным применением мембранного электролиза является очистка питьевой воды, водоподготовка на промышленных предприятиях. Другими областями его промышленного применения являются: деминерализация молочной сыворотки, концентрирование фруктовых соков, электрохимическое окисление и восстановление, очистка витаминов и ферментов, получение кислот и щелочей из растворов солей.

Возможно применение нескольких различных конструкций электролизёров для проведения электролиза: безмембранной, мембранной двух- или трёхкамерной. Целесообразность применения той или иной конструкции зависит от технологии процесса электролиза. В безмембранном (или бездиафрагменном) электролизёре не происходит разделение анодного и катодного пространств ионообменной мембраной (или диафрагмой*)*. Такая конструкция находит применение в электрохимическом синтезе неорганических веществ, к примеру, гипохлоритов и хлоратов, в гальванотехнике – для нанесения гальванических покрытий, а также возможно её применение для очистки промывной воды гальванического производства от ионов тяжёлых металлов**.** Особенностью безмембранного электролиза является смешение растворов католита и анолита засчёт движущих сил диффузии и миграции [6, 134].

Двухкамерный электролизёр с ионообменной мембраной позволяет отделить растворы анолита и католита. В этом случае предотвращается смешение продуктов электролиза. Такой тип электролизёра находит применение в получении пероксодисерной кислоты ($H_2S_2O_8$) электрохимическим методом, в котором засчёт ионообменной мембраны предотвращается восстановление на катоде образовавшихся на аноде персульфат-анионов ($S_2O_8^{2-}$) **.**Также двухкамерный электролизёр применяется в получении водорода, хлора и щёлочи мембранным электролизом. В этом случае катионообменная мембрана предотвращает перенос ионов Cl^- из анодного пространства в катодное, а также миграционный перенос ионов гидроксила в анодное пространство. Двухкамерный электролизёр используется в водоочистке на гальванических предприятиях в качестве погружного электрохимического модуля**.** Однако такая конструкция обладает

ограничением, связанным с тем, что в случае переработки солевого отхода можно получить только один продукт: щёлочь или кислоту. Для получения щёлочи и кислоты из солевого отхода применяется трёхкамерный электролизёр с разделением католита и анолита ионообменными мембранами.

К недостаткам метода мембранного электролиза относят неспособность удалять незаряженные компоненты из раствора, такие как микроорганизмы и некоторые органические загрязнители; высокое энергопотребление**.**

Основной вклад в себестоимость мембранного электролиза вносят электродные материалы при его реализации в полупромышленном или промышленном масштабах для водоочистки и получения вторичных продуктов. В качестве материала катода наиболее широко применяется нержавеющая сталь, а в качестве материала анода – платинированный титан, оксидно-рутениево-титановый анод. Поэтому в настоящее время актуальны исследования по поиску и получению более экономически выгодных и в то же время стойких анодных материалов. В качестве таких анодных материалов можно использовать диоксид свинца (PbO_2) на титановой основе, а также PbO_2 с введёнными в его структуру оксидами вентильных металлов для придания покрытию дополнительных свойств [134].

1.4 Обзор материалов для модифицирования электродов на основе диоксида свинца

Легирование PbO_2 различными ионами индивидуально или в комбинации, а также модификация путём введения оксидов металлов позволяет изменять морфологию, фазовый состав и электрохимические свойства покрытий. В качестве легирующих («модифицирующих») обычно используют ионы или оксиды таких металлов, как Bi, Ce, F, Sn, Sb, Cu, Ag, Fe, Zr. Эти добавки внедряются в катионную сеть PbO_2 или образуют стехиометрические соединения (TiO_2, ZrO_2, CeO_2) в осадке [135]. Общий эффект легирования заключается в изменении структуры и адсорбционных свойств поверхности: в большинстве случаев это приводит к повышению

перенапряжения выделения кислорода, улучшению стойкости к деградации и увеличению активности в органическом окислении [136].

1.4.1 Висмут (Bi^{3+})

Проведено исследование влияния ионов висмута на морфологические и электрокаталитические свойства анодов из PbO_2, модифицированных висмутом, полученных методом электроосаждения в метансульфонатных растворах. Установлено, что перенапряжение кислорода на модифицированных электродах значительно выше, чем на чистом PbO_2, что обусловлено содержанием и сегрегацией висмута, вызывающими гетерогенность поверхности и вариабельность электроактивности для окисления воды. Предложен механизм с участием промежуточных кислородных радикалов в Bi(III), приводящих к образованию Bi(IV) и Bi(V), участвующих в выделении O_2 [137]. Кроме того, присутствие ионов Bi в электролите осаждения влияет на кинетику, но не на механизм электроосаждения PbO_2, ингибируя процесс через адсорбцию Bi^{3+} на электроде. С ростом концентрации Bi в электролите уменьшается кажущаяся гетерогенная константа скорости анодного окисления Pb(II) [138]. Двухлегированные аноды PbO_2 используются для очистки сточных вод, [139]. Легирование Bi значительно улучшает электрохимические свойства и каталитическую эффективность анодов из PbO_2. Скорость разложения фенола электродом Sn-Sb/PbO_2 (PEG - Bi) в 1,57 раза выше, чем у чистого PbO_2, при удалении ТОС и фенолов 53,2% и 82,7% соответственно за 120 минут при 40 мА/см².

1.4.2 Церий (Ce^{3+}/Ce^{4+})

При легировании Ce^{3+} наблюдается образование аморфного CeO_2 в слое PbO_2. За счёт этого реакция O_2-выделения облегчается – кристаллы PbO_2 с Ce имеют меньше сильно связанных кислородных центров. Поэтому Ce-PbO_2-аноды оказываются особенно эффективны в процессах электроокисления, где

важно быстрое выделение активных радикалов кислорода. Легирование Ce даёт более мелкие кристаллиты и тонкопленочные покрытия с высокой однородностью. β-PbO_2 остаётся основной фазой, α-PbO_2 практически не выделяется. Благодаря присутствию CeO_2 в кристаллической решётке снижается внутреннее напряжение, и покрытие менее склонно к растрескиванию. Адгезия обычно сохраняется на уровне базового PbO_2. Известно, что у Ce-допированых анодов значительно повышается плотность активных центров и увеличивается площадь поверхности за счёт уменьшения размера зерен, что ускоряет окисление загрязнителей. Комбинация Ce с другими металлами (Ni, Cu) показала синергический эффект: Ce+Ni уменьшает размер кристаллитов PbO_2, увеличивает активную площадь и продлевает срок службы электрода [140].

Испытание на ускоренный срок службы и вольтамперометрия с линейной разверткой показали, что TiO_2-NTs/Ce-PbO_2 обладает в 2,3 раза более длительным ускоренным сроком службы и более высоким потенциалом выделения кислорода, чем TiO_2-NTs/PbO_2. Согласно экспериментальным данным, размер кристалла анода Ti/Ce–PbO_2 был меньше, чем у нелегированного PbO_2, и не было дифракционных пиков, соответствующих CeO_2. OEP анода Ti /Ce–PbO_2 был выше, чем у нелегированного, и результат ускоренного испытания на долговечность подразумевал, что анод Ti / Ce–PbO_2 обладал хорошейэлектрохимической стабильностью. Выходы окислителей на аноде Ti/Ce–PbO_2 были выше, чем на нелегированном аноде, что позволяет предположить, что церий обеспечивает активные центры для образования гидроксильных радикалов и других окислителей. Электрохимическое окисление o-NP на аноде Ti/Ce–PbO_2 происходило быстрее, чем на нелегированном аноде PbO_2. Кроме того, анод Ti/Ce–PbO_2 показал более высокую стабильность электрокаталитическую активность и длительномый срок службы [141].

1.4.3 Фтор (F^-)

Фтор вводят, например, добавлением NaF, $K_2[SnF_6]$. или через PbF_2. F^--легирование заметно меняет морфологию: ионы F стремятся занимать высокоэнергетические адсорбционные позиции на растущем аноде, «блокируя» рост PbO_2-кристаллов в вертикальном направлении. В результате кристаллиты становятся более мелкими и образуют плоские «лепестковидные» зерна; поверхность становится гладкой и однородной. По мере увеличения содержания F снижается рост кристаллитов: высокая доля F даёт «гладкие» округлые гранулы, тогда как при малом F – образуются мелкие агрегаты. При F-легировании перенос кислорода ограничивается, что сильно увеличивает перенапряжение. В исследованиях показано, что F-PbO_2-анод имеет самое высокое напряжение выделения кислорода среди сравниваемых, что увеличивает токовую эффективность окисления хлорат-ионов. При этом F-PbO_2 продемонстрировал в 37 раз больший ресурс по сравнению с немодифицированным PbO_2 – благодаря уплотнённой морфологии он гораздо меньше подвержен «старению» [142]. В покрытии преобладает β-PbO_2; α-фаза практически не образуется благодаря кислотности системы и ионному эффекту F. Адгезия высокая без влияния на основание. Несмотря на возрастание перенапряжения, F-аноды активно генерируют гидроксильные радикалы и эффективны в электрохимическом разрушении органики при высоких потенциалах. F-PbO_2-аноды применяют для производства хлората/перхлората и в реакторах электроокисления, где требуется высокая избирательность по O_2.

1.4.4 Олово (Sn^{4+})

Добавка Sn^{4+} обычно вводится комплексными солями, например, $SnCl_4$ или ацетатом олова. Диоксид олова обладает собственной высокой электрокаталитической активностью и устойчивостью в кислых и нейтральных средах. При введении в состав PbO_2 он действует как стабилизатор кристаллической структуры и способствует формированию более плотного и однородного покрытия. Легирование SnO_2 часто проводится в виде соосаждения с добавками Sn^{2+} в электролит (обычно в виде хлорида или сульфата олова), с

последующим анодным окислением до Sn^{4+} в процессе роста пленки. Присутствие Sn^{4+} в структуре PbO_2 может изменять соотношение фаз α- и β-PbO_2, увеличивая долю более устойчивой β-фазы, обладающей большей электропроводностью. Также зафиксировано, что легирование SnO_2 повышает устойчивость анодов к растворению в средах, содержащих ионы Cl^- и SO_4^{2-}, что делает такие покрытия перспективными в процессах анодного окисления хлоридсодержащих сточных вод и при получении гипохлорита натрия. Морфология Sn-PbO_2 становится более плоской и равномерной. По данным исследований, введение Sn^{4+} приводит к эффектам, схожим с Bi: рост перенапряжения выделения кислорода и уменьшение размера зерен. Известно, что константа скорости реакции выделения кислорода на Sn-PbO_2 сравнима с Bi-PbO_2 (порядка 1.8×10^{-2} c^{-1} при 0.01–0.1 М добавки). Sn-содержащие аноды в общем живут дольше немодифицированных, хотя уступают Bi- или Zr-модификациям. Sn-PbO_2 рекомендованы для анодного травления и электрохимического окисления растворов, где требуется хорошая прочность покрытия [143].

1.4.5 Медь (Cu^{2+})

Модификация PbO_2 медью изучалась в нескольких работах. В исследованиях показано, что Cu^{2+} резко уменьшает размер зерен PbO_2 и делает покрытие очень плотным. При концентрации $Cu(NO_3)_2$ 0.2 М получен плавно гребнеобразный, ровный слой, который при ускоренных тестах проработал в 4 раза дольше обычного PbO_2. Макс. время работы (49 ч при i=0,3 А/дм²) зафиксировано при оптимальной концентрации C(Cu) = 0,2 М. Кроме того, Cu-модифицированные покрытия показали самую высокую электрохимическую активность (большую зарядовую ёмкость) при измерении вольтамперометрией линейной развертки и лучшую эффективность в разрушении органики (кинетический коэффициент окисления на 30–50% больше), чем у немодифицированных PbO_2. Покрытие тонкое и гладкое, зерна «рисовидной» формы отсутствуют, преобладают мелкие слои, состоит только из β-PbO_2. Cu-аноды демонстрируют заметно более длительный ресурс, вероятно за счёт

уменьшения дефектов, так же, благодаря увеличенной площади поверхности и электропроводности медь повышает скорость электрохимических реакций. Cu-PbO_2 успешно применяют для электрокоагуляции и деградации антибиотиков (например, амоксициллина) [144].

1.4.6 Железо (Fe^{3+})

Fe^{3+} добавляют, например, $Fe(NO_3)_3$ или комплексы цианидов Fe. Fe-модификация PbO_2 повышает каталитическую активность при электролитическом осаждении (формирование O_3 вместо O_2). Исследования показали, что Fe-PbO_2 имеет более высокое перенапряжение кислорода, чем F-PbO_2 (т.е. с Fe O_3-генерация менее конкурентна), и на том же уровне активации разбивает O_2-заряд более эффективно. Fe^{3+} снижает силу связи кислородов на поверхности PbO_2, делая их более реакционноспособными. Покрытие становится значительно более шероховатым; возможно образование Fe_2O_3-фракций. На поверхности остаётся β-PbO_2 с примесью FeOOH. Fe может повышать коррозионную стойкость, но может и ускорять формирование Fe-соли при определённых pH, что надо учитывать. Fe-модифицированные PbO_2-аноды работают в установках получения озона и для электрохимической фильтрации сточных вод, эффективно окисляя органические соединения [145].

Диоксиды свинца, легированные Fe(III), являются очень распространенными катализаторами окислительных процессов. При окислении 5 мм NaCN в водном растворе $NaHCO_3/Na_2CO_3$ при pH 10 электродом PbO_2, легированным Fe, наблюдаются хорошо сформированные волны окисления. Электроды PbO_2, легированные Fe, были изготовлены на платинированных титановых подложках в лабораторном масштабе путем анодного окисления растворов, содержащих различные соотношения Fe^{3+} к Pb^{2+}. Электроды PbO_2, легированные Fe, гораздо легче изготавливаются, чем электроды BDD, и, следовательно, могут рассматриваться как привлекательная и недорогая альтернатива для разложения сточных вод, содержащих краситель [146].

1.4.7 Цирконий (Zr^{4+})

Цирконий-содержащие аноды — один из перспективных типов. Zr-включение приводит к образованию нанокристаллического PbO_2 с очень высокой удельной площадью. Диоксид циркония (ZrO_2) представляет интерес как модификатор за счёт своей высокой химической инертности и способности стабилизировать структуру оксидных покрытий. Легирование PbO_2 ZrO_2 улучшает стойкость анодов к механическому износу и термическому растрескиванию, а также снижает склонность к образованию микродефектов. Введение ионов циркония затрудняет локальную коррозию покрытия, особенно в хлоридных растворах при высоких токовых плотностях.

Исследования показывают, что добавки Zr^{4+} способствуют более плотному и компактному осаждению оксидной пленки, уменьшая её проницаемость для агрессивных ионов. Это особенно важно в условиях мембранных электролизёров и систем с высоким гидродинамическим воздействием, где существует риск разгерметизации покрытия. Также отмечается повышение ресурса анодов с включением циркония при электролизе растворов Na_2SO_4 и $NaNO_3$.

Экспериментально Zr-допирование увеличивает поверхностную площадь анода: так, Zr-PbO_2, осаждённый при 75 °C, имел эффективную площадь ~9.1 см² (против 1–2 см² у чистого). При этом перенапряжение выделения кислорода достигало 1.91 В, что значительно выше, чем у обычного PbO_2. Такая комбинация даёт рекордные скорости окисления стойких загрязнителей (например, дефторирование перфтороктановой кислоты достигало 97% за 90 мин при 1.2 А/дм²). Покрытие получается очень пористое и равномерно наноструктурировано. Поверхность состоит из β-PbO_2 + дискретные ZrO_2-формы. Zr-связанные оксиды придают покрытию исключительную химическую стойкость и морозостойкость. Zr-допированные аноды перспективны для удаления непредельных кислот и очистки сточных вод, требующих окисления, а также в малых автономных реакторах [147-149].

1.4.8 Титан (Ti^{4+})

Введение диоксида титана в состав анодных покрытий на основе PbO_2 способствует повышению коррозионной устойчивости и механической прочности. TiO_2, как химически инертный оксид, улучшает структурную стабильность анода, снижает внутренние напряжения покрытия и уменьшает склонность к растрескиванию в процессе осаждения. Это объясняется более равномерным ростом кристаллов PbO_2 на подложке при соосаждении с TiO_2. Кроме того, установлено, что TiO_2-модифицированные аноды характеризуются пониженной пористостью, что снижает вероятность контакта электролита с металлическим подслоем.

Некоторые исследования также указывают на рост анодного перенапряжения выделения кислорода при легировании TiO_2, что способствует подавлению побочных реакций, например, коррозии анода и окисления органических соединений, чувствительных к O_2. Это свойство особенно важно при электрохимическом окислении в сточных водах и мембранной деионизации [150].

1.4.9 Комбинированное легирование

Сочетание двух и более легирующих может давать синергетический эффект. Так, Ce+Ni улучшают плёнку: совместно они уменьшают кристаллит PbO_2 и повышают перенапряжение выделения кислорода, увеличивая долговечность. Ni+F-легирование (в Ti/PbO_2) продемонстрировало экстремальную стабильность (срок жизни анода возрос в несколько раз). Двойное введение Bi+Sn или Bi+Zr даёт максимальный прирост площади поверхности и длительности (сочетая эффекты обоих модификаторов). Из обзора следует, что наиболее перспективны комбинации: Ce+F (повышает O_2-потенциал и уменьшает α-фазу), Bi+Ce (увеличивает S и снижает деградацию), а также Cu+Ni/Co. В литературе подчеркивается, что оптимальный подбор легирующих (по типу и концентрации) позволяет персонализировать PbO_2-анод под конкретный процесс (травление, электрохимическое окисление, флокуляция и т. д.), сочетая высокую каталитическую активность и долговечность покрытия.

Легирование PbO_2 – эффективный путь модификации анодных материалов. Bi, Sn, Cu и др. обычно уменьшают размеры кристаллитов, повышают прочность пленок и увеличивают площадь поверхности. Ce и Zr, помимо этого, значительно повышают перенос электронов (облегчают реакции), снижая перегрузку и улучшая ионообмен. F увеличивает и срок службы, но снижает скорость выделения O_2. Комбинации легирующих элементов дают новый качественный уровень: например, Ni+Ce достигали уменьшения кристаллитов и увеличения срока службы почти в 2 раза. Таким образом, грамотный подбор легирующих (одно- или двухкомпонентный) позволяет «тонко настроить» PbO_2-электрод под задачу: повысить активность в конкретном процессе электрохимического окисления и одновременно продлить ресурс работы анода [151].

1.4.10 Композитные добавки и оксиды

Электроосаждение — это традиционная, полезная технология получения тонких пленок функциональных материалов, таких как металлы/сплавы и оксидные/халькогенидные полупроводники. В частности, растет интерес к прямому электроосаждению электрохимически активных материалов на проводящие подложки для электрокатализа, аккумуляторов и суперконденсаторов [152]. Во время электроосаждения композита мелкие нерастворимые частицы обычно суспендируются в растворе, и эти мелкие частицы внедряются в металл матрицы во время осаждения. Пленки, нанесенные мелкодисперсными частицами, могут обладать такими свойствами, как износостойкость, смазывающая способность и коррозионная стойкость. Однако нанесение матричных пленок с использованием мелкодисперсных частиц затруднено, поскольку мелкие частицы имеют тенденцию собираться вместе как в растворе, так и в катодном слое во время осаждения. Другая проблема заключается в том, что частицы, собранные в растворе, будут оседать в электролитическом устройстве, что может привести к производственным проблемам [153].

Смешанные оксиды переходных металлов, благодаря своим различным степеням окисления, обеспечивают различные окислительно-восстановительные

процессы, а удовлетворительные структурные свойства являются потенциальными материалами следующего поколения для высокопроизводительных суперконденсаторов. Кроме того, материалы на основе углерода, такие как углеродные нанотрубки и активированный уголь, оказались перспективными для создания гибридных материалов благодаря их высокой площади поверхности и хорошей электропроводности. В последние годы большое внимание уделяется сочетанию оксидов металлов с материалами на основе углерода, которые могли бы еще больше повысить электрохимические характеристики. Гибридные материалы, особенно со смешанными оксидами переходных металлов, иногда страдают от плохой электропроводности и нестабильности при контакте с электролитом, что ухудшает характеристики электрода по сохранению заряда. Чтобы преодолеть этот недостаток, благородные металлы, такие как платина, рутений, золото или серебро, в сочетании с наноматериалами привлекли внимание как способ улучшения электропроводности оксидов металлов. Из-за дефицита благородных металлов стоимость изготовления этих материалов возрастает с увеличением нагрузки. Метод электроосаждения для получения многокомпонентного смешанного оксида металла, а именно CoNi, MnCoNi, MnCoNiO, легированного Ag (Ag: MnCoNiO), нанесенного на восстановленный оксид графена, и его применение в качестве гибридных материалов [154].

Диоксид титана (TiO_2) является перспективным оксидным материалом, что обусловлено его стабильностью, доступностью и нетоксичностью. Данный материал находит широкое применение в качестве наполнителя, в том числе в процессах электрохимического осаждения из дисперсных систем, позволяя улучшить структурные, механические и эксплуатационные характеристики покрытий, в частности, посредством легирования. Наночастицы TiO_2 можно синтезировать с использованием различных методов: золь-гель, гидротермальный и сольвотермальный, жидкофазный низкотемпературный, микроволновый, темплатный, сонохимический, химическое осаждение из паровой фазы, электроосаждение. Золь-гель методы могут влиять на структуру и морфологию наночастиц TiO_2. Гидротермальный и сольвотермальный методы

вызывают рост кристаллов, который происходит в растворителе при относительно низкой температуре (<200 °C) и выше атмосферного давления. Низкотемпературный метод может привести к получению наночастиц TiO_2 с уникальными физико-химическими свойствами. [155].

Согласно экспериментальным данным, процентное содержание дисперсной фазы TiO_2 в получаемых композитных покрытиях возрастает с увеличением весового содержания диоксида титана в растворе для электроосаждения. Однако при достижении определенной пороговой концентрации достигается предельное значение содержания TiO_2 в покрытии, которое составляет около 10 мас.% при приложенной плотности тока 10 мА·см$^{-2}$. Эта зависимость характерна для многих типов электроосажденных композитов; она объясняется тем, что адсорбция дисперсной фазы на поверхности осажденной пленки, предшествующая введению этих частиц в покрытие, подчиняется уравнению изотермы типа Лангмюра. Изменение содержания диоксида титана в композитных покрытиях в зависимости от концентрации TiO_2 в коллоидном растворе для электроосаждения. Ранее было показано, что максимальная доступная концентрация частиц TiO_2 в никель-титановых композитных пленках, электроосажденных из систем электроосаждения с эталиновой добавкой без добавления H_2O, составляет не более 2,35 мас.%. Полученные в данной работе данные показывают, что добавление H_2O к коллоидному раствору позволяет увеличить содержание дисперсной фазы в композитных слоях и, следовательно, их электрокаталитическую активность. [156].

Введение TiO_2 повышает коррозионную стойкость композиционных покрытий, что обусловлено снижением пористости и формированием эффективного физического барьера на границе раздела фаз. Согласно данным [157], покрытия, армированные TiO_2, характеризуются возрастанием сопротивления переносу заряда и уменьшением плотности тока электрохимической коррозии. Дополнительным функциональным преимуществом TiO_2 являются его фотокаталитические и антибактериальные свойства. Под действием ультрафиолетового излучения TiO_2 инициирует

разложение органических загрязнителей, обеспечивая эффект самоочищения поверхности, а также генерирует активные формы кислорода, проявляющие бактерицидную активность, что расширяет потенциал применения таких покрытий в биомедицине.Таким образом, введение TiO_2 в процессы электроосаждения позволяет комплексно улучшить механические, коррозионные и функциональные характеристики покрытий за счет оптимизации микроструктуры. Как отмечается в работе [158], дальнейшее повышение эффективности данных материалов связано с контролем дисперсности наночастиц и режимов электроосаждения.

Диоксид олова (SnO_2): Оксид олова, материал с широким спектром потенциальных применений в большом количестве физических и химических устройств, является одним из наиболее широко изучаемых оксидных полупроводников. Благодаря высокой пропускающей способности в видимом свете и хорошим электрическим характеристикам, оксид олова широко применяется в качестве важного материала во многих областях. Оксид олова обладает превосходными физическими и химическими свойствами, когда размер частиц или зерен уменьшается до нанометрового масштаба. Нанокристаллический SnO2 рассматривается как ключевой материал для фотоэлектрических устройств, прозрачных проводящих электродов, газовых датчиков и анодных материалов вторичных литиевых батарей. Нанокристаллический оксид олова был синтезирован методом электроосаждения в нитратном растворе. Иногда мы обнаруживали небольшое количество металлического Sn, соосажденного с нанокристаллическим SnO2, и механизмы образования Sn и SnO2 были различными. Осаждение SnO2, как полагают, включает образование ионов OH− на поверхности электрода. Ионы OH−, образовавшиеся на поверхности электрода, прореагировали с ионами олова, поступившими из основного раствора, с образованием нанокристаллического SnO2. [159].

SnO_2 выполняет роль структурного модификатора, влияя на кинетику зарождения и рост кристаллической фазы. Его присутствие способствует формированию нанокристаллических структур на больших площадях, причем

морфология осадка (нанопластинки, нанокубы и др.) определяется условиями электроосаждения. Материал характеризуется выраженной электрохимической активностью, в частности в реакциях окисления, и высокой чувствительностью при детекции аскорбиновой кислоты. Ключевыми параметрами процесса выступают состав электролита, потенциал осаждения и концентрация прекурсора; повышение температуры до 85 °C способствует формированию упорядоченных наноструктур и улучшению электрохимических характеристик [160]. В композитных системах, таких как SnO_2/MnO_2, SnO_2 выполняет функцию центров зарождения, обеспечивая равномерный рост и повышая структурную однородность покрытий. Подобные композиты демонстрируют высокую долговременную стабильность: например, электроды SnO_2/MnO_2 сохраняют до 87,5 % исходной емкости после циклирования, что подтверждает их эффективность в устройствах хранения энергии. Благодаря развитой удельной поверхности и структурной стабильности, легированные SnO_2 покрытия находят применение в системах накопления энергии, электрохимических сенсорах и антикоррозионной защите [161].

Нанокомпозитные фотоэлектроды SnO_2–TiO_2 характеризуются улучшенными фотоэлектрохимическими свойствами и коррозионной стойкостью. Фотокаталитическая активность SnO_2 представляет значительный интерес для задач экологического мониторинга и очистки, обеспечивая эффективное разложение органических загрязнителей [162].

Диоксид циркония (ZrO_2) **:** Наночастицы ZrO2 обладают превосходными механическими свойствами благодаря высокой твердости, хорошей ударной вязкости и высокой износостойкости. Эти свойства делают их пригодными для различных применений в таких областях, как керамика, функциональные покрытия и т. д. Кроме того, их механическая прочность и стабильность делают их ценными армирующими элементами в композитах. Известно, что наночастицы ZrO2 обычно имеют высокую твердость в диапазоне от 10 до 14 ГПа, что сопоставимо или даже превышает твердость некоторых металлов, таких как нержавеющая сталь. Более того, модуль упругости наночастиц ZrO2 составляет около 200–400 ГПа, что указывает на их превосходную устойчивость

к деформации под действием приложенного напряжения. Поэтому покрытия из кобальта и сплава CoP были получены методом электроосаждения. Кроме того, композитные покрытия Co/ZrO_2 и CoP/ZrO_2 были дополнительно получены методом нанокомпозитного электроосаждения. Путем сравнения свойств кобальтового покрытия, покрытия из кобальтового сплава и композитного покрытия на основе кобальта были выявлены эффекты наночастиц на механизм электроосаждения, коррозионное поведение, морфологию поверхности и состав покрытия на основе кобальта [163].

Процесс инкорпорирования наночастиц ZrO_2 при электроосаждении реализуется через механизм соосаждения, включающий перенос взвешенных частиц к катодной поверхности и их последующее внедрение в растущую металлическую матрицу. Ключевое значение при этом имеет состав электролита, определяющий агрегативную устойчивость дисперсной фазы. В частности, метансульфонатные электролиты обеспечивают более высокую дисперсионную стабильность частиц ZrO_2 по сравнению с сульфатными системами, что способствует увеличению степени их включения. Экспериментально подтверждено, что композиционные покрытия Ni–ZrO_2 характеризуются значительным повышением микротвердости (достигающей ~330 HV), обусловленным присутствием твердой керамической фазы [164].

Наночастицы ZrO_2 оказывают существенное влияние на кинетику электрокристаллизации, выступая в роли центров гетерогенного зарождения. Это приводит к увеличению плотности зародышей и закономерному измельчению зеренной структуры формируемого покрытия. В композиционных системах Cu–ZrO_2 введение частиц ZrO_2 обеспечивает формирование более мелкозернистой структуры и гладкой морфологии поверхности по сравнению с покрытиями из чистой меди [165]. Аналогичные закономерности наблюдаются для покрытий Ni–ZrO_2, которые отличаются плотной однородной микроструктурой с пониженной дефектностью. Применение оптимизированных режимов импульсного электроосаждения позволяет получать плотные покрытия с повышенной твердостью и сниженной поверхностной пористостью (около 50), что свидетельствует об улучшении механических свойств [13]. Нанокомпозитные

покрытия Ni–ZrO_2, сформированные данным методом, характеризуются более высоким сопротивлением переносу и более компактной микроструктурой в сравнении с покрытиями из чистого никеля [166].

В трехкомпонентных системах, таких как Ni–Co/ZrO_2, полученных методом ультразвукового электроосаждения, достигается повышенная долговечность и увеличенная поверхностная прочность. Импульсные режимы осаждения способствуют более эффективному включению дисперсной фазы и увеличению толщины покрытия, тогда как ультразвуковое воздействие улучшает диспергирование частиц и минимизирует их агрегацию [167].

Оксид иттрия (Y_2O_3): Наночастицы Y_2O_3, тип оксида редкоземельных элементов, обладающие превосходной коррозионной стойкостью при добавлении в электроосажденные никелевые покрытия для повышения их микротвердости и антикоррозионных свойств, рассматриваются во многих обзорах этой технологии. Фундаментальные эффекты добавления Y_2O_3 на композитные покрытия Ni-W-Y_2O_3 и расширение пиков рентгеновской дифракции доказали, что добавление наночастиц привело к измельчению микроструктуры. Кроме того, коррозионная стойкость и микротвердость композитных покрытий улучшились благодаря включению наночастиц Y_2O_3. Механические свойства улучшились за счет включения твердых наночастиц Y_2O_3, и результаты показали, что металлическое покрытие Ni-P-1,00 г/л Y_2O_3 обладало самой высокой эффективностью защиты от коррозии (ЭЗК) и самой низкой плотностью коррозионного тока. Насколько нам известно, это первое исследование электроосажденных нанокомпозитных пленок Ni-Mo-Y_2O_3, в котором подробно описаны их поверхностные и электрохимические характеристики. Оксид иттрия (Y_2O_3) обладает хорошей термической стабильностью, безвреден и нерастворим в воде, а также демонстрирует хорошую механическую стойкость и коррозионную стойкость при добавлении в различные пленки. [168].

Наночастицы Y_2O_3 играют определяющую роль в формировании микроструктуры электроосажденных покрытий, способствуя измельчению зерна и формированию однородной фазовой структуры. В композиционных покрытиях

$Ni–Y_2O_3$ введение дисперсной фазы приводит к снижению размера зерна и повышению его однородности. В системах $Ni–B–Y_2O_3$ достигается улучшение механических свойств за счет дисперсионного упрочнения; при этом эффективность защитного действия возрастает до 74 % по сравнению с 26 % для покрытий, не содержащих Y_2O_3, что подчеркивает выраженную барьерную функцию частиц оксида иттрия[169].

Области применения покрытий, модифицированных Y_2O_3, включают конструкционные элементы, работающие в условиях повышенного износа, агрессивные среды, а также высокотемпературные и окислительные атмосферы. Указанные преимущества обусловлены высокой стабильностью и коррозионной стойкостью, обеспечиваемыми Y_2O_3, а также способностью частиц подавлять рост зерен, что способствует формированию высокопрочной микроструктуры. Результаты исследований систем $Ni–W–Y_2O_3$ подтверждают их эффективность в улучшении качества поверхности и снижении дефектности покрытий [170].

Таким образом, в литературном обзоре проанализированы работы отечественных и зарубежных ученых, изучающих электролиз как один из способов получения востребованных продуктов (гипохлорит и хлорат натрия, серная кислота и щёлочь). Отдельное внимание уделено экологическим процессам, в т.ч. электрофлотации и электрокоррекции pH растворов. Рассмотрены требования к электродам, применяемым в данных процессах их характеристик, а так же свойства различных оксидных электродов, Описаны их преимущества, недостатки и область применения. Показано, что перспективным направлением исследований является разработка и экспериментальное апробирование новых электродных материалов на основе диоксида свинца с добавлением модифицирующих материалов для улучшения свойств электродов.

ГЛАВА 2

Объекты и методы исследования

В рамках настоящего исследования основное внимание уделяется процессу электролиза щелочного плюмбитного электролита, с целью получения слоев диоксида свинца, модифицированного оксидами титана, олова, иттрия и др. на различных подложках. Данный процесс имеет значительную важность для создания покрытий, обладающих высокой стойкостью в агрессивных средах, их морфологии и дальнейшего применения в электрохимических применениях.

Объектами исследований являлись диоксид-свинцовые покрытия, нанесенные из плюмбитного электролита на подложке из титана (ВТ-1-00), нержавеющей стали (СТ 08Х18Н10Т) и листового свинца в щелочном плюмбитном растворе, модифицированные оксидами металлов, в частности оксидом титана и олова, а также тестирование устойчивости полученных слоев в электрохимических процессах получения гипохлорита и хлората натрия, мембранного обессоливания с получением щёлочи и серной кислоты, процессах электрофлотации и электрокоррекции pH. Важными задачами являются анализ механических свойств (морфология, твердость и адгезия), структуры и состава полученных покрытий, а так же испытание устойчивости полученных анодов на основе диоксида свинца, модифицированных композиционными материалами в рассматриваемых электрохимических процессах, расчёт энергопотребления при использовании полученных анодов вместо анодов ОРТА.

Предмет исследования включают процессы электроосаждения, физико-химические свойства и электрохимическое поведение анодов на основе PbO_2, модифицированных оксидами металлов (TiO_2, SnO_2 и др), а также влияние состава и структуры электродов на энергоэффективность, коррозионную стойкость и каталитические характеристики в различных электрохимических процессах (электрофлотация, мембранный и без мембранный электролиз, электрокоррекция pH, обессоливание).

2.1 Методы получения покрытия на основе диоксида свинца, модифицированного различными добавками

2.1.1 Подготовка поверхности

Для подготовки поверхности титановых пластинок ВТ-1-00, пластинок низ нержавеющей стали СТ 08Х18Н10Т и пластинок листового свинца к нанесению покрытия, была проведена предварительная обработка пластинок наждачной бумагой (марки Р400) необходимая для улучшения адгезии диоксида свинца (PbO_2). После этого титановую основу травили в растворе азотной и плавиковой кислот (2:1) в течение 15–30 секунд при комнатной температуре и тщательно промывали водой. Неактивные участки электрода покрывали устойчивым к химическим воздействиям лаком (цапон, бесцветный) перед нанесением основного покрытия. Размер электродов для всех исследуемых процессов 55 мм × 65 мм × 1 мм, для исследований методом ЦВА 10 мм × 10 мм × 1 мм.

2.1.2 Приготовление электролита

Щелочной плюмбитный электролит приготавливали химическим растворением свежеосаждённого гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ в горячем растворе NaOH (80–90°C). Гидроксид свинца получали взаимодействием эквивалентных количеств $Pb(NO_3)_2$ (хч) и NaOH. Осадки $Pb(OH)_2$ очищали от нитрат-ионов трёхкратной декантацией дистиллированной водой для улучшения качества покрытий. Анодные покрытия наносили методом электролиза в стеклянной ванне объёмом 0,1 литра (электролит = 40 г/л NaOH, PbO_2 до насыщения, t = 60°C, i_v=1 А/дм^2, τ = 2 ч. 45 мин.) с циркуляционной рубашкой для поддержания стабильной температуры с помощью термостата LOIP LT-308. В качестве анодов использовали титан ВТ-1-00, нержавеющую сталь СТ 08Х18Н10Т, свинец, никель, а катодами служили никелевые пластины размером 55×65×1 мм. В электролит вводился 1 мг/л этиленгликоля (х.ч.) для улучшения морфологии покрытий. Электролит перемешивался мешалкой MSH-300, а электрический ток подавался с помощью источника

KA3005D. Модифицирование электродов композиционными добавками TiO_2 и SnO_2 осуществлялось путем введения в электролит порошков оксидов металлов

(1 г/л) с диаметром гранул TiO_2 5-10 мкм (марка о.с.ч, ТУ 6-09-3811-79), SnO_2 10-30 мкм, а остаток на сите №028 – не более 1%. (марка ч.д.а. ТУ 2611-013-0020506, ГОСТ 22516-77). Так же были использованы порошки Y_2O_3 с диаметром гранул 0,5-1 мкм (марка ИтО-И, ч.д.а, ТУ 48-4-524-90) и ZrO_2 с диаметром гранул 10 мкм (марка ч.д.а., ТУ6-09-2486-77).

2.1.3 Термохимическое нанесение анодных покрытий

В ходе исследования было проведено термохимическое нанесение анодных покрытий методом электролиза. Эксперимент осуществлялся в стеклянной ванне объёмом 0,1 литра, оборудованной циркуляционной рубашкой для поддержания стабильной температуры электролита с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-308. Титан марки ВТ-1-00 служил материалом для анодов, а катодами являлись никелевые пластины размером 55×65×1 мм.

Электролит смешивался при помощи магнитной мешалки MSH-300. Электрический ток к электродам подавался с использованием лабораторного цифрового источника KA3005D. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 5.

В процессе электролиза фиксировалось уменьшение концентрации ионов свинца в растворе, что объяснялось осаждением PbO_2 на аноде и разрядом ионов свинца на катоде. Для корректировки содержания свинца в электролите добавляли свежеприготовленный гидроксид свинца $Pb(OH)_2$.

Качество осадков PbO_2 оценивалось визуально по макроскопическим показателям, таким как блеск, цвет и равномерность покрытия. Дополнительно были сделаны микрофотографии поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL 1610LV для изучения морфологии. Для определения элементного состава

поверхности проводился рентгенофлуоресцентный анализ с помощью энергодисперсионного спектрометра EDX-700.

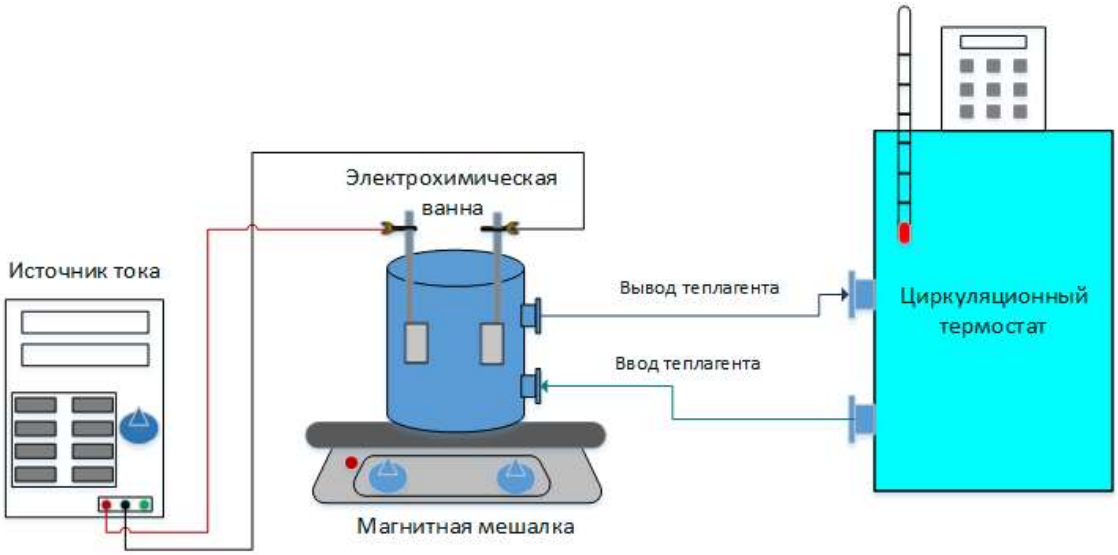


Рисунок 5 – Схема установки для электроосаждения диоксида свинца

Анодный выход по току осадков рассчитывался гравиметрическим методом. Для этого основы для покрытия сушили в сушильном шкафу при 100°С и взвешивали на аналитических весах с точностью до четвёртого знака после запятой. После осаждения диоксида свинца покрытие тщательно промывали дистиллированной водой, вновь сушили при 100°С и повторно взвешивали. Разность масс до и после процесса осаждения использовалась для вычисления массы осадка диоксида свинца и расчёта анодного выхода по току:

$$BT = \frac{\Delta m_{практ.}}{\Delta m_{теор.}} \cdot 100\% \qquad (32)$$

где $\Delta m_{практ.}$ – масса полученного осадка PbO_2, г; $\Delta m_{теор.}$ – теоретическая масса электроосаждённого PbO_2, рассчитанная по закону Фарадея, г; ВТ – выход по току PbO_2, %.

При введении в электролит композиционной добавки при расчёте выхода по току учитывалась масса введённой добавки в структуру покрытия на основе рентгенофлуоресцентного анализа.

2.2 Методы исследования модифицированного покрытия диоксида свинца

В первую очередь были проведены исследования электрохимических свойств покрытий. Затем была изучена морфология поверхности. В моей работе использовались различные методы исследования поверхности: сканирующая электронная микроскопия, лазерная микроскопия. Также был рассчитан состав образцов методом рентгенофазового анализа.

2.2.1 Методика снятия анодных поляризационных кривых

Для проведения лабораторных электрохимических испытаний был выбран потенциостат-гальваностат Р-20Х (ТУ 26.51.43–001-0119244659-2017) в силу его универсальности и поддержки большинства электрохимических экспериментальных методов, таких как вольтамперометрия, потенциометрия, кулонометрия, хронопотенциометрия и циклические развертки. Этот прибор обеспечивал выполнение многодневных циклических испытаний разнообразных электрохимических систем, включая испытания на заряд-разряд, коррозионные и электрокаталитические тесты.

Работа потенциостата Р-20Х в основном охватывала развертку потенциала или тока в стационарных потенциостатических и гальваностатических режимах, а также простые импульсные задачи, которые могли комбинироваться с помощью программатора. Это позволяло эффективно тестировать различные компоненты электрохимических устройств, такие как электроды и электролиты, в условиях разнообразных коррозионных и электрокаталитических исследований (рисунок 6).

Потенциостат управлялся программой ES8 на персональном компьютере, что позволило выполнять как единичные эксперименты, так и

работать в режиме циклического многошагового программатора. В данной исследовательской работе применялись два режима работы потенциостата: гальваностатический и потенциодинамический, с измерениями в трехэлектродной ячейке. Основные соединения включали токовый электрод (Work), хлоридсеребряный электрод сравнения (Ref) для исключения падения напряжения, и вспомогательный платиновый электрод (Counter).

В ходе эксперимента, в режиме «Вольтметр» (гальваностатическом), были проведены измерения электродвижущей силы между рабочим электродом и электродом сравнения. Поляризационные кривые снимались в течение 10 или 20 минут. Измерения проводились в 1 М растворе хлорида натрия и в 1 М растворе сульфата натрия с pH 6. Контроль и регулировка кислотности раствора осуществлялись с помощью pH-метра «pH-410» с электродом ЭСК-10601/7.

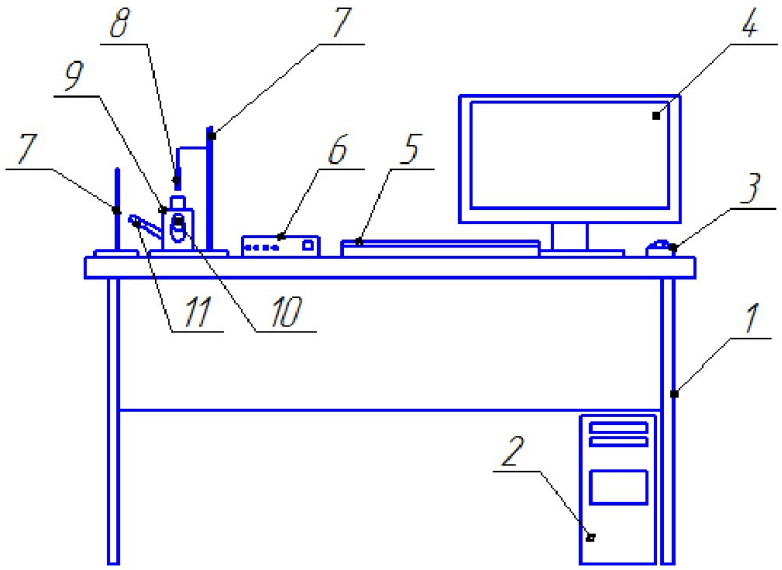


Рисунок 6 – Экспериментальная установка для снятия электрохимических характеристик: 1 – лабораторный стол; 2 – системный блок; 3 – мышь; 4 – монитор; 5 – клавиатура; 6 – потенциостат-гальваностат Elins P-20X; 7 – лабораторный штатив; 8 – исследуемый образец; 9 – стеклянная ячейка; 10 – вспомогательный электрод; 11 – электрод сравнения

В «Стационарном режиме» (потенциодинамическом) предобработка рабочего электрода проводилась перед основным экспериментом. Использовался режим «Потенциостат», при котором задавалось фиксированное значение напряжения, определенное на основании данных из режима «Вольтметр», с временем предобработки 3 минуты. Далее использовался режим «Линейная развертка».

Эксперимент проводился с растворами соли концентрацией 10, 50, 100 и 200 г/л. Минимум потенциала устанавливался в условиях предобработки, а максимум потенциала был 2000–2400 мВ. Скорость развертки составляла 4 мВ/с. Эти условия были выбраны для сопоставимости с результатами предыдущих исследований. После проверки схемы потенциостат включался в электрическую цепь и стабилизировался в течение 5 минут. Затем на ПК инициировалась процедура завершения поляризации рабочего электрода, и снималась анодная поляризационная кривая.

2.2.2 Методика проведения сканирующей электронной микроскопии

В ходе исследования методом сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии образцов. Для этого использовался прибор JEOL JSM 1610LV, который располагается в ЦКП им. Д. И. Менделеева. Этот сканирующий электронный микроскоп оснащен энергодисперсионным спектрометром SSD X-Max Inca Energy, что позволяет проводить микроанализ образцов различных типов в режимах высокого и низкого вакуума, а также при различных ускоряющих напряжениях и токах пучка. Камера JSM-6510LV поддерживает установку дополнительных приставок, таких как спектрометры с дисперсией по энергиям и длинам волн, системы дифракции отраженных электронов и катодолюминесценции, что расширяет спектр исследований.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) сегодня является наиболее предпочтительным методом микроструктурного анализа. В этом методе электроны, ускоренные высоким напряжением (0-30 кВ),

фокусируются на образце. По мере сканирования поверхности сфокусированным электронным пучком электроны взаимодействуют с атомами материала. Электроны и рентгеновские лучи, генерируемые этим взаимодействием, собираются детекторами. Сигналы, поступающие на детектор, преобразуются в цифровые сигналы и отображаются на экране компьютера. Полученное на экране изображение предоставляет информацию о микроструктуре образца. Кроме того, СЭМ позволяет проводить микрохимический анализ. СЭМ обладает гораздо более высоким разрешением и глубиной фокуса по сравнению с оптическими микроскопами.

Например, при увеличении в 1000 раз глубина фокуса оптического микроскопа составляет 0,1 мкм, тогда как глубина фокуса СЭМ находится в диапазоне 30-40 мкм. Современные технологии позволяют производить и использовать очень совершенные и высококачественные сканирующие электронные микроскопы (рисунок 7) [171].

Рисунок 7 – Внешний вид установки для проведения сканирующей электронной микроскопии

Электроны, выпущенные катодом, не могли достигнуть образца в воздушной среде, поскольку сталкивались бы с молекулами воздуха. Поэтому

для работы микроскопа использовался вакуум в пушке, колонне и камере. Электроны, проходя через систему электронной оптики, фокусировались и ускорялись в направлении образца.

При сканировании поверхностей образца фокусированным пучком наблюдалась эмиссия вторичных электронов, которые регистрировались детектором. Система сбора данных получала информацию о координатах пучка и величине сигнала с детектора. При построении изображения яркость каждой точки образца соответствовала величине сигнала, измеренного в момент нахождения пучка на этой точке.

2.2.3 Методика проведения рентгенофлуоресцентного анализа

Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF) представлен как мощный, неразрушающий и экологически чистый метод элементного анализа твердых частиц. XRF работает за счет облучения образца рентгеновскими лучами, вызывая ионизацию внутренних оболочек атомов и испускание характеристических флуоресцентных рентгеновских лучей, что позволяет проводить качественный и количественный многоэлементный анализ. В обзоре основное внимание уделяется энергодисперсионному рентгенофлуоресцентному анализу (EDXRF) и рентгенофлуоресцентному анализу с полным отражением (TXRF). EDXRF, обычно работающий в геометрии 45°/45°, широко используется для прямого анализа твердых частиц, собранных на фильтрующих мембранах, таких как политетрафторэтилен или кварц, обеспечивая быстрое одновременное многоэлементное обнаружение с минимальной подготовкой образца (рисунок 8). Рентгенофлуоресцентный анализ с полным отражением, работающий при очень малых углах скольжения (конфигурация 0°/90°), повышает аналитическую чувствительность за счет использования полного отражения и особенно подходит для определения следовых количеств веществ в условиях тонких пленок. Методы количественного анализа включают в себя методы определения основных параметров, калибровку внутренним стандартом (обычно используемую в

рентгенофлуоресцентном анализе полного внутреннего отражения) и внешнюю калибровку с учетом матричного эффекта. В целом, рентгенофлуоресцентный анализ является перспективным комплексным и устойчивым методом элементного анализа твердых частиц. [172]

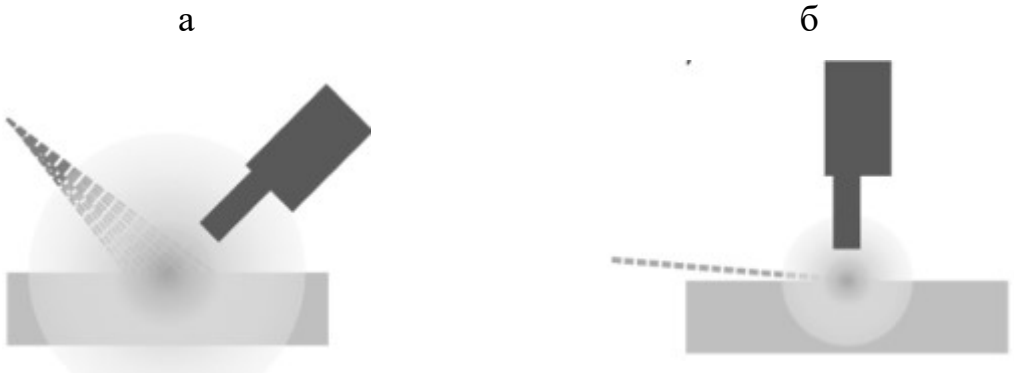


Рисунок 8 – Принципиальная схема геометрических конфигураций, используемых в: а) обычном EDXRF и б) TXRF.

2.3 Практическое применение анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана для удаления тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации

2.3.1 Методика приготовления модельных растворов

Исследования проводили в растворах, содержащих ионы Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, соотношение металлов эквивалентное. Также в моделируемые растворы добавляли различные фоновые соли: Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl.

Системы, исследованные в работе:

1) Эксперименты проводили при суммарной концентрации ионов металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) 100 мг/л и стехиометрическом соотношении M1:M2:M3 = 1:1:1, в качестве фонового электролита использовался Na_2SO_4 с $C_{(Na2SO4)}$ = 1 г/л. Продолжительность электрофлотации составила 15 минут, процесс проводили при i_v = 0,1; 0,4; 0,8 А/л.

2) Эксперименты проводили на растворах, содержащих суммарную концентрацию ионов металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) - 100 мг/л в присутствии 100 г/л хлорид-ионов. Исходное соотношение компонентов Ni^{2+}:Cu^{2+}:Zn^{2+} = 1:1:1. Продолжительность процесса – 15 минут, i_v = 0,1; 0,4; 0,8 А/л.

3) Эксперименты проводили на модельных растворах, содержащих ионы металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) с исходной концентрацией равной 100 мг/л в присутствии 100 г/л нитрат-ионов. i_v = 0,1; 0,4; 0,8 А/л. Время электрофлотации – 15 минут.

4) Эксперименты проводили при суммарной концентрации ионов металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) – 100 мг/л и стехиометрическим соотношением M1:M2:M3 =1:1:1, в качестве фонового электролита используется Na_2SO_4 с $C_{(Na2SO4)}$ = 100 г/л, продолжительность электрофлотации составила 15 минут, процесс проводили при i_v = 0,1; 0,4; 0,8 А/л.

5) Эксперименты проводили на растворах, содержащих суммарную концентрацию ионов металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) - 100 мг/л в присутствии смеси фонового электролита NaCl + Na_2SO_4 с $C_{(Na2SO4+NaCl)}$ = 100 г/л. Исходное соотношение компонентов Ni^{2+}:Cu^{2+}:Zn^{2+} = 1:1:1. Продолжительность процесса – 15 минут, i_v = 0,1; 0,4; 0,8 А/л.

Исследования выполняли при комнатной температуре (20±1°С). Значения pH раствора корректировали добавлением щелочи (NaOH). Контроль за изменением pH осуществляли с помощью pH-метра (иономера) И-160МИ со стандартными стеклянным (ЭС10 603) и хлоридсеребряным электродами (ЭСр10 103).

2.3.2 Методика проведения экспериментов по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений металлов из водных растворов

Извлечение ионов Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} из водного раствора с солесодержанием и без осуществляли в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами (рисунок 9). В лабораторной установке

использовался электрофлотатор, снабжённый источником постоянного тока. Аппарат включал стеклянную цилиндрическую колонну с площадью поперечного сечения 10 см², допускающую обработку раствора объёмом до 500 мл. Высота устройства составляла 800 мм, и оно имело предусмотренный вентиль отбора проб. В нижней части аппарата размещался блок электродов с горизонтальным расположением катода и анода, разнесённых на 10 мм. В качестве катода использовалась сетка из нержавеющей стали (6,5 × 5,5 см, проволока 0,3 мм), а анод был изготовлен из PbO_2–TiO_2 (6,5 × 5,5 см). Электроды изолировались друг от друга резиновой прокладкой, и питание обеспечивалось источником постоянного тока типа Б5-48.

При электролизе на катоде и аноде формировались пузырьки водорода и кислорода соответственно. Эти пузырьки, поднимаясь, захватывали дисперсные частицы, формируя флотокомплекс. Комплекс, обладая меньшей плотностью, чем вода, поднимался на поверхность, образуя флотошлам, который содержал частицы и пузырьки газа, загрязняющие раствор.

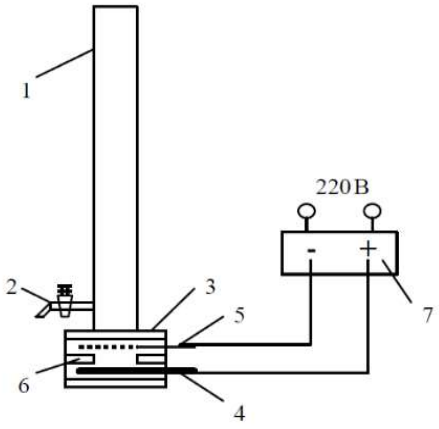


Рисунок 9 – Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия: 1 – колонна электрофлотатора, 2 – вентиль; 3 электродный блок; 4 – анод; 5 – катод; 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока

Эффективность процесса извлечения ионов Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} из водного раствора с солевым фоном (Na_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$, NaCl+ Na_2SO_4) и без него оценивали по степени извлечения α (%). Степень извлечения рассчитывали, как отношение разницы между исходным ($C_{исх}$, мг/л) и конечным ($C_{кон}$, мг/л) содержанием частиц к их исходному содержанию:

$$\alpha = [(C_{исх} – C_{кон}) / C_{исх}] \cdot 100\% \quad (33)$$

2.4 Определение концентрации ионов металлов в модельных растворах методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС)

Измерение массовой концентрации ионы тяжёлых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) в растворах осуществляли по стандартизованной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Концентрацию ионов меди, никеля и цинка в водном растворе анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием спектрометра Квант-2А (КОРТЭК, Россия) в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для анализа брали аликвоту 1 мл и добавляли 2% раствор азотной кислоты для предотвращения выпадения осадка [173].

2.5 Практическое применение анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана для получения гипохлорита и хлората натрия из минерального сырья «Галита»

2.5.1 Методика приготовления исходного раствора

В документации по получению гипохлорита и хлората натрия электрохимическим методом известно, что исходным реагентом является раствор хлорида натрия. Используемый в эксперименте концентрат галит содержит в себе нерастворимый остаток и хлорид натрия в твердом виде. Для

получения исходного раствора NaCl с концентрацией 110 г/л взвешивали 100 г галита и вносили в мерную колбу на 500 мл. Затем в колбу добавляли дистиллированную воду до установленной метки. Для более интенсивного растворения NaCl раствор подогревали до 40°C и перемешивали в течение 10–15 минут. После этого полученный раствор фильтровали с использованием фильтровальной бумаги для удаления сухого остатка. Отфильтрованный раствор охлаждали до 25°C в течение 15–20 минут [174].

2.5.2 Методика проведения экспериментов по электрохимическому получению гипохлорита и хлората натрия

Электрохимический метод получения гипохлорита и хлората натрия в электролизере.

В процессе эксперимента по электрохимическому получению гипохлорита и хлората натрия использовались два типа электролизёров – с мембраной и без мембраны (рисунок 10 а, б), в которые заливали ранее подготовленный раствор объемом 500 мл (в случае мембранного электролизёра, раствор делился на две равные доли и заливался в катодную и анодную камеры, разделённые мембраной МК 40 Л).

а б

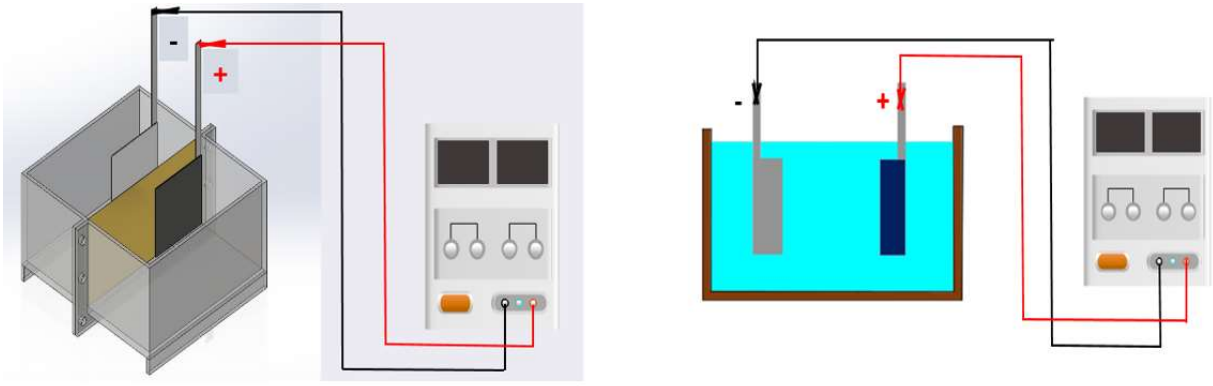


Рисунок 10 – Схема лабораторного электролизёра для получения гипохлорита и хлората натрия: а – с катионообменной мембраной МК 40 Л, б – без мембраны

Для смешивания раствора применяли мешалку якорного типа. Измерялась площадь анодов, участвующих в процессе, с целью вычисления силы тока:

$$I = \frac{i\text{a}}{S\text{a}} \quad (34)$$

где, i_a - задаваемая анодная плотность тока.

Собиралась электрическая цепь, включающая источник и электролизер. Хлорсеребряный и стеклянный электроды помещались в стакан для измерения pH раствора, хлорсеребряные и платиновые электроды – для измерения потенциала раствора. Активировались источник тока, мешалка, pH-метр и потенциометр. Каждые 5 минут фиксировались значения кислотности и потенциала. По прошествии 30 минут источник тока отключался, и отбиралась проба раствора для определения концентрации гипохлорита и хлората натрия [175].

Методика определения выхода по току гипохлорита натрия

Определение выхода по току гипохлорита натрия проводили с использованием бюретки с ценой деления 0,05, высокоточных весов с ценой деления не более 0,001 г, а также различной лабораторной стеклянной посуды. Анализ включал использование воды для лабораторного анализа степени чистоты 2, раствор серной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм³, раствор крахмала массовой долей 1%, раствор натрия серноватисто-кислого (тиосульфата натрия) с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и раствор калия йодистого с массовой долей 10%.

В мерной колбе объемом 250 мл разбавили 10 мл раствора гипохлорита натрия из стакана. Затем 10 мл этого разбавленного раствора смешали с 10 мл йодида калия и 20 мл серной кислоты (H_2SO_4) в конической колбе, оставили в темноте на 5 минут, и выделившийся йод титровали сульфатом натрия. Вблизи

точки эквивалентности добавляли 2–3 мл раствора крахмала, и титрование продолжали до тех пор, пока раствор не стал бесцветным.

Обработка результатов:

Массовую концентрацию активного хлора *X*, г/дм^3, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 0{,}003545 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 10} \quad (35)$$

V – объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³, использованный для титрования, в см³; 0,003545 г – масса активного хлора, содержащегося в 1 см³ раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³.

Зная концентрацию гипохлорита натрия, вычисляли практическую массу $m_{пр}$, г, в объеме всего раствора:

$$m_{пр}=X \cdot V \quad (36)$$

По первому закону Фарадея вычисляли теоретическую массу гипохлорита натрия $m_{теор}$, г:

$$m_{теор} = q_{NaClO} \cdot I \cdot \tau \quad (37)$$

где, τ – время электролиза (30 минут), q_{NaClO} = 1,39 г/А*ч – электрохимический эквивалент гипохлорита натрия [176].

Выход по току *ВТ*, %, рассчитывали по формуле:

$$ВТ = m_{пр} / m_{теор} \quad (38)$$

Методика определения выхода по току хлората натрия

При определении выхода натрия хлората использовали лабораторные приборы и реактивы, необходимые для точного анализа. Весы второго класса

точности с пределом в 200 г применялись для взвешивания образцов, бюретка вместимостью 50 см³ использовалась для титрования, а мерная и коническая колбы соответствующих объёмов обеспечивали точное приготовление растворов. Для этого анализа готовились растворы на основе дистиллированной воды и необходимых реактивов, таких как сульфат железа (II) с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и перманганат калия с аналогичной концентрацией.

Анализ проводили следующим образом: 2,5 см³ жидкого продукта взвешивали с точностью до четырёх десятичных знаков и переносили навеску в мерную колбу, где её растворяли и разбавляли водой до установленного объёма. Затем 10 см³ полученного раствора вместе с другими реагентами переносили в коническую колбу, где проводилось титрование раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски. Параллельно выполняли контрольный опыт без использования жидкого продукта для исключения возможных погрешностей.

Обработка результатов:

Массовую долю хлората натрия *X*, г/л, вычисляют по формуле:

$$\mathrm{X} = \frac{(V - V1) \cdot 0{,}001774 \cdot 500 \cdot 1000}{2{,}5 \cdot 10} \qquad (39)$$

где, *V* - объем раствора марганцовокислого калия молярной концентрации точно 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см^3; V_1 - объем раствора марганцовокислого калия молярной концентрации точно 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование пробы, см^3; 0,001774 - масса хлората натрия, соответствующая 1 см^3 раствора марганцовокислого калия молярной концентрации точно 0,1 моль/дм^3, г.

Зная концентрацию хлората натрия, можно вычислить практическую массу $m_{пр}$, г, в объеме всего раствора:

$$\mathrm{m_{пр}} = \mathrm{X} \cdot \mathrm{V} \qquad (40)$$

По первому закону Фарадея вычисляется теоретическая масса хлората натрия $m_{теор}$, г:

$$m_{Теор} = q_{NaClO} \cdot I \cdot \tau \quad (41)$$

где, τ – время электролиза (30 минут), q_{NaClO3} = 0,66 г/А*ч – электрохимический эквивалент хлората натрия [177].

Выход по току *ВТ*, %, рассчитывается по формуле:

$$ВТ = m_{пр} / m_{Теор} \quad (42)$$

2.6 Практическое применение анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в процессе электрокоррекция pH

2.6.1 Методика приготовления раствора и проведения эксперимента в электрокорректоре pH непроточного действия

В ходе экспериментов использовались модельные растворы солей сульфата, хлорида и нитрата натрия с концентрациями 10, 50 и 150 г/л, которые готовились путём разбавления дистиллированной водой. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 11.

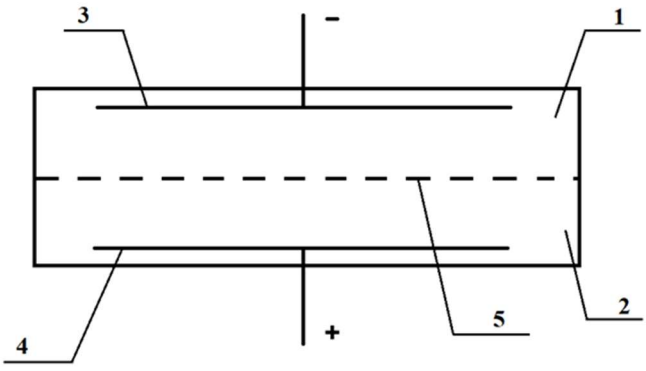


Рисунок 11 – Электрокорректор pH: 1 – катодная камера; 2 – анодная камера; 3 – катод; 4 - анод; 5 – мембрана МК-44.

Исходные растворы заливали в катодную и анодную камеры (объёмом 250 мл каждая), отделённые катионообменной мембраной МК-44. В катодной камере происходило образование пузырьков водорода на катоде из нержавеющей стали, что приводило к подщелачиванию раствора, в то время как в анодной камере, где в качестве анодов использовался диоксид свинца, модифицированный диоксидом титана или анод с оксидно-рутениевым-титановым покрытием (ОРТА), происходило подкисление анолита. Площадь каждого из электродов составляла 36 см². Электрическое питание системы обеспечивалось соответствующим источником, а контроль уровня pH растворов осуществлялся с помощью электронного pH-метра.

Для проведения экспериментальных исследований применялась оригинальная конструкция электролизёра фильтр-прессного типа, разработанная и запатентованная в ходе выполнения настоящей научной работы, патент на полезную модель № 222378 U1 Российская Федерация, МПК C25B 1/28, C25B 9/17 (рисунок 12).

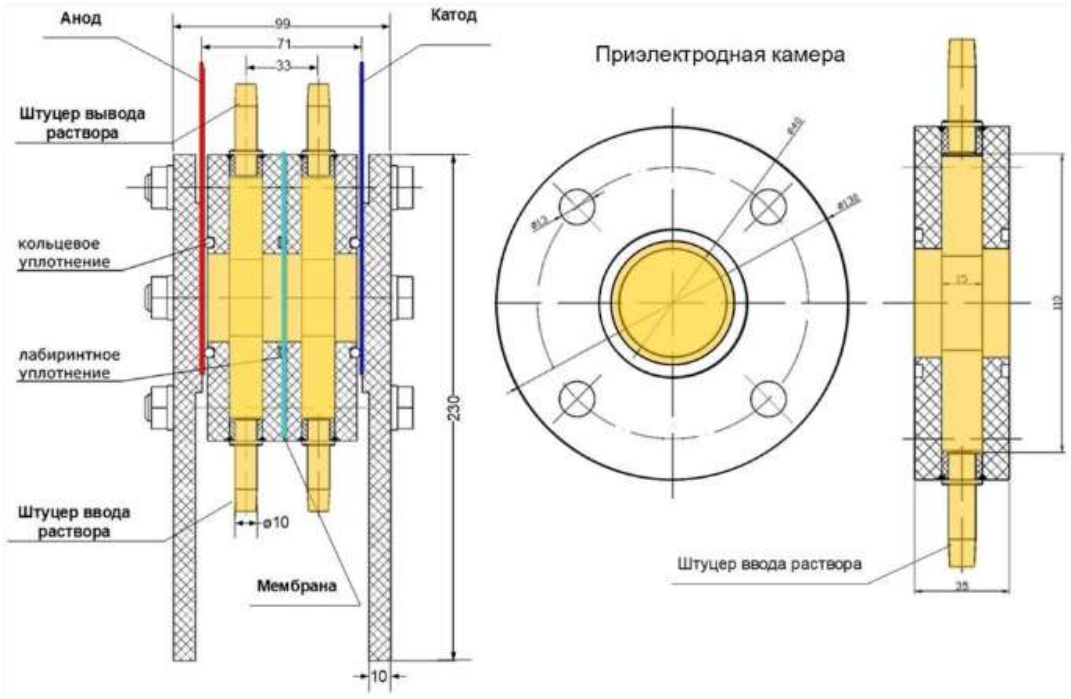


Рисунок 12 – Схема фильтр-прессной установки проточного типа для мембранного электролиза

2.6.2 Методика измерения pH среды

Для измерения pH среды использовали лабораторный иономер модели И-160МИ, который состоял из измерительного электрода и электрода сравнения. В качестве электрода сравнения применялся хлорид серебряный электрод, а в качестве измерительного электрода — стеклянный электрод.

При проведении эксперимента была обеспечена тщательная калибровка иономера И-160МИ. Для этого использовали стандартные буферные растворы с известными значениями pH, такие как растворы с pH 4, 7 и 10. Калибровка позволила точно определить коэффициенты пересчета и минимизировать погрешности в измерениях, что является критически важным для получения достоверных данных о pH среды.

2.6.3 Методика исследований процесса обессоливания методом мембранного электролиза с использованием анодов на основе модифицированного диоксида свинца

Исследование процесса обессоливания проводили на модельных растворах сульфата натрия Na_2SO_4 (х.ч.) в диапазоне концентраций от 40 и 120 г/л. С использованием трёхкамерного электролизёра с разделением католита и анолита ионообменными мембранами МК-40Л и МА-41 с рабочей площадью поверхности по 0,76 $дм^2$ (рисунок 13).

Размеры катодной и анодной камер составляли по ширине, длине и высоте 60×100×100 мм, а размер средней камеры — 20×100×100 мм. Для подачи напряжения на электроды использовали источник питания марки MASTER HY10010E.

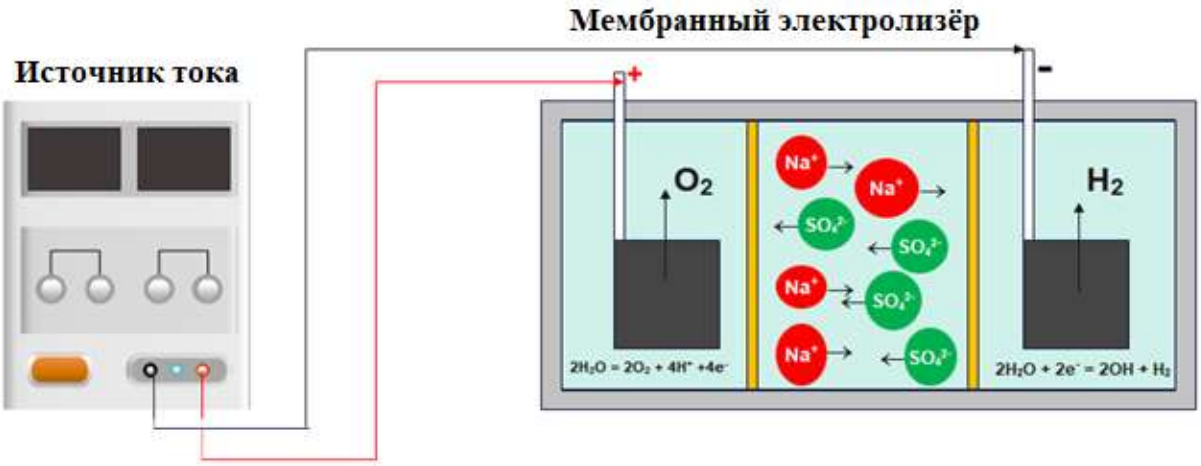


Рисунок 13 – Схема лабораторной установки мембранного электролизёра

Исследования проводили в диапазоне значений мембранной плотности тока от 1 до 3 А/дм^2. В качестве катода использовали нержавеющую сталь марки 12Х18Н10Т с рабочей площадью поверхности 0,6 дм^2. В качестве анода применяли диоксид свинца (PbO_2), на титановой основе, модифицированный TiO_2 с рабочей площадью поверхности 0,6 дм^2.

Во время процесса обессоливания раствора сульфата натрия, в катодной камере накапливается гидроксид натрия, серная кислота образуется в анодной камере. В средней камере происходит накопление чистой воды. В процессе электролиза протекают следующие электрохимические и химические реакции:

На аноде:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \quad (43)$$

$$2H^+ + SO_4^{2-} = H_2SO_4 \quad (44)$$

На катоде:

$$2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2 \quad (45)$$

$$2Na^+ + 2OH^- = 2NaOH \quad (46)$$

Расчёт выхода по току (ВТ) щёлочи и кислоты проводили по значениям их концентраций в католите и анолите методом кислотно-основного титрования по индикатору фенолфталеину.

2.6.4 Методики коррозионных испытаний электродов на основе диоксида свинца модифицированных диоксидом титана

Для оценки стойкости разработанных электродов на основе диоксида свинца, модифицированных диоксидом титана в условиях различных электрохимических процессов, был применен ряд методик, включающих поляризационные испытания (построение поляризационных кривых), метод длительных погружений, метод утрат масс. В частности, был реализован метод длительных погружений, заключающийся в экспонировании электродов в агрессивных средах (различных солевых растворах) в течение продолжительного времени. В процессе испытаний осуществлялся мониторинг изменений массы, структуры и состояния поверхности электродов. Полученные данные позволили определить коррозионные свойства исследуемых материалов в условиях моделируемых электрохимических процессов.

Процедура проведения испытаний была следующей:

- *Подготовка электродов:* перед началом испытаний каждый электрод был тщательно подготовлен. Это включало очистку поверхности от возможных загрязнений с использованием деионизированной воды и спирта, а также высушивание до постоянного веса. Далее, электроды были точно взвешены на аналитических весах с высокой для определения их исходной массы.

- *Приготовление агрессивных сред:* для моделирования различных электрохимических процессов, в которых мог быть использован разработанный электрод (электрофлотация, электрокоагуляция, обессоливание, мембранный электролиз для получения гипохлорита и хлората натрия), были приготовлены различные фоновые солевые растворы с различными концентрациями.

- *Проведение испытаний:* Подготовленные электроды были погружены в приготовленные агрессивные среды. Контроль температуры проводился на уровне комнатной температуры, а испытание длилось определенный период

времени. Для оценки изменений, происходящих с электродом, взвешивание электродов проводилось каждые 20 часов. Перед каждым взвешиванием электроды извлекались из раствора, промывались деионизированной водой, сушились до постоянного веса и затем взвешивались.

- *Анализ результатов:* после завершения испытаний, были проанализированы изменения массы электродов, зафиксированные в процессе взвешивания. Рассчитывалась потеря массы в процентах от исходной массы электрода. Кроме того, проводился визуальный осмотр поверхности электродов с целью выявления возможных признаков коррозии, таких как изменение цвета, появление трещин, отслоений или язвенной коррозии.

ГЛАВА 3

Результаты и обсуждение

3.1 Электроосаждение модифицированных покрытий диоксида свинца из щелочных электролитов с композиционными добавками и анализ их структуры

Осаждение PbO_2 осуществляли из щелочного плюмбитного электролита, поскольку это способствует образованию мелкозернистых, компактных и слабо пористых покрытий, преимущественно в α-модификации, что делает их наиболее подходящими для использования в качестве анодных материалов в электрохимических процессах. Добавки композиционных материалов поддерживались во взвешенном состоянии в ходе электролиза посредством интенсивного перемешивания.

Применение щелочного плюмбитного электролита в процессе получения PbO_2 обусловлено его способностью формировать покрытия с высокой адгезией к подложке. Такие покрытия имеют плотную микроструктуру, что способствует улучшению их эксплуатационных характеристик, включая устойчивость к коррозии и износу в тяжелых условиях работы. Благодаря плотной структуре слоев PbO_2, получаемых в щелочных условиях, увеличивается их проводимость и стабильность в длительных электрохимических циклах, что крайне важно при использовании в качестве анодных материалов.

3.1.1 Проведение электроосаждения PbO_2 без добавок при различных анодных плотностях тока

Осаждение PbO_2 проводили из электролита: PbO – до насыщения, NaOH – 1 н. Условия электролиза: температура – 60°С, анодная плотность тока 1–5 А/дм^2, перемешивание. Материал анода – свинец, материал катода – никель. Цель эксперимента заключалась в изучении влияния анодной

плотности тока на эффективность и качество осаждения PbO_2. Для оценки результатов взаимосвязь между анодной плотностью тока и характеристиками осаждённого слоя PbO_2 анализировалась на основе экспериментальных данных (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние плотности тока на качество осадков PbO_2 при t=60°C

i_a, А/дм²	ВТ, %	Качество осадков
1	100	Серо-синий, блестящий, происходит растрескивание и частичное отслоение осадка по краям основы
2	100	Тёмно-синий, блестящий, плотный, с небольшим отслоением осадка по краям основы
3	100	Тёмно-синий, плотный, равномерный, без растрескивания и образования губки
4	100	Чёрный, плотный, бархатистый, без растрескивания и отслаивания
5	100	Чёрный, бархатистый, слегка губчатый

Данные, представленные в таблице 3, демонстрируют, что качество осадков PbO_2 меняется в зависимости от анодной плотности тока. При плотности тока 1 А/дм² осадки имеют серо-синий цвет, блестящую поверхность, но подвержены растрескиванию и отслоению. Увеличение плотности до 2 А/дм² улучшает плотность и уменьшает отслоение, однако осадки всё ещё не идеальны. Оптимальная плотность тока, 3 А/дм², обеспечивает получение тёмно-синих, плотных и равномерных осадков без растрескиваний и образования губчатой структуры. При плотностях тока 4 и 5 А/дм² осадки становятся чёрными и бархатистыми, но слегка губчатыми при наибольшей плотности.

Выводы эксперимента показывают, что анодная плотность тока 3 А/дм² является оптимальной для получения высококачественных осадков PbO_2 с плотной и равномерной структурой. Важно отметить, что во всех случаях анодный выход по току для PbO_2 составлял 100%, что свидетельствует о высокой эффективности процесса осаждения.

3.1.2 Электроосаждение PbO_2 на свинцовой основе с композиционными добавками TiO_2, Y_2O_3 и добавкой этиленгликоля

Для исследования влияния добавок на структуру покрытия были проведены эксперименты с каждой исследуемой добавкой при оптимальной плотности тока 3 А/дм^2 при температуре электролита 60°С. Содержание добавок TiO_2 (о.с.ч) и Y_2O_3 (ч.д.а.) в растворе электролита составляло 1 г/л. Для их поддержания во взвешенном состоянии электролиз проводили при интенсивном перемешивании. Содержание добавки этиленгликоля (х.ч.) составляло 1 мг/л. Анодный выход по току PbO_2 с введением этиленгликоля (1 мл/л) составил 94%, а с TiO_2 (1 г/л) и Y_2O_3 (1 г/л) – 100%. Более низкое значение выхода по току PbO_2 с добавкой этиленгликоля (1 мг/л), по-видимому связано с её адсорбцией на аноде, что приводит к снижению выхода по току PbO_2. Микрофотографии поверхностей, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, без добавок и с введёнными добавками представлены на рисунке 14.

Покрытия, полученные без введения добавок и с введением Y_2O_3, имеют сходную структуру, что свидетельствует о том, что Y_2O_3 мало влияет на структуру покрытия. В этом случае поверхность PbO_2 состоит из стержнеобразных зёрен. Волокнистая структура имеет случайную ориентацию и высокую пористость. Структура имеет внутренние изломы, которые можно видеть при более высоком разрешении изображений.

При введении в электролит этиленгликоля в количестве 1 мг/л покрытие получается гладким, практически беспористым, с мелкозернистой структурой. С одной стороны, такая структура положительно сказывается на свойствах покрытия, но с другой стороны, добавление органической добавки этиленгликоля придаёт покрытиям хрупкость, которая возрастает с увеличением концентрации этиленгликоля в растворе электролита, что делает их малопригодными для применения в прикладных целях.

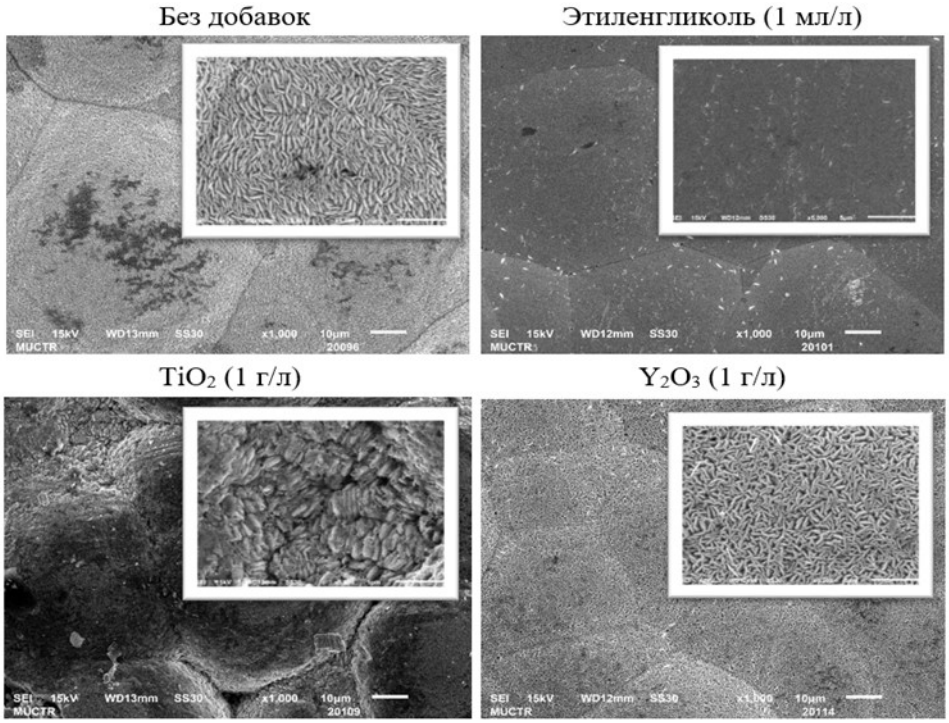


Рисунок 14 – Микрофотографии поверхностей PbO_2 без введения добавок в электролит и с введёнными добавками TiO_2 (1 г/л), Y_2O_3 (1 г/л), этиленгликоль (1 мл/л), полученные при 3 А/дм^2 и температуре 60°С на свинцовой основе

При добавлении диоксида титана в раствор электролита происходит изменение морфологии покрытия. Покрытие становится крупнопористым с плотным прилеганием зёрен осадка, что придаёт ему дополнительную прочность. На микрофотографии можно видеть изломы в покрытии, что говорит о внутренних напряжениях в осадке. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа представлены в таблице 4.

Из результатов РФА следует, что иттрий не входит в структуру осадка при электроосаждении PbO_2, т.к. он отсутствует в полученном покрытии. В то же время при электроосаждении с TiO_2 частицы TiO_2 входят в структуру осадка PbO_2. Эти результаты согласовываются с результатами СЭМ, поскольку при сравнении микрофотографий покрытий без добавок и с введением Y_2O_3 структура осадка не изменяется, а с добавкой TiO_2 происходит изменение в его структуре.

Таблица 4 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа эектроосаждённого на свинцовой пластине PbO_2 с введением добавок

Элемент	Pb, %	Cu, %	Ti, %	Fe, %	Zn, %	Y, %
Без добавок	99,731	0,131	-	0,081	0,056	-
Этиленгликоль (1 мл/л)	99,629	0,230	-	0,081	0,060	-
TiO_2 (1 г/л)	99,424	0,241	0,174	0,111	0,049	-
Y_2O_3(1 г/л)	99,673	0,191	-	0,097	0,038	-
Примечание: прочерк в таблице означает отсутствие элемента в покрытии по результатам анализа.						

Также в незначительном количестве обнаружены примеси элементов Cu, Fe, Zn, которые являются примесями листового свинца, используемого в качестве основы для получения анодного покрытия.

При сопоставлении данных РФА покрытий PbO_2 без введения добавок и с добавкой этиленгликоля, можно сделать вывод, что элементный состав не изменяется при введении этой добавки, однако структура покрытия меняется, что видно из микрофотографий. Таким образом, результаты представленные в таблице 4 показывают, что различные добавки оказывают специфическое влияние на морфологию и свойства покрытий PbO_2. Особенно выделяется диоксид титана (TiO_2), который изменяет структуру осадка, и этиленгликоль, улучшающий гладкость и плотность поверхности, но снижающий её механическую прочность.

3.1.3 Электроосаждение PbO_2 на основе из нержавеющей стали с композиционными добавками TiO_2, Y_2O_3 и добавкой этиленгликоля

При аналогичных условиях были проведены эксперименты на основе из нержавеющей стали, для выяснения того, как природа основы влияет на структуру получаемого покрытия PbO_2.

Анодный выход по току PbO_2 с добавкой этиленгликоля (1 мл/л) составил 93%, с добавкой TiO_2 (1 г/л)–87%, с Y_2O_3 (1 г/л)–80%. Материал

основы оказал влияние на выход по току PbO_2, т.к. значения выхода по току на основе из нержавеющей стали более низкие, чем на свинце.

Микрофотографии поверхностей, полученных СЭМ, представлены на рисунке 15.

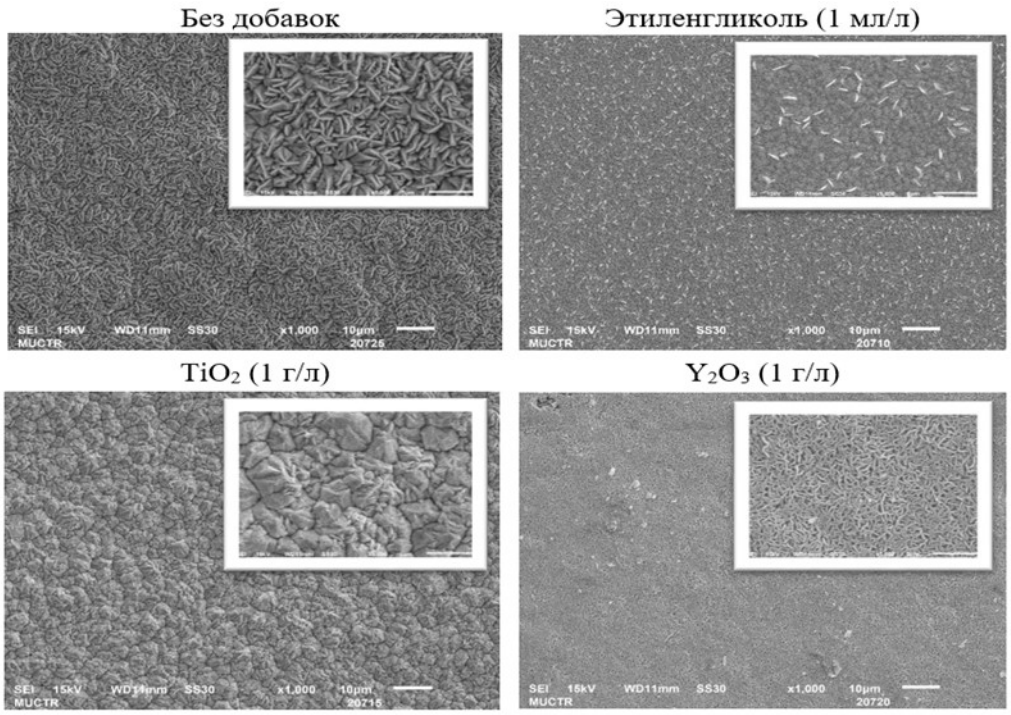


Рисунок 15 – Микрофотографии поверхностей PbO_2 с введёнными добавками TiO_2 (1 г/л), Y_2O_3 (1 г/л), этиленгликоль (1 мл/л), полученные при 3 А/дм^2 и температуре 60°С на основе из нержавеющей стали

Из приведённых микрофотографий можно сделать вывод, что в случае основы из нержавеющей стали покрытия получаются с меньшим внутренним напряжением, т.к. изломы в покрытиях практически отсутствуют. Добавка Y_2O_3 не изменяет структуры осадка, как и в случае с покрытием PbO_2 на основе из свинца, что подтверждает сделанные выше выводы. Добавка этиленгликоля, как и в предыдущем случае, оказывает выравнивающее действие, покрытие получается гладким, мелкокристаллическим.

Осадок PbO_2 с частицами TiO_2 на основе из нержавеющей стали отличается от осадка на свинцовой основе. В случае основы из нержавеющей

стали осадок получается более крупнокристаллическим, с плотным прилеганием зёрен и с меньшим внутренним напряжением, что придаёт покрытию дополнительную прочность (таблица 5).

Из данных РФА следует, что частицы TiO_2 входят в структуру покрытия PbO_2, как и при электроосаждении с свинцовой основой. Оксид иттрия в осадке PbO_2 не обнаружен. Также из приведённых данных можно видеть примеси некоторых элементов, таких как V, Rb, Nd, Tm, которые обнаружены в следовых количествах в составе поверхности, как примеси, которые входят в состав нержавеющей стали.

Таблица 5 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа электроосаждённого PbO_2 с введением добавок на подложке из нержавеющей стали

Элемент	**Pb, %**	**Ti, %**	**Cs, %**	**Rb, %**	**V, %**	**Y, %**	**Nd, %**	**Tm, %**
Без добавок	99,732	-	-	0,105	-	-	-	0,116
Этиленгликоль (1 мл/л)	99,790	-	-	0,139	0,071	-	-	-
TiO_2 (1 г/л)	99,728	0,156	-	0,080	0,036	-	-	-
Y_2O_3(1 г/л)	99,042	-	0,312	0,130	0,082	-	0,325	0,110
Примечание: прочерк в таблице означает отсутствие элемента в покрытии по результатам анализа.								

Таким образом, в результате проведенного анализа электроосаждения PbO_2 с композиционными добавками TiO_2, Y_2O_3 и этиленгликоля на основе из нержавеющей стали установлены вариации в анодном выходе по току в зависимости от типа добавки: 93% с этиленгликолем, 87% с TiO_2 и 80% с Y_2O_3, что ниже аналогичных значений на свинцовой основе.

Микроструктурный анализ с использованием СЭМ выявил, что покрытия на нержавеющей стали имеют меньше внутреннего напряжения, особенно с добавкой этиленгликоля, что делает их более гладкими и мелкокристаллическими. При добавлении TiO_2 структура PbO_2 плотная и

крупнокристаллическая, что придаёт дополнительную прочность покрытию. В отличие от TiO_2, Y_2O_3 не обнаруживается в структуре осадка, что не изменяет его морфологию.

Рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил включение частиц TiO_2 в структуру PbO_2, в то время как оксид иттрия в значительных количествах не обнаружен. Анализ также показал присутствие следов элементов V, Rb, Nd и Tm, что связано с составом нержавеющей стали.

В итоге, материал основы и добавки существенно влияют на микроструктуру и свойства PbO_2 покрытий, что необходимо учитывать при их промышленных применениях.

3.1.4 Электроосаждение PbO_2 на основе из титана с композиционными добавками ZrO_2, Y_2O_3, SnO_2 и добавкой этиленгликоля

В случае электроосаждения PbO_2 на титановой основе при анодных плотностях тока 1–5 А/дм^2 покрытия получаются хорошо сцепленные с основой, имеют металлический блеск. Поэтому эксперименты были проведены при анодной плотности тока 1 А/дм^2. В этом случае также были рассчитаны анодные выходы по току, получены микрофотографии поверхностей и проведён рентгенофлуоресцентный анализ. Для титановой основы были выбраны композиционные добавки ZrO_2 (хч), TiO_2 (марка о.с.ч, ТУ 6-09-3811-79), SnO_2 (марка ч.д.а. ТУ 2611-013-0020506, ГОСТ 22516-77).

Следует отметить, что хорошему сцеплению PbO_2 с титановой основой способствует шероховатость поверхности титана, поэтому перед нанесением покрытия титановая основа механически обрабатывалась наждачной бумагой и затем обезжиривалась венской известью. После обезжиривания титановую основу травили в растворе HNO_3: HF в соотношении 2:1 в течение 15–30 секунд при комнатной температуре. Далее основу тщательно промывали водой и наносили покрытие.

Анодный выход по току PbO_2 во всех случаях, т.е. с добавкой ZrO_2 (1 г/л), TiO_2 (1 г/л) и SnO_2 (1г/л) равен 99%. Микрофотографии поверхностей, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рисунке 16.

На микрофотографиях поверхностей отсутствуют изломы, что говорит о небольшом внутреннем напряжении осадков PbO_2 на поверхности титана, в отличии от осадков на поверхности свинцовой пластины. Осадки, полученные из электролитов с введением ZrO_2 не изменяет морфологии поверхности, т.к. имеют такое же строение, как и в случае покрытия PbO_2 без введения добавок. В то же время покрытие PbO_2 с добавками TiO_2 и SnO_2 имеет другое строение поверхности. В этом случае поверхность более крупнокристаллическая, с плотным прилеганием зерён, чем с другими исследуемыми добавками. Данные РФА для исследуемых покрытий PbO_2 на титановой основе приведены в таблице 6.

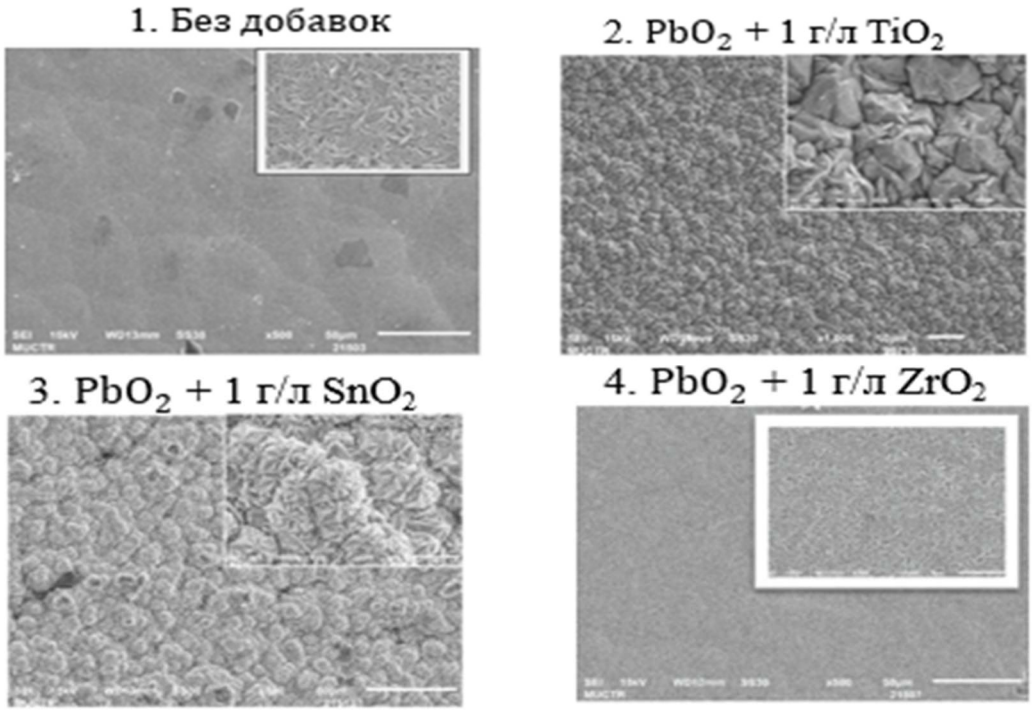


Рисунок 16 – Микрофотографии поверхностей PbO_2 с введёнными добавками ZrO_2 (1 г/л), Y_2O_3 (1 г/л), SnO_2 (1 г/л) и без добавок, полученные при 1 А/дм^2 и температуре 60°С на основе пластины из титана

Таблица 6 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа электроосаждённого PbO_2 с введением добавок на титановой основе

Элемент	**Pb, %**	**O, %**	**Sn, %**	**Ti, %**	**C, %**	**Zr, %**
Без добавок	77,71	16,34	-	-	5,95	-
ZrO_2 (1 г/л)	77,88	15,46	-	-	6,66	-
TiO_2(1 г/л)	73,19	18,11	-	**2,13**	6,57	-
SnO_2 (1 г/л)	70,80	19,38	**2,41**	**-**	7,42	-
Примечание: прочерк в таблице означает отсутствие элемента в покрытии по результатам анализа.						

Из данных элементного анализа можно сделать вывод, что при электроосаждении PbO_2 с добавкой ZrO_2, цирконий не входит в состав покрытия.

Эти экспериментальные данные согласуются с полученными микрофотографиями поверхностей, т.к. изменения структуры покрытия PbO_2 с добавкой ZrO_2 не происходит. При получении PbO_2 с добавками TiO_2 и SnO_2, олово и титан входят в состав покрытия и изменяет структуру получаемого осадка PbO_2, что видно из данных РФА. По-видимому, олово и титан содержатся в структуре осадка в виде самостоятельной дисперсной фазы TiO_2 и SnO_2, т.к. результаты анализа показывают наличие кислорода в покрытии в более высоком процентном содержании, чем с другими добавками. При добавлении TiO_2 само получаемого покрытия отличается от других и осадок получается более крупнокристаллическим, с плотным прилеганием зёрен и с меньшим внутренним напряжением, что придаёт покрытию дополнительную прочность (таблица 6).

Однако следует отметить, что методом РФА можно изучить состав только поверхностного слоя покрытий толщиной до 15 мкм. Также из результатов анализов РФА нельзя сделать вывод о том, в каком виде входят композиционные добавки в структуру покрытия. Поэтому исследование

элементного анализа всей структуры осадка и установление его структурной формулы является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что SnO_2 существенно изменяет морфологию и состав покрытия PbO_2 на титановой основе, в то время как ZrO_2 и Y_2O_3 практически не влияют на изучаемые параметры. Однако метод РФА способен анализировать только тонкий поверхностный слой, и для полного понимания взаимодействия добавок с PbO_2 требуется дальнейшее исследование внутренней структуры осадка [178-181].

3.2 Изучение влияния модифицирующих добавок на физико-химические характеристики покрытия из диоксида свинца для электрохимического применения

В этом разделе представлен анализ механических свойств модифицированных слоев диоксида свинца, полученных путём добавления оксидов титана (TiO_2) и олова (SnO_2). На основе измерений микротвердости по Виккерсу и адгезии оценено влияние модификации на эти характеристики, что критически важно для надежности и долговечности электродов в электрохимических системах.

Твердость является важной характеристикой электродов, определяющей их износостойкость и долговечность в процессе эксплуатации. Данное исследование посвящено сравнительному анализу профилей твердости электродов на основе диоксида свинца (PbO_2), модифицированных добавками из диоксида титана (TiO_2) и диоксида олова (SnO_2). Анализ включает оценку начальной и средней твердости, градиента твердости по толщине слоя, а также стабильности профиля твердости. Выявленные различия в профилях твердости различных электродов позволяют оценить влияние модификации оксидами титана и олова на механические свойства диоксида свинца. В частности, рассматривается влияние добавок TiO_2 на упрочнение материала, а также оценивается гомогенность распределения SnO_2 в матрице PbO_2 и

влияние термических процессов на микроструктуру и твердость. Полученные результаты позволяют получить ценную информацию о механических свойствах модифицированных электродов на основе диоксида свинца и оптимизировать их состав для повышения эксплуатационных характеристик.

Результаты измерений микротвердости по Виккерсу (HV) для электродов на основе PbO_2, PbO_2-TiO_2 и PbO_2-SnO_2 представлены на рисунках 17–19. Каждая серия измерений проводилась в нескольких точках на поверхности образца для оценки однородности свойств.

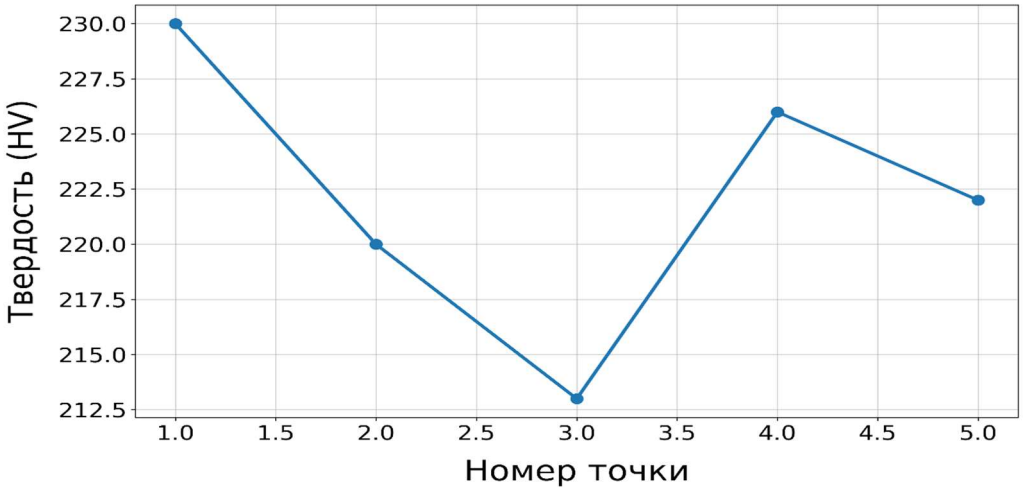


Рисунок 17 – Измерение твердости электрода на основе диоксида свинца (PbO_2)

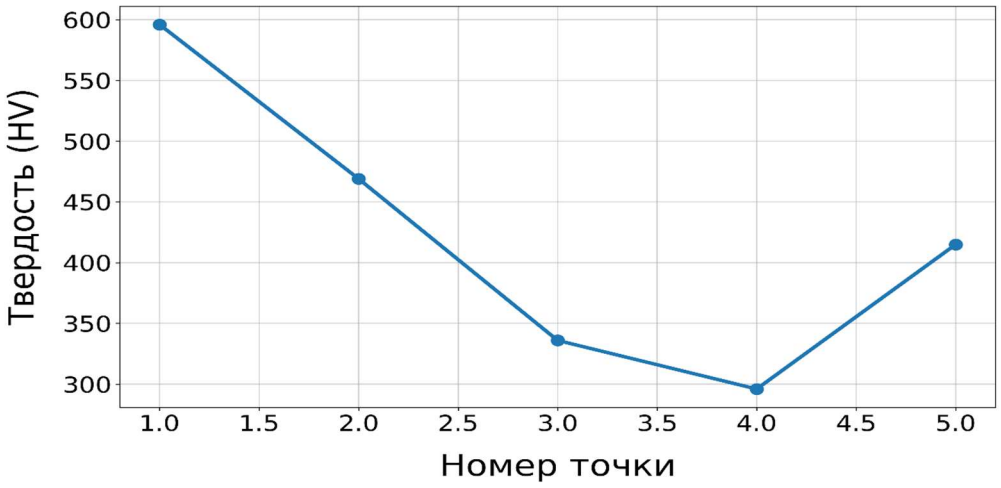


Рисунок 18 – Измерение твердости электрода на основе диоксида свинца модифицированного диоксидом титана (PbO_2-TiO_2)

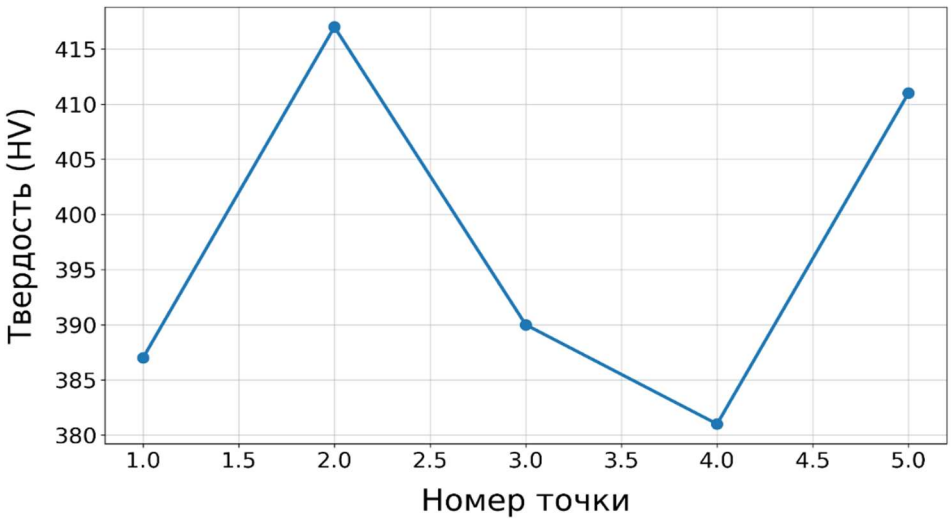


Рисунок 19 – Измерение твердости электрода на основе диоксида свинца модифицированного диоксидом олова (PbO_2-SnO_2)

Электрод PbO_2: Значения твердости варьируются в узком диапазоне от 213 до 230 HV. Наблюдается незначительное снижение твердости от 230 HV до 213 HV, с последующим небольшим увеличением до 226 HV в точке 4 и стабилизацией на уровне 222 HV. Такая относительно стабильная твердость предполагает однородность материала и отсутствие значительных внутренних напряжений или микроструктурных дефектов. Небольшие колебания могут быть связаны с естественной вариабельностью микроструктуры PbO_2 (рисунок 17).

Электрод PbO_2-TiO_2: Профиль твердости демонстрирует резкое снижение значений от 596 HV в точке 1 до 296 HV в точке 4. Такое существенное падение твердости вдоль поверхности электрода может быть индикатором градиента микроструктуры или фазового состава, возникающего в процессе формирования электрода. Высокая начальная твердость может быть обусловлена дисперсионным упрочнением, вызванным наличием наночастиц TiO_2 в матрице PbO_2. Последующее снижение твердости может быть связано с термическим воздействием (например, отжига или сварки), приводящим к росту зерен и снижению плотности дислокаций. Подобные

эффекты размягчения характерны для зон термического влияния в материалах, подвергающихся высокотемпературной обработке (рисунок 18).

Электрод PbO_2-SnO_2: Профиль твердости характеризуется более выраженными колебаниями значений в диапазоне от 381 до 417 HV. Пик твердости в точке 2 (417 HV) и минимум в точке 4 (381 HV) свидетельствуют о локальной неоднородности материала. Такая нестабильность может быть обусловлена неравномерным распределением SnO_2 в матрице PbO_2, приводящим к вариациям в микроструктуре и остаточных напряжениях. Возможным объяснением является формирование локальных концентраций SnO_2, создающих области повышенной твердости, в то время как другие области обеднены SnO_2 и обладают более низкой твердостью (рисунок 19).

Различия в профилях твердости отражают влияние модификации оксидами титана и олова на механические свойства диоксида свинца. Увеличение твердости при добавлении TiO_2 связано с механизмом дисперсионного упрочнения. Максимальное значение твердости достигается в начальной точке измерения электрода PbO_2-TiO_2 (596 HV), что указывает на эффективное дисперсионное упрочнение, обусловленное присутствием наночастиц TiO_2 в матрице PbO_2. Однако, наблюдаемый градиент твердости для электрода PbO_2-SnO_2 свидетельствует о неоднородности микроструктуры по толщине слоя, что может быть связано с термическими процессами, происходящими во время формирования электрода. В свою очередь, добавление диоксида олова (SnO_2) приводит к менее выраженному увеличению твердости, сопровождающемуся значительными колебаниями значений, что указывает на неравномерное распределение SnO_2 в матрице PbO_2 и, как следствие, локальную неоднородность материала. Стабильный профиль твердости для электрода PbO_2 подтверждает однородность его структуры и отсутствие значительных внутренних напряжений.

Адгезия – критически важный параметр для электродов, определяющий их долговечность и эффективность. На адгезию влияют материалы, морфология поверхности и условия среды. Исследование анализирует

адгезионные свойства электродов на основе PbO_2 с добавлением TiO_2 и SnO_2 с целью оценить эффективность модификаций для улучшения адгезии и выявить механизмы для разработки электродов с заданными характеристиками.

Анализ данных, представленных на рисунке 20, демонстрирует существенные различия в адгезионных свойствах исследуемых электродов. В то время как электрод на основе PbO_2 характеризуется наименьшей адгезией, введение диоксида титана (TiO_2) значительно повышает адгезионные свойства материала.

Электрод PbO_2-TiO_2 демонстрирует максимальные значения адгезии, варьирующиеся в диапазоне от 0,7 до 1,0. Электрод, модифицированный диоксидом олова (PbO_2-SnO_2), показывает нестабильное поведение адгезии, с колебаниями значений от 0,64 до 0,25.

(а) электрод_PbO_2 (б) электрод_PbO_2-TiO_2 (в) электрод_ PbO_2-SnO_2

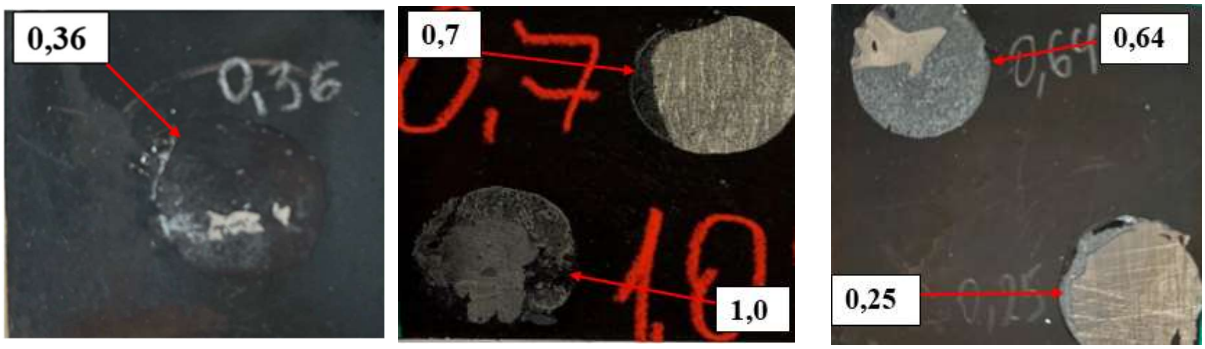


Рисунок 20 – Измерение адгезии электродов на основе диоксида свинца (а. электрод_PbO_2, б. электрод_PbO_2-TiO_2, в. электрод_ PbO_2-SnO_2)

Повышенная адгезия электрода PbO_2-TiO_2 может быть объяснена увеличением площади контакта между слоем PbO_2 и подложкой из-за более развитой микроструктуры, обусловленной наличием TiO_2. Модификация TiO_2 значительно улучшает адгезию по сравнению с немодифицированным PbO_2, при этом PbO_2–TiO_2 демонстрирует самые высокие значения адгезии (0,7–1,0), что объясняется более развитой микроструктурой и увеличенной площадью

контакта на границе раздела. В отличие от этого, PbO_2–SnO_2 демонстрирует более низкую и нестабильную адгезию (0,64–0,25), вероятно, из-за неравномерного распределения Sn. В целом, TiO_2 улучшает физические и механические свойства PbO_2, тогда как модификация SnO_2 обеспечивает лишь ограниченное улучшение и снижает стабильность. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования TiO_2 в качестве модификатора для улучшения механических характеристик электродов на основе диоксида свинца. Дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию процесса модифицирования, контроль микроструктуры и гомогенное распределение модифицирующих добавок, могут способствовать созданию электродов с улучшенными характеристиками для электрохимических применений.

3.3 Изучение влияния природы электрода на перенапряжение выделения кислорода и хлора в процессе электролиза разных фоновых солей

3.3.1 Исследование анодных поляризационных кривых в растворах сульфата натрия (Na_2SO_4) с концентрациями 1 – 100 г/л

В данном разделе представлено исследование анодных поляризационных кривых в растворе сульфата натрия (Na_2SO_4) с варьирующейся концентрацией от 1 до 100 г/л. Исследование было проведено для изучения влияния различной концентрации электролита на анодные характеристики, а также для оценки эффективности добавок в аноды из диоксида свинца.

Исследование основывается на данных, полученных с использованием потенциостата Р-20Х. В качестве электродных материалов использовались аноды из диоксида свинца (PbO_2), как чистые, так и с различными добавками, включая диоксид титана. Анодные поляризационные кривые (рисунок 21) демонстрируют зависимость анодного потенциала от плотности тока в условиях электролиза.

При использовании анодов на основе диоксида свинца и анодов ОРТА в трех различных фоновых солевых растворах (Na_2SO_4, NaCl и $NaNO_3$) с различной концентрацией (1–100 г/л) были рассчитаны наклоны поляризационных кривых

(поляризация η, Ом·см^2) в соответствии с уравнением 47. Поляризацию (дифференциальное сопротивление) рассчитывали в диапазоне потенциалов от 1800 – 2200 мВ для всех систем:

$$\eta = \frac{\Delta E}{\Delta i_v} = \frac{E2-E1}{I2-I1} \quad (47)$$

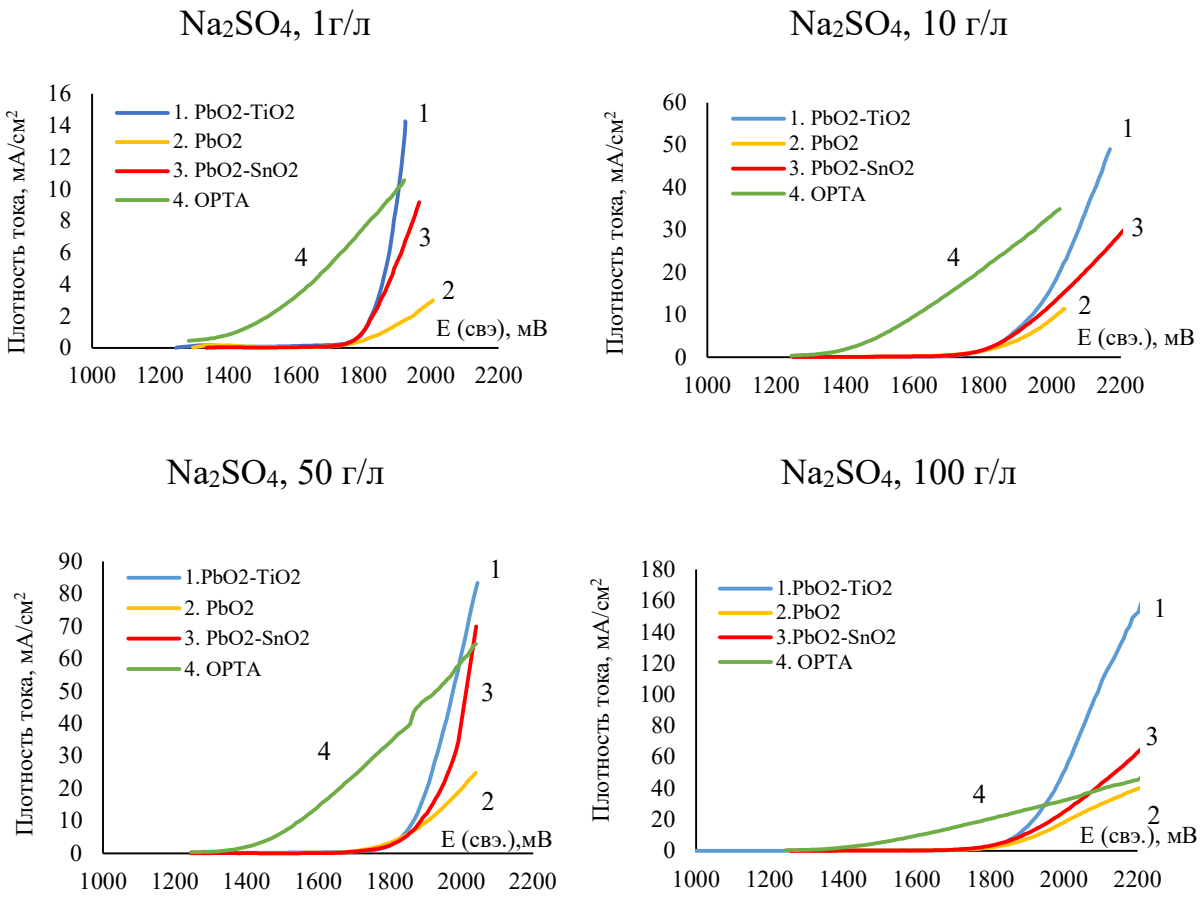


Рисунок 21 – Анодные поляризационные кривые, снятые на электродах на основе PbO_2, PbO_2 с композиционными добавкам TiO_2 и SnO_2 и ОРТА. потенциостат Р-20Х, $V_{развёртки}$ = 200 мВ/с, Na_2SO_4 1-100 г/л

Установлено, что в растворе 100 г/л Na_2SO_4 при достижении анодного потенциала > + 1900 мВ скорость реакции выделения кислорода на аноде PbO_2-TiO_2 становится выше, чем на ОРТА. Для прикладных областей применения электролиза, таких как электрофлотация, где применяются анодные плотности

тока выше 30 мА/см^2 анод на основе PbO_2-TiO_2 оказывается предпочтительнее ОРТА.

При анализе поляризационных кривых для различных концентраций Na_2SO_4 установлено, что аноды, содержащие добавки, проявляют улучшенные характеристики по сравнению с чистым диоксидом свинца. В частности, аноды, модифицированные диоксидом титана, демонстрируют наименьшую поляризацию (η=2,39-6,39 Ом·см^2), что свидетельствует о повышенной каталитической активности материала. Такое поведение может быть связано с изменением электронной структуры и улучшением электрокаталитических свойств поверхности анодов благодаря присутствию TiO_2.

3.3.2 Исследование анодных поляризационных кривых в растворах хлорида натрия (NaCl) с концентрациями 1 – 100 г/л

Исследованы анодные поляризационные кривые, снятые в растворах хлорида натрия (NaCl) с различными концентрациями (от 1 до 100 г/л) с использованием потенциостата Р-20Х. На рисунке 20 продемонстрированы анодные поляризационные кривые для оксидно-рутениевого-титанового анода (ОРТА) и анодов, изготовленных из диоксида свинца с различными модифицирующими добавками. Эти добавки включали такие материалы, как оксид титана(IV) и оксид олова(IV), которые играют ключевую роль в изменении электрохимических характеристик анодов.

Анализ полученных данных (рисунок 22) показывает, что аноды, состоящие из диоксида свинца, модифицированые диоксидом титана, обладают наилучшими характеристиками с точки зрения перенапряжения выделения кислорода.

Анализ суммарных Анодных поляризационных кривых (АПК) разряда кислорода и хлора показал, что при малых плотностях тока перенапряжение на аноде ОРТА ниже, по сравнению с другими образцами. По достижении анодного потенциала > + 1900 мВ скорость совместной реакции выделения кислорода и хлора на аноде PbO_2-TiO_2 становится выше, чем на ОРТА. Следует отметить, что в высококонцентрированных растворах NaCl (100 г/л), анод на основе PbO_2-TiO_2 предпочтительнее анода ОРТА при анодных плотностях тока выше 110 мА/см^2. При этом в менее концентрированных растворах NaCl (1-10 г/л) электроды PbO_2-

TiO_2 предпочтительнее при плотностях тока выше 12 мА/см^2, при 50 г/л – выше 80 мА/см^2.

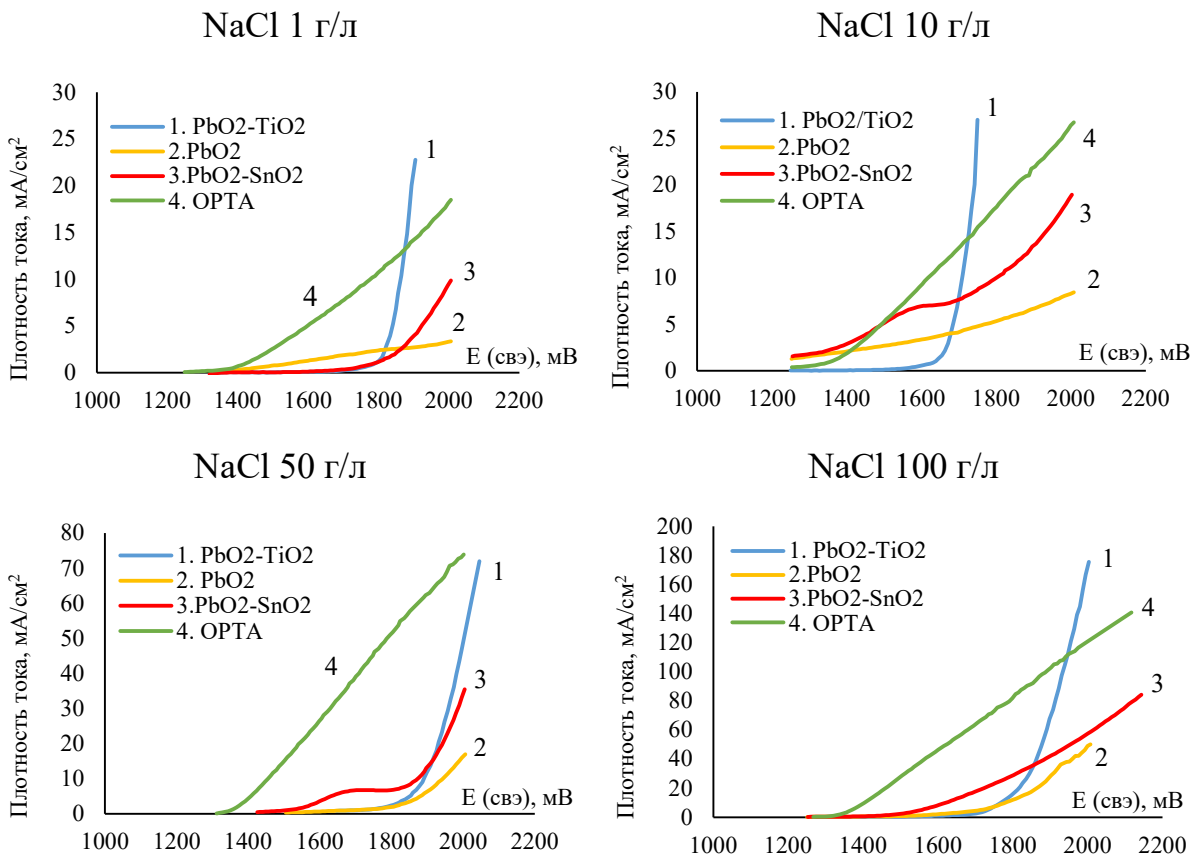


Рисунок 22 – Анодные поляризационные кривые, снятые на электродах на основе PbO_2, PbO_2 с композиционными добавкам TiO_2 и SnO_2 и ОРТА. потенциостат Р-20Х, $V_{развёртки}$ = 200 мВ/с, NaCl 1-100 г/л

Анализ полученных данных показывает, что аноды, состоящие из диоксида свинца, модифицированые диоксидом титана, обладают наилучшими характеристиками с точки зрения перенапряжения выделения кислорода.

В данном случае поляризация не превышает 4,2 Ом·см^2, что указывает на повышенную каталитическую активность и высокую электропроводность, связанные с диоксидом титана, который способствует более эффективным анодным процессам. В отличие от этого, аноды из диоксида свинца, модифицированные диоксидом олова (PbO_2-SnO_2), демонстрируют существенно более высокие значения поляризации, варьирующиеся от 19,1 до 78,5 Ом·см^2.

Эти результаты являются значимыми в контексте выбора оптимальных анодных материалов для процессов электролиза в растворах NaCl. На основании полученных данных можно сделать вывод о преимуществе использования анодов на основе титано-свинцовых оксидов, которые обеспечивают более эффективное протекание электролиза за счёт снижения энергетических затрат при анодных реакциях.

3.3.3 Исследование анодных поляризационных кривых в растворах нитрата натрия ($NaNO_3$) с концентрациями 1 – 100 г/л

Исследованы анодные поляризационные кривые, снятые в растворах нитрата натрия ($NaNO_3$) с различными концентрациями (от 1 до 100 г/л) с использованием потенциостата Р-20Х. На рисунке 23 отображены анодные поляризационные кривые для двух типов анодов: оксидно-рутениевого-титанового анода (ОРТА) и анодов на основе диоксида свинца, легированных различными добавками.

Анализ представленных данных показал, что характеристики анодов существенно зависят от типа легирующей добавки. В частности, аноды из диоксида свинца, легированные диоксидом титана, демонстрируют наименбшую поляризацию кислородного выделения при электролизе в растворе $NaNO_3$, достигающюю значения порядка η=7 Ом·см^2. Это указывает на высокую эффективность данных анодов при таких условиях и потенциально более низкие энергозатраты на процесс.

В то же время, аноды из диоксида свинца, модифициированные диоксидом олова, показывают удовлетворительные значения поляризации, варьирующиеся от η = 1 до 15,6 Ом·см^2 в зависимости от концентрации раствора. Аноды демонстрируют пониженную пригодность для эксплуатации в условиях высоких нагрузок, что потенциально ограничивает их промышленное применение или требует дополнительной оптимизации.

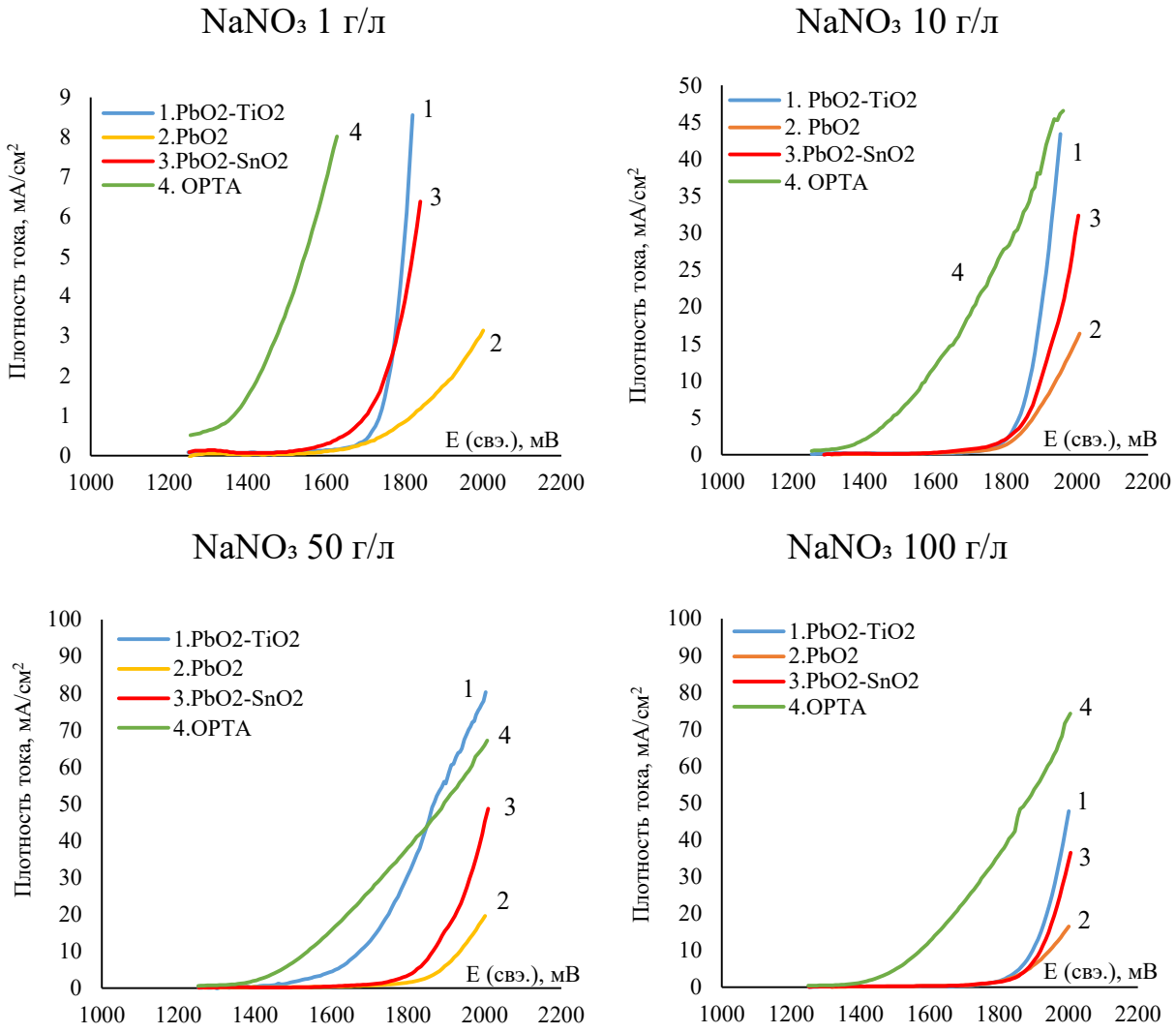


Рисунок 23 – Анодные поляризационные кривые, снятые на электродах на основе PbO_2, PbO_2 с композиционными добавкам TiO_2 и SnO_2 и OPTA. потенциостат P-20X, $V_{развёртки}$ = 200 мВ/с, C ($NaNO_3$) = 1–100 г/л

Результаты подтверждают, что состав анода и модифицирующие добавки оказывают сильное влияние на энергопотребление, активность, стабильность и перенапряжение выделения кислорода при электролизе. Аноды на основе PbO_2 модифицированных композиционными металлов (TiO_2, SnO_2) демонстрируют значительный потенциал для повышения энергоэффективности электрохимических процессах, подчеркивая важность

оптимизации анодных материалов для улучшения электрохимических процессов.

3.4 Практическое применение анодов на основе диоксида свинца модифицированных диоксидом титана для извлечения ионов тяжелых металлов методом электрофлотации

3.4.1 Извлечения ионов тяжёлых металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}) в присутствии фонового электролита $NaNO_3$

Изучен процесс извлечения ионов тяжёлых металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}) в присутствии фонового электролита $NaNO_3$ ($CNaNO_3$ = 1 г/л - 100 г/л) с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана методом электрофлотации.

Нитрат-ионы, присутствующие в растворе, могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на эффективность электрофлотации. С одной стороны, они способствуют повышению электропроводности раствора, что может улучшать эффективность флотирования и ускорять образование пузырьков газа. Это, в свою очередь, способствует эффективному удалению металлов из раствора.

С другой стороны, нитрат-ионы могут конкурировать с другими ионами за поверхности электродов, что может снижать эффективность электрохимических реакций, ключевых для процесса очистки. Кроме того, в высоких концентрациях $NaNO_3$ могут способствовать образованию газообразного водорода, снижая общую эффективность флотирования.

Процесс электрофлотационного извлечения был исследован на примере трехвалентных систем, содержащих ионы никеля, меди и цинка, в равных концентрациях 1:1:1 с общей концентрацией металла 100 мг/л в присутствии $NaNO_3$ с концентрацией 100 г/л, i_v = 0,4 А/л. Продолжительность процесса электрофлотации составляет 15 минут (рисунок 24).

Экспериментальные данные демонстрируют высокую эффективность извлечения ионов металлов. При минимальном времени флотирования (2 минуты) степень извлечения Cu, Ni и Zn составила соответственно 48%,

41% и 62%. После 15 минут эффективность извлечения достигла 98% для всех трех металлов, с последующей фильтрацией – до 99%.

Проведенное исследование показало, что даже при низкой фоновой концентрации $NaNO_3$ (1 г/л) процесс электрофлотации с последующей фильтрацией достигает высокой степени извлечения для малорастворимых соединений меди, никеля и цинка. Наличие нитрат-ионов в концентрации 1 г/л положительно сказалось на электропроводности раствора и общем процессе экстракции металлов, что подтверждается высокими показателями извлечения. При этом было важно контролировать уровень концентрации $NaNO_3$, чтобы избежать образования водорода и снижения эффективности очистки.

τ, мин	Степень извлечения (α, %)		
	i_v = 0,4 А/л		
	Cu	Ni	Zn
2	48	41	62
5	94	92	63
10	97	97	93
15	98	98	98
Фильтрация	99	99	99
$C(NaNO_3)$ = 1 г/л; $C_{\sum исх}$ = 100 мг/л; $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}]$ =1:1:1; pH = 10,0			

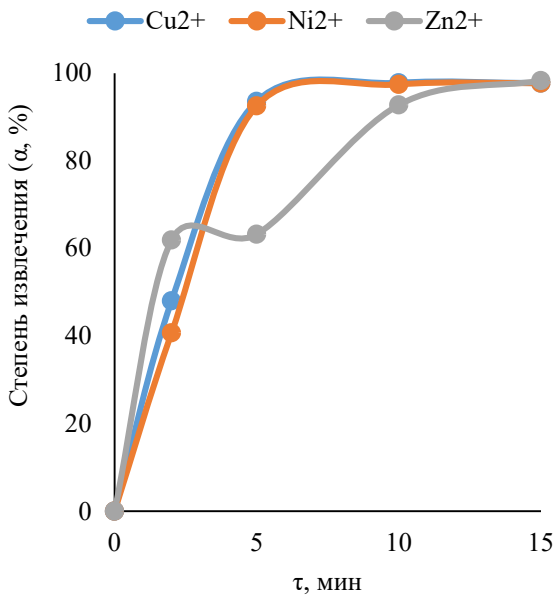
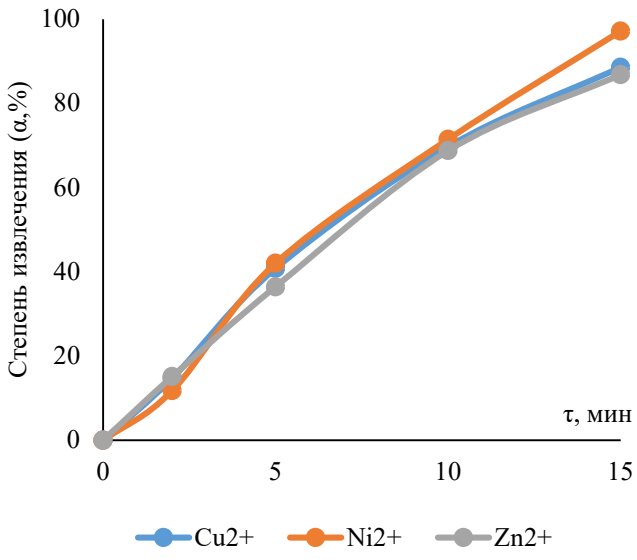


Рисунок 24– Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени процесса в системе Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}

Далее было изучено влияние высокой концентрации фоновой соли. Согласно данным на рисунке 25, высокая концентрация влияет на степень извлечения ионов тяжелых металлов. В течение первых 2 минут и последних 15 минут работы результаты электрофлотации были ниже результатов, приведенных в таблице 3, которые были достигнуты при небольшой

концентрации фоновой соли (1 г/л). Максимальная степень извлечения составляет до 89% для ионов меди, 97% для ионов никеля и 86% для ионов цинка. Это означает, что высокая концентрация фонового солевого раствора может снизить степень извлечения в процессе электрофлотации.



τ, мин	Степень извлечения (α, %)		
	i_v = 0,4 А/л		
	Cu	Ni	Zn
2	15	12	15
5	40	42	36
10	69	71	68
15	89	97	86
Фильтрация	98	99	98
$C(NaNO_3)$ = 100 г/л; $C_{\sum исх}$ = 100 мг/л; $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}]$ =1:1:1; pH = 10,0			

Рисунок 25 – Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени процесса в системе Cu(II)-Zn(II)-Ni(II)

При дополнительной фильтрации степень извлечения малорастворимых соединений Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} значительно повысилась. При этом степень извлечения (α) достигла приблизительно 99%. В результате сочетание электрофлотации с последующей фильтрацией снизило остаточные концентрации металлов до 0,625 мг/л для меди (Cu^{2+}), 0,105 мг/л для никеля (Ni^{2+}) и 0,72 мг/л для цинка (Zn^{2+}).

Ранее проведённые экспериментальные исследования показали, что природа соли влияет на размер частиц нерастворимых соединений. В растворах нитрата натрия средний гидродинамический диаметр частиц уменьшается и, соответственно, увеличивается содержание частиц мелкодисперсной фазы [182].

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что успешное применение электрофлотации в сочетании с фильтрацией зависит от правильно подобранных условий, таких как концентрация солевого раствора и выбор метода фильтрации для достижения максимальной степени очищения растворов от тяжелых металлов. Изучена роль концентрации $NaNO_3$ в электрофлотации и фильтрации соединений меди, цинка и никеля. Дополнительная фильтрация повышает степень извлечения (α, %) до 99% в растворе электролита $NaNO_3$ (1 г/л). Концентрация $NaNO_3$ (1 г/л) повышает электропроводность и ускоряет процесс электрофлотации.

Высокие концентрации $NaNO_3$ (100 г/л) снижают эффективность из-за конкуренции ионов, но фильтрация компенсирует это, достигая 99% очистки. Результаты подчеркивают важность оптимизации параметров для улучшения удаления тяжелых металлов. Полученные результаты подчеркивают важность оптимизации параметров процесса, включая концентрацию фоновой соли и использование фильтрации, что позволяет значительно повысить эффективность удаления тяжелых металлов из растворов и усилить общий процесс очистки [183].

3.4.2 Исследование кинетики электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) в присутствии фонового электролита Na_2SO_4

Проведено исследование кинетики электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) в присутствии фонового электролита Na_2SO_4 ($c(Na_2SO_4)$ = 10 г/л и 200 г/л) с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана.

Исследования проводились в условиях, оптимальных для максимальной эффективности процесса, при pH = 10, с концентрацией соли Na_2SO_4 равной 10 г/л и 200 г/л, и объемной плотности тока i_v = 0,4 А/л. Процесс электрофлотации занимал 15 минут, за которым следовала фильтрация.

На основании полученных данных установлены ключевые зависимости между степенью извлечения ионов металлов, их остаточной концентрацией и временем процесса. При концентрации Na_2SO_4 в 10 г/л достигнуто наибольшее извлечение металлов, что обусловлено оптимальным равновесием между электропроводностью раствора и эффективностью флотации.

Эффективность процесса была максимальной через 15 минут после начала электрофлотации, когда степень извлечения ионов Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} достигала 98-99%. Остаточные концентрации ионов в растворе снизились до 0,13 мг/л для Zn и Ni, и до 0,0068 мг/л для Cu. Проведение дополнительной фильтрации позволило увеличить степень извлечения металлов до 99% (рисунок 26).

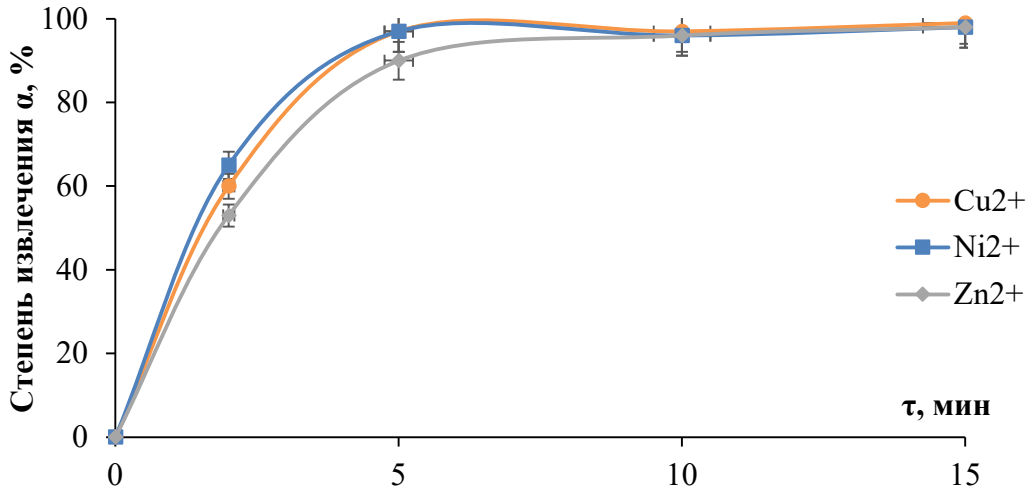


Рисунок 26 – Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени процесса в системе Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}. $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; $C(Na_2SO_4)$ = 10 г/л; pH=10; i_v = 0,4 А/л

При увеличении концентрации Na_2SO_4 до 200 г/л наблюдалось снижение эффективности извлечения до 86% для Cu, 77% для Ni и 80% для Zn. Тем не менее, последующая фильтрация устранила данный недостаток, позволив достичь извлечения 96-99% ионов всех трех металлов (рисунок 27).

Изученные зависимости показали, что проблемы с извлечением металлов в условиях высокой концентрации Na_2SO_4 могут быть связаны с увеличением вязкости раствора и изменением свойств пузырьков газа в ходе электрофлотации.

При объемной плотности тока 0,4 А/л эффективность электрофлотации демонстрирует ограниченную чувствительность к изменениям процесса. Через 15 минут процесса степень извлечения (α, %) достигает 86% для меди (Cu^{2+}), 77% для никеля (Ni^{2+}) и 80% для цинка (Zn^{2+}).

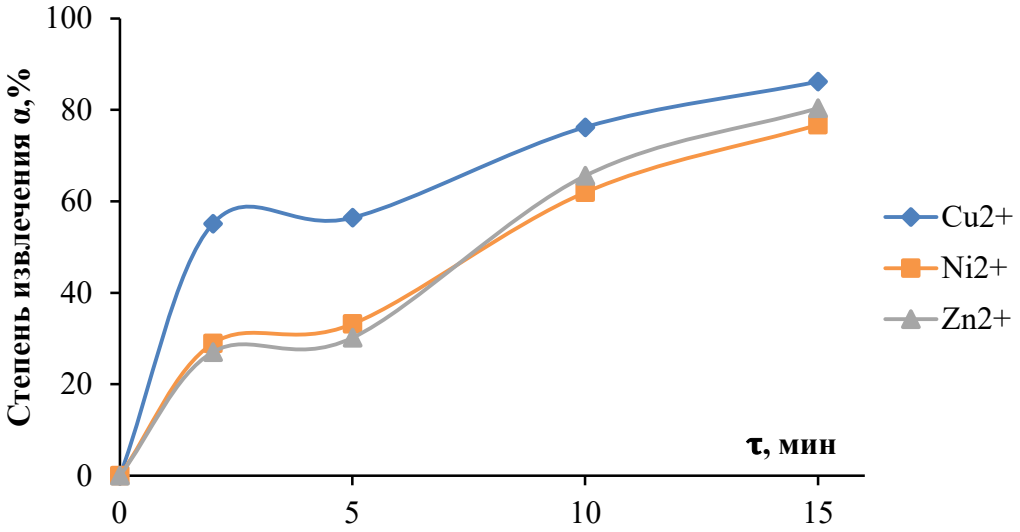


Рисунок 27 – Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени процесса в системе Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}. $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; $C(Na_2SO_4)$ = 200 г/л; pH=10; i_v = 0,4 А/л

Таким образом, проведенное исследование подтвердило высокую эффективность электрофлотационного метода извлечения труднорастворимых ионов меди (Cu^{2+}), цинк (Zn^{2+}), никеля (Ni^{2+}) при использовании оптимизированных параметров процесса. Наибольшая степень извлечения достигалась при pH 10 и концентрации Na_2SO_4 10 г/л, обеспечивая эффективное разделение и минимальную остаточную концентрацию ионов в растворе. После дополнительной фильтрации степень извлечения ионов металлов достигала 99%. Максимальная степень извлечения наблюдалась через 15 минут процесса, а дополнительная фильтрация увеличивала эффективность процесса очистки даже при высоких концентрациях электролита (200 г/л).

3.4.3 Исследование кинетики электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди (II), цинка (II), никеля (II) в составе многокомпонентной системы в присутствии фонового электролита NaCl

Проведено исследование кинетики электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди (II), цинка (II), никеля (II) в составе многокомпонентной системы в присутствии фонового электролита NaCl (C(NaCl) = 10 г/л и 200 г/л) с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана.

Как показано на рисунке 28, введение хлорид-ионов в раствор оказывало благоприятное влияние на процесс электрофлотации. Присутствие ионов хлора увеличивало электропроводность, что повышает эффективность электрофлотации. Это объясняется тем, что высокая электропроводность позволяет электрическому току легче проходить через раствор, что приводит к лучшему удалению взвешенных частиц.

Кинетику процесса электрофлотации изучали с использованием растворов, содержащих хлорид натрия с концентрацией 10 г/л. Для успешного удаления меди, никеля и цинка в виде труднорастворимых соединений время нахождения раствора в электрофлотационном аппарате должно составлять не менее 10 минут. Слой пены имеет синеватый оттенок. Как показано на рисунке 26, максимальная степень извлечения трех металлов составила 96-99%.

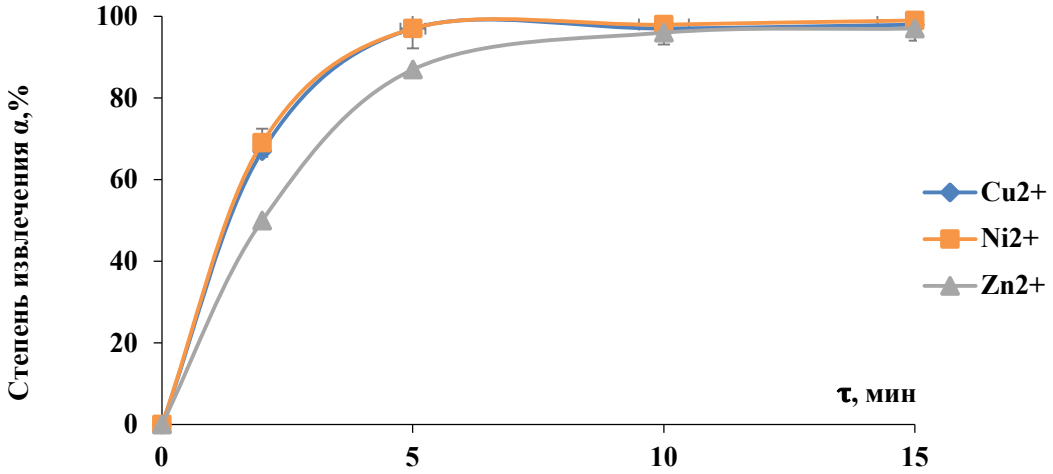


Рисунок 28 – Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени процесса в системе Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} . $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; C(NaCl) = 10 г/л; pH=10; i_v = 0,4 А/л

Следующий эксперимент был проведен при объемной плотности тока 0,4 А/л. Максимальное время обработки – 15 минут с последующей фильтрацией. Общая концентрация ионов металлов в системе Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} составляла $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л, в концентрированном растворе электролита C(NaCl)= 200 г/л. В этих условиях максимальная степень извлечения тяжелых металлов достигала 98-99% за 15 минут процесса. Дополнительная фильтрация не принесла существенных изменений (таблица 7).

Таблица 7 – Влияние i_v = 0,4 А/л на остаточные концентрации и степень извлечения труднорастворимых соединений металлов в системе Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} в присутствии фонового электролита NaCl.

Показатель	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
τ, мин	Cu	Ni	Zn
2	24/0,4155	28/0,3291	19/0,7569
5	91/0,0495	92/0,0352	90/0,0898
10	97/0,0114	98/0,0060	97/0,0207
15	99/0,0069	99/0,0044	98/0,0171
ЭФ+Фильтрация	99/0,0051	99/0,0005	98/0,0158
Условия эксперимента: C(NaCl) = 200 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; [C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}] =1:1:1; pH = 10, i_v = 0,4 А/л			

Проведенные исследования показали, что введение хлорид-ионов в многокомпонентную систему значительно улучшает процесс электрофлотационного извлечения соединений меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}) и никеля (Ni^{2+}). Это достигается за счет повышения электропроводности раствора, что способствует более эффективному удалению тяжелых металлов В условиях с концентрацией NaCl 10 г/л, был достигнут высокий уровень извлечения (96-99%) в течение 10 минут, что подтверждает целесообразность использования хлоридов для оптимизации процесса.

При увеличении концентрации NaCl до 200 г/л и плотности тока до 0,4 А/л, максимальная степень извлечения соединений металлов возрастает до 98-99% за 15 минут, при этом дополнительная фильтрация не дает существенных изменений в результатах.

3.4.4 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с использованием анода PbO_2-TiO_2

В данной главе рассматривается влияние различных типов фоновых электролитов на эффективность электрофлотации с использованием с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана для удаления малорастворимых соединений меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}) и никеля (Ni^{2+}) из растворов (среднее арифметическое значение) при i_v = 0,4 А/л.

Экспериментальные исследования проводились при плотности тока 0,4 А/л. Основными изучаемыми электролитами являлись сульфат натрия (Na_2SO_4) и хлорид натрия (NaCl) с концентрациями от 10 до 200 г/л. Как показано в таблице 8, в сульфатном растворе (Na_2SO_4) степень извлечения достигает 99% при концентрации 10 г/л и снижается до 81% при 200 г/л. В хлоридном растворе (NaCl) степень извлечения металлов составляет 98% при 10 г/л и достигает 99% при 200 г/л. Эти данные указывают на преимущество использования хлоридного электролита для более эффективного удаления тяжелых металлов.

Сравнение с результатами, полученными при использовании диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана (PbO_2-TiO_2) в качестве анода, показали аналогичную высокую степень извлечения ионов Cu, Ni, Zn, достигающую до 98%–99%. Это свидетельствует о том, что выбор фона электролита играет важную роль в достижении высокой эффективности электрофлотации. Было выявлено, что природа соли влияет на размер частиц нерастворимых соединений. Более того, было отмечено, что согласно экспериментальным результатам, при использовании анода из модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2), скорость удаления ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) из сточных вод составляет до 98%-99%.

Таблица 8 – Влияние концентрации и природы электролитов на остаточные концентрации и степень извлечения малорастворимых соединений меди (II), цинка (II) и никеля (II), в присутствии фоновых электролитов NaCl и Na_2SO_4

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л			
	$C(Na_2SO_4)$ = 10 г/л	$C(Na_2SO_4)$ = 200 г/л	C(NaCl) = 10 г/л	C(NaCl)= 200 г/л
	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}
2	59/0,20	37/0,48	62/0,24	23/0,50
5	95/0,03	40/0,45	94/0,04	91/0,06
10	96/0,03	68/0,24	97/0,015	97/0,01
15	98/0,02	81/0,14	98/0,01	99/0,01
ЭФ+Фильтрация	99/0,01	98/0,02	99/0,01	99/0,01
Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; [C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}] =1:1:1; pH = 10, i_v = 0,4 А/л				

Результаты показывают в таблице 8, что хлоридная среда (NaCl) обеспечивает более высокую эффективность извлечения ионов металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}), чем сульфатная среда (Na_2SO_4). Следовательно, использование электролита на основе хлорида более подходит для очистки сточных вод, содержащих плохо растворимые соединения металлов [184].

3.4.5 Сравнение влияния $i_{об}$ и природы соли эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодами ОРТА и PbO_2-TiO_2

Были проведены исследования, направленные на установление влияния объемной плотности тока и природы соли на степень извлечения малорастворимых соединений меди (II), цинка (II) и никеля (II) в составе трехкомпонентной системы (среднее арифметическое значение) при i_v = 0,4 А/л. из водных растворов на анодах ОРТА и модифицированных анодах PbO_2-TiO_2. Исследование проводилось на растворах с различными фоновыми солями: сульфат натрия (Na_2SO_4), хлорид натрия (NaCl) и нитрат натрия ($NaNO_3$). Концентрация рассматривалась как при низком уровне (1 г/л), так и при высоком (100 г/л). Объемная плотность тока варьировалась в пределах 0,1 А/л – 0,8 А/л. На рисунках 29 и 30 представлены результаты

влияния переменных факторов на степень извлечения указанных металлов [185].

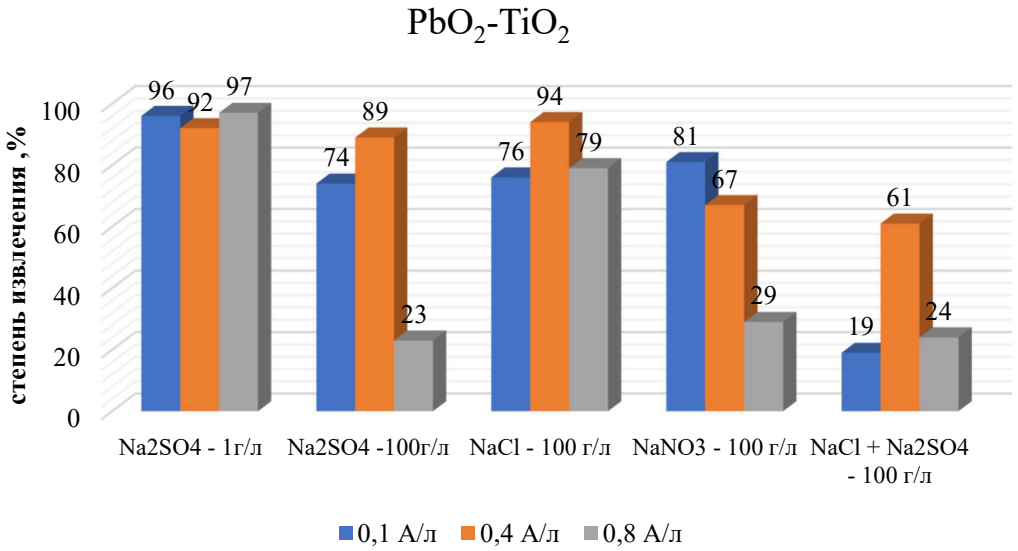


Рисунок 29 – Влияние различной плотности тока на эффективность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы в системе Cu(II)-Zn(II)-Ni(II) в присутствии фоновых электролитов.

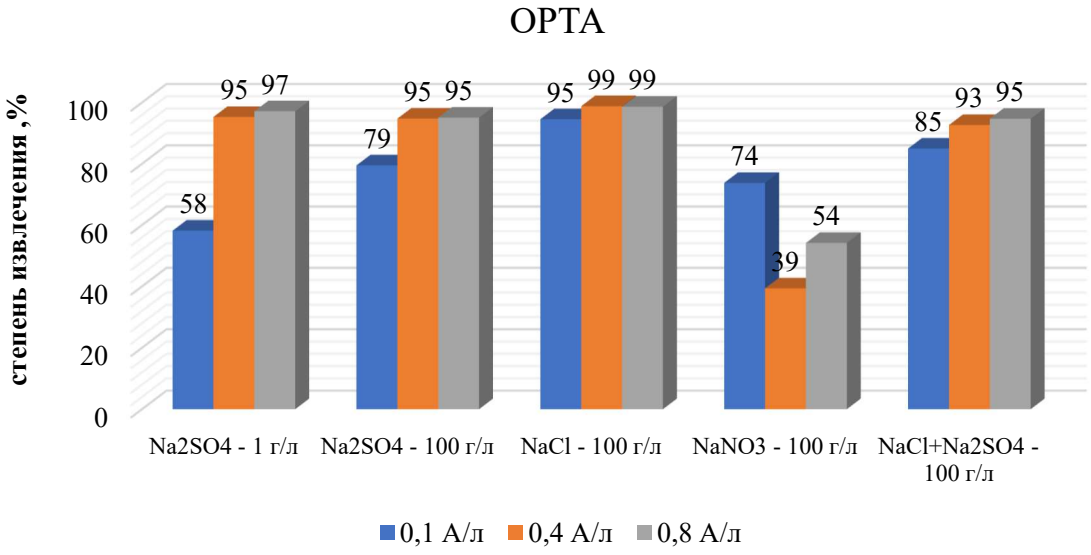


Рисунок 30 - Влияние различной плотности тока на эффективность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы в системе Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} в присутствии фоновых электролитов.

В растворах с концентраций сульфата натрия 1 г/л и i_v = 0,1 А/л степень извлечения на PbO_2-TiO_2 выше, чем ОРТА. Однако, на аноде PbO_2-TiO_2 степень извлечения малорастворимых соединений тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) в присутствии Na_2SO_4 – 100 г/л, NaCl-100 г/л, $NaNO_3$-100 г/л, NaCl + Na_2SO_4 - 100 г/л протекает менее эффективно, чем на аноде ОРТА.

Следует отметить, что на аноде PbO_2-TiO_2 наиболее эффективно процесс извлечения металлов протекает при низкой концентрации соли (Na_2SO_4- 1 г/л) и степень извлечения ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) достигает 92-97%. Однако, на аноде ОРТА при NaCl-100 г/л степень извлечения ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) тоже достигает высоких показателей (99%). На PbO_2-TiO_2 аноде степень извлечения уменьшается с увеличением концентрации соли и силы тока. При этом, на аноде ОРТА степень извлечения не зависит от концентрации соли и силы тока кроме $NaNO_3$ -100 г/л.

3.4.6 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодом PbO_2-TiO_2 при i_v = 0,1 А/л

В настоящем разделе рассматривается влияние различных фоновых солей на кинетику и эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, никеля и цинка (среднее арифметическое значение) при i_v = 0,4 А/л с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана.

Изучение проводилось при концентрации металлов $C_{\sum Me}$, равной 100 мг/л, и pH=10. Эксперименты проводились при постоянной величине плотности тока i_v = 0,1 А/л, что позволяет исключить эффект изменения электролизной силы тока на результаты. На рисунке 31 представлены зависимости скорости электрофлотационного извлечения от времени для различных вариантов фоновых солей, использованных в качестве электролитов:

1) NaCl (C = 100 г/л): как видно из рисунка, при использовании NaCl в роли фоновго электролита наблюдается относительно стабильная кинетика извлечения частиц, но максимальная степень извлечения достигается позже по сравнению с комбинированной солью.

2) Na_2SO_4 + NaCl (C = 100 г/л): комбинированный раствор сульфата и хлорида показал наименьшую эффективность. На 15 минуте эксперимента достигается пик эффективности извлечения ионов всех исследуемых металлов. Такое поведение может быть объяснено затруднениями в коагуляции и агрегации заряженных частиц в присутствии смешанного электролита, что препятствует быстрой флотации.

3) Na_2SO_4 (C = 100 г/л): введение сульфата достигает относительно стабильного уровня извлечения, но оно становится немного менее эффективным, чем в случае использования смешанного раствора.

4) $NaNO_3$ (C = 100 г/л): нитрат-ион, аналогично хлориду и сульфату, по отдельности не оказывает значительного влияния на скорость процесса, результативность которого была ниже, чем у комбинированного электролита.

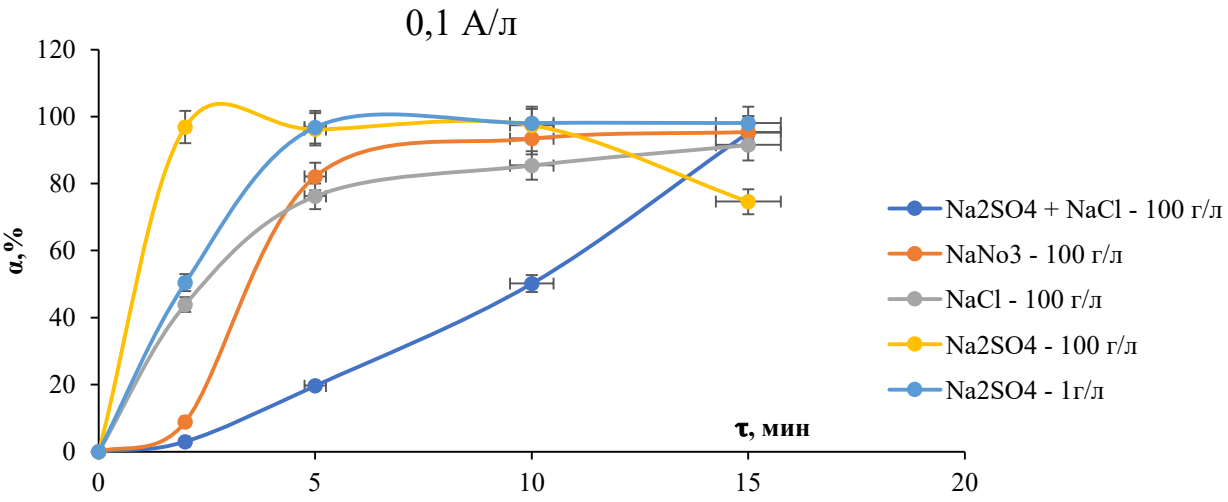


Рисунок 31 – Кинетическая зависимость степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в зависимости от природы электролита при i_v = 0,1 А/л. Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; pH=10; i_v = 0,1 А/л: 1 – C(NaCl) = 100 г/л; 2 – C(Na_2SO_4 + NaCl) = 100 г/л; 3 – C(Na_2SO_4) = 100 г/л; 4 –C($NaNO_3$) = 100 г/л; 5 – без электролита

В целом, смешанные сульфатные и хлоридные растворы показали синергетический эффект по повышению эффективности извлечения, что может быть связано с комплексообразованием, оптимизацией свойства поверхности микропузырьков и частиц или улучшенной стабильностью заряженных агрегатов.

Проведенные исследования подтвердили значительное влияние природы фоновых солей на кинетику и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в процессе электрофлотации. Использование смешанного электролита Na_2SO_4–NaCl позволило добиться максимального извлечения тяжелых металлов за меньшее время, что подчеркивает его потенциал для оптимизации промышленных процессов электрофлотации.

3.4.7 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодом PbO_2-TiO_2 при i_v = 0,4 А/л

Данный раздел посвящен анализу воздействия различных солей на степень электрофлотационного извлечения соединений Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов (среднее арифметическое значение) при i_v = 0,4 А/л с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана.

Экспериментальные данные представлены на рисунке 32, где исследуются пять различных систем: растворы NaCl, Na_2SO_4 + NaCl, без добавления электролита, Na_2SO_4 и $NaNO_3$. Изучение проведено при концентрации металлов $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л и pH=10.

Результаты эксперимента показывают, что добавление солей существенно влияет на кинетику и степень извлечения исследуемых металл-ионов. В присутствии хлорида натрия (NaCl) процесс электрофлотации проходит значительно быстрее, что обусловлено высокой электропроводностью раствора. Показано, что максимальная степень извлечения каждого из металлов Zn(II), Cu(II), Ni(II) достигается на 15-й

минуте процесса. Это превосходит параметры растворов без фонового электролита и с использованием других солей. Например, без добавления электролита наблюдается снижение скорости процесса, что требует более длительного времени для достижения максимальной эффективности извлечения.

Совмещение NaCl с Na_2SO_4 также демонстрирует высокий уровень эффективности, однако, несколько уступает чистому раствору NaCl. Несмотря на это, общая картина показывает, что сульфаты и нитраты (Na_2SO_4 и $NaNO_3$) также могут быть использованы для электрофлотации, хотя и с меньшей эффективностью по сравнению с хлоридом натрия.

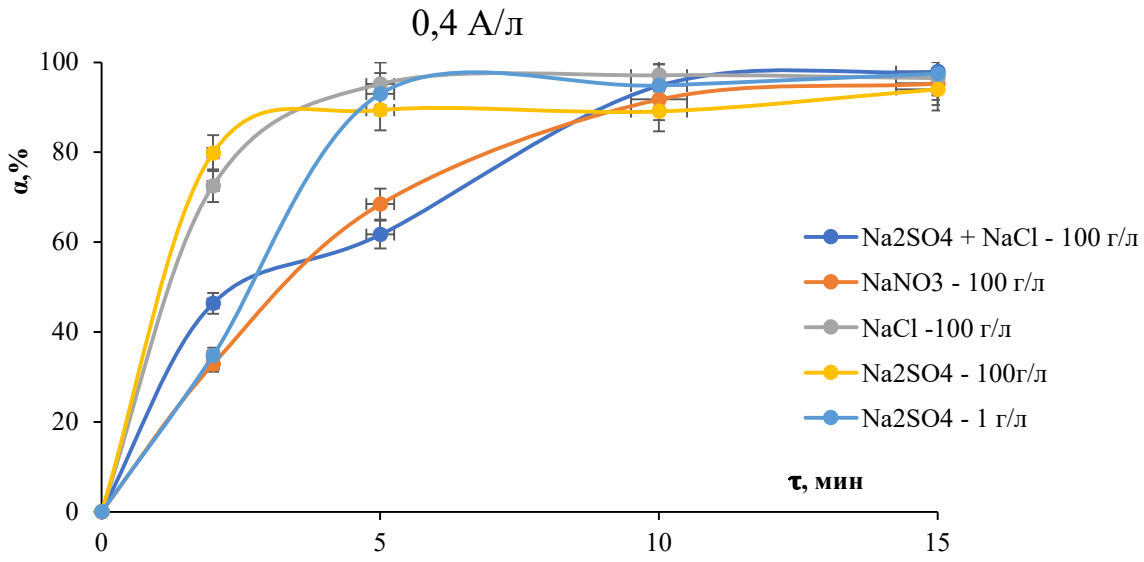


Рисунок 32 – Кинетическая зависимость степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в зависимости от природы электролита при i_v = 0,4 А/л. Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; pH=10; i_v = 0,4 А/л: 1 – C(NaCl) = 100 г/л; 2 – C(Na_2SO_4 + NaCl) = 100 г/л; 3 – без электролита; 4 – C(Na_2SO_4) = 100 г/л; 5 – C($NaNO_3$) = 100 г/л

Таким образом, проведенные исследования подтвердили значительное влияние природы фонового электролита на эффективность

электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}. Наиболее эффективным оказался раствор NaCl, что обусловлено его высокой электропроводностью, способствующей более быстрому и полному извлечению металл-ионов. Использование сульфата и нитрата также допустима, но эффективность электрофлотационного процесса ниже. Данные результаты позволяют оптимизировать параметры электрофлотации для конкретных задач, связанных с извлечением и очисткой металлов, и подчеркивают важность выбора подходящего электролита в зависимости от цели и состава раствора [186].

3.4.8 Исследование влияния природы соли на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди, цинка, никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) с анодом PbO_2-TiO_2 при i_v = 0,8 А/л

В данном разделе представлено исследование кинетики процесса электрофлотационного извлечения ионов малорастворимых соединений Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} (среднее арифметическое значение) из растворов с повышенным содержанием различных солей с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана.

Основная цель — определить, как природа соли влияет на эффективность извлечения при поддержании постоянной силы тока i_v = 0,8 А/л.

На рисунке 33 представлена зависимость степени извлечения ионов от времени для различных типов электролитов: NaCl, Na_2SO_4 без добавления электролита, смеси Na_2SO_4 + NaCl и $NaNO_3$, каждая из которых имеет концентрацию 100 г/л. Концентрация суммарных металлов в растворе составила 100 мг/л, а значение pH было поддерживалось на уровне 10.

В случаях, с высокой концентрацией других солевых фонов, напротив, негативно сказывалось на процессе электрофлотации, что проявлялось в снижении степени извлечения ионов металлов при высоких токовых нагрузках. Исследования показали, что наиболее высокая эффективность

процесса наблюдалась в растворе с добавлением Na_2SO_4. Это связано с высокой способностью сульфат-ионов стабилизировать образующуюся пену и обеспечивать надежное удержание частиц на границе раздела фаз. Введение

Результаты эксперимента также демонстрируют, что стабильность пенных продуктов существенно ухудшалась за счет интенсивного выделения кислорода и водорода в условиях высокой проводимости среды, создаваемой высокими концентрациями NaCl и $NaNO_3$. Образующиеся газы нарушали стабильность частиц пены на поверхности, что снижало эффективность процесса извлечения.

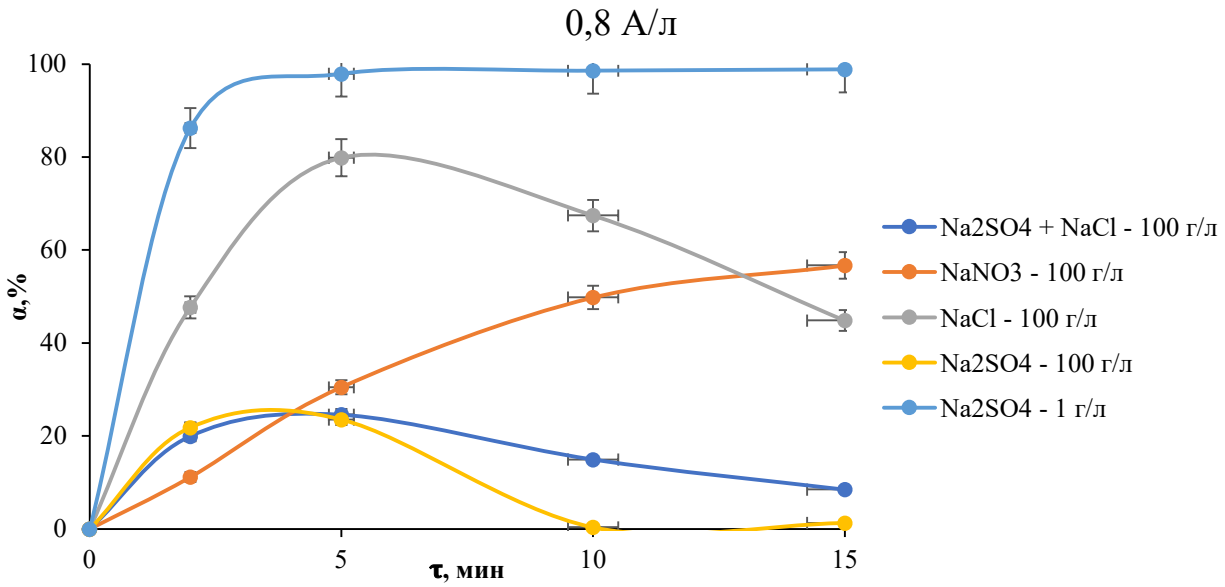


Рисунок 33 – Кинетическая зависимость степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в зависимости от природы электролита при i_v = 0,8 А/л. Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; pH=10; i_v = 0,8 А/л :1 – C(NaCl) = 100 г/л; 2 – C(Na_2SO_4) = 100 г/л; 3 – без электролита; 4 – C(Na_2SO_4 + NaCl) = 100 г/л; 5 – C($NaNO_3$) = 100 г/л

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что природа соли имеет значительное влияние на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов

(Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}). Во время процесса сульфат натрия (Na_2SO_4) поддерживает высокую эффективность процесса электрофлотации для удаления ионов тяжелых металлов при повышенных концентрациях соли, в то время как NaCl и $NaNO_3$ снижают производительность из-за интенсивного выделения газов на электродах, дестабилизирующего слой пены над поверхностью воды. Определение наилучших условий электрофлотации имеет важное практическое значение для оптимизации процессов извлечения тяжелых металлов из промышленных сточных вод.

3.4.9 Изучение электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} в составе многокомпонентной системы с анодом PbO_2-TiO_2 в растворе 1 г/л фонового электролита Na_2SO_4

Изучен процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} в составе многокомпонентной системы с 1 г/л фонового электролита Na_2SO_4 с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана

Фоновый электролит вводится в исследуемый раствор для увеличения электропроводности раствора. Однако природа соли фонового электролита может оказывать влияние на размер частиц дисперсной фазы и коллоидную устойчивость системы, и поэтому может существенно повлиять на эффективность процесса электрофлотации.

Объёмная плотность тока оказывает влияние на размер образующихся газовых пузырьков. Пузырьки меньшего диаметра могут адсорбировать большее количество загрязняющих веществ, что приводит к повышению эффективности удаления загрязнений. Однако пузырьки слишком малого диаметра могут плохо всплывать на поверхность раствора из-за низкой силы выталкивания, что отрицательно скажется на эффективности электрофлотации. Пузырьки большого диаметра быстро всплывают на поверхность раствора, но при этом уменьшается время контакта с

загрязнениями в растворе, что также является недостатком. Таким образом, в процессе электрофлотации важен оптимальный размер пузырьков.

В данном разделе представлено исследование электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} в составе многокомпонентной системы с использованием электролита Na_2SO_4. Для изучения этого процесса был выбран показатель pH = 10, обусловленный растворимостью металлов в данной системе. Основной целью исследования являлось определение влияния объёмной плотности тока на остаточную концентрацию и степень извлечения ионов металлов (таблица 9).

Таблица 9 – Остаточная концентрация и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в системе Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} от времени электрофлотации при i_v = 0,1 А/л, pH = 10, $C(Na_2SO_4)$ = 1 г/л

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	49/15,455	48/12,845	53/26,680
5	96/1,060	96/0,840	97/1,455
10	97/0,720	98/0,470	98/0,800
15	98/0,650	98/0,455	98/,745
ЭФ+Фильтрация	99/0,235	99/0,023	99/0,03
Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 1 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}]$ =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,1 А/л			

Как видно из приведённых данных в начальной фазе (2 минуты) степень извлечения ионов Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} составляет около 49-53%, с остаточной концентрацией от 12,845 до 26,680 мг/л из-за насыщения и адсорбции загрязнений. В средней фазе (5-10 минут) извлечение превышает 96%, с ещё более низкими остаточными концентрациями. На поздней фазе (15 минут) извлечение достигает 98%, приближаясь к плато, с остаточной концентрацией от 0,455 до 0,745 мг/л. В финальной стадии дополнительная фильтрация увеличивает извлечение до 99%.

Представленные данные доказывают, что процесс электрофлотации при поддержке фильтрации позволяет достичь высокой эффективности извлечения ионов Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}. Это делает данный метод перспективным для применения в очистке промышленных растворов от малорастворимых соединений металлов.

Экспериментальные значения электрофлотации при тех же параметрах, и объёмной плотности тока i_v = 0,4 А/л приведены в таблице 10. При i_v = 0,4 А/л также достигаются высокие показатели степени извлечения ионов металлов, которые достигают значений 96–98% за 15 минут электрофлотации. Остаточная концентрация ионов Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} в этом случае равна 0,800; 0,600; 0,820 мг/л соответственно.

Начальная фаза (2 минуты): Процесс достигает степени извлечения от 49% до 53% для всех трех ионов, с остаточной концентрацией, варьирующейся от 12,845 до 26,680 мг/л. Эти показатели указывают на начальное насыщение и адсорбцию ионов.

Таблица 10 – Остаточная концентрация и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в системе Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} от времени электрофлотации при i_v = 0,4 А/л, pH = 10, $C(Na_2SO_4)$ = 1 г/л

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	37/22,375	41/ 19,365	27/17,425
5	95/1,755	97/ 0,870	86/2,335
10	96/1,480	98/0,505	90/2,300
15	98/0,800	98/0,600	96/0,820
ЭФ+Фильтрация	99/0,335	99/0,145	99/0,195
Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 1 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; [C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}] =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,4 А/л			

Средняя фаза (5-10 минут): Степень извлечения ионов резко возрастает, превышая 96%, что свидетельствует об эффективной работе системы в этот период. Остаточные концентрации снижаются до диапазона 0,470-1,455 мг/л.

Поздняя фаза (15 минут): Система достигает извлечения на уровне 98%, что указывает на подход к максимальной эффективности. Остаточные концентрации для ионов тяжёлых металлов наблюдается в пределах 0,455–0,745 мг/л указывают на более медленное извлечение ионов металлов, которое достигает до 99% при дополнительной фильтрации, снижая остаточные концентрации до 0,023–0,235 мг/л. Эти данные свидетельствуют о том, что электрофлотация является эффективной технологией для извлечения ионов Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} из раствора при условии поддержания нужного уровня pH и объёмной плотности тока.

Далее были проведены эксперименты при i_v = 0,8 А/л. Экспериментальные данные представлены в таблице 11. При проведении электрофлотации при i_v = 0,8 А/л эффективность увеличилась. Уже на 2 минуте процесса степень извлечения металлов была значительна выше (81%; 79% и 98% для ионов Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} соответственно), чем в предыдущих экспериментах, при меньших значениях объёмной плотности тока.

Таблица 11 – Остаточная концентрация и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в системе Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} от времени электрофлотации при i_v = 0,8 А/л, pH = 10, $C(Na_2SO_4)$ = 1 г/л

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	81/6,085	79/5,425	98/0,945
5	98/0,485	96/0,915	98/0,655
10	99/0,385	97/0,665	99/0,275
15	99/0,290	97/0,615	99/0,105
Фильтрация	99/0,365	97/0,640	98/0,860
Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 1 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; [C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}] =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,8 А/л			

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение объёмной плотности тока до 0,8 А/л в системе Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} с 1 г/л Na_2SO_4 в качестве фонового электролита приводит к увеличению интенсивности процесса. В

этом случае высокие показатели степени извлечения достигаются за более короткое время проведения электрофлотации. Такой подход может быть рекомендован для оптимизации процессов извлечения металлов из многокомпонентных систем в условиях, сходных с описанными в эксперименте.

3.4.10 Изучение электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} в составе многокомпонентной системы с анодом PbO_2-TiO_2 в растворе 100 г/л фонового электролита Na_2SO_4

Далее представлены экспериментальные данные по изучению объёмной плотности тока на степень извлечения и остаточную концентрацию тяжёлых металлов для той же трёхкомпонентной системы тяжёлых металлов Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, но с большей концентрацией фонового электролита Na_2SO_4 (100 г/л). Экспериментальные данные при i_v = 0,1 А/л с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана представлены в таблице 12.

Экспериментальные данные в таблице 12, представленные для i_v = 0,1 А/л, степени извлечения металлов в первые 10 минут, достигает 97% для всех ионов металлов. Однако, через 15 минут процесса эффективность значительно снижается, где степень извлечения снизилась всех ионов металлов до 73-75%. Увеличение времени электрофлотации до стадии фильтрации снова приводит к максимальной степени извлечения, достигая 99% для всех компонентов. Таким образом, увеличение концентрации фонового электролита до 100 г/л привело к увеличению эффективности электрофлотационного процесса за первые 10 мин проведения электрофлотации. Однако после 10 мин электрофлотации степень извлечения уменьшается.

Таблица 12 – Остаточная концентрация и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в системе Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} от времени электрофлотации при i_v = 0,1 А/л, pH = 10, $C(Na_2SO_4)$ = 100 г/л

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	96/0,975	96/0,870	97/1,330
5	95/1,355	97/0,860	96/1,765
10	97/0,890	97/0,725	97/1,005
15	73/7,860	74/6,670	75/12,235
ЭФ+Фильтрация	99/0,635	99/0,210	99/0,185
Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 100 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}]$ =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,1 А/л			

При увеличении объёмной плотности тока до i_v = 0,4 А/л наблюдается несколько иная динамика. Максимальная эффективность для Ni^{2+} поддерживается на уровне 97% в течение всего процесса, тогда как для Cu^{2+} и Zn^{2+} она колеблется, показывая улучшение по сравнению с более низкой плотностью тока на поздних стадиях процесса (таблица 13).

Таблица 13 – Остаточная концентрация и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в системе Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} от времени электрофлотации при i_v = 0,4 А/л, pH = 10, $C(Na_2SO_4)$ = 100 г/л

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	77/7,888	85/4,852	77/8,000
5	78/7,490	97/0,914	92/2,560
10	79/7,000	97/0,881	90/3,395
15	87/4,224	97/0,881	96/1,098
Фильтрация	91/3,091	98/,381	94/1,970
Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 100 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}]$ =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,4 А/л			

Наиболее значительное падение эффективности происходило при i_v = 0,8 А/л. В первые 10 минут наблюдается резкий спад извлечения, вплоть до полного отсутствия извлечения Cu^{2+} и Ni^{2+} к этому времени и частичного извлечения всего 3% для Zn^{2+}. Однако после стадии фильтрации замечается восстановление эффективности до уровня 97-98% (таблица 13).

При сравнении экспериментальных данных электрофлотации с содержанием фонового электролита 100 г/л можно прийти к выводу, что увеличение объёмной плотности тока от 0,1 А/л до 0,8 А/л приводит к повышению эффективности. Однако при сравнении с экспериментальными данными с содержанием Na_2SO_4 1 г/л заметно значительное уменьшение эффективности электрофлотационного процесса. Так, при 0,8 А/л и 100 г/л Na_2SO_4 (таблица 14), начиная с 10 мин электрофлотации извлечения вообще не происходит для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+}, а для иона Zn^{2+} составляет всего 3% после 10 мин. Такие данные свидетельствуют об отрицательном влиянии высокой концентрации фонового электролита Na_2SO_4 на флотационное извлечение металлов.

Таблица 14 – Остаточная концентрация и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в системе Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} от времени электрофлотации при i_v = 0,8 А/л, pH = 10, $C(Na_2SO_4)$ = 100 г/л

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	21/23,300	20/20,720	23/35,105
5	24/22,585	19/19,870	23/35,310
10	0/29,735	0/25,990	1/45,375
15	0/29,735	0/25,990	3/44,090
Фильтрация	98/0,380	97/0,760	98/0,600
Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 100 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}]$ =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,8 А/л			

Таким образом, сравнительный анализ результатов показывает, что увеличение концентрации фонового электролита до 100 г/л оказывает

негативное влияние на эффективность электрофлотационного извлечения при высоких значениях объёмной плотности тока. Несмотря на временное улучшение показателей в некоторые моменты процесса, значительное повышение плотности тока при таких условиях ведет к уменьшению извлечения, что особенно заметно при i_v = 0,8 А/л. Эти факты свидетельствуют о том, что высокая концентрация Na_2SO_4 ограничивает эффективность электрофлотации, особенно при более высоких уровнях плотности тока [187].

3.4.11 Обобщённое исследование влияния фоновых солей на эффективность извлечения гидроксидов тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации с анодом PbO_2-TiO

В данном разделе диссертации мы исследовали влияние фоновых солей на эффективность извлечения гидроксидов тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации с использованием анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана. Основной параметр, рассматриваемый в данном исследовании, — это плотность тока, которая, как известно, влияет на размер образующихся пузырьков, а, следовательно, и на эффективность процесса.

Электрофлотация, как метод очистки сточных вод, характеризуется неоднозначным влиянием размера пузырьков на эффективность извлечения загрязняющих веществ. В данном исследовании была выбрана объемная плотность тока i_v = 0,4 А/л для оценки её влияния на степень извлечения ионов Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} из водного раствора с pH = 10. Исследование показало, что при данной плотности тока пузырьки достигают размера, который позволяет наиболее эффективно экстрагировать ионы тяжелых металлов из раствора, — степень извлечения достигает 84–95% через 15 минут электрофлотации (таблица 15).

Таблица 15 – Результаты электрофлотационного извлечения ионов Ni(II)-Zn(II)-Cu(II) при i_v = 0,4 А/л с фоновым электролитом

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	26/25,545	24/26,905	65/15,62
5	74/8,675	79/7,405	88/4,9375
10	75/8,365	87/4,555	87/5,635
15	84/4,56	95/0,87	88/5,315
Фильтрация	92/2,48	97/0,745	97/1,275
Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 50 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; $[C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}]$ =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,4 А/л			

Экспериментальные данные демонстрируют прогрессирующее увеличение степени извлечения с увеличением времени до определённого оптимального момента в 15 минут, после которого, несмотря на стагнацию или даже незначительное увеличение степени фильтрации (до 92–97% за счет последующей фильтрации), значительные изменения не наблюдаются. Влияние фоновых солей, в данном случае Na_2SO_4, на концентрацию и перераспределение ионов металлов также играет роль, стабилизируя проводимость системы и влияя на размер пузырьков. Исходная суммарная концентрация ионов металлов составляла 100 мг/л с эквимолярным соотношением исследуемых компонентов.

Таким образом, результаты исследования демонстрируют, что увеличение плотности тока приводит к образованию пузырьков оптимального размера для удержания ионов металлов, одновременно подгоняя остаточную концентрацию к минимально возможным значениям, подходящим для достижения высокоэффективной очистки воды.

Анализ полученных данных в таблице 16 показывает, что степень извлечения (α, %) ионов тяжелых металлов меди никеля и цинка составила (Cu^{2+}) = 98%, (Ni^{2+}) = 98%, (Zn^{2+}) = 89% после 15 мин электрофлотации. Дополнительная фильтрация позволяет увеличить степень извлечения ионов тяжелых металлов до 97–99 %.

Таблица 16 – Влияние i_v = 0,4 А/л на остаточные концентрации и степень извлечения малорастворимых соединений металлов в Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} с присутствием фонового электролита NaCl.

τ, мин	Степень извлечения (α, %)/Остаточная концентрация, мг/л		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
2	68/9,77	67/11,235	57/14,96
5	96/0,93	97/0,845	87/4,322
10	97/0,87	97/0,845	94/2,075
15	98/0,605	98/0,555	89/3,5245
Фильтрация	99/0,025	990,225	97/0,925
Условия эксперимента: C(NaCl) = 50 г/л; $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; [C_{M1}:C_{M2}:C_{M3}] =1:1:1; pH = 10; i_v = 0,4 А/л			

Далее представлены результаты экспериментов, продемонстрировавшие влияние природы фонового электролита на кинетику электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов при pH = 10. Все данные приведены в таблице 17. В условиях испытаний использовались концентрации фоновых электролитов (Na_2SO_4 + NaCl) в диапазоне от 1 до 200 г/л, при этом исследовалось воздействие на извлечение ионов металлов Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} в течение 2, 5, 10 и 15 минут.

Результаты демонстрируют принципиальную возможность и высокую эффективность электрофлотационного извлечения нерастворимых соединений никеля, меди и цинка в виде гидроксидов. Анализируя данные таблицы 17 и рисунка 34, наблюдается общая тенденция повышения степени извлечения с увеличением времени электрофлотации. В частности, минимальные значения извлечения регистрируются после 2 минут обработки при всех концентрациях фонового электролита. Максимальные показатели достигались через 15 минут при более низкой концентрации электролита (1 г/л), где эффективность извлечения для Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} достигала 98%, 99% и 99% соответственно.

Таблица 17 – Влияние природы электролита на степень электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов

Концентрация электролита (Na_2SO_4 + NaCl)	Время электрофлотации (мин.)	Степень извлечения (α, %)		
		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
1 г/л	2	32	28	56
	5	41	85	97
	10	98	99	97
	15	98	99	99
10 г/л	2	49	52	29
	5	96	97	90
	10	98	98	95
	15	99	99	97
50 г/л	2	83	81	77
	5	96	97	88
	10	98	98	95
	15	98	98	95
100 г/л	2	34	37	34
	5	64	67	64
	10	90	91	89
	15	94	99	94
200 г/л	2	27	68	40
	5	49	89	46
	10	75	91	88
	15	82	94	91
Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 33,33 мг/л, $C_{\Sigma Me}$ = 100 мг/л; C(Na_2SO_4+NaCl) - 1 г/л; 10 г/л; 50 г/л; 100 г/л; 200 г/л; pH = 10; i_v = 0,4 А/л				

При концентрации 1 г/л, 10 г/л, 50 г/л, 100 г/л и 200 г/л максимальная степень извлечения ионов тяжелых металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}), достигается за 15 минут работы. Более того, было доказано, что чем больше концентрация, тем менее эффективен процесс. При концентрации фоновой соли в 1 г/л степень извлечения ионов тяжелых металлов достигала 98 % для ионов меди, 99 % для ионов никеля и цинка соответственно. Однако высокая концентрация фоновых солевых растворов (200 г/л) снижала степень извлечения ионов тяжелых

металлов для меди на 82%, никеля на 94% и цинка на 91%, соответственно. Из-за увеличения концентрации фонового солевого раствора происходило интенсивное выделение газа на электродах. Это означает, что высокая концентрация фоновых солевых растворов делает процесс неэффективным.

В результате установлено закономерное уменьшение эффективности извлечения с увеличением концентрации фонового электролита, что свидетельствует о необходимости оптимизации данного параметра в реальных условиях. Эти результаты подчеркивают важность контроля концентрации фонового электролита для достижения оптимальных условий процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов тяжелых и цветных металлов.

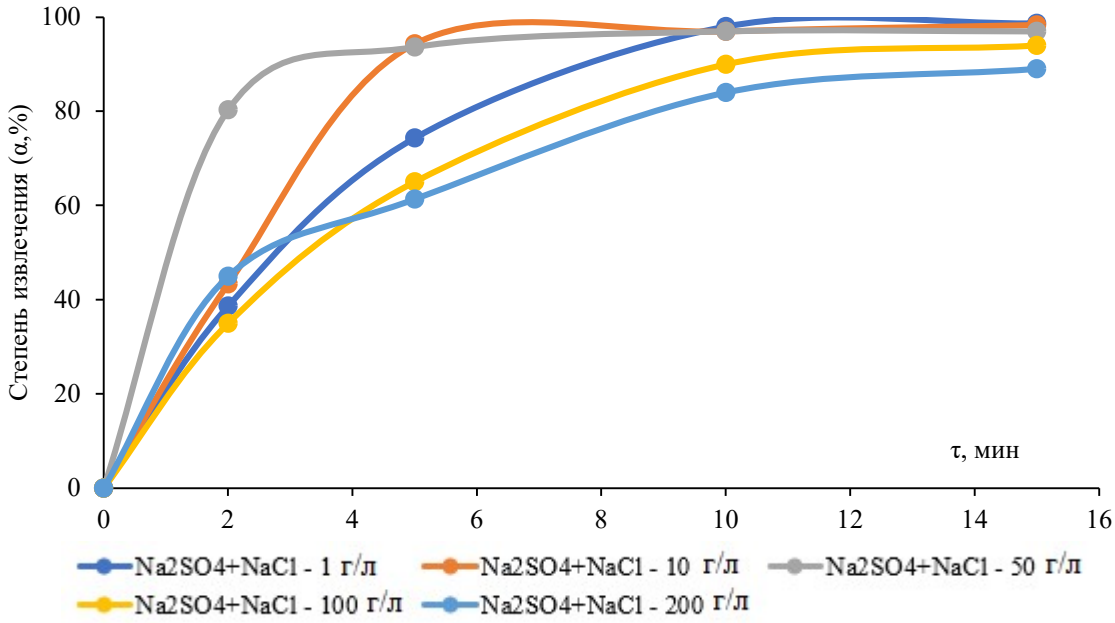


Рисунок 34 – Кинетическая зависимость степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в зависимости от природы и концентрации электролитов. Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 33,33 мг/л, $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л; C(Na_2SO_4+NaCl) - 1 г/л; 10 г/л; 50 г/л; 100 г/л; 200 г/л; pH = 10; i_v = 0,4 А/л

Таким образом, полученные результаты по использованию анода из модифицированного диоксида свинца в электрофлотационном процессе показывают высокую эффективность метода для извлечения малорастворимых

металлических соединений, таких как Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}, из сложных растворов. Добавление Na_2SO_4 улучшает электропроводность, активируя процесс. Оптимизация параметров, таких как плотность тока и размер пузырьков, критична для максимальной эффективности, достигая более 96% извлечения ионов, с возможностью достижения 99% при дополнительной фильтрации. Эти результаты подтверждают потенциал электрофлотации, особенно с фильтрацией, как эффективного метода очистки промышленных растворов от тяжелых металлов.

3.5 Сравнение технологических характеристик процесса получения гипохлорита и хлората натрия из минерального концентрата «Галит» с использованием различных типов анодов (PbO_2-TiO_2, ОРТА, графит)

3.5.1 Анализ минерального концентрата «Галит». Особенности использования анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) для получения гипохлорита и хлората натрия электрохимическим методом

Минеральный концентрат «Галит», или каменная соль, представляет собой природную форму хлорида натрия (NaCl) и является важным минеральным ресурсом, который часто используется в химической промышленности. В частности, он может служить исходным материалом для производства различных химических соединений, таких как гипохлорит и хлорат натрия. Процесс электрохимического получения гипохлорита и хлората натрия из «Галита» включает использование электролиза, где NaCl растворяется в воде с образованием раствора, который затем подвергается электрохимической обработке. Это приводит к образованию различных продуктов в зависимости от условий процесса, таких как температура, концентрация, напряжение и используемые материалы электродов.

Аноды, изготовленные из модифицированного диоксида свинца (PbO_2), часто применяются в таких процессах из-за их высокой химической стойкости и электрокаталитической активности, особенно в реакциях, связанных с

окислением хлорид-ионов (Cl^-) до гипохлорита (ClO^-) и хлората (ClO_3^-). Высокая химическая стойкость PbO_2 анодов позволяет им выдерживать агрессивные условия, которые возникают в процессе, что увеличивает срок их службы и эффективность электрохимической реакции.

Оптимизация состава и структуры анодного материала является ключевым аспектом исследования, так как это может существенно повлиять на выход целевых продуктов и энергоэффективность процесса. Исследования в этой области могут включать модификацию поверхности анодов, добавление различных допантов, которые могут улучшить каталитическую активность или устойчивость анодов к коррозии и эрозии. Такое исследование способствует развитию более эффективных и экономически выгодных методов получения важных химических соединений из «Галита», что, в свою очередь, может оказать положительное влияние на различные отрасли промышленности, включая очистку воды, производство дезинфицирующих средств и другие сферы, где используются гипохлорит и хлорат натрия.

Процесс электрохимического получения гипохлорита и хлората натрия из минерального концентрата «Галит» является предметом данного исследования. Основной задачей является оценка и оптимизация состава анодного материала, который играет важную роль в эффективности синтеза целевых продуктов. Для оценки исходного сырья лабораторией ООО «Экосток» проведены анализы (Таблицы 18-20).

Таблица 18 – Анионный состав «Галита»

Анионы	**Концентрация, г/л**	**Сухой Галит, %**
Хлориды	55,638	55,638
Сульфат- ионы	0,88	0,88
Ионы аммония	0,0014	0,0015
Нитрат-ионы	2,45	2,45
Нитрит-ионы	0,000036	0,00036
Фосфат-ионы	0,00019	0,00019
Общая жесткость	25	

Анодный цикл «Галита» интенсифицируется преимущественно благодаря присутствию 56% хлорид-ионов, являющихся основным реагентом для образуемых гипохлорита и хлората натрия. В то же время, присутствие ионов магния и кальция в количестве 25% обусловливает высокую жесткость раствора, что может негативно влиять на выход по току.

Катионный состав «Галита» до и после фильтрации пробы представлен в таблицах 19-20. Катионный состав «Галита» до фильтрации пробы (таблица 19) указывает на что, что катионом с наибольшей максимальной концентрацией является медь (0,0000348%). Катион с наименьшей максимальной концентрацией — кадмий (0,0000028%). Самые узкие диапазоны в данных принадлежат никелю и кобальту, что может говорить о более стабильном содержании этих элементов.

Таблица 19 – Катионный состав «Галита» до фильтрации пробы

Катионы	**Раствор 100 г/л**	**Сухой Галит, %**
Никель	0,0000067 – 0,0000066	0,0000067 – 0,0000066
Железо	0,0000016 – 0,0000095	0,0000016 – 0,0000095
Медь	0,0000091 – 0,0000348	0,0000091 – 0,0000348
Цинк	0,0000095 – 0,0000243	0,0000095 – 0,0000243
Марганец	0,0000041 – 0,0000072	0,0000041 – 0,0000072
Кадмий	0,0000005 – 0,0000028	0,0000005 – 0,0000028
Кобальт	0,0000047 – 0,0000051	0,0000047 – 0,0000051

Таблица 20 – Катионный состав «Галита» после фильтрации пробы

Катионы	**Концентрация, г/л**	**Сухой Галит, %**
Цинк	0,0000341 – 0,0000054	0,0000341 – 0,0000054
Железо	0	0
Медь	0,000007 – 0,0000053	0,000007 – 0,0000053
Свинец	0,0000031	0,0000031
Никель	0	0
Кобальт	0,0000049 – 0,0000033	0,0000049 – 0,0000033
Хром	0	0

Из полученных данных видно, что все рассматриваемые катионы, за исключением железа, никеля и хрома, присутствуют в растворе после фильтрации (таблица 20). Концентрации микроэлементов после фильтрации указывают на высокую чистоту галита, что важно для промышленного и научно-исследовательского применения. Предварительная очистка снижает количество мешающих ионов, таких как Fe, Ni и Cr, повышая эффективность анода и срок службы оборудования. Аноды из модифицированного диоксида свинца повышают селективность по отношению к хлорид-ионам, минимизируя потери хлората и образование побочных продуктов. Дальнейшие исследования поведения анодов в условиях варьирования состава «Галита» и проведения реакций при различных технологических условиях могут служить основой для улучшения процессов и увеличения их надежности и стабильности. Эти факторы крайне важны для оптимизации промышленного производства гипохлорита и хлората натрия, что открывает новые перспективы в их широкомасштабном использовании.

3.5.2 Исследование влияния анодной плотности тока и природы электрода на выход по току гипохлорита и хлората натрия в процессе безмембранного электролиза

В данной части работы мы исследуем влияние анодной плотности тока и материала анода на выход по току гипохлорита и хлората натрия в безмембранном электролизере. Для изучения этого влияния были проведены эксперименты на различных анодных материалах, включая оксидно-рутениевый-титановый анод (ОРТА), анод из диоксида свинца, модифицированный диоксидом титана (PbO_2-TiO_2) и графит.

На рисунке 35 представлена зависимость выхода по току гипохлорита и хлората натрия от плотности тока и материала анода. Анализ диаграммы показывает, что максимальный выход по току гипохлорита натрия достигается при использовании ОРТА при анодной плотности тока 5 А/дм². Это связано с оптимальными катализаторными свойствами ОРТА, обеспечивающими

эффективное протекание реакции образования гипохлорита натрия при указанной плотности тока.

При более низкой анодной плотности тока, а именно 1 А/дм², наблюдается более значительный выход по току хлората натрия. Это может указывать на то, что при более низких плотностях тока могут преобладать условия, способствующие образованию хлоратов, например, из-за более продолжительного воздействия активных веществ.

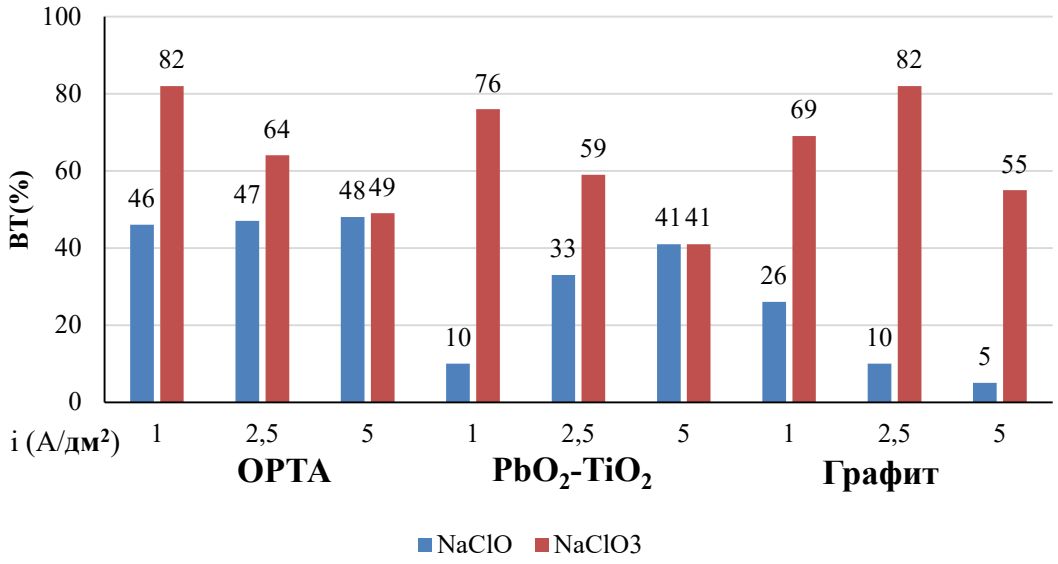


Рисунок 35 – Зависимость выхода по току гипохлорита и хлората натрия в электролизере без мембраны от анодной плотности тока и материала анода

Можно сделать вывод, что при увеличении плотности тока происходит увеличение выхода по току гипохлорита натрия. Это связано с тем, что при более высоких плотностях тока быстрое протекание реакций способствует образованию побочных продуктов, снижая выход хлоратов. Таким образом, представленные данные демонстрируют, что оптимизация анодной плотности тока и выбор материала анода являются ключевыми факторами, определяющими эффективность производства гипохлорита и хлората натрия в условиях безмембранного электролиза [188].

3.5.3 Исследование влияния анодной плотности тока и природы электрода на выход по току гипохлорита и хлората натрия в процессе безмембранного электролиза с добавлением дихромата натрия

В данном разделе представлен детальный анализ влияния различных параметров электролиза на эффективность получения гипохлорита и хлората натрия из минерального концентрата «Галит». Исследование проводится с акцентом на анодную плотность тока и материал анода, что позволяет всесторонне оценить оптимальные условия процесса. На рисунке 36 представлена зависимость выхода по току гипохлорита и хлората натрия от плотности тока и анодного материала при использовании безмембранного электролизера с добавлением дихромата натрия. Из анализа диаграммы следует, что эффективность электролиза существенно зависит от параметров, используемых в процессе.

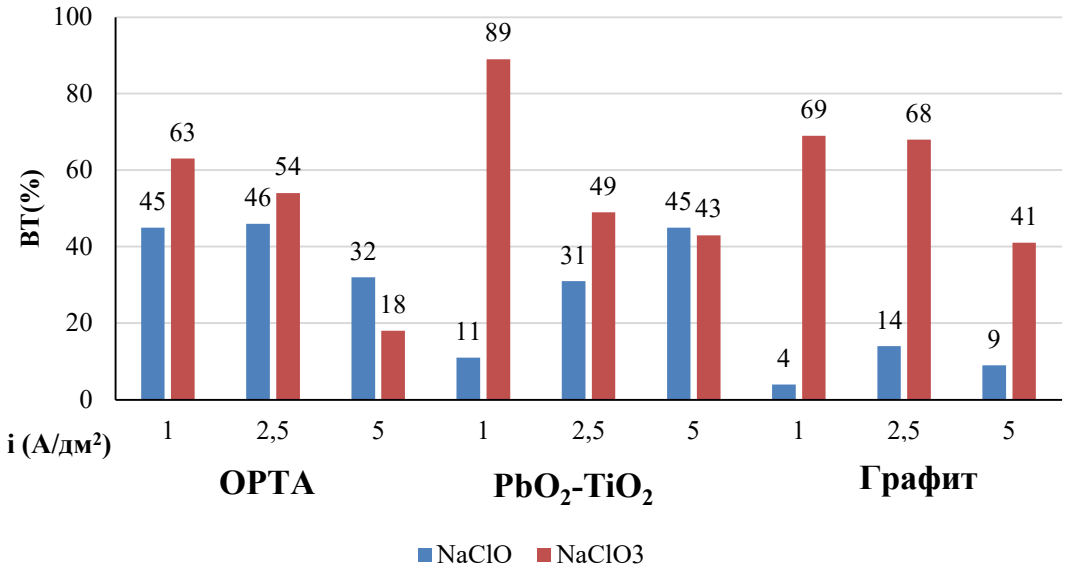


Рисунок 36 – Зависимость выхода по току гипохлорита и хлората натрия в электролизере без мембраны с добавлением дихромата натрия от анодной плотности тока и материала анода

Выход по току гипохлорита натрия максимален (47%) при использовании ОРТА при анодной плотности тока равной 2,5 А/дм^2, также

близким к максимальному выход по току (46%) достигается с использованием анода из модифицированного диоксида свинца при 5 А/дм^2. Больший выход по току хлората натрия (89%) наблюдается при электролизе на модифицированном диоксид свинцовом аноде с плотностью тока 1 А/дм^2.

Показано, что выход по току гипохлорита натрия увеличиваевается при увеличении анодной плотности тока, но при 5 А/дм^2 на ОРТА и графитовых анодах выход по току ухудшается. Выход по току хлората натрия максимален при минимальном значении анодной плотности тока. Это может быть обусловлено переходом реакций к нежелательным побочным направлениям в условиях высоких токовых плотностей.

Для хлората натрия максимальный выход в 89% наблюдается при использовании анода из модифицированного диоксида свинца при пониженной анодной плотности тока 1 А/дм². Это демонстрирует, что уменьшение плотности тока способствует формированию хлората натрия, обеспечивая более благоприятные условия для его синтеза.

Проведенное исследование показало, что выбор анодного материала и контроль анодной плотности тока являются ключевыми факторами, определяющими эффективность электролиза в безмембранном электролизере с добавлением дихромата натрия. Для оптимального выхода по току гипохлорита натрия рекомендуется использовать аноды из оксида рутения на титановой подложке при анодной плотности тока 2,5 А/дм². Для синтеза хлората натрия предпочтителен анод из модифицированного диоксида свинца при минимально возможной плотности тока.

3.5.4 Исследование влияния анодной плотности тока и природы электрода на выход по току гипохлорита и хлората натрия в мембранном электролизере

В данном разделе представлен анализ зависимости выхода по току гипохлорита и хлората натрия от параметров электролиза, в частности анодной плотности тока и материала анода при использовании мембранного

электролизера. Для более наглядного понимания закономерностей приведена диаграмма (рисунок 37), демонстрирующая указанные зависимости.

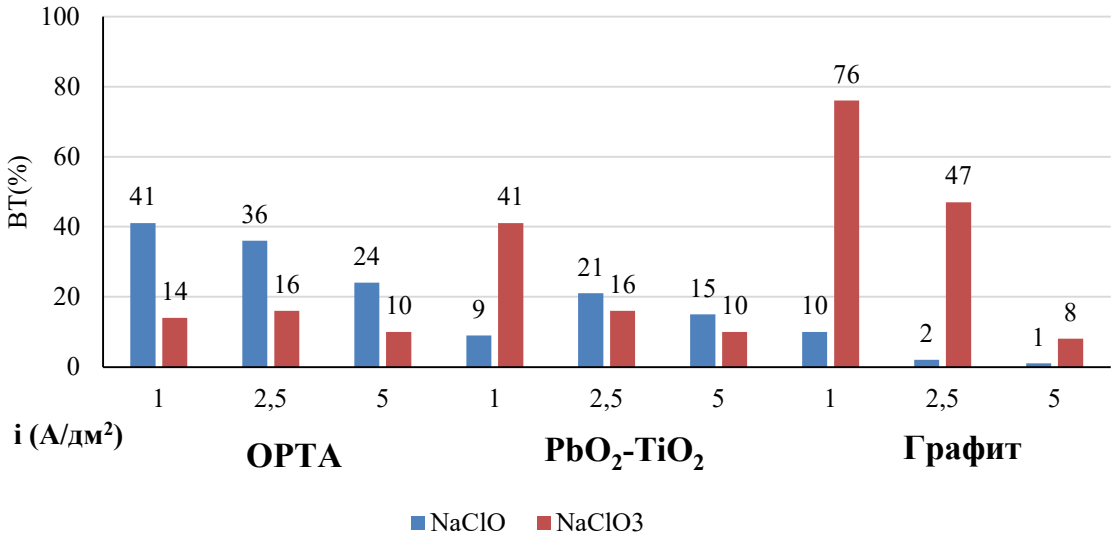


Рисунок 37 – Зависимость выхода по току гипохлорита и хлората натрия в электролизере с мембраной от анодной плотности тока и материала анода

Проанализировав данные, можно выделить несколько ключевых наблюдений:

– максимальный выход по току гипохлорита натрия (41%) достигается при использовании оксидно-рутениевого-титанового анода и анодной плотности тока в 1 А/дм². Это указывает на то, что данный материал с относительно низкой плотностью тока является оптимальным для получения гипохлорита натрия;

– повышенный выход по току хлората натрия (76%) был зафиксирован при применении графитового анода с плотностью тока 1 А/дм². Графитовый анод, видимо, создает благоприятные условия для образования хлората при той же плотности тока;

– мембранный электролизер, в силу своей конструкции, способствует закислению анодного пространства, что приводит к увеличенному выделению газообразного хлора. В результате этого процессы формирования гипохлорита

и хлората натрия могут происходить с меньшей эффективностью, что объясняет сравнительно низкие выходы этих продуктов;

– с увеличением анодной плотности тока оба показателя выхода по току (для гипохлорита и хлората натрия) показывают снижение. Это свидетельствует о том, что использование более высоких плотностей тока не способствует повышению эффективности процессов в мембранном электролизере, возможно, из-за связанных с этим потерей заряда и возникновением конкурентных реакций.

Таким образом, проведённое исследование продемонстрировало, что наибольший выход по току гипохлорита натрия в мембранном электролизере достигается при использовании оксидно-рутениевого-титанового анода при плотности тока 1 А/дм². В то же время, наибольший выход хлората натрия достигается на графитовом аноде при тех же условиях. Влияние анодной плотности тока оказывается значительным: с её повышением наблюдается снижение выходов по току обоих продуктов, что связано с интенсификацией побочных реакций и повышением генерации газообразного хлора в кислой мембранной среде. Эти наблюдения подчеркивают необходимость оптимизации анодных материалов и условий процесса для достижения максимальной эффективности в производстве целевых химических соединений.

3.5.5 Сравнительный анализ результатов получения гипохлорита и хлората натрия с помощью электролитическими методами с анодами ОРТА и PbO_2-TiO_2

В данном разделе представлены результаты анализа экспериментальных данных, касающихся процесса получения гипохлорита и хлората натрия с использованием различных типов анодов: оксидно-рутениевого-титанового анода, анода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана и графитового анода.

Исследование на оксидно-рутениевом-титановом аноде (ОРТА)

Из данных, представленных на рисунке 38, видно, что максимальный выход по току гипохлорита натрия (48%) достигается при анодной плотности тока 5 А/дм² в безмембранном электролизере без добавления дихромата натрия. В то же время, при 1 А/дм² максимальный выход по току хлората натрия равен 82%. Исключение дихромата натрия из эксперимента ухудшает общее окисление хлорид-ионов, что влияет на образование целевых продуктов.

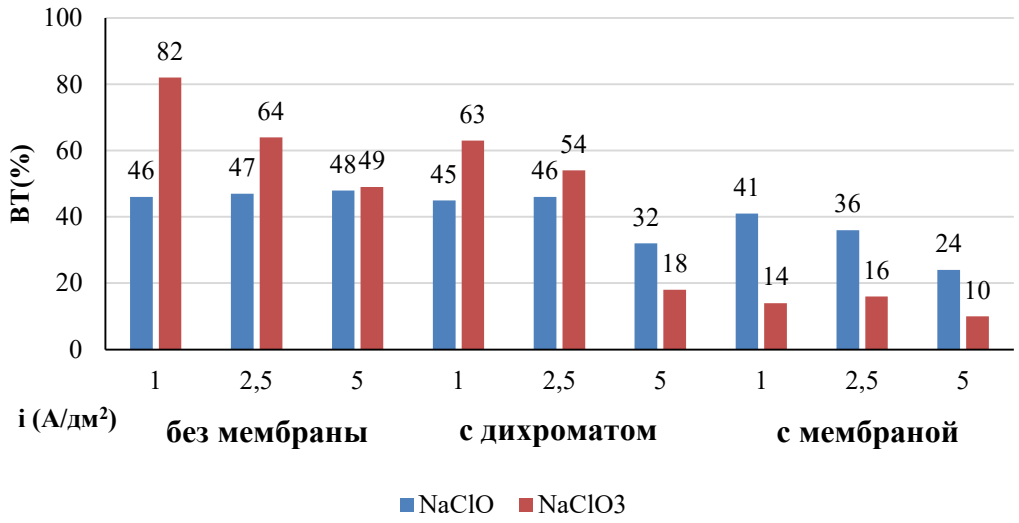


Рисунок 38 – Зависимость выходов по току гипохлорита и хлората натрия от анодной плотности тока при использовании разных электрохимических методов с применением оксидно-рутениевого-титанового анода

Добавление дихромата натрия при использовании ОРТА ухудшает общее окисление хлорид-ионов. В мембранном электролизере целевых продуктов оказалось мало, что связано с закислением анодного пространства и образованию хлорноватистой кислоты и молекулярного хлора.

Исследование на аноде из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана

В ходе данного исследования была изучена эффективность анодов из диоксида свинца, модифицированных диоксидом титана, при электролизе для

получения гипохлорита и хлората натрия. Эксперименты продемонстрировали значительное увеличение выхода целевых продуктов при использовании электрода на основе диоксида свинца модифицированного диоксидом титана.

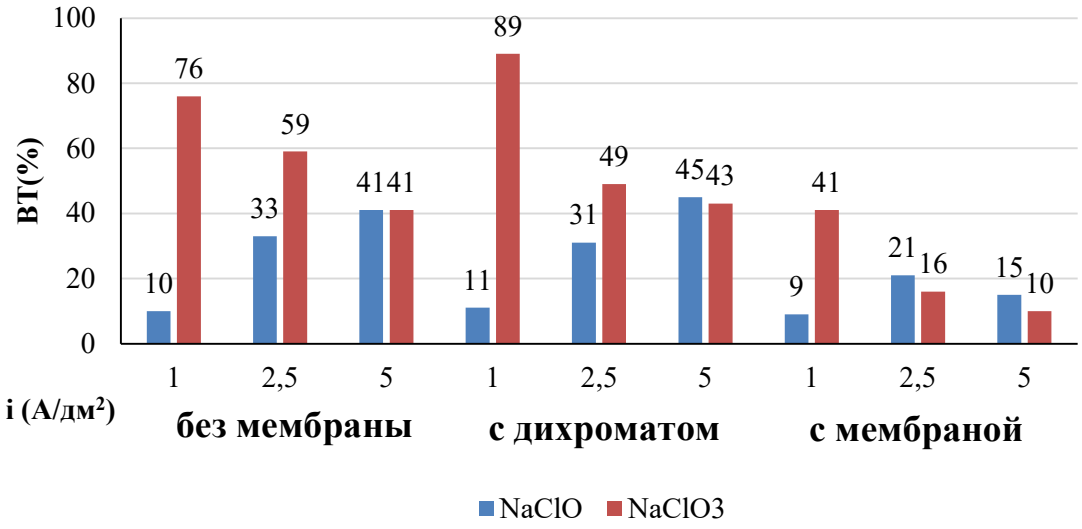


Рисунок 39 – Зависимость выходов по току гипохлорита и хлората натрия от анодной плотности тока при использовании разных электрохимических методов с применением анода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана

На рисунке 39 продемонстрировано, что использование анода на основе диоксида свинца с добавками диоксида титана увеличивает выходы целевых продуктов. Максимальный выход по току гипохлорита натрия (45%) наблюдается при анодной плотности 5 А/дм² с добавлением дихромата натрия, а хлората натрия — 89% при 1 А/дм². Здесь дихромат натрия улучшает окисление хлорид-ионов, способствуя большей селективности процесса. Добавление дихромата натрия при использовании анода с рабочей поверхностью из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана, улучшает общее окисление хлорид-ионов. При использовании анодов из диоксида свинца достигается более четкое разделение продуктов при работе на разных анодных плотностях тока.

Исследование на графитовых анодах

Из анализа данных рисунка 40 видно, что графитовые аноды менее эффективны в получении гипохлорита натрия, демонстрируя наибольший выход лишь 26% при 1 А/дм². В то время как максимальный выход хлората натрия — 82% при 2,5 А/дм². По данным из рисунка можно сделать вывод, что графитовые аноды малопригодны для получения гипохлорита натрия.

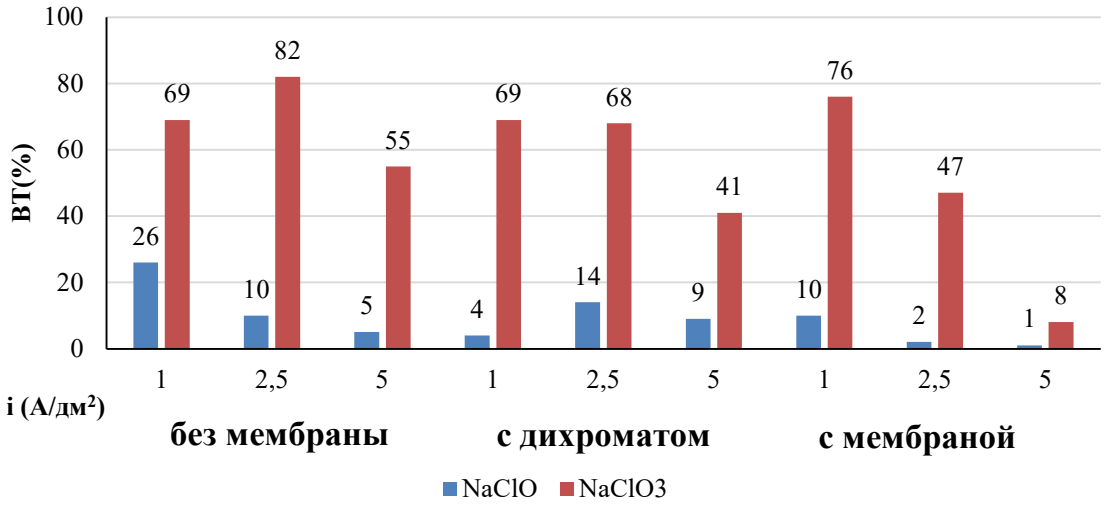


Рисунок 40 – Зависимость выходов по току гипохлорита и хлората натрия от анодной плотности тока при использовании разных электрохимических методов с применением графитового анода

На основании проведенного сравнительного анализа результатов получения гипохлорита и хлората натрия с использованием различных типов анодов можно сделать следующие выводы:

1) Оксидно-рутениевые-титановые аноды (ОРТА) обеспечивают высокий выход гипохлорита натрия (48%) при анодной плотности тока 5 А/дм² в безмембранных системах без добавления дихромата натрия. Наибольший выход хлората натрия (82%) достигается при плотности тока 1 А/дм². Добавление дихромата натрия негативно влияет на общий выход целевых продуктов, ухудшая окисление хлорид-ионов.

2) Аноды из диоксида свинца, модифицированные диоксидом титана значительно повышают эффективность процессов, особенно по сравнению с другими типами анодов. Максимальный выход гипохлорита натрия (45%) достигается при анодной плотности 5 А/дм² с добавлением дихромата натрия. Выход хлората натрия достигает 89% при плотности 1 А/дм², причём дихромат натрия улучшает общий процесс окисления. Диоксид свинца, модифицированный диоксидом титана, обеспечивает лучшее разделение продуктов при разных анодных плотностях тока.

3) Графитовые аноды менее эффективны в производстве гипохлорита натрия, с максимальным выходом 26% при 1 А/дм². Обеспечивают выход хлората натрия до 82% при 2,5 А/дм². В сравнении с другими анодами, графитовые аноды уступают в эффективности, особенно в производстве гипохлорита натрия.

Таким образом, в результате проведенного исследования выявлена зависимость выходов гипохлорита и хлората натрия от типа используемого анода, анодной плотности тока и добавок дихромата натрия. Результаты показали, что наибольший выход по току гипохлорита натрия достигается на ОРТА и модифицированных анодах на основе диоксида свинца при высоких плотностях тока, в то время как для синтеза хлората натрия оптимальными параметрами являются низкие плотности тока. Применение дихромата натрия оказало положительное влияние на окисление при использовании анода из диоксида свинца модифицированного диоксидом титана, в отличие от ОРТА, где его добавление негативно сказалось на выходах продукции. Графитовые аноды продемонстрировали незначительную эффективность в синтезе гипохлорита натрия, что ограничивает их применение в данных процессах. В то же время, мембранные электролизеры оказались малоэффективными для получения целевых продуктов вследствие сложностей, связанных с закислением анодного пространства.

3.6 Использование анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) в процессе электрокоррекции pH растворов электролитов методом мембранного электролиза

Современные технологии обработки жидких техногенных отходов активно применяют различные методы как мембранного, так и безмембранного электролиза электролиза, при этом преимущественно используются нерастворимые анодные материалы, в частности ОРТА. Аноды на основе на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) могут быть предложены как эффективные и экономически целесообразные аналоги для экологических процессов. При этом важно соблюдать параметры процесса, при которых не происходит растворения PbO_2 с образованием ионов Pb^{2+}. Настоящая работа посвящена изучению влияния объёмной плотности тока на процесс электрокоррекции pH в мембранном электрокорректоре, оборудованном анодами на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2).

В ходе исследования использовали модельные растворы с различной концентрацией солей (Na_2SO_4, NaCl и $NaNO_3$) — 10 г/л, 50 г/л и 150 г/л, которые были выбраны для оценки влияния концентрации электролита на результирующие изменения pH. Для каждого вида раствора на протяжении заданного временного интервала пропускался электрический ток, после чего фиксировалось изменение pH среды. Проводили сравнение анодов на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) с оксидно-рутениевым-титановым анодом (ОРТА).

Эксперименты были проведены в специально сконструированном мембранном электрокорректоре, обеспечивающем эффективное разделение анодной и катодной областей, что минимизирует их перекрестное загрязнение. В течение определённого времени через раствор пропускали электрический ток и измеряли изменение pH.

На рисунках 41 и 43 представлены диаграммы сравнения изменений pH после применения анодов на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2), а на рисунках 42 и 42 — для анодов ОРТА. Анализ экспериментальных данных показал, что концентрация солей играет значительную роль в процессе электрокоррекции pH. Наибольшая эффективность отмечена для растворов с концентрацией 10 г/л, что обусловлено минимальной конкуренцией побочных реакций.

Сульфат натрия проявил себя как наиболее подходящий электролит: в его случае электролиз проходил без значимых побочных реакций, что положительно сказывалось на стабильности и эффективности процесса электрокоррекции. Напротив, растворы хлорида и нитрата натрия продемонстрировали меньшую эффективность. Так, при электролизе NaCl происходило выделение хлора, а электролиз $NaNO_3$ сопровождался восстановлением ионов NO_3^- до NO_2^- на катоде, что снижало общую эффективность процесса.

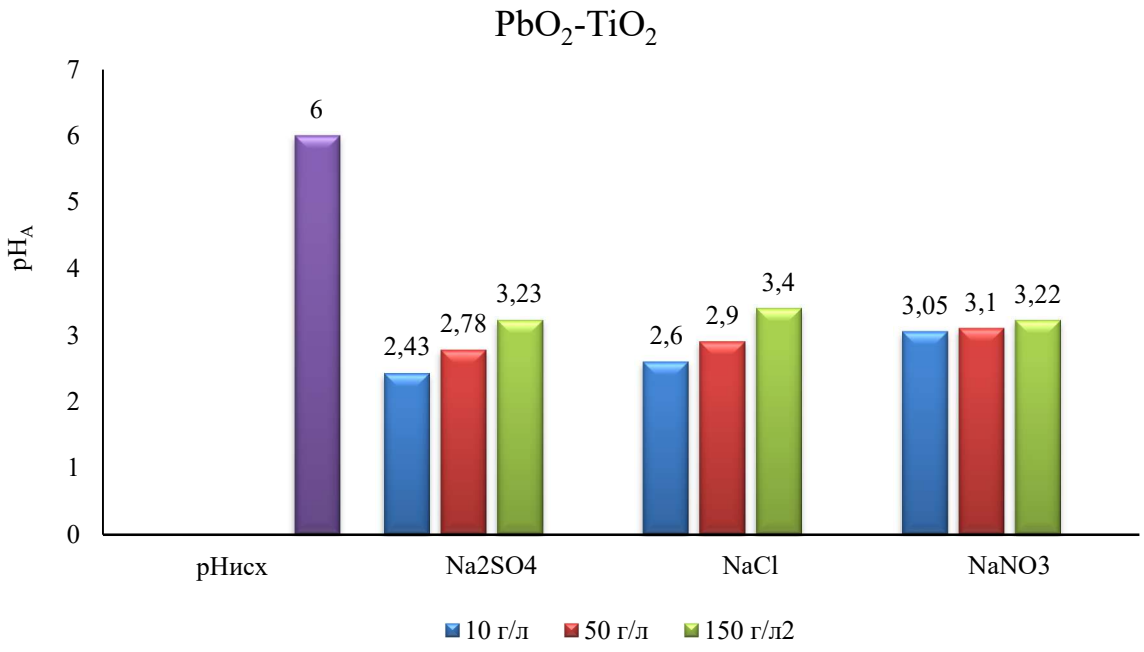


Рисунок 41 – Диаграмма сравнения влияния концентрации электролита на изменение pH_A с использованием анодов из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана (PbO_2-TiO_2). i = 1 А/дм^2, τ = 30 мин

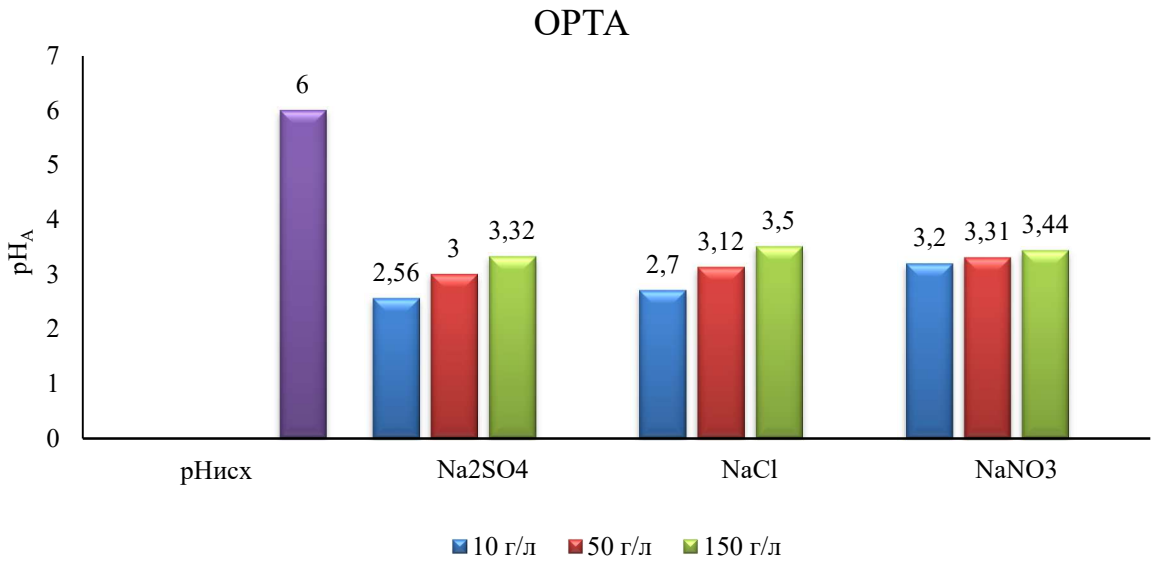


Рисунок 42 - Диаграмма сравнения влияния концентрации электролита на изменение pH_A с использованием анодов ОРТА. i = 1 А/дм^2, τ = 30 мин

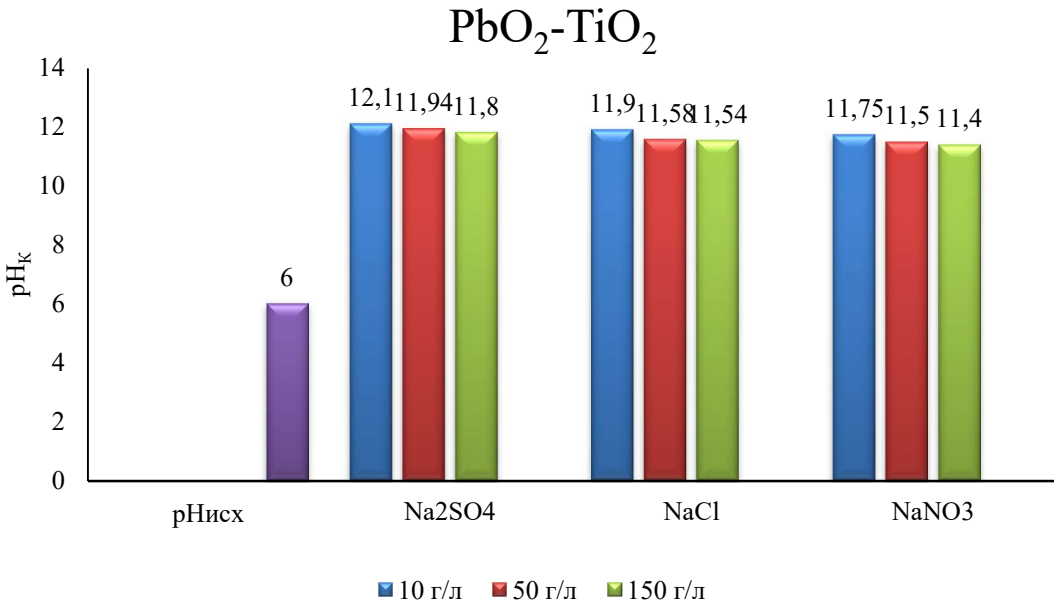


Рисунок 43 – Диаграмма сравнения влияния концентрации электролита на изменение pH_K с использованием анодов из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана (PbO_2-TiO_2). i = 1 А/дм^2, τ = 30 мин

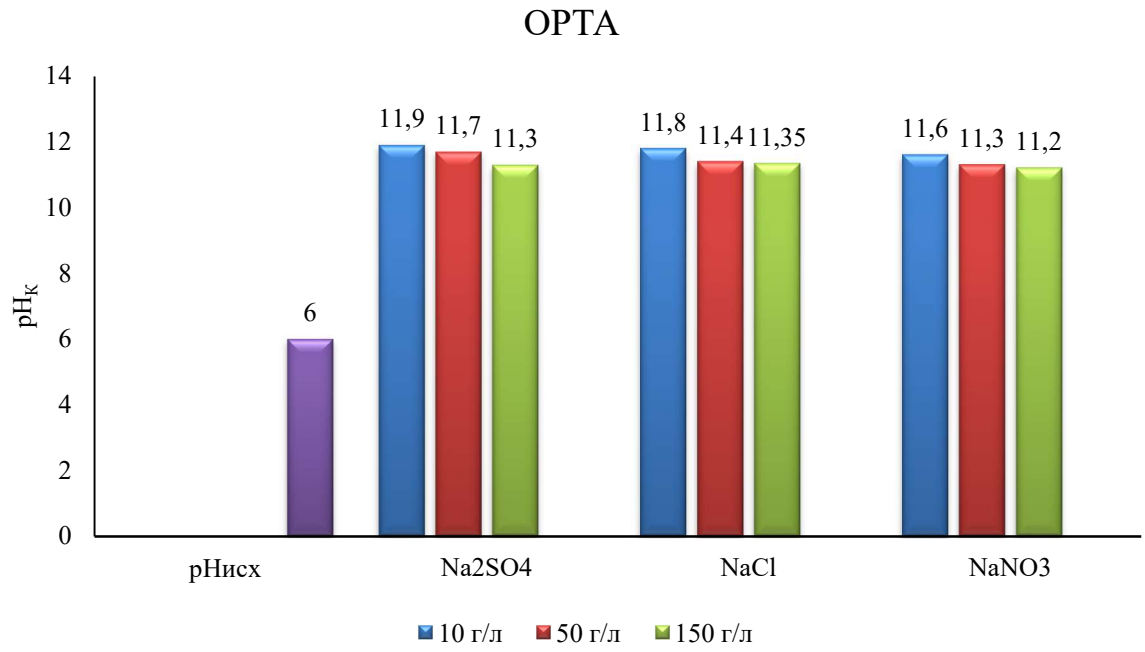


Рисунок 44 – Диаграмма сравнения влияния концентрации электролита на изменение pH_K с использованием анодов ОРТА. i = 1 А/дм^2, τ = 30 мин

Отмечено, что аноды из диоксида свинца обеспечили более высокую эффективность электрокоррекции pH по сравнению с анодами ОРТА, несмотря на небольшие различия. Примечательно, что в дополнение к технологическим преимуществам, аноды на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) обладают ещё и экономическими: они дешевле и легче в производстве, что добавляет им привлекательности для масштабного применения в системах обработки техногенных жидких отходов.

Таким образом, проведенное исследование подтвердило, что современные технологии обработки жидких техногенных отходов, использующие аноды на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2), являются не только эффективными, но и экономически выгодными для процессов электрокоррекции pH. Аноды на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) показали более высокую эффективность по сравнению с ОРТА, особенно при низкой концентрации электролитов, что обусловлено минимальным воздействием побочных реакций. Наиболее успешным оказался электролиз сульфата натрия, характеризующийся высокой

стабильностью и эффективностью, в отличие от менее эффективных процессов с хлоридом и нитратом натрия. Дополнительным преимуществом использования анодов на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) выступает их экономичность и простота производства, что делает их предпочтительным выбором для масштабных промышленных применений.

Аноды на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) рекомендуется использовать в промышленных установках мембранного электролиза для коррекции pH, так как они обеспечивают повышенную производительность и экономическую эффективность в системах обработки техногенных жидких отходов.

3.7 Использование анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) в процессе обессоливания растворов электролитов методом мембранного электролиза

В современных условиях, когда индустриальные процессы сопровождаются образованием значительных объемов техногенных жидких отходов, актуальным является развитие методов их обессоливания. Одним из таких перспективных методов является мембранный электролиз, при котором используется электрод из диоксида свинца (PbO_2), модифицированный диоксидом титана (TiO_2). На титановой подложке данный анод обладает высокой электрохимической стабильностью и активностью, что делает его перспективным для эффективного обессоливания растворов.

В рамках данного раздела приведены результаты исследования эффективности применения электродов на основе диоксида свинца, модифицированных диоксидом титана на титановой подложке (PbO_2-TiO_2), в процессе обессоливания жидких техногенных отходов методом мембранного электролиза. Для оценки эффективности данного подхода были проведены серии экспериментов с использованием различных начальных концентраций сульфата натрия (Na_2SO_4) и плотностей тока в электролизёре. Рассмотрены два основных варианта концентрации сульфата натрия: 40 г/л и 120 г/л. В обоих

случаях изучалось влияние изменения мембранной плотности тока на выход по току основных продуктов электролиза – NaOH и H_2SO_4.

Электрод PbO_2-TiO_2 показал различную эффективность в зависимости от начальной концентрации Na_2SO_4. Так, при низкой концентрации (40 г/л) максимальные выходы NaOH и H_2SO_4 достигались при минимальной плотности тока 1 А/дм², составив 77 % и 59 %, соответственно. При этом, увеличение плотности тока приводило к снижению выхода по току (таблица 21). При более высокой концентрации (120 г/л) наблюдался обратный процесс: при увеличении плотности тока достигались более высокие выходы по продуктам электролиза (таблица 22). Максимальные значения выхода NaOH (78 %) и H_2SO_4 (77 %) были зафиксированы при плотности тока 3 А/дм².

Таблица 21 – Результаты мембранного электролиза раствора Na_2SO_4 с исходной концентрацией 40 г/л, электрод PbO_2–TiO_2

$i_м$, А/дм²	**$U_я$, В**	***t*, °С**	**ВТ(NaOH), %**	**ВТ(H_2SO_4), %**	**τ, ч**
1,0	7,8	25	77	59	2,5
2,0	15,2	36,1	60	53	2,5
3,0	15,2	40,8	35	30	2,5

Примечание: $i_м$ – мембранная плотность тока, А/дм²; $U_я$ – среднее напряжение на электролизёре, В; t – среднее значение температуры раствора в средней камере электролизёра, С; ВТ(NaOH) – среднее значение выхода по току щёлочи, %; ВТ(H_2SO_4) – среднее значение выхода по току кислоты, %; τ – время проведения электролиза, ч.

Таблица 22 – Результаты мембранного электролиза раствора Na_2SO_4 с исходной концентрацией 120 г/л, электрод PbO_2-TiO_2

$i_м$, А/дм²	$U_я$, В	*t*, °С	ВТ(NaOH), %	ВТ(H_2SO_4), %	τ, ч
1,0	6,4	22.5	74	65	2,5
2,0	9	25	77	75	2,5
3,0	10,2	30,8	78	77	2,5

Примечание: $i_м$ – мембранная плотность тока, А/дм²; $U_я$ – среднее напряжение на электролизёре, В; t – среднее значение температуры раствора в средней камере электролизёра, С; ВТ(NaOH) – среднее значение выхода по току щёлочи, %; ВТ(H_2SO_4) – среднее значение выхода по току кислоты, %; τ – время проведения электролиза, ч.

Полученные результаты наглядно демонстрируют, что при низкой концентрации Na_2SO_4 максимальные выходы щелочи и кислоты достигались

при меньшей мембранной плотности тока, в то время как при более высокой концентрации наблюдалось повышение выхода продуктов электролиза с увеличением плотности тока. Эти различия могут быть обусловлены изменением интенсивности перемешивания раствора и массового переноса при различных концентрациях электролита.

Таким образом, электрод из диоксида свинца, модифицированный диоксидом титана на титановой подложке PbO_2-TiO_2 является потенциально эффективным для процессов обессоливания жидких отходов. Однако дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение эксплуатационных характеристик и долговечности данного материала в разнообразных эксплуатационных условиях, что позволит определить оптимальные параметры для различных типов жидких техногенных отходов [189,190].

3.8 Исследование устойчивости анодов на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) в условиях электрохимических процессов получения неорганических веществ, электрофлотации и электрокоррекции pH

3.8.1 Исследование потери массы покрытия анода PbO_2-TiO_2 в исследованных электрохимических процессах при проработке 300 и 600 часов при различных анодных плотностях тока

В электрохимических системах, таких как электрофлотация, электрокоагуляция, обессоливание и мембранный электролиз для получения гипохлорита и хлората натрия, электроды играют ключевую роль. Долговечность и стабильность этих электродов напрямую зависят от их устойчивости к коррозионным процессам в агрессивных рабочих средах. Коррозия может значительно снизить эффективность электрохимических процессов и привести к выходу электродов из строя, что обуславливает необходимость тщательной оценки их коррозионной стойкости.

Настоящий раздел посвящен исследованию коррозионного поведения электрода на основе диоксида свинца (PbO_2), модифицированного диоксидом титана (TiO_2). Рассмотрены основные методы коррозионных испытаний, применяемые для электродов, включая поляризационные испытания (поляризационные кривые), импедансную спектроскопию (EIS), метод длительных погружений, метод потенциостатической или гальваностатической коррозии, метод утрат массы, испытания на абразивную коррозию и метод ускоренной коррозии.

В рамках данной работы для оценки коррозионной стойкости электрода PbO_2-TiO_2 использован метод длительных погружений и метод электрофлотации. Электрод подвергался воздействию различных агрессивных сред (различных солевых растворов) в течение продолжительного времени. Анализ изменений массы, структуры и состояния поверхности электрода после экспозиции позволил оценить его коррозионные свойства. Эксперименты проводились с использованием различных фоновых солей разных концентраций. Измерение веса электрода осуществлялось до и после каждого 20-часового цикла обработки.

Результаты исследований показали, что после проведенных экспериментов поверхность электрода оставалась равномерной и плотной, практически не отличаясь от исходной. Изменение веса электрода также было незначительным, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости исследуемого материала.

Электрофлотация. Для определения коррозионной стойкости в процессе электрофлотации был проанализирован электрод из диоксида свинца, легированный диоксидом титана. Электрод использовался в растворах концентрированных солей с использованием различных плотностей тока. Объектами исследования были водные растворы смеси ионов меди, цинка и никеля состава:

- Система А: $C(Na_2SO_4)$ – 100 г/л, $C_{Me} = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$ = 100 г/л, pH = 10, i_v = 0,4 и 1 А/дм^2; Время = 600 ч

- Система Б: C(NaCl) – 100 г/л, $C_{Me} = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$ = 100 г/л, pH = 10, i_v = 0,4 и 1 А/дм^2; Время = 600 ч

- Система B: C($NaNO_3$) – 100 г/л, C_{Me} = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} = 100 г/л, pH = 10, i_v = 0,4 и 1 А/дм^2; Время = 600 ч

Были приведены экспериментальные данные, полученные методом электрофлотации на рисунках 45-47. Коррозионное испытание электрода на основе диоксида свинца модифицированного диоксидом титана в растворах сульфата натрия (рисунок 45), хлорида натрия (рисунок 46) и нитрата натрия (рисунок 47) методом электрофлотации.

Обсуждение результатов, представленных на рисунках 43-45, сосредоточено на исследовании влияния различных плотностей тока (0,4 и 1 А/дм^2) на коррозионное поведение электрода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана (PbO_2-TiO_2), в растворах, имитирующих промышленные сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}). Важно отметить, что исследование проводилось в модельных растворах, содержащих ионы меди, цинка и никеля (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}) в высокой концентрации (100 мг/л), что позволяет оценить поведение электрода в условиях повышенной плотности тока и времени процесса.

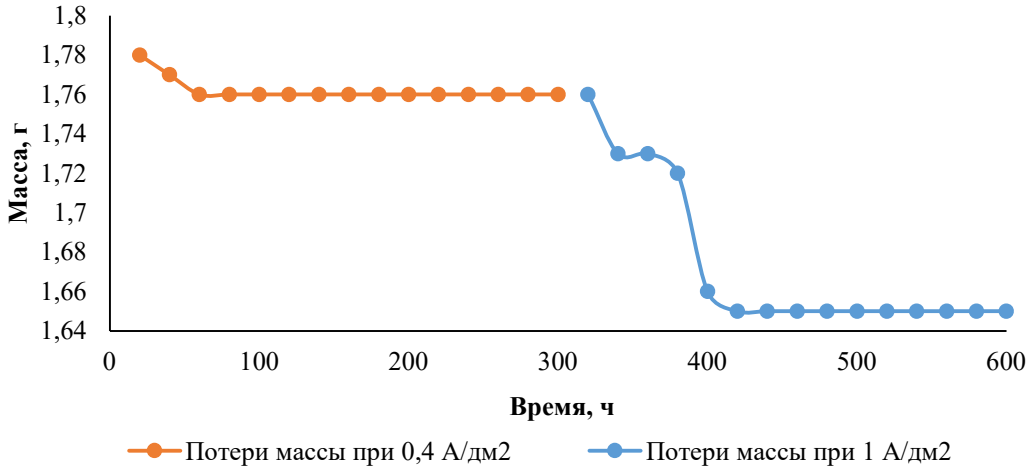


Рисунок 45 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе сульфата натрия в процессе электрофлотации. Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л, C(Na_2SO_4) = 100 г/л; i_v = 0,4 и 1 А/дм^2; pH = 10; время – 600 ч.

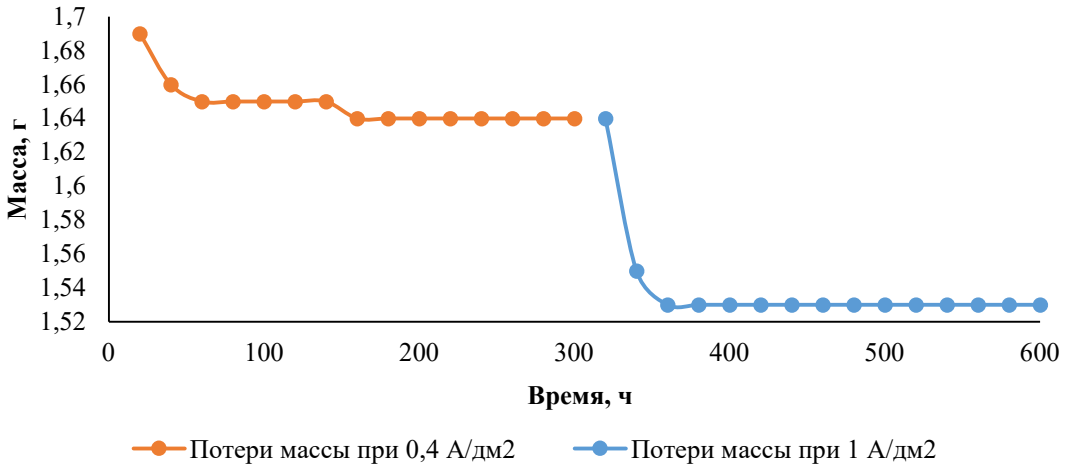


Рисунок 46 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе хлорида натрия в процессе электрофлотации. Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л, C(NaCl) = 100 г/л; i_v = 0,4 и 1 А/дм^2; pH = 10; время – 600 ч.

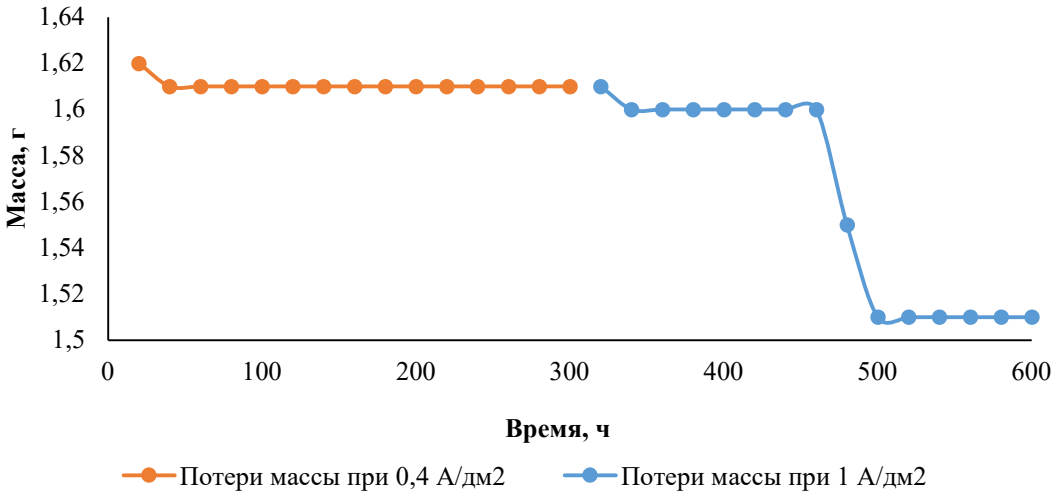


Рисунок 47 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе нитрата натрия в процессе электрофлотации. Условия эксперимента: $C_{\sum Me}$ = 100 мг/л, C($NaNO_3$) = 100 г/л; i_v = 0,4 и 1 А/дм^2; pH = 10; время – 600 ч

Общие результаты показывают, что потеря массы покрытия электрода, а следовательно, и коррозионная деградация слоя покрытия электрода,

напрямую зависят от плотности тока, при этом во всех трех системах (А, Б и В) наблюдаются схожие закономерности:

Начальный этап (0-100 часов): наибольшая потеря массы происходит в начале эксперимента, особенно при плотности тока 1 А/дм^2. Это говорит о том, что поверхностный слой электрода быстро деградирует в течение первых часов, поскольку он наиболее подвержен воздействию агрессивных условий и электрохимических реакций. Такое поведение может быть результатом удаления пассивирующей пленки или растворения наиболее дефектных участков материала.

Этап стабилизации (100-300 часов): после начального скачка потеря массы замедляется (0,4 А/дм²). Это может указывать на формирование более стабильного поверхностного слоя или на снижение активности коррозионных процессов. Однако при плотности тока 1 А/дм^2 потеря массы, хоть и замедляется, все еще остается значительно выше, чем при 0,4 А/дм^2.

Критический момент (после 150 часов при 1 А/дм²): Особенно важным является наблюдение резкой потери массы после 150 часов при плотности тока 1 А/дм². Это может свидетельствовать о достижении критического состояния, когда защитные свойства поверхностного слоя нарушаются, и начинается интенсивное разрушение основного материала электрода. Возможно, это связано с локальной коррозией, питтингом или другими формами деградации, приводящими к резкому увеличению площади контакта материала с агрессивной средой.

Хотя общая тенденция остается схожей для всех трех систем, наблюдаются некоторые различия в скорости и характере коррозии в зависимости от состава раствора:

Система А (Na_2SO_4): Коррозия в сульфатном растворе может быть связана с адсорбцией сульфат-ионов на поверхности электрода и их участием в электрохимических реакциях. Сульфат-ионы могут способствовать растворению диоксидов свинца и титана, образующих защитную пленку.

Система Б (NaCl): Хлорид-ионы известны своей высокой коррозионной активностью. Они легко адсорбируются на поверхности металлов и сплавов, разрушают пассивирующие пленки и способствуют образованию питтинговой коррозии. Поэтому неудивительно, что в хлоридном растворе наблюдается более интенсивная коррозия, особенно при высоких плотностях тока.

Система В ($NaNO_3$): Нитрат-ионы могут выступать как окислители и усиливать коррозионные процессы. Однако их влияние на коррозию может быть менее выраженным, чем у хлорид-ионов.

Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены следующим образом:

1) Электрохимическая коррозия: при электрофлотации электрод подвергается воздействию электрического поля, которое ускоряет электрохимические реакции, приводящие к растворению материала. Более высокая плотность тока означает более интенсивные электрохимические процессы и, следовательно, более высокую скорость коррозии.

Формирование и разрушение защитной пленки: на поверхности электрода, вероятно, формируется защитная пленка из диоксидов свинца и титана. Однако под воздействием агрессивной среды (высокая концентрация солей, ионы тяжелых металлов, щелочная среда) и электрического поля эта пленка может разрушаться, что приводит к увеличению скорости коррозии.

2) Локальная коррозия (питтинг): Хлорид-ионы, присутствующие в системе Б, могут способствовать образованию питтинговой коррозии, когда разрушение материала происходит локально, в виде небольших углублений (питтингов). Таким образом, представленные результаты подчеркивают важность оптимизации условий электрофлотации и модификации состава электродного материала для обеспечения его долговечности и эффективности в процессах очистки сточных вод.

Обессоливание. Далее электрод был исследован в процессе обессоливания раствора сульфата натрия (Na_2SO_4). Целью было оценить стабильность и коррозионную стойкость электрода на основе диоксида

свинца, модифицированного диоксидом титана, при различных условиях электрохимической обработки, имитирующих процесс обессоливания. Концентрация Na_2SO_4 варьировалась в диапазоне от 120 г/л до 200 г/л. Плотность тока (i_a) составляла 1 А/дм^2 и 3 А/дм^2, что позволило оценить влияние этого параметра на коррозию электрода. pH раствора поддерживался на уровне 6,9, что соответствует нейтральной среде.

На рисунке 48 представлена динамика потери массы материала электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана, в процессе электрохимической обработки раствором сульфата натрия при различных плотностях тока. Анализ графика показывает существенное различие в поведении электрода при 1 А/дм^2 и 3 А/дм^2.

При плотности тока 1 А/дм^2 наблюдается относительно стабильная потеря массы материала с течением времени. В начале эксперимента (до ~100 часов) отмечается небольшое снижение массы, которое затем стабилизируется. Этот факт позволяет предположить, что при данной плотности тока скорость коррозии или деградации материала относительно низкая. Вероятно, формирование пассивирующей пленки на поверхности электрода замедляет дальнейшее растворение материала или другие электрохимические процессы, приводящие к потере массы. Стабилизация потери массы указывает на потенциальную применимость материала при данной плотности тока для длительной эксплуатации в условиях обессоливания.

При анодной плотности тока 1 А/дм^2 наблюдается относительно стабильная потеря массы материала с течением времени процесса (до ~100 часов). В отличие от этого, при анодной плотности тока 3 А/дм^2 потеря массы электрода значительно выше и продолжает увеличиваться на протяжении всего периода эксперимента (300 часов). Этот результат свидетельствует о значительно более высокой скорости разрушения электрода.

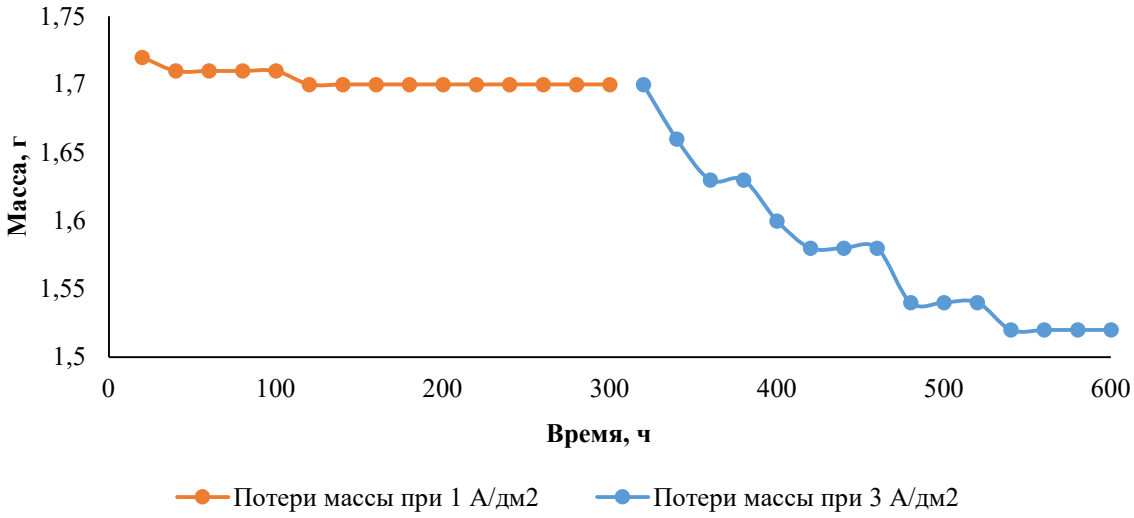


Рисунок 48 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе сульфата натрия в процессе обессоливания. Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 20 г/л и 120 г/л; i_a = 1 и 3 А/дм^2; pH = 6,9; время – 600 ч.

Увеличенная плотность тока, вероятно, приводит к усилению электрохимических реакций, таких как электролитическое растворение диоксида свинца или окисление титана, что, в свою очередь, способствует более интенсивному разрушению материала. Резкое падение массы, особенно в начальный период (до ~150 часов), указывает на возможную нестабильность поверхностных слоев материала при высокой плотности тока или к их быстрому разрушению с последующим прогрессивным корродированием подлежащих слоев.

Получение гипохлорита и хлората натрия. Представленные результаты касаются исследования коррозионной стойкости электрода на основе диоксида свинца (PbO_2), модифицированного диоксидом титана (TiO_2), в условиях электролиза раствора хлорида натрия (NaCl) с целью получения гипохлорита и хлората натрия. Электролиз растворов хлоридов является распространенным промышленным процессом, однако он предъявляет высокие требования к материалам электродов из-за агрессивной среды, включающей активный хлор, изменение pH и высокие токовые нагрузки.

Оценка коррозионной стойкости электрода является критически важной для оптимизации процесса и обеспечения долговечности оборудования. Данное исследование сосредоточено на влиянии плотности тока на скорость коррозии электрода (рисунок 49).

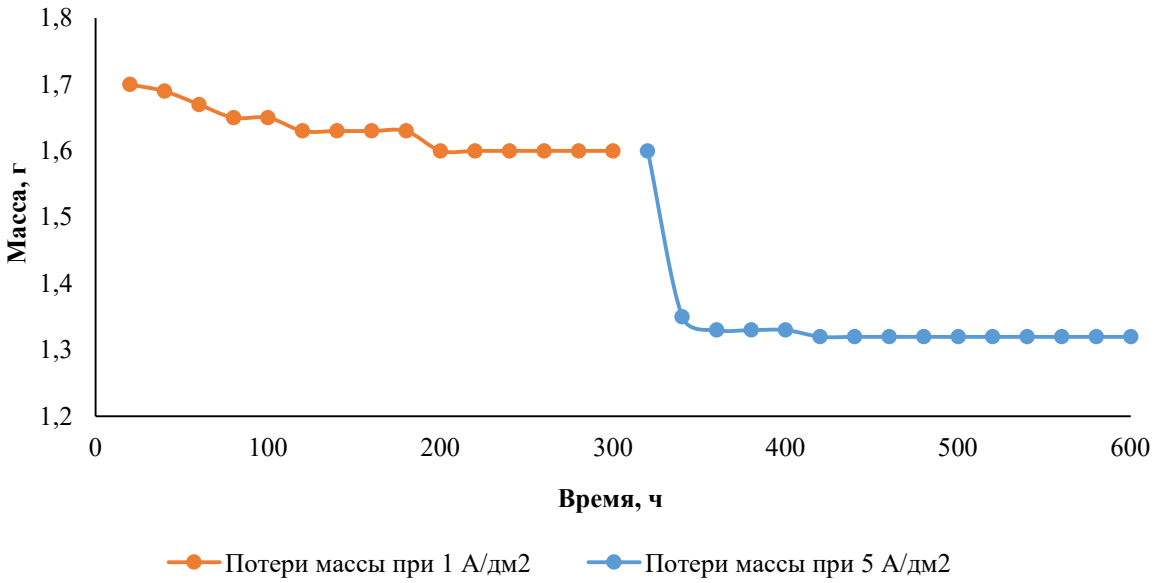


Рисунок 49 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе хлорида натрия («Галит»). Условия эксперимента: C_{NaCl} (галит) = 200 г/л; i_a = 1 и 5 А/дм^2; pH = 6,5; время – 600ч.

Рисунок 49 демонстрирует зависимость потери массы электрода на основе PbO_2-TiO_2 от времени в растворе NaCl (200 г/л, pH 6.5) при двух различных плотностях тока: 1 А/дм^2 и 5 А/дм^2.

Анализ графиков позволяет выявить следующие закономерности:

Плотность тока 1 А/дм^2: наблюдается постепенное и относительно равномерное снижение массы электрода в течение всего периода эксперимента. Потеря массы с течением времени показывает тенденцию к стабилизации после примерно 300 часов работы. Это указывает на умеренную скорость коррозии при данной плотности тока, что может быть связано с формированием защитной пленки на поверхности электрода, замедляющей

дальнейшее разрушение. Эта пленка может состоять из продуктов окисления компонентов электродного материала.

Плотность тока 5 А/дм^2: характеризуется резким и значительным снижением массы электрода в начальный период электролиза. После этого наблюдается замедление скорости потери массы и тенденция к стабилизации. Высокая скорость коррозии в начале процесса свидетельствует об интенсивной деградации материала, вызванной высокой плотностью тока. Ускорение электрохимических реакций, таких как окисление свинца и титана, а также воздействие активного хлора, образующегося в процессе электролиза, приводят к быстрому разрушению поверхности электрода. Последующая стабилизация может быть обусловлена формированием пассивирующего слоя (на поверхности электрода образуется слой оксидов или других соединений, препятствующих дальнейшей коррозии); истощением реакционноспособных компонентов (активные компоненты электродного материала на поверхности (например, дефекты структуры, участки с высокой поверхностной энергией) истощаются, что приводит к замедлению скорости коррозии).

Четко прослеживается значительное влияние плотности тока на скорость коррозии электрода. Увеличение плотности тока в 5 раз приводит к многократному увеличению начальной скорости потери массы.

Полученные результаты подчеркивают критическую роль плотности тока в процессе коррозии электрода на основе PbO_2-TiO_2 при электролизе раствора NaCl. Высокая плотность тока ускоряет электрохимические реакции, способствующие разрушению материала электрода. К этим реакциям относятся:

1) Анодное окисление свинца и титана: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2\bar{e}$;. $Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4\bar{e}$. Образовавшиеся ионы переходят в раствор, вызывая потерю массы электрода.

2) Взаимодействие с активным хлором: активный хлор, образующийся на аноде ($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$), является сильным окислителем и может активно

взаимодействовать с материалом электрода, образуя хлориды, которые затем растворяются.

3) Электрохимическая коррозия: различия в электрохимическом потенциале между различными участками поверхности электрода могут приводить к образованию микрогальванических пар и ускоренной коррозии.

Модифицирование диоксида свинца диоксидом титана теоретически должно улучшать коррозионную стойкость, модифицируя структуру и свойства поверхностного слоя. Однако, при высоких плотностях тока защитный эффект TiO_2 может быть недостаточным. Тенденция к стабилизации скорости коррозии после начального периода быстрого разрушения указывает на возможность формирования защитной пленки. Для изучения природы и свойств этой пленки необходимо провести комплекс исследований, включающий: морфологию и элементный состав методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионным анализом (EDS); химическое состояние элементов и состав пленки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS); электрохимические свойства и коррозионную стойкость методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS).

Электрокоррекция pH. Для более точного коррозионного испытания электрода был проведен анализ результатов дальнейшего исследования. Это процесс производства гипохлорита натрия и нитрата натрия. Полученные результаты коррозионных испытаний электродов на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана, в различных электролитах и при разных плотностях тока позволяют сделать ряд важных выводов о влиянии условий электролиза на долговечность электрода (рисунок 50).

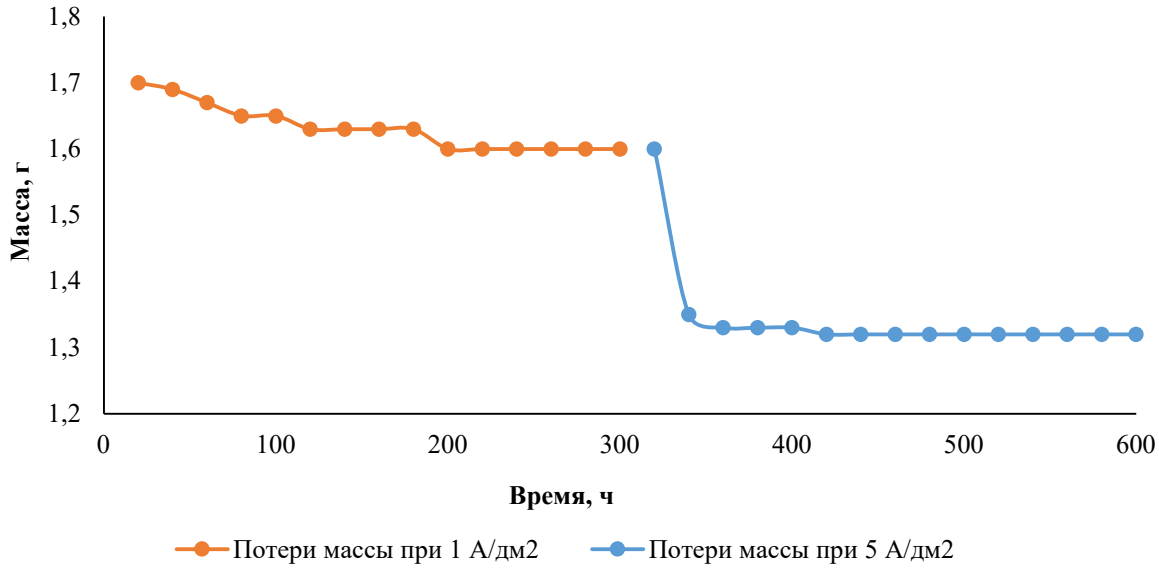


Рисунок 50 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе хлорида натрия (Галит). Условия эксперимента: C_{NaCl} (галит) = 200 г/л; i_v = 1 и 5 А/дм^2; pH = 6,5; время – 600 ч.

Анализ коррозии в процессе производства гипохлорита и нитрата натрия (рисунок 50) при разной плотности тока позволил установить следующие закономерности:

Высокая плотность тока (5 А/дм²): График демонстрирует резкое снижение массы электрода в самом начале эксперимента, что свидетельствует об интенсивной коррозии. Этот процесс, вероятно, связан с активным электрохимическим окислением материала электрода под воздействием высокой плотности тока. Последующая стабилизация может быть обусловлена образованием пассивирующего слоя на поверхности электрода, замедляющего дальнейшую коррозию, либо истощением наиболее подверженных коррозии компонентов материала.

Низкая плотность тока (1 А/дм²): Потеря массы происходит более плавно и равномерно, что указывает на меньшую интенсивность коррозионных процессов. Стабилизация графика после 300 часов говорит о

достижении равновесия между процессами коррозии и возможного пассивирования.

Из проведенного анализа видно, что плотность тока оказывает существенное влияние на скорость коррозии. Увеличение плотности тока приводит к значительному ускорению разрушения материала электрода. Это подчеркивает необходимость тщательного контроля плотности тока в процессах, где важна долговечность электродов.

Результаты на рисунках 51-53, демонстрирующие коррозию в растворах Na_2SO_4, NaCl и $NaNO_3$, подтверждают общую тенденцию, наблюдавшуюся в эксперименте по производству гипохлорита и нитрата натрия.

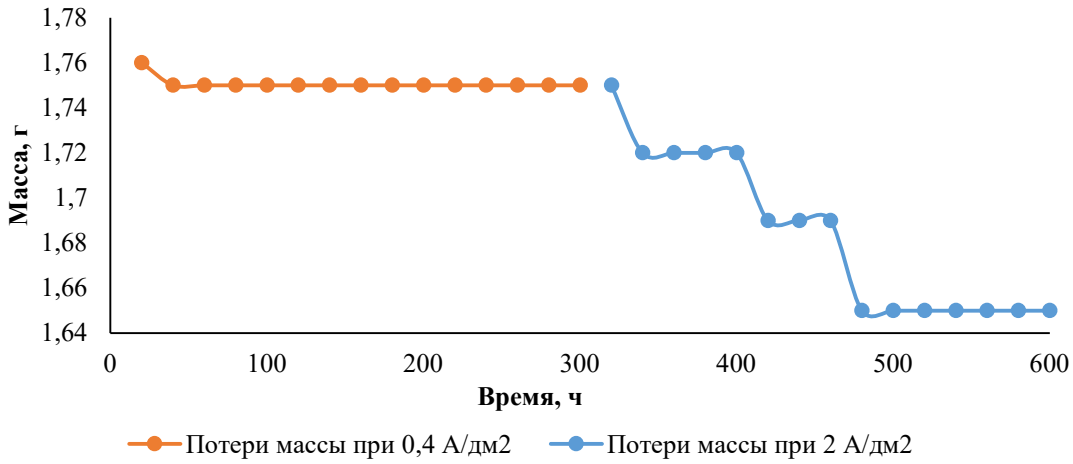


Рисунок 51 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе сульфата натрия в процессе электрокоррекции pH. Условия эксперимента: $C(Na_2SO_4)$ = 150 г/л; i_v = 1 и 2 А/дм^2; pH = 6,5; время – 600 ч.

Высокая плотность тока (2 А/дм^2): Во всех трех электролитах высокая плотность тока приводит к значительно более быстрой потере массы электрода по сравнению с более низкими плотностями тока. Это связано с высокой плотностью тока ускоряет электрохимические процессы, приводящие к деградации материала электрода.

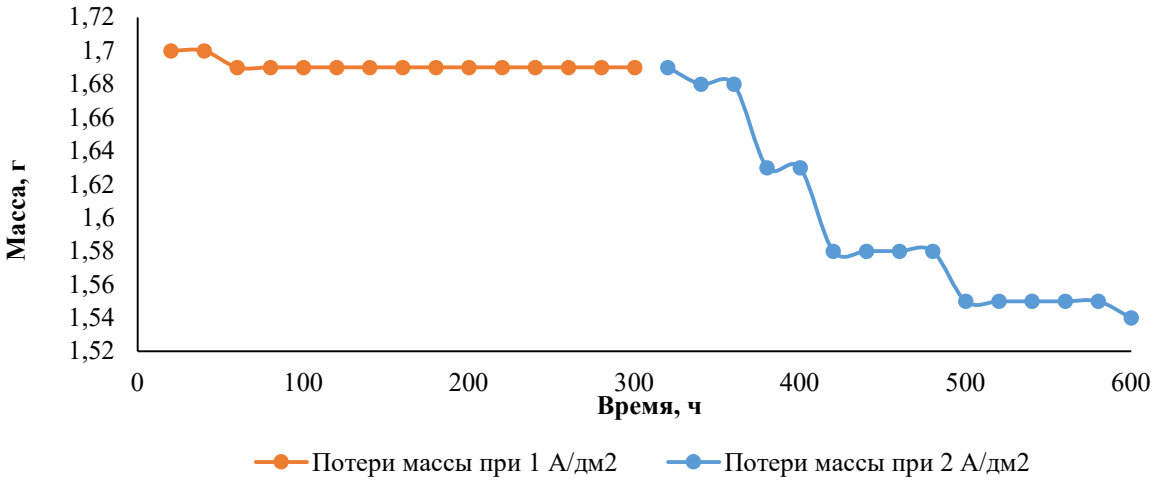


Рисунок 52 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе хлорида натрия в процессе электрокоррекции pH. Условия эксперимента: C(NaCl) = 150 г/л; i_v = 1 и 2 А/дм^2; pH = 6,5; время – 600 ч.

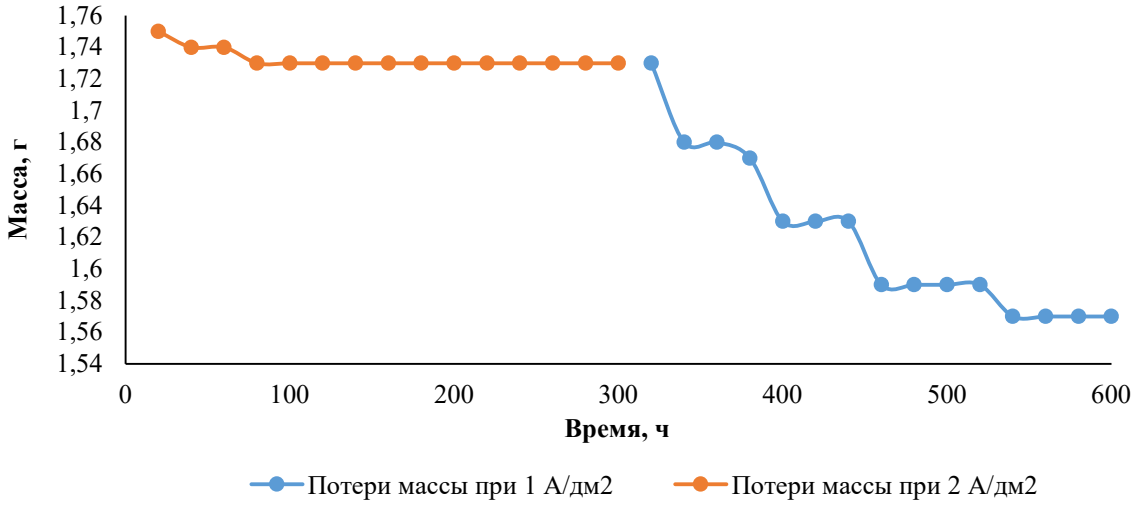


Рисунок 53 – Исследование потери массы покрытия электрода на основе диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана в растворе нитрата натрия в процессе электрокоррекции pH. Условия эксперимента: C($NaNO_3$) = 150 г/л; i_v = 1 и 2 А/дм^2; pH = 6,5; время – 600 ч.

При низких плотностях тока (0,4–1 А/дм²): Электрод PbO_2–TiO_2 демонстрирует минимальную потерю массы и стабильную работу с незначительными колебаниями в зависимости от электролита. Более высокие токи (2–5 А/дм²) увеличивают потерю материала в слое покрытия электрода

из-за повышенной электрохимической активности, поэтому низкие токи предпочтительны для длительной работы, тогда как более высокие токи могут использоваться для контролируемого травления или удаления материала.

Результаты экспериментов с электрофлотацией показали, что в растворах сульфата, хлорида и нитрата натрия, при увеличении плотности тока с 0,4 до 1 А/дм^2, интенсивная потеря массы электрода происходит при длительном воздействии.

В процессе обессоливании в растворе сульфата натрия (Na_2SO_4) увеличение плотности тока с 1 до 3 А/дм^2 также привело к значительному увеличению скорости коррозии электрода.

В процессе получения гипохлорита и хлората натрия в растворе хлорида натрия (Галит) увеличение плотности тока с 1 до 5 А/дм^2 привело к резкой потере массы электрода на начальном этапе эксперимента.

В растворах Na_2SO_4, NaCl и $NaNO_3$ при электрокоррекции pH скорость коррозии существенно зависит от плотности тока. Высокая плотность тока (2-5 А/дм²) значительно ускоряет разрушение материала электрода, в то время как при низкой плотности тока (0,4-1 А/дм²) коррозия протекает медленнее, обеспечивая большую долговечность.

Было проведено обобщение полученных даных и дана оценка устойчивости анодов на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) в условиях электрохимических процессов получения неорганических веществ и обессоливания, электрофлотации и электрокоррекции pH (рисунок 54). Измерения потери толщины покрытия проводились при различных плотностях тока, соответствующих технологическим режимам исследованных процессов. Исходная толщина покрытий 190-210 мкм.

Как и в испытаниях, приведённых выше, для обобщения взяты данные по продолжительности испытаний 600 часов для каждого электрохимического процесса. Сперва процесс проводился 300 часов при низкой плотности тока, потом 300 часов при высокой.

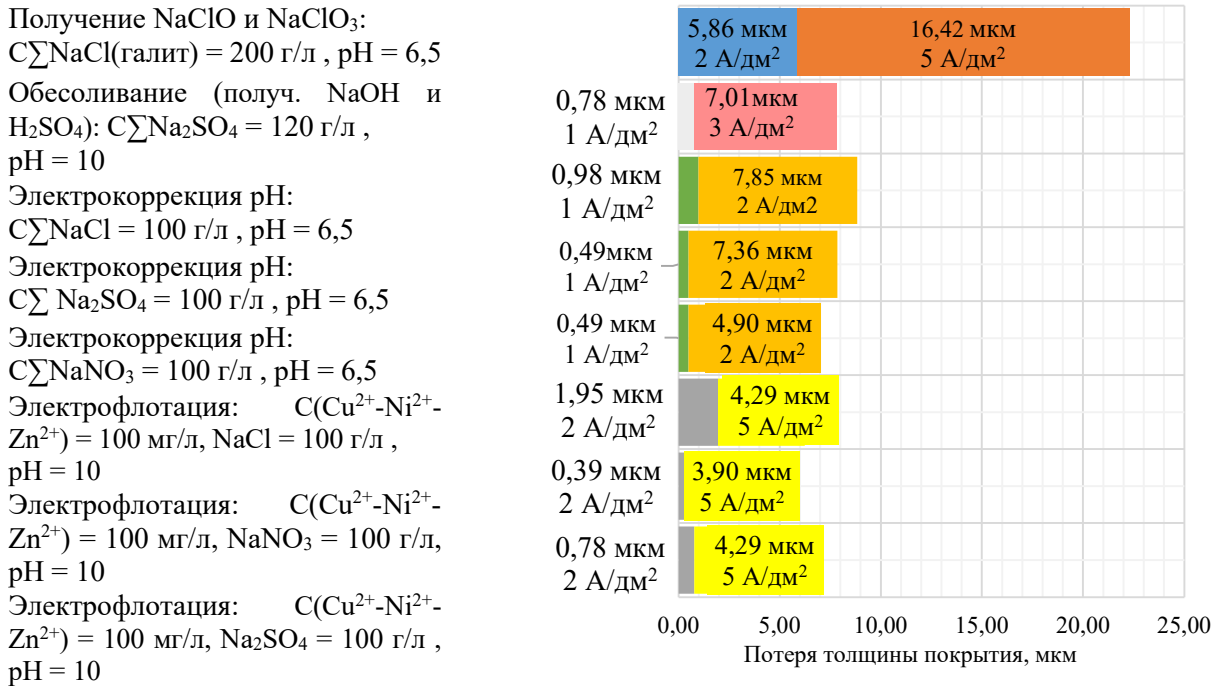


Рисунок 54 – Изменение толщины покрытия PbO_2-TiO_2 испытанный в различных электрохимических процессах. $\tau_{\sum}$ – 600 ч. (300 ч. при $i_{мин}$ + 300 ч. при $i_{макс}$)

Можно сделать следующие общие выводы о устойчивости разработанного анодного материала в различных электрохимических процессах:

1. Электрофлотация: $C\sum Me(Cu^{2+}\text{-}Ni^{2+}\text{-}Zn^{2+})$ = 100 мг/л, pH = 10,. Сравнительный анализ потерь покрытия в средах с различными солями (Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl при одинаковой концентрации 100 г/л) показал наибольшую агрессивность хлоридной среды. Это согласуется с известной способностью ионов хлора ускорять процессы анодного растворения и провоцировать образование активных форм хлора, что, в свою очередь, усиливает деградацию и разрушение покрытия. Минимальные потери массы покрытия были зафиксированы при использовании нитратной среды ($NaNO_3$).

2. Электрокоррекция pH (pH = 6,5, $C_{соли}$ = 100 г/л). Потери покрытия в этом процессе оставались относительно низкими при плотности тока 1 А/дм^2, но при увеличении до 2 А/дм^2 различия между средами становятся более

выраженными. Наименьшая стойкость, как и при исследовании процесса электрофлотации, была отмечена в хлоридной среде. При использовании Na_2SO_4 наблюдалась относительно стабильная картина с умеренными потерями. В присутствии $NaNO_3$ наблюдалось значительное усиление коррозии с увеличением плотности тока.

3. Обессоливание (pH = 10, $C_{Na_2SO_4}$ = 120 г/л). При обессоливании в сульфатной среде с высокой концентрацией солей были зафиксированы умеренные потери покрытия даже при изменении плотности тока с 1 до 3 А/дм^2. Это подчеркивает относительно низкое воздействие сульфатов на материал электродов и подтверждает их применимость при длительной эксплуатации оборудования.

4. Получение гипохлорита и хлората натрия (pH = 6,5, C_{NaCl} = 200 г/л). Процесс сопровождается наиболее выраженной коррозией, особенно при максимальной плотности тока (5 А/дм^2). Высокое содержание хлоридов, а также образование активных форм хлора и других окислителей приводит к интенсивному разрушению электрода.

3.8.2 Исследование электрохимической устойчивости анодов PbO_2-TiO_2 методом циклической вольтамперометрии (ЦВА)

В данном разделе представлены результаты коррозионных испытаний полученных электродов, методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА является эффективным электрохимическим методом, позволяющим исследовать окислительно-восстановительные свойства и электрохимическую стабильность материалов электродов, а также оценивать их эксплуатационные характеристики. В частности, данный метод позволяет получить важную информацию о кинетике переноса заряда, диффузионных процессах и обратимости окислительно-восстановительных реакций, происходящих на границе раздела электрод-электролит.

В рамках данной работы ЦВА применялась для оценки электрохимической активности и стабильности анодных материалов в различных солевых растворах, что позволило установить влияние состава

электролита на характеристики анода, включая перенос ионов, электропроводность и кинетику реакций. Целью исследования являлось изучение электрохимического поведения анодных материалов в различных солевых растворах с помощью ЦВА для выявления влияния различных ионных сред на анодные реакции, электрохимическую стабильность и потенциальные возможности применения в системах накопления и преобразования энергии.

Сравнительный анализ электролитов (Na_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$).

Исследованы три раствора (Na_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$), в которых проводились циклические вольтамперометрические испытания анодов на основе PbO_2-TiO_2. Основное внимание уделено изменению анодного и катодного токов, а также устойчивости материала при многократном циклировании.

Общие тенденции. Во всех трех электролитах наблюдается устойчивое поведение электрода PbO_2-TiO_2 в диапазоне потенциалов до ~2000–2500 мВ. Отсутствие значительных изменений между 1-м и 50-м проходами указывает на относительную стабильность материала в этих условиях. Слабо выраженный или отсутствующий катодный пик восстановления электрода PbO_2-TiO_2 говорит о незначительной деградации электрода.

В таблице четко представлены основные различия в поведении электродов PbO_2-TiO_2 в разных электролитах (таблица 23).

Таблица 23 – Основные различия в поведении электродов PbO_2-TiO_2 в разных электролитах

Параметр	**Na_2SO_4**	**NaCl**	**$NaNO_3$**
Анодные токи	Высокие	Наибольшие	Средние
Восстановитель-ный пик	Слабый	Почти отсутствует	Незначительный
Стабильность электрода	Высокая	Возможна частичная деградация	Высокая
Возможные побочные процессы	$PbO_2 + SO_4^{2-} \leftrightarrow PbSO_4$	$PbO_2 + Cl^- \leftrightarrow PbOCl_2$ или коррозия	Малая электрохимическая активность NO_3^-

NaCl: наибольшие анодные токи могут быть обусловлены влиянием хлорид-ионов на поверхностные реакции PbO_2. Однако, это также может привести к увеличению вероятности деградации электрода из-за образования растворимых комплексов свинца (например, $[PbCl_4]^{2-}$).

Na_2SO_4: высокие токи при малом изменении формы кривой свидетельствуют о высокой электрохимической активности без значительного растворения PbO_2. Возможна реакция образования $PbSO_4$ на поверхности электрода, но, вероятно, она не приводит к существенной деградации.

$NaNO_3$: более низкие анодные токи указывают на наименьшую электрохимическую активность среды и высокую инертность PbO_2 в этих условиях. Нитрат-ионы менее склонны к участию в электрохимических реакциях с PbO_2, что обеспечивает более стабильную, но менее активную систему.

Возможные механизмы протекающих реакций:

Анодная область:

Основная реакция окисления: $PbO_2 + H_2O \rightarrow PbO_4 + 2H^+ + 2\bar{e}$. Однако, образование PbO_4 не обязательно приводит к значительному разрушению электрода, поскольку PbO_4 может оставаться на поверхности.

В присутствии хлорид-ионов: Возможны побочные реакции с PbO_2 с образованием хлоридов свинца ($PbCl_x$), которые могут быть растворимыми или образовывать пассивирующие слои, приводя к деградации или пассивации электрода.

Катодная область:

Реакция восстановления: $PbO_2 + 2\bar{e} + 2H^+ \rightarrow PbO + H_2O$. Отсутствие выраженного пика восстановления свидетельствует о том, что этот процесс протекает слабо или требует значительного перенапряжения.

Далее приводится анализ циклических вольтамперограмм с использованием потенциостата IPC-Pro (рисунки 55-57).

Анализ в растворе Na_2SO_4

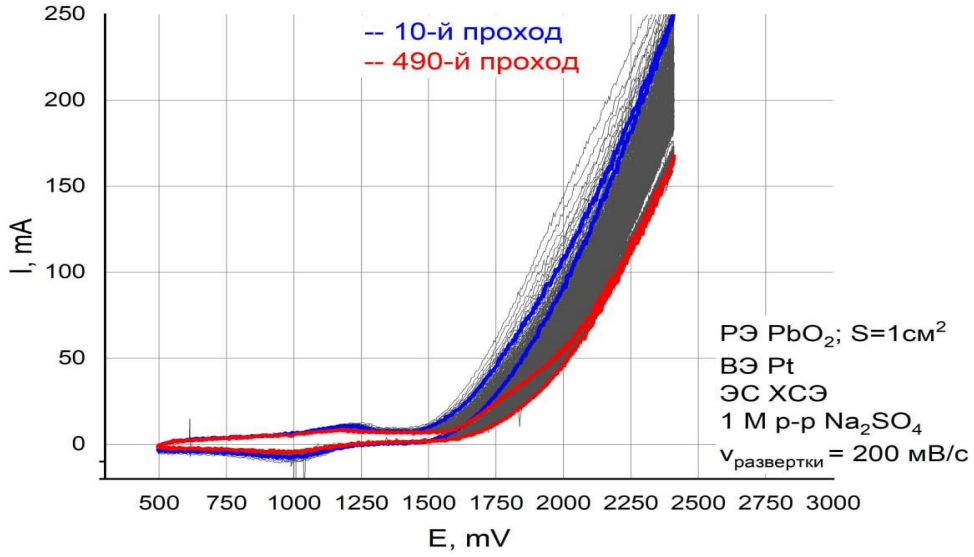


Рисунок 55 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривые электрода PbO_2 в растворе Na_2SO_4

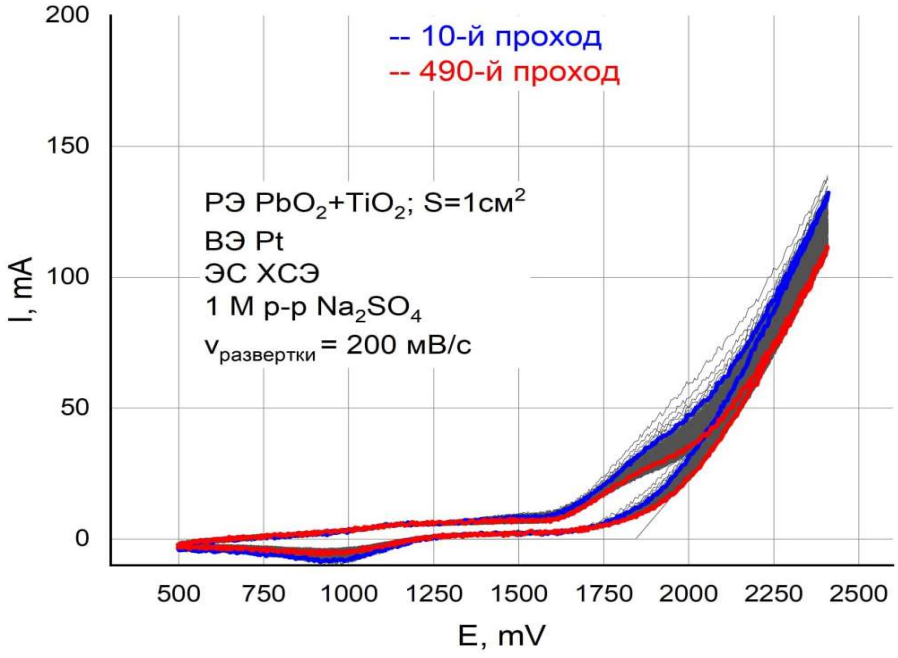


Рисунок 56 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривые электрода PbO_2–TiO_2 в растворе Na_2SO_4

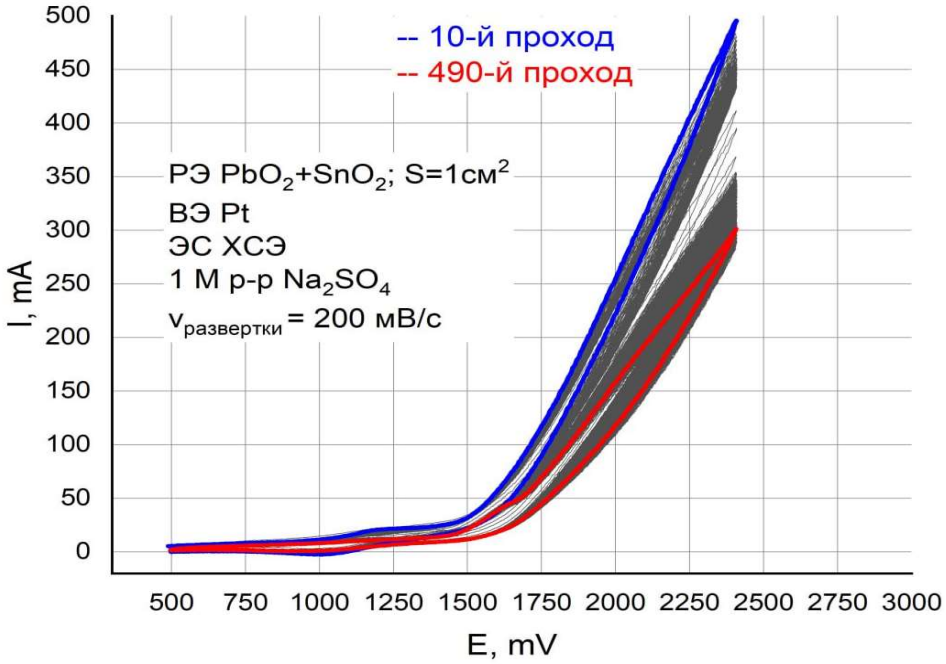


Рисунок 57 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривые электрода PbO_2–SnO_2 в растворе Na_2SO_4

Приведенные на рисунках 53-55 циклические вольтамперограммы (ЦВА) отображают электрохимическое поведение трех различных электродных материалов: PbO_2, PbO_2–TiO_2 и PbO_2–SnO_2 в 1 м растворе Na_2SO_4. Данные сравниваются с 10-м циклом (синим цветом) и 490-м циклом (красным цветом), чтобы оценить стабильность и производительность этих электродов.

Электрод PbO_2 демонстрирует увеличение плотности тока с ростом мощности, но теряет эффективность процесса при длительном циклировании из-за структурной нестабильности. Электрод PbO_2–TiO_2 показывает более высокую плотность тока и превосходную стабильность, вероятно, благодаря улучшенной проводимости и структурной поддержке с диоксидом титана (TiO_2). Электрод PbO_2–SnO_2 имеет несколько меньшую активность, но улучшенную циклическую стабильность, что указывает на то, что SnO_2 укрепляет структуру электрода и замедляет деградацию электрода. Таким образом, для применений, где необходима высокая электрохимическая активность и долговременная стабильность, наиболее подходящим выбором является электрод PbO_2–TiO_2. Если же стабильность является приоритетом,

разумной альтернативой будет PbO_2–SnO_2. В то же время чистый PbO_2, несмотря на высокие первоначальные показатели, не рекомендуется для длительного использования из-за значительного разложения со временем.

Анализ в растворе NaCl

Далее были исследованы в растворе 1м NaCl для различных электродных материалов (рисунки 58-60). Исследованными электродами являются:

- PbO_2 (диоксид свинца)
- PbO_2–TiO_2 (диоксид свинца с диоксидом титана)
- PbO_2–SnO_2 (диоксид свинца с диоксидом олова)

На каждом графике сравниваются 10-й цикл (синяя кривая) и 490-й цикл (красная кривая), что указывает на электрохимическую стабильность и эксплуатационные характеристики материала электрода при повторном циклировании.

Сила тока (I, в мА) сопоставляется с потенциалом (E, в мВ), показывая характеристики окисления и восстановления каждого материала электрода.

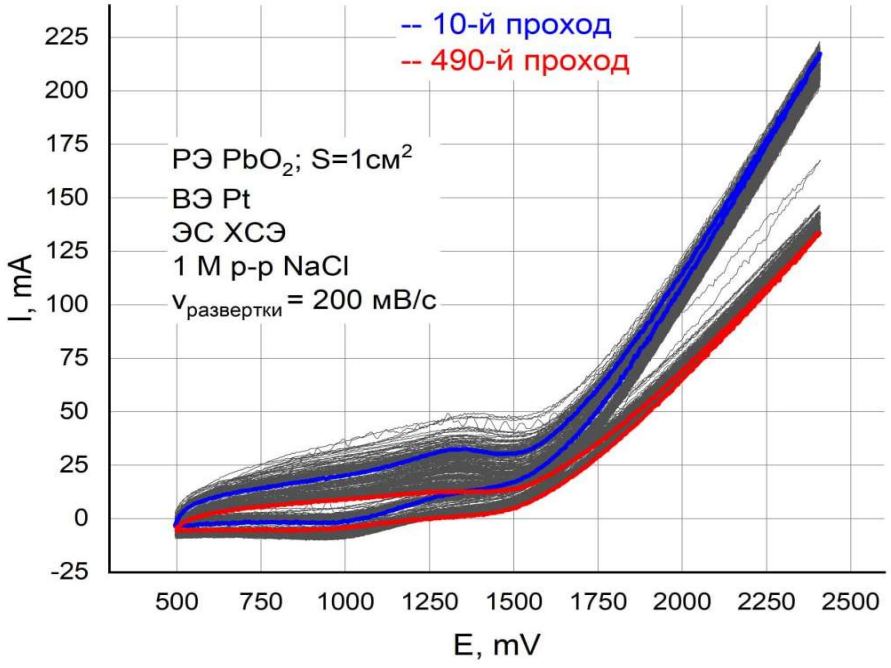


Рисунок 58 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривые электрода PbO_2 в растворе NaCl

Из рисунка 56, первоначально реакция на ток высокая, но с течением времени (490-й цикл) ток уменьшается. Снижение тока свидетельствует о том, что электрод-PbO со временем подвергается деградации, что приводит к снижению электрохимической активности. Отклонение между 10-м и 490-м циклами относительно велико, что указывает на нестабильность.

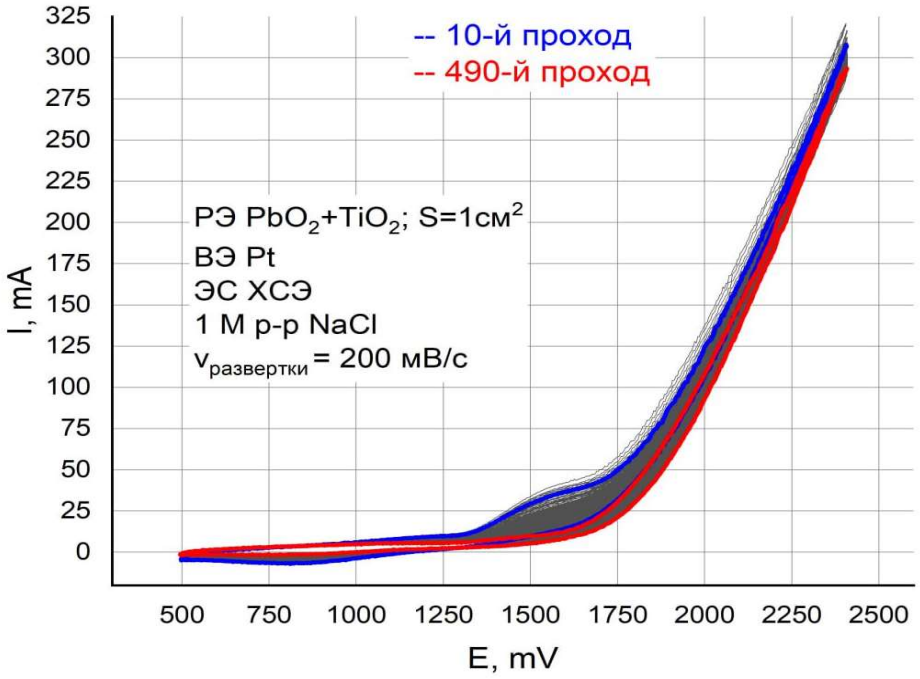


Рисунок 59 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривыхе электрода PbO_2–TiO_2 в растворе NaCl

Согласно рисунку 57, токовый отклик остается высоким и постоянным между 10-м и 490-м циклами. Перекрытие красной и синей кривых свидетельствует о повышении стабильности и снижении деградации. TiO_2, вероятно, повышает механическую и электрохимическую стабильность PbO_2, снижая его деградацию при длительном цикле.

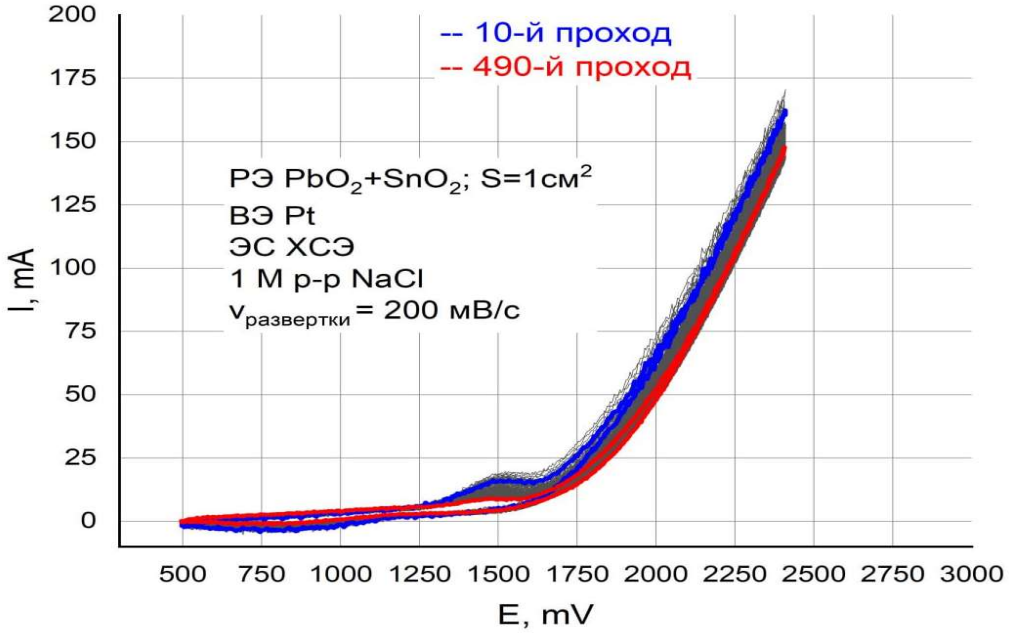


Рисунок 60 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривыхе электрода PbO_2+SnO_2 в растворе NaCl

Согласно рисунку 58, ток остается стабильным на протяжении всего цикла с небольшим отклонением между 10-м и 490-м циклами. По сравнению с чистым PbO_2, добавление SnO_2 повышает стабильность, но эффект несколько менее выражен, чем у TiO_2. SnO_2, возможно, улучшает проводимость и структурную целостность, но не так эффективно, как TiO_2, в поддержании долгосрочной стабильности.

Анализ в растворе $NaNO_3$

На рисунках 59-61 представлены сравнительные графики циклической вольтамперометрии (CV) различных электродных материалов в 1 М растворе наноразмерных частиц. Первое изображение представляет чистый PbO_2 в качестве рабочего электрода (Рисунок 61), второе изображение представляет PbO_2, легированный TiO_2 (Рисунок 62), а третье изображение представляет PbO_2, легированный SnO_2 (Рисунок 63). На каждом графике сравниваются 10-й (синий) и 490-й (красный) циклы, что свидетельствует о стабильности и электрохимическом поведении при длительном циклировании.

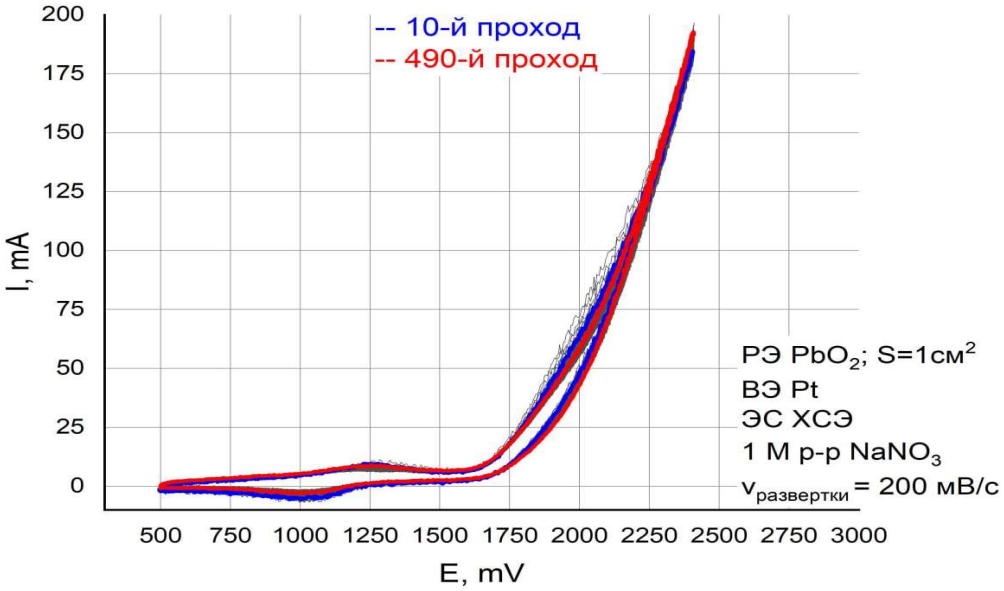


Рисунок 61 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривые электрода PbO_2 в растворе $NaNO_3$

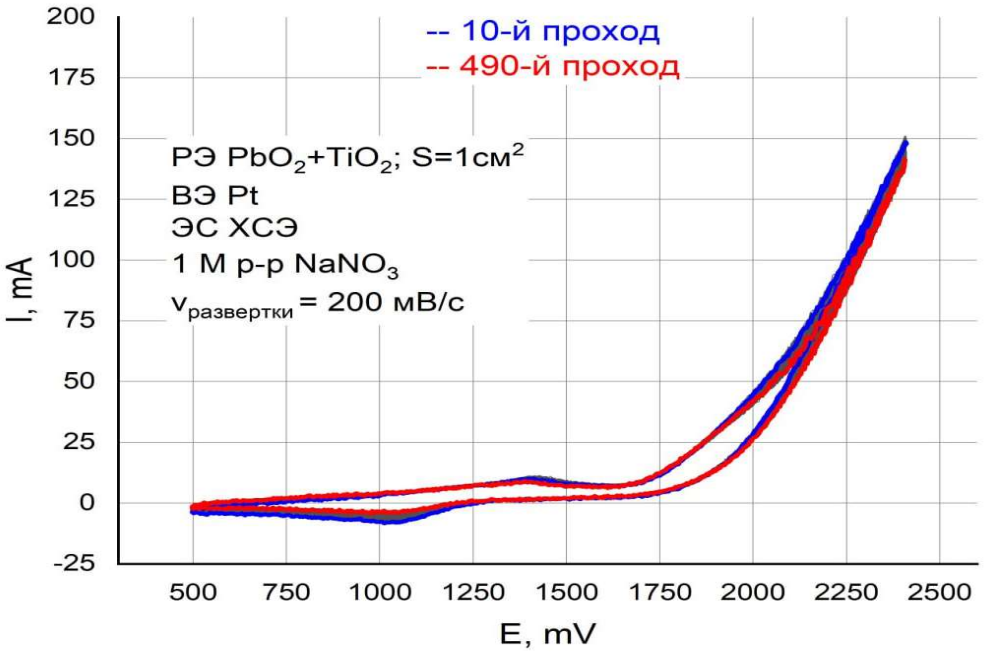


Рисунок 62 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривые электрода PbO_2-TiO_2 в растворе $NaNO_3$

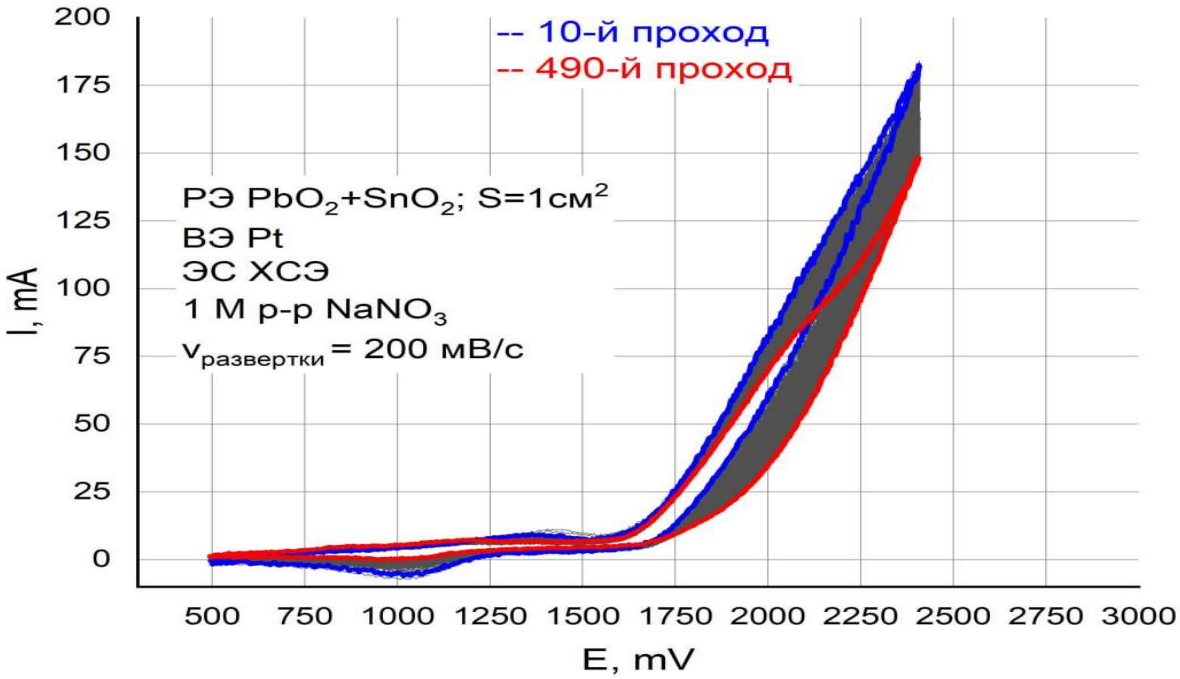


Рисунок 63 – Суммарные циклические вольтамперометрические кривые электрода PbO_2–SnO_2 в растворе $NaNO_3$

Все три электрода демонстрируют схожее электрохимическое поведение, с явным увеличением тока при более высоких потенциалах.

Электрод PbO_2 демонстрирует значительную деградацию электрода при длительном циклировании, в то время как PbO_2, модифицированный TiO_2 или SnO_2, обладает улучшенной стабильностью. Среди двух модифицированных электродов PbO_2–TiO_2 демонстрирует несколько более высокую чувствительность к току и лучшее сохранение электрохимических свойств, чем PbO_2–SnO_2, что указывает на то, что TiO_2 более эффективно повышает как проводимость, так и стабильность. В целом, модифицирование PbO_2 оксидами металлов, особенно TiO_2, улучшает электрохимические характеристики и долговечность, что делает электрод PbO_2–TiO_2 наиболее перспективным материалом для долговременного применения в электрохимических процессах, требующего как высокой активности, так и стабильности электрода. Электрод PbO_2–SnO_2 также улучшает стабильность по сравнению с

чистым электродом PbO_2, однако в меньшей степени. В целом, электрод PbO_2–TiO_2 превосходит PbO_2–SnO_2 по токовой реакции и сохранению электрохимических свойств, что делает его наиболее перспективным для долговременного применения. Состав электролита влияет на производительность: NaCl способствует более высоким анодным токам и потенциальной деградации, в то время как $NaNO_3$ демонстрирует более низкую активность. Модификация TiO_2 также повышает коррозионную стойкость, продлевая срок службы электрода в агрессивных средах.

3.9 Сравнение энергопотребления электрохимических процессов получения неорганических веществ, обессоливания и электрофлотации при использовании анодов PbO_2-TiO_2 и ОРТА

Электрохимические методы широко применяются в процессах очистки воды, электроокисления органических и неорганических загрязнителей, а также в синтезе и модификации веществ. Одним из ключевых факторов, определяющих практическую применимость электрохимических технологий, является их энергетическая эффективность, которая в значительной степени зависит от типа анодного материала, состава электролита и плотности тока.

Выбор фонового электролита (Na_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$) оказывает существенное влияние на рабочее напряжение ячейки и, следовательно, на энергопотребление процесса.

В настоящей работе проведён сравнительный анализ энергозатрат электрохимического процесса при использовании анодов PbO_2–TiO_2 и ОРТА в различных электролитах при фиксированном времени обработки для каждого процесса и плотностях тока в диапазоне 0,1 – 5 А/дм^2. Показано, что уравнения использовались для расчета энергии для исследовательских процессов.

Расчет приведен ниже в качестве примера с использованием параметров процесса обессоливания.

Рассчитаем потребление энергии для следующих указанных параметров.

Дано:

- Плотность тока: $i = \frac{1\text{А}}{\text{дм}^2} = 100$ А/м²
- Площадь электрода: $A = 0{,}0036$ м²

- Напряжение: $U = 7{,}8$ В
- Время: $\tau = 2{,}5$ *ч* = 9000 с

1. Ток

$$I = i \cdot A = 100 \cdot 0{,}0036 = 0{,}36 \text{ А} \quad (48)$$

3. Потребляемая энергия:

$$W = U \cdot I \cdot t \text{ [В А с]} \quad (49)$$

$$W = 7{,}8 \text{ В} \cdot 0{,}36 \text{ А} \cdot 9000 \text{ с},$$
$$W = 25272 \text{ В·А·с (Дж)}$$
$$W = \frac{25272}{3600} = 7{,}02 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$$

4. Перевод в кВт·ч:

$$W_{\text{кВт.ч}} = \frac{7{,}02}{1000} = 702 \cdot 10^{-5} \text{ кВт} \cdot \text{ч} \quad (50)$$

Аналогичным образом, расчеты были проведены и для других исследованных процессов в таблице 24 с использованием уже упомянутых выше уравнений.

Анализ экспериментальных данных в таблице 24 по энергопотреблению электрохимических процессов электрофлотации, получения гипохлорита и хлората натрия, а также обессоливания растворов при использовании анодов PbO_2–TiO_2 и ОРТА показывает, что ключевыми факторами, определяющими энергетические затраты, являются плотность тока, продолжительность процесса, состав электролита и конструкция электролизёра (безмембранный или мембранный режим).

Для процессов электрофлотации при сравнительно малом времени обработки (15 мин) энергозатраты остаются на низком уровне и возрастают с увеличением плотности тока от 0,1 до 1 А/дм². Наименьшие значения энергии характерны для сульфатных растворов, что связано с их высокой электропроводностью и отсутствием энергоёмких побочных анодных реакций. В большинстве режимов анод ОРТА демонстрирует несколько более высокие значения напряжения, однако суммарное энергопотребление остаётся

сопоставимым с анодом (PbO_2–TiO_2), что указывает на близкие энергетические характеристики анодов при коротком времени электролиза.

Таблица 24 – Сравнение энергопотребления электрохимических процессов при использовании анодов PbO_2-TiO_2 и ОРТА

Процесс	Соли, (г/л)	$U_я$, В			τ, мин	Энергия, кВт·ч($\cdot 10^{-5}$)		
		PbO_2–TiO_2 / ОРТА				PbO_2–TiO_2 / ОРТА		
i_a, А/дм^2		0,5	2	4		0,5	2	4
Электро-флоата-ция	Na_2SO_4 (100)	3/2,8	3,7/3,7	4,4/4,4	15	4,6/4,3	22,7/22,7	53,9/57,6
	NaCl (100)	2,6/2,5	3,1/3	3,5/3,5		3,9/3,8	18,9/18,4	42,9/42,9
	$NaNO_3$ (100)	2,7/2,6	3,3/3,1	4/3,7		4,1/3,9	20,2/18,9	49/45
i_a, А/дм^2		1	2,5	5	30	1	2,5	5
Полу-чение NaClO и $NaClO_3$	NaCl (200) б/м[1]	2,9/2,9	3,6/3,6	4,5/4,6		52/52	162/162	405/414
	NaCl (200) мем[2]	3,1/3,5	4,1/4	5,3/5,5		53/63	185/180	477/495
i_a, А/дм^2		1	2	3	150	1	2	3
Обессо-ливание	Na_2SO_4: (20, 120)	7,8/9,4	15,2/18,7	20,1/24		702/846	2736/3366	5427/6480
		6,4/6,7	9/9	10,2/11		576/603	1620/1620	2754/2970
Примечание: площадь анодов 0,0036 м^2; 1 – безмембранный электролиз; 2 – мембранный электролиз								

В процессах получения NaClO и $NaClO_3$, протекающих при более высокой продолжительности (30 мин) и плотностях тока до 5 А/дм², наблюдается существенный рост энергозатрат. Особенно отчётливо проявляется влияние плотности тока: при переходе от 1 к 5 А/дм² энергия увеличивается в 1,3–1,6 раза. Мембранный режим сопровождается ростом рабочего напряжения (3,5–5,5В) и, как следствие, увеличением энергопотребления ($63\cdot10^{-5}$–$99\cdot10^{-5}$ кВт·ч), особенно для анода ОРТА. Это указывает на дополнительный вклад мембранного сопротивления и омических потерь, которые становятся значимыми при высоких токовых нагрузках.

Наибольшие абсолютные значения энергопотребления зафиксированы в процессах электрохимического обессоливания, что обусловлено длительным временем электролиза (150 мин) и высокими рабочими напряжениями. При увеличении плотности тока от 1 до 3 А/дм² энергозатраты возрастают кратно,

достигая максимальных значений в мембранном режиме. При этом анод ОРТА, несмотря на более высокие рабочие напряжения, в ряде режимов демонстрирует сопоставимые или несколько более низкие энергозатраты по сравнению с анодом (PbO_2–TiO_2), что свидетельствует о более эффективном протекании анодных процессов при длительной эксплуатации.

Полученные результаты показывают, что энергопотребление большинства электрохимических процессов при использовании анодов PbO_2–TiO_2 сопоставимо с энергопотреблением при использовании анодов ОРТА. При этом следует отметить, что использование разработанных анодов в процессе обессоливания методом мембранного электролиза, а также в процессе получения NaClO и $NaClO_3$ безмембранным методом в присутствии дихромата натрия позволяет снизить энергопотребления процессов по сравнению с использованием электродов ОРТА.

3.10 Расчет и сравнение технико-экономических показателей получения анода на основе модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2) и ОРТА толщиной 200 мкм в ценах 2025 года

Для количественной оценки энергозатрат, связанных с электроосаждением модифицированного диоксида свинца (PbO_2-TiO_2), был проведен расчет на основании законов Фарадея. Предполагается нанесение покрытия толщиной 200 мкм на площадь 1 м².

Масса осажденного вещества рассчитывается по формуле:

$$m=\rho \cdot h \cdot A=9400 \cdot 0{,}0002 \cdot 1=1{,}88 \text{ кг} \quad (51)$$

Где, плотность PbO_2: ρ= 9400 кг/м³; толщина покрытия: h= 200 мкм = 0,0002 м, площадь: A= 1 м²

Полученная масса составляет = 1,88 кг

Количество вещества в молях определяется по формуле:

$$\eta = m \cdot 1000/M = 1880/239{,}2 = 7{,}86 \text{ моль} \quad (52)$$

Где, молярная масса PbO_2: M = 239,2 г/моль.

В результате получено η = 7,86 моль

С учетом того, что при осаждении PbO_2 участвуют четыре электрона на одну молекулу (z = 2), общее количество электрического заряда вычисляется как:

$$Q = \eta \cdot z \cdot F = 7{,}86 \cdot 2 \cdot 96485 = 1516744{,}2 \text{ Кл} \quad (53)$$

Где F= 96485 Кл/моль— постоянная Фарадея.

Энергия, затрачиваемая на электроосаждение, рассчитывается по формуле:

$$E = U \cdot Q \quad (54)$$

Где, U=2,5 В при напряжении, получаем: E = 2,5·1516744,2 = 3791860,5 Дж. Для перевода в кВт*ч используется соотношение: 1 кВт*ч = 1000 Вт × 3600 секунд = 3 600 000 Дж, следовательно, , E = 3 791 860,5/3 600 000 = 1,05 кВт*ч.

При стоимости электроэнергии 6 рублей за 1 кВт*ч суммарные энергозатраты составляют: C = 1,05 × 6 = 6,32 руб.

Укрупнённые технико-экономические показатели получения электродов PbO_2–TiO_2 по сравнению с электродом ОРТА в ценах 2025 г. представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Технико-экономические показатели получения электродов PbO_2-TiO_2 и ОРТА

№	Материал	Толщина	PbO_2–TiO_2	ОРТА
			Стоимость за 1 м^2, тыс. руб	Стоимость за 1 м^2, тыс. руб
1	Ti-основа (ВТ1-0)	3 мм	10	10
2	98% PbO_2 + 2% TiO_2	0,2 мм	17,512	-
	65% TiO_2 + 35% RuO_2	0,2 мм	-	250,50
Всего за 1м^2:			27,512	260,50

Таким образом показано, что стоимость получения электродных материалов на основе PbO_2–TiO_2 ниже стоимости электрода ОРТА приблизительно в 10 раз. Материалы, применяемые для получения электродов, являются доступными, что делает разработанный электродный материал перспективным для использования в развивающихся странах с учётом выбранных областей применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения научного исследования получены основные экспериментальные результаты, характеризующие процесс электроосаждения покрытий диоксида свинца из щелочных электролитов с композиционными добавками (TiO_2 и SnO_2). Показано, что электроды на основе PbO_2-TiO_2 можно рекомендовать для использования в качестве дешёвой и простой в получении альтернативы дорогостоящих анодных материалов на основе металлов платиновой группы для различных электрохимических процессов с плотностью тока не выше 5 А/дм^2, в том числе в электрофлотационном процессе, процессе получение гипохлорита и хлората натрия, процессах обессоливания и электрокоррекции pH. Отмечено, что разработанные электродные материалы обладают высокой стабильностью и устойчивостью в средах с повышенным солесодержанием. В исследованных электрохимических процессах разработанные аноды на основе PbO_2-TiO_2 могут заменить анод ОРТА, что в некоторых случаях приводит к повышению выхода целевых продуктов и экономической эффективность процессов в целом.

В дальнейшем проведение научных исследований планируется в части расширения перечня электрохимических процессов, в которых допустимо использование разработанных электродов, а также перечня модифицирующих добавок для электродов на основе PbO_2, в т.ч.: CeO_2, RuO_2, Fe_3O_4 и т.д.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны оптимальные условия для электроосаждения PbO_2 из щелочного электролита (1 н NaOH, PbO – до насыщения): анодная плотность 1 – 3 А/дм^2, температура 60°С и перемешивание добавка TiO_2 (0,5–1 г/л), ВТ (PbO_2) 98%. Модификация диоксида свинца оксидом титана (TiO_2) значительно улучшает адгезионные свойства покрытия (PbO_2-TiO_2), обеспечивая стабильно высокие показатели адгезии (0,7-1,0 МПа) и твёрдости (369 HV).

2. Изучены закономерности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений цинка, меди и никеля из концентрированных растворов в электрофлотаторе с анодами на основе PbO_2-TiO_2. Фоновые соли влияют на скорость и эффективность процесса: комбинация хлорида и сульфата натрия суммарной концентрацией 100 г/л резко снижает степень извлечения металлов в диапазоне объёмных плотностей тока 0,1-0,8 А/л, В растворах, содержащих ионы SO_4^{2-} и NO_3^- наиболее эффективно процесс электрофлотации протекает при объёмных плотностях тока 0,1 и 0,4 А/л. Показано, в рабочих интервалах плотностей тока (0,1 и 0,4 А/л) и концентрациях солевого фона (Na_2SO_4, $NaNO_3$ и NaCl) до 50 г/л, перенапряжение анодных реакций на электроде PbO_2-TiO_2 ниже, чем на ОРТА, что способствует повышению газонасыщенния раствора.

3. Процесс электрохимического синтеза гипохлорита и хлората натрия с анодами на основе PbO_2-TiO_2 позволяет получить продукты с высоким ВТ и провести их разделение за счёт использования безмембранного электролиза с добавлением дихромата натрия. Выход по току $NaClO_3$ достигает 89% (анодная плотность тока 1 А/дм^2).

4. Установлен оптимальный диапазон мембранной плотности тока для проведения электролиза процесса обессоливания раствора 120 г/л Na_2SO_4: 1 – 3 А/дм^2. Средний выход по току NaOH в трёхкамерном мембранном

электролизёре с мембраной МК-40Л составил около 76% (катодная камера), а средний выход по току H_2SO_4 на мембране МА-41 – 72% (анодная камера).

5. Анод на основе PbO_2 с добавлением TiO_2 демонстрирует существенное преимущество в себестоимости по сравнению с ОРТА – его производство обходится почти в 10 раз дешевле. При этом энергозатраты на электроосаждение покрытия минимальны. Использование разработанных электродных материалов позволяет повысить энергоэффективность электрохимических процессов, в частности, процессов мембранного обессоливания и получения гипохлорита и хлората натрия в широком диапазоне анодных плотностей тока.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Для оптимального электроосаждения PbO_2 из щелочных плюмбитных электролитов рекомендуется использовать анодную плотность тока 3 А/дм², температуру электролита 60 °С, интенсивное перемешивание и корректировку электролита свежеосаждённым $Pb(OH)_2$.

2. Добавки этиленгликоля (1 мг/л) и TiO_2 (0,5-1 г/л) положительно влияют на структуру и прочность покрытия PbO_2, а титановая основа является оптимальной для электроосаждения, обеспечивая наиболее равномерные покрытия.

3. При электрофлотационной очистке растворов следует учитывать влияние фоновых солей: комбинация хлорид- и сульфат-ионов повышает эффективность извлечения металлов, в то время как высокие концентрации SO_4^{2-} и NO_3^- оказывают отрицательное воздействие, а выбор плотности тока должен быть оптимизирован во избежание избыточного газообразования.

4. Для получения хлората и гипохлорита натрия использование диоксид-свинцовых анодов с добавлением дихромата натрия и безмембранного электролиза предпочтительнее, при этом высокая плотность тока способствует образованию гипохлорита, а низкая – хлората; при электрокоррекции pH жидких отходов аноды из диоксида свинца эффективнее ОРТА, особенно в растворах сульфата натрия, а модифицирование диоксидом титана TiO_2 значительно улучшает его механические свойства и адгезию.

5. Проводить анализ коррозионной стойкости используемых электродов (в частности, PbO_2-TiO_2) в условиях конкретного промышленного процесса для прогнозирования срока их службы и своевременной замены, что позволит минимизировать затраты на обслуживание.

Список сокращений

ОРТА – Оксидно-рутениевый-титановый анод

ОИТА – Оксидно-иридиевый-титановый анод

PbO_2-TiO_2 – Анод, модифицированный диоксидом титана

PbO_2-SnO_2 – Анод, модифицированный оксидом олова

ВТ – Выход по току

BDD – Алмазные электроды, модифицированные бором

ХПК – Химическое потребление кислорода

Нано-г – Нанографит

Cu-NCSs – Сверхрешетки из нанокристаллов меди

CuO-NCSs – N-легированные углеродные нанолистки

IBU – ибупрофен

ЭО – Электрохимическое окисление

Pt/Nb – Платинированный ниобий

PbO_2/Ti – Анод на основе диоксида свинца, нанесенный на титановую подложку

Ti/Pt/PbO_2 – Анод из диоксида титана/платины

Ti/Pt/SnO_2-Sb_2O_4 – Титановый/платиновый/оловянно-сурьмяной оксидный анод

Ti/TiO_2- НТ/PbO_2 – Анод из диоксида свинца, нанесенный на подложку из титана и диоксида титана с нанотрубками

TiO_2-НТ – Подложка из диоксида титана с нанотрубками

TiO_2-НТ/Ce-PbO_2 – Анод из диоксида свинца модифицированных церием на подложке из диоксида титана с нанотрубками

Ti/RuO_2 – Электроды из диоксида рутения на основе титана

TiO_2/нано-г – Анод, модифицированным диоксидом титана и нанографита

RuO_2-TiO_2/нано-г – Анод, модифицированным диоксидом титана и рутения и нанографита

Ti/ IrO_2 – Электроды из диоксида иридия на основе титана

SSO-16 – Белок поверхностного слоя (S-слой) Saccharolobus solfataricus (SSO), изображенный или охарактеризованный с разрешением 16 Å

Ti/Sb-SnO_2 – Диоксид олова, модифицированный сурьмой на подложке титана

ЛИА – Литий-ионные аккумуляторы

Fe_3O_4-rGO – Анод из оксида железа модифицированного оксидом графена

НК – Нафтеновая кислота

УНТ – Углеродные нанотрубки

TiO_2/г-C_3N_4 – Диоксид титана и нитрид графитового углерода

ЭФ – Электрофлотационный метод

C/PbO_2 – Электроды из диоксида модифицированного углеродом

ЭО – Электрохимическое окисление

СЭМ – Сканирующий электронный микроскоп

PbO_2–CeO_2 – Электрод модифицированного диоксидом церия

Ti/SiC-PbO_2 – Анод из диоксида свинца, модифицированный наноразмерными частицами карбида кремния на подложке титана

УЗВ – Установки замкнутого водоснабжения

Ti/PbO_2-La – Анод из диоксида свинца, легированного лантаном, на основе титана

Co-PbO_2 – Анод из диоксида свинца, модифицированный кобальтом

LCHCS– Свинцово-углеродные гибридные конденсаторы

Ti/Ce–PbO_2 – Анод из диоксида свинца, модифицированный церия на основе титана

РФА (XRF) – Рентгенофлуоресцентный анализ

EDXRF– Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

РФЛА (TXRF) – Рентгенофлуоресцентный анализ с полным отражением

ААС– Атомно-абсорбционная спектрометрия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинкина, А.А. Электрохимический синтез электрокатализаторов с использованием соединений молибдена: автореф. дис. … канд. хим. наук: 05.17.03 / Калинкина Анна Анатольевна. – М., 2009. – 16 с.

2. Левин, А. И. Теоретические основы электрохимии: учебное пособие / А. И. Левин. – Москва, 1963. – 361 с.

3. Хомченко, Г. П. Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода: учебное пособие / Г. П. Хомченко. – Москва, 1980. – 333 с.

4. Нечаев, А. В. Химия: учебное пособие / А. В. Нечаев. – Екатеринбург, 2016. – 112 с.

5. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии: учебное пособие/ Л. М. Якименко. – Москва, 1977. – 264 с.

6. Абакумов, М. В. Получение пероксодисерной кислоты электрохимическим методом / М. В. Абакумов, А. В. Колесников, М. К. Исаев, Ч.М. Ньеин, И. Д. Ахметов // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 4. – С. 36-43. DOI: 10.53884/27132854_2022_4_36.

7. Тураев, Д. Ю. Опыт промышленной эксплуатации нерастворимых анодов из платинированного титана и ниобия в растворах гальванического производства и исследование возможности их замены на нерастворимый анод на основе титана и диоксида свинца / Д. Ю. Тураев // Успехи в химии и химической технологии. –2014. – Т. 28. – № 5. – С. 105-108.

8. Ньеин, Ч.М. Электроосаждение покрытий диоксида свинца из щелочных электролитов с композиционными добавками и анализ их структуры / Ч.М. Ньеин, М. В. Абакумов, В. В. Касаткина, А. В. Колесников, Д.В. Мазурова // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 5. – С. 24-33. DOI: 10.53884/27132854_2022_5_24.

9. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // Desalination. – 2010. – Vol. 264(4). – P. 268-288. DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.069.

10. Тураев, Д. Ю. Теоретические и практические основы регенерации и утилизации мембранным и безмембранным электролизом сернокислых растворов травления меди, применяемых в производстве печатных плат / Д. Ю. Тураев, В. А. Колесников, А. Н. Попов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 1. – С. 87-98. DOI: 10.31857/S0040357121010140.

11. Болвако, А. К. Влияние анодного допирования на свойства электродных материалов на основе оксида свинца (IV) / А. К. Болвако, Я. И. Пушило // III Машеровские чтения. Естественные науки. – 2009. – С. 203-204.

12. Шмычкова, О. Б. Электрокаталитические процессы на PbO_2-электродах при высоких анодных потенциалах / О. Б. Шмычкова, В. А. Кныш, Т. В. Лукьяненко, Р. Амаделли, А. Б. Величенко //Электронная обработка материалов. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 55-63.

13. Горбачев, А. К. О возможности применения диоксидсвинцовых титановых анодов в процессе хромирования / А. К. Горбачев, Г. Г. Тульский, И. В. Сенкевич, Е.А. Слабоспицкая // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. –Т. 5. – № 2. – С. 32-37.

14. Casellato, U. Preparation of porous PbO_2 electrodes by electrochemical deposition of composites / U. Casellato, S. Cattarin, M. Musiani // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48. – № 27. – P. 3991-3998.

15. Xiaohong, Li. Electrodeposited lead dioxide coatings / Li. Xiaohong, Pletcherb. Derek, C. Frank // Chem. Soc. Rev. – 2011. – № 40. – P. 3879-3894. DOI: 10.1039/c0cs00213e.

16. Kolesnikov, A.V. Establishment of regularities of electroflotation extraction of non-ferrous metal (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) hydroxides from wastewater of various compositions in the presence of industrial surfactants / A.V. Kolesnikov, P. Aung,

T.V. Davydkova, V. A. Kolesnikov // Non-ferrous Metals. – 2021. – Vol. 50. – № 1. – P. 3-9. DOI: 10.17580/nfm.2021.01.01.

17. Джафаров, Э. А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца / Э. А. Джафаров. – Изд-во АН АзССР. – 1967. – 103 с.

18. Пат. 2652328 Российская Федерация, МПК C25D 3/38. Электролит для электролитического осаждения меди / Писарев А.С., Серов А.Н., Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Калинкина А.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т.А., заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Общество с ограниченной ответственностью Производственная компания "НПП СЭМ.М"» - № 2017123959; заявл. 06.07.2017; опубл. 25.04.2018. Бюл. № 12. – 5 с.

19. Пат. 2318080 Российская Федерация, МПК C25B 11/16. Способ изготовления электрода из диоксида свинца / Тураев Д. Ю.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Тураев Дмитрий Юрьевич» - № 2006116168/15; заявл. 12.05.2006; опубл. 25.02.2008. Бюл. № 6. – 4 с.

20. Bohao, Y. Study of simultaneously electrodepositing a/b-PbO_2 coating materials in methanesulfonic acid and its application in novel flow battery / Y. Bohao, X. Ruidong, W. Xuanbing, W. Wenbin, F. Suyang // Renewable Energy. – 2020. V. 159. – P. 885-89. DOI: 10.1016/j.renene.2020.03.159.

21. Лукьяненко, Т. В. Влияние ионных добавок на электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов / Т. В. Лукьяненко, О. Б. Шмычкова, А. Б. Величенко // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. –Харків: НТУ “ХПІ. – 2015. – С. 110-111.

22. Шпекина, В. И. Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле: дис. …канд. техн. наук: 02.00.05/ Шпекина Варвара Игоревна. – Саратов., 2016. –136с.

23. Сибилева, С. В. Обработка поверхности титановых сплавов для обеспечения адгезионных свойств (обзор) / С. В. Сибилева, С. А. Каримова //Авиационные материалы и технологии. – 2013. – № S2. – С. 25-35.

24. Шпекина, В. И. Влияние состава щелочного электролита на физико-химические свойства диоксидсвинцового электрода / В. И. Шпекина, Е. А. Савельева, В. А. Коротков //Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018). – 2018. – С. 209-210.

25. Mohd, Y. The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate / Y. Mohd, D. Pletcher // Electrochimica Acta. – 2006. – Т. 52. – № 3. – С. 786-793. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.06.013.

26. Amadelli, R. Composite PbO_2–TiO_2 materials deposited from colloidal electrolyte: electrosynthesis, and physicochemical properties / R. Amadelli, L. Samiolo, A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T.V. Luk'yanenko, F. I. Danilov // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54. – № 22. – P. 5239-5245. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.04.024.

27. Bu-ming, C. Morphology of alpha-lead dioxide electrodeposited on aluminum substrate electrode / C. Bu-ming, G. Zhong-cheng, Y. Xian-wan, C. Yuan-dong. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. – Vol. 20. – № 1. – P. 97-103. DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60103-5.

28. Винокуров, Е.Г. Электроосаждение композиционных покрытий / Е. Г. Винокуров, Л. Н. Марголин, В. В. Фарафонов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. – № 8. – С. 4-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.

29. Графушин, Р.В. Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода / Р. В. Графушин, Е. Г. Винокуров, В. С. Махина, Т.Ф. Бурухина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. –Т. 26. –№ 2. – С. 26-32. DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_2_26.

30. Кругликов, С.С. Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов / С. С. Кругликов, А. В. Тележкина, Е. С. Капустин, Д. В. Кравченко // Гальванотехника и обработка поверхности. –2017. –Т. 25. – № 3. – С. 37–40. DOI: 10.47188/0869-5326_2017_25_3_37.

31. Shmychkova, O. Bi-doped PbO_2 anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko , L. Meda, R. Amadelli // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 111. – № 30. – C.332-338. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.082.

32. Ostanova, S. V. Solubility of Lead Nitrate in Aqueous Solutions of Nitric Acid and Iron(III) Nitrate / S. V. Ostanova, S. V. Drozdov, G. L. Pashkov, A. G. Kholmogorov, V. V. Patrushev, V. G. Chumakov, A. V. Chubarov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – Vol. 74. – P. 1753-1755. DOI:10.1023/A:1014886009228.

33. Шпекина, В.И. Влияние состава щелочного электролита на физико-химические свойства диоксидсвинцового электрода/ В.И. Шпекина, Е. А. Савельева, В. А. Коротков // Электрохимия. – 2018. – С. 209-210.

34. Tatiana, V. Luk'yanenko. The synthesis and electrocatalytic activity of PbO_2-polyelectrolyte and PbO_2-surfactant composite coatings / V. Luk'yanenko. Tatiana, Olesia. B. Shmychkova, Carolina. V. Yanova, Natalia. I. Krivonosova, Alexander. B. Velichenko // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Т. 27. – № 1. – P. 91-100. DOI:10.15421/081910.

35. Lee, C. Impact of Acetate Additive on PbO_2 Plating and Oxygen Evolution in Soluble Lead Flow Batteries / C. Lee, Y. Lai, K. Pan, H. Tan, H. Chen // ACS Appl. Energy Mater. – 2020. – Vol. 3(10). – P. 9576-9584. DOI:10.1021/acsaem.0c00940.

36. Тураев, Д. Ю. Разработка научно обоснованных технологических решений для регенерации растворов на основе электромембранных процессов и анода из диоксида свинца: дис. … д-ра. тех. наук: 05.17.03 / Тураев Дмитрий Юрьевич. – М., 2019. – 340 с.

37. Li, X. Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electrocatalytic performance and stability of PbO_2 electrode / X. Li, H. Xu, W. Yan // J. Alloy. Compd. – 2017. – № 718. – P. 386-395. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.147.

38. Elaissaoui, I. Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO_2 anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye / I. Elaissaoui, H.

Akrout, S. Grassini, D. Fulginiti, L. Bousselmi // Chemosphere. – 2019. – № 217. – P.26-34. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.161.

39. Xia, Y. Fabrication and electrochemical treatment application of an Al-Doped PbO_2 electrode with high oxidation capability, oxygen evolution potential and reusability / Y. Xia, Q. Dai, M. Weng, Y. Peng, J. Luo, X. Meng, X. Luo // J. Electrochem. Soc. – 2015. – № 162. – P. E258–E262. DOI: 10.1149/2.0351508jes.

40. Fernandes, A. Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: Influence of anode material, chloride concentration and current density / A. Fernandes, D. Santos, M. J. Pacheco, L. Ciríaco, A. Lopes // Sci. Total Environ. – 2016. – № 541. – P. 282-291. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.052.

41. Niu, J. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water / J. Niu, Y. Li, E. Shang, Z. Xu, J. Liu // Chemosphere. – 2016. – № 146. – P. 526-538. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.115.

42. Yu, H. Efficient electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol using a Ti/RuO_2–SnO_2–TiO_2/ PbO_2–CeO_2 composite electrode / H. Yu, Y. Song, B. Zhao, Y. Lu, S. Zhu, J. Qu, X. Wang, W. Qin // Electrocatalysis. – 2018. – № 9. – P. 725-734. DOI: 10.1007/s12678-018-0484-0.

43. Xu, Z. Highly efficient and stable Zr-doped nanocrystalline PbO_2 electrode for mineralization of perfluorooctanoic acid in a sequential treatment system / Z. Xu, Y. Yu, H. Liu, J. Niu // Sci. Total Environ. – 2017. – № 579. – P. 1600-1607. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.180.

44. Li, Q. Fabrication of cerium-doped lead dioxide anode with improved electrocatalytic activity and its application for removal of Rhodamine B / Q. Li, Q. Zhang, H. Cui, L. Ding, Z. Wei, J. Zhai // Chem. Eng. J. – 2013. – № 228. – P. 806-814. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.064.

45. Xiaohong, L. Electrodeposited lead dioxide coatings Cite this / L. Xiaohong, D. Pletcherb, Frank C. Walsha // Chem. Soc. Rev. – 2011. –Vol. 40. – P. 3879-3894 DOI: 10.1039/C0CS00213E.

46. Goyal, A. Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode / A. Goyal, V.C. Srivastava // Chem. Eng. J. – 2017. – № 325. P. – 289-299. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.061.

47. Миронова, Е. О. Оксидные анодные электродные материалы для процессов окислительного синтеза / Е. О. Миронова, А. К. Болванко, А. А. Черник, И. М. Жарский // Система управления экологической безопасностью: сборник трудов Второй заочной Международной научно-практической конференции, Екатеринбург, 25 мая 2008 г. : в 2 т. Т. 2 : УГТУ : УПИ, – 2008. – С. 75-77.

48. Корниенко, Г. В. Электрохимическое окисление фенола на доппированном бором алмазном электроде / Г. В. Корниенко, Н. В. Чаенко, Н. Г. Максимов, В. Л. Корниенко, В.П. Варнин // Электрохимия. – 2011. – Т. 47 . – № 2. – С. 240-245.

49. Zhou, M. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism/ M. Zhou, Q. Dai, L. Lei, A. Chun'an. M //Environmental science & technology. – 2005. – Т. 39. – № 1. – С. 363-370. DOI:10.1021/es049313a.

50. Elrefaey, A. An investigation of the failure mechanisms of lead anodes in copper electrowinning cells/ A. Elrefaey, Y. Gu, J.D. James, C. Kneen, I. Crabbe, J. Sienz //Engineering Failure Analysis. – 2020. – Т. 108. – P. 104273. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2019.104273.

51. Huang, Z. Three-Dimensional Electrochemical Oxidation System with RuO_2-IrO_2/Ti as the Anode for Ammonia Wastewater Treatment / Z. Huang, Z. Li, J. Zhu, D. He //Sustainability. – 2024. – Т. 16. – № 5. – С. 1838. DOI: 10.3390/su16051838.

52. Zhang, G. Ti/RuO_2-IrO_2-SnO_2 anode for electrochemical degradation of pollutants in pharmaceutical wastewater: optimization and degradation performances / G. Zhang, X. Huang, J. Ma, F. Wu, T. Zhou //Sustainability. – 2020. – Т. 13. – № 1. – P. 126. DOI: 10.3390/su13010126.

53. Евдокимов, С. В. Электрохимическое и коррозионное поведение электродных материалов на основе композиций из диоксида рутения и

оксидов неблагородных металлов / С. В. Евдокимов // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 657-662.

54. Попов, П. А. Дезинфеканты на основе стабильных и метастабильных веществ и их применение в ветеринарии: дис. … д-ра ветеринар. наук: 06.02.05 / Попов Петр Александрович. – М., 2021. – 426 с.

55. Пчельников, И. В. Исследование коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов для производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия / И. В. Пчельников, С. И. Игнатенко, А. А. Бабаев, Л. Н. Фесенко // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Т. 28. – № 1. – С. 30.

56. Li, D. Preparation of RuO_2-TiO_2/nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium / D. Li, X. Guo, H. Song, T. Sun, J. Wan // J. Hazard. Mater. – 2018. – № 351. – P. 250-259. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.007.

57. Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review / E. Brillas, C. A. Martínez-Huitle // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. –Vol. 166–167. – P. 603-643. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016.

58. Chatzisymeon, E. Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO_2 anode / E. Chatzisymeon, A. Dimou, D. Mantzavinos, A. Katsaounis// J. Hazard. Mater. – 2009. – № 167. – P. 268-274. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.117.

59. Comninellis, C. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment / C. Comninellis, A. Nerini // J. Appl. Electrochem. – 1995. – № 25. –Vol. 25. – P. 23-28. DOI: 10.1007/BF00251260.

60. Supothina, S. Characterization of SnO_2 thin films grown from aqueous solutions / S. Supothina, M. R. De Guire // Thin Solid Films. – 2000. – № 371. – P. 1-9. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00989-5.

61. Knozowski, D. Non-active anodes based on boron-doped diamond, PbO_2 and SnO_2-Sb for anodic oxidation of water contaminants: Synthesis, properties, and

recent advances / D. Knozowski, M. Gmurek // Desalination and Water Treatment. – 2024. – P. 100655. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100655.

62. Yu, L. Preparation of porous TiO_2 -NTs/m-SnO_2-Sb electrode for electrochemical degradation of benzoic acid / L. Yu, Y. Chen, W. Han, X. Sun, J. Li, L. Wang // RSC Adv. – 2016. – № 6. – P. 19848-19856. DOI: 10.1039/C5RA26605J.

63. Seo, M. Preparation and properties of Sb-doped SnO_2/ metal substrates by sol–gel and dip coating / M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto // Ceram. Int. 33. –2007. –№ 33. – P. 625-629. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.11.013.

64. Makgae, M. E. Performance of sol–gel Titanium Mixed Metal Oxide electrodes for electro-catalytic oxidation of phenol / M. E. Makgae, M. J. Klink, A. M. Crouch // Appl. Catal. – 2008. – № 84. – P. 659-666. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.05.021.

65. Bai, H. Electrocatalytic degradation of bromocresol green wastewater on Ti/SnO_2-RuO_2 electrode / H. Bai, P. He, J. Chen, K. Liu, H. Li // Water Sci. Technol. – 2017. – №. 75. – P. 220-227. DOI:10.2166/wst.2016.509.

66. Ding, H.Y. Preparation and properties of Ti/SnO_2–Sb_2O_5 electrodes by electrodeposition / H. Y. Ding, Y.J. Feng, J.F. Liu // Mater. Lett. – 2007. – № 61. – P. 4920-4923. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.03.073.

67. SubbaRao, A.N. Enhancement in the photo-electrocatalytic activity of SnO_2 - Sb_2O_4 mixed metal oxide anode by nano-WO_3 modification: application to trypan blue dye degradation / A. N. SubbaRao, V. T. Venkatarangaiah, G. B. Nagarajappa, S.H. Nataraj, P. M. Krishnegowda // J. Environ. Chem. – 2017. – Vol. 5. – Is. 5. – P. 4969-4979. DOI: 10.1016/j.jece.2017.09.033.

68. Yao, P. Ti/SnO_2–Sb electrodes for pollutant degradation prepared using ultrasonic spray pyrolysis / P. Yao, Q. Jin, X. Chen, Y. Xing, D. Wang // Electrochem. Solid State Lett. – 2008. – № 11. – P. 37-39. DOI:10.1149/1.2865347.

69. Sheng, A. High quality Sb-doped SnO_2 electrodes with high oxygen evolution potential prepared by in situ hydrothermal synthesis method / A. Sheng, H. Guo, H.

Zhao, H. Xu, Li // Chin. Chem. Lett. – 2007. – № 18. – P. 997-1000. DOI: 10.1016/j.cclet.2007.05.034.

70. Mu, Y. Electrochemical degradation of ciprofloxacin with a Sb-doped SnO_2 electrode: performance, influencing factors and degradation pathways / Y. Mu, C. Huang, H. Li, L. Chen, D. Zhang, Z. Yang // RSC Adv. 9. – 2019. – № 9. – P. 29796-29804. DOI: 10.1039/C9RA04860J.

71. Yang, S.Y. Boosting the electrocatalytic activities of SnO_2 electrodes for remediation of aqueous pollutants by doping with various metals / S.Y. Yang, Y.S. Choo, S. Kim, S.K. Lim, J. Lee, H. Park // Appl. Catal. – 2012. – P. 317-325. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.10.014.

72. Yang, B.O. Electrochemical mineralization of perfluorooctanesulfonate by novel F and Sb co-doped Ti/SnO_2 electrode containing Sn-Sb interlayer / B.O. Yang, J. Wang, C. Jiang, J. Li, G. Yu, S. Deng, S. Lu, P. Zhang, C. Zhu, Q. Zhuo // Chem. Eng. J. – 2017. – №. 316. – P. 296-304. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.105.

73. Duan, T. Enhanced electrocatalytic activity of nanoTiN composited Ti/Sb–SnO_2 electrode fabricated by pulse electrodeposition for methylene blue decolorization / T. Duan, Ye. Chen, Q. Wen, Y. Duan // RSC Adv. – 2014. – № 4. – P. 57463-57475. DOI: 10.1039/C4RA09145K.

74. Lin, H. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C9–C10) by Ti/SnO_2 –Sb–Ce, Ti/SnO_2 –Sb/Ce–PbO_2, and Ti/BDD electrodes / H. Lin, J. Niu, J. Xu, H. Huang, D. Li, Z. Yue, C. Feng // Environ. Sci. Technol. – 2013. – № 47. – P. 13039-13046. DOI: 10.1021/es4034414.

75. Zhao, G. Electrochemical degradation of refractory pollutant using a novel microstructured TiO_2 nanotubes/Sb-Doped SnO_2 Electrode/ G. Zhao, X. Cui, M. Liu, P. Li, Y. Zhang, T. Cao, H. Li, Y. Lei, L. Liu, D. Li // Environ. Sci. Technol. – 2009. – № 43. – P.1480-1486. DOI: 10.1021/es802155p.

76. Huang, L. Construction of TiO_2 nanotube clusters on Ti mesh for immobilizing Sb-SnO_2 to boost electrocatalytic phenol degradation / L. Huang, D. Li, J. Liu, L. Yang, C. Dai, N. Ren, Y. Feng // J. Hazard. Mater. – 2020. – № 393. – P. 122329. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122329.

77. Wang, H. Cobalt Oxide-Carbon Nanosheet Nanoarchitecture as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Battery / H. Wang, N. Mao, J. Shi, Q. Wang, W. Yu, X. Wang // J. Applined Materials and Interface. – 2015. – Vol. 7. – P. 2882-2890. DOI: 10.1021/am508208c.

78. Яштулов, Н. А. Каталитическая активность биметаллических полимерных нанокомпозитов Pt-Pd в реакции окисления муравьиной кислоты / Н. А. Яштулов, М. В. Лебедева, Н. В. Мясникова, А. В. Рагуткин, В.Р. Флид // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2017. – №. 3. – С. 474-478.

79. Feng, Y. J. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution / Y. J. Feng, X.Y. Li // Water Research. – 2003. – Vol. 37. – Is. 10. – P.2399-2407. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00026-5.

80. Feng, Y. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation/ Y. Feng, L. Yang, J. Liu, B.E. Logan // Environ. Sci: Water Res. Technol. –2016 –Vol. 2. – P. 800-831. DOI: 10.1039/C5EW00289C.

81. Brillas, E. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron doped diamond anodes / E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, C. Arias // Chemosphere. – 2010. – № 79. – P. 605-612. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.004.

82. Zambrano, J. Electrochemical treatment of leachate containing highly concentrated phenol and ammonia using a Pt/Ti anode at different current densities / J. Zambrano, B. Min // Environ. Technol. Innov. – 2020. – № 18. – P.100632. DOI: 10.1016/j.eti.2020.100632.

83. Rakhmania. Electrochemical oxidation of palm oil mill effluent using platinum as anode: Optimization using response surface methodology / Rakhmania, H. Kamyab, M. A. Yuzir, F. A. Riyadi, A. Ostadrahimi, T. Kh, A. A. Ghfar, I. Kirpichnikova // Environmental Research. – 2022. – Vol. 214. – P.113993. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113993.

84. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий //Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945-972. DOI: 10.3367/UFNr.0167.199709b.0945.

85. Nasraoui, M. Гибридные углеродные материалы для анодов натрий-ионных аккумуляторов / M. Nasraoui, S. A. Urvanov, I. S. Filimonenkov, V. Z. Mordkovich // Известия высших учебных заведений. серия «химия и химическая технология». – 2023. – Т. 66. – № 10. – С. 89-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y.

86. Yi, F. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater/ F. Yi, S. Chen, C. Yuan // Journal of Hazardous Materials. – 2008 – Vol. 157. – Is.1.– P.79-87. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.093.

87. Abdalrhman, A.S. Electro-oxidation by graphite anode for naphthenic acids degradation, biodegradability enhancement and toxicity reduction / A.S. Abdalrhman, Y. Zhang, M. G. El-Din // Sci. Total Environ. – 2019. – № 671. – P. 270-279. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.262.

88. Rahimi, F. Advances in three-dimensional electrochemical degradation: A comprehensive review on pharmaceutical pollutants removal from aqueous solution / F. Rahimi, A. Nasiri, M. Hashemi, S. Rajabi, S. Abolghasem // Chemosphere. – 2024. – Vol. 362. – P. 142620. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.142620.

89. Yu, T. A self-biased fuel cell with TiO_2/g-C_3N_4 anode catalyzed alkaline pollutant degradation with light and without light–what is the degradation mechanism / T. Yu, L. Liu, L. Li, F. Yang // Electrochimica Acta. – 2016. – № 210. – P. 122-129. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.162.

90. Yang, Y. Synthesis and stabilization of blue-black TiO_2 nanotube arrays for electrochemical oxidant generation and wastewater treatment / Y. Yang, M. R. Hoffmann // Environ. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 50. – P. 11888-11894. DOI: 10.1021/acs.est.6b03540.

91. Vojtěch, H. Recent advances in modified boron-doped diamond electrodes: A review / H. Vojtěch, O. Matvieiev, T. Navrátil, R. Šelešovská // Electrochimica Acta. – 2023. – Т. 456. – P. 142435. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142435.

92. Clematis, D. Application of boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters / D. Clematis, M. Panizza // Current Opinion in Electrochemistry. – 2021. – Т. 30. – P. 100844. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100844.

93. Morales, J. Synthesis and characterization of lead dioxide active material for lead-acid batteries / J. Morales, G. Petkova, M. Cruz, A. Caballero // Power source. – 2006. – № 158. – P.831-836. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.021.

94. Chen, X. Adsorbed Iron oxide (FeO), Lead oxide (PbO), and Tellurium dioxide (TeO_2) and Niobium dioxide (NbO_2) to silicon nanotube (9, 0) as anode electrodes in Li - and Na-ion batteries / X. Chen, M. Najafi //Solid State Ionics. – 2019. – № 341. – P. 115043. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115043.

95. Egan, D.R.P. Electrodeposited nanostructured lead dioxide as a thin film electrode for a lightweight lead-acid battery / D.R.P. Egan, C.T.J. Low, F.C. Walsh // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P.5725-5730. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.008.

96. Yang, Y. Synthesis and stabilization of blue-black TiO_2 nanotube arrays for electrochemical oxidant generation and wastewater treatment / Y. Yang, M.R. Hoffmann // Environ. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 50. – P. 11888-11894. DOI: 10.1021/acs.est.6b03540

97. Huang, X. Electrochemical disinfection of toilet wastewater using wastewater electrolysis cell / X. Huang, Y. Qu, C. A. Cid, C. Finke, M. R. Hoffmann, K. Lim, S.C. Jiang // Water Res. – 2016. – № 92. – P. 164-172. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.040.

98. Ponzano, G. P. Sodium Hypochlorite: History, Properties, Electrochemical Production / G. P. Ponzano // Disinfection by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications. – 2006. – Vol 154. – P. 7-23. DOI:10.1159/000096810

99. Пчельников, И.В. Исследование коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов для производства низкоконцентрированного гипохлорита натрия / И. В. Пчельников, С. И. Игнатенко, А. А. Бабаев, Л. Н. Фесенко // Инженерный вестник, Дона Сетевое издание. – 2014. – № 1(28). – С. 30.

100. Ghalwa, N. A. Generation of sodium hypochlorite (NaOCl) from sodium chloride solution using C/PbO_2 and Pb/PbO_2 electrodes / N. A. Ghalwa, H. Tamos, M. ElAskalni, A. R. El Agha // Metallurgy and Materials. – 2012. – Vol.19. – № 6. – P. 561-566. DOI: 10.1007/s12613-012-0596-0.

101. Santos, Gessica. De. O. Santiago. Chapter 4 – Electroflotation / Gessica. de. O. Santiago. Santos, Marilia. M. de. Salles. Pupo, Vanessa. M. Vasconcelos, Katlin. I. Barrios. Eguiluz, Giancarlo. R. Salazar. Banda // Electrochemical Waste and Water Treatment. – 2018. – P. 77-118. DOI: 10.1016/B978-0-12-813160-2.00004-3.

102. Черкасов, С. В. Гипохлорит натрия. Процесс получения // Мировые водные технологии [электронный журнал] / С. В. Черкасов – 2024. – Режим доступа: https://wwtec.ru/index.php?id=545.

103. Пчельников, И. В. Получение гипохлорита натрия прямым электролизом низкоминерализованной воды / И. В. Пчельников, Л. Н. Фесенко, А. С. Териков, С. И. Игнатенко // Технологии очистки воды "Техновод-2017". – Новочеркасск: ООО "Лик", 2017. – С. 73-78.

104. Миклашевский, Н. В. Безопасное получение гипохлорита натрия / Н. В. Миклашевский // Приоритеты развития АПК в условиях цифровизации и структурных изменений национальной экономики. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, 2023. – С. 289-292.

105. Попов, П. А. Дезинфеканты на основе стабильных и метастабильных веществ и их применение в ветеринарии: П. А. Попов: автореф. дис. ... д-ра ветеринар. наук: 06.02.05 / Попов Петр Александрович.– Москва, 2021.– 41 с.

106. Баштан, С. Ю. Получение гипохлорита натрия в электролизе с керамической мембраной / С. Ю. Баштан, В. В. Гончарук, Р. Д. Чеботарева, В. М. Линков // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 8. – С. 912-915.

107. Пат. 213139 Российская Федерация, МПК C25B 9/19, C25B 1/26. Электрохимический мембранный генератор раствора гипохлорита натрия / Миклашевский Н. В., Кулагин А. А., Коваленко Р. В., Хохлова М. В.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Санкт-Петербургский государственный аграрный университе» - № 2022116130; заявл. 15.06.2022; опубл. 26.08.2022. Бюл. № 24. – 6 с.

108. Пат. 2644915 Российская Федерация, МПК C02F 1/50, C02F 1/76. Дезинфицирующее средство на основе гипохлорита натрия / Гребенникова Е. Ю.; заявитель и патентообладатель акционерное общество «Гребенникова Е. Ю» - № 2017117377; заявл. 18.05.2017: опубл. 14.02.2018. Бюл. № 5. – 6 с.

109. Ataman chemicals: Sodium chlorate [электронный ресурс]. – Стамбул., 2021. – Режим доступа: https://atamanchemicals.com/sodium-chlorate_u24977.

110. Евдокимов, С. В. Электрохимическое и коррозионное поведение оксидных рутениево-титановых анодов в условиях хлоратного электролиза. Оценка эффективности получения хлората натрия при повышенной температуре / С. В. Евдокимов // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 420-428.

111. Hedenstedt, K. Current efficiency of individual electrodes in the sodium chlorate process: a pilot plant study / K. Hedenstedt, N. Simic, M. Wildlock, E Ahlberg // Appl Electrochem. – 2017. – № 3. – P. 991-1008. DOI: 10.1007/s10800-017-1100-3.

112. Пат. 2154125 Российская Федерация, МПК C25B 1/14, C25B 1/26. Способ получения хлората натрия / Дубов Я. М., Кутянин Л.И., Денисов Ю. М., Богач Е.В., Мильготин И.М., Краснокутский В.С., Ускач Я.Л., Попова Л. В., Соловьев А.Е., Тейшева А. А., Красилова Т. Я.; заявитель и патентообладатель Волгоградское открытое Акционерное общество «Химпром» - № 99124694/12: заявл. 24.11.1999: опубл. 10.08.2000 – 5 с.

113. Zhou, Q. Application of lead oxide electrodes in wastewater treatment: A review / Q. Zhou, X. Zhou, R. Zheng, Z. Liu, J. Wang // Science of the Total Environment. – 2022. – № 806. – P. 150088. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150088.

114. Zhou, M. Long Life Modified Lead Dioxide Anode for Organic Wastewater Treatment: Electrochemical Characteristics and Degradation Mechanism / M. Zhou, Q. Dai, L. Lei, C. Ma, D. Wang // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 39. – P. 363-370. DOI: 10.1021/es049313a.

115. Yuehai, S. Structure and properties of PbO_2–CeO_2 anodes on stainless steel / S. Yuehai, G. Wei, R. Xiong // Electrochimica Acta. – 2007. –Vol. 52. – P. 7022-7027. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.05.024.

116. Shmychkova, O. Modified lead dioxide for organic wastewater treatment: Physicochemical properties and electrocatalytic activity / O. Shmychkova, T. V. Luk'yanenko, L. Dmirtikova. A. B. Velichenko// J. Serb. Chem. Soc. – 2018. – Vol. 84 (2). – P. 187-198. DOI:10.2298/JSC180712091S.

117. Guo, H. How to improve lead dioxide anodes performance in organic wastewater treatment: Review and prospect / H. Guo, W. Hu, Z. Xu, S. Guo, D. Qiao, X. Wang, H.

Xu, W. Yan // Process Safety and Environmental. – 2022. – Vol. 164.– P. 189-207. DOI: 10.1016/j.psep.2022.06.012.

118. Shmychkova, O. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 / O. Shmychkova, T. V. Luk'yanenkoa, A. Yakubenko, R. Amadelli, A. B. Velichenko // J. Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. –Vol. 162. – P. 346- 351. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.011.

119. Ferg, E. Electrochemical Oxidation of Phenol using a Flow-through Micro-porous Lead Dioxide/Lead Cell / E. Ferg, S. Gouws, B. Pongoma // J. Chem. – 2012. – Vol. 65. – P. 165-173.

120. Akiko, A. Electrooxidation of benzene to benzoquinone on platinum group metals / A. Akiko // J. Electroanal. Chem. – 1985. –Vol. 182. – P.197-201. DOI:10.1016/0368-1874(85)85454-X.

121. Allen, J. B. High-Pressure Electrochemical Oxidation of Benzene at a Lead Dioxide Electrode in Aqueous Bisulfate Solutions at 25°C to 250°C / J. B. Allen, W. M. Flarsheim, K. P. Johnston // J. Electrochem. Soc. – 1988. –Vol. 135.– P.1939-1943. DOI:10.1149/1.2096184.

122. Shuaishuai, M. Preparation and Characterization of Nano-SiC doped PbO_2 Electrode for Degradation of Toluene Diamine / M. Shuaishuai, H. Bao, Haifeng. Yang, Ke. Xu, Anqi. Li, Yuting. Xie, Yan. Jian, Wenjing. Yang, Zhihong Mo, Xueming. Li // J. Alloys and Compounds. – 2021. – P. 157884. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157884.

123. Rong, H. Electrochemical degradation of Ni-EDTA complexes in electroless plating wastewater using PbO_2-Bi electrodes / H. Rong, C. Zhang, Y. Sun, L. Wu, B. Lian, Y. Wang, Y. Chen, Y. Tu, T. D. Waite // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 431. – P. 133230. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133230.

124. Райзер, Ю. С. Очистка нефтесодержащих сточных вод с применением электрофлотации / Ю. С. Райзер, М. В. Назаров, В. Н. Зенцов // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 2. – С. 142-148.

125. Гайнуллина, Г. Р. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом электрофлотации / Г. Р. Гайнуллина, Г. Ю. Федоров //Вестник магистратуры. – 2014. – № 12–1 (39). – С. 56-58.

126. Хейн, Т. А. Электрофлотация и седиментация в очистке сточных вод от смеси гидроксидов тяжёлых и цветных металлов/ Т. А. Хейн //Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 8. – С. 93-95.

127. Колесников, В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В. А. Колесников, В. И. Ильин, Ю. И. Капустин, С. О. Вараксин, П. Н. Кисиленко, Г. А. Кокарев. – Москва: Химия, 2007. – 304 с.

128. Колесников, В.А. Оборудование технологии и проектирование систем очистки сточных вод / В. А. Колесников, Н. В. Меньшутина, А. В. Десятов. – Москва, 2016. – 288 с.

129. Long, W. A multifunctional and low-energy electrochemical membrane system for chemical-free regulation of solution pH/ W. Long, Q. She // Water Research. – 2022– Vol. 216. – P.118330. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118330.

130. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство:учебное пособие / С. С. Виноградов, В. Н. Кудрявцева. –Москва, 2002. – 352 с.

131. Ильин, В. И. Электрохимическая подготовка природных вод / В. И. Ильин, С. О. Вараксин, В. А. Колесников, Г. А. Кокарев // Сантехника. – 2001. –№ 5. – С. 31-33.

132. Мелконян, К.И. Оценка антиоксидантной активности полифенольных соединений при электродиализной очистке модельного раствора отходов винопроизводства / К. И. Мелконян, Т. В. Русинова, Я. А. Козмай, К. А. Цыгурина, Н.Д. Письменская // ФГБОУ ВО Кубанский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ, Краснодар. – 2022. – С. 58.

133. Козырь, А.В. Рыбоводно-технологическая оценка установок замкнутого водоснабжения и пути повышения их ресурсоэффективности. Полесский государственный университет / А. В. Козырь // Вестник Полесского государственного университета. Серия природоведческих наук. – 2022. – С. 55-65.

134. Абакумов, М.В. Исследование процесса обессоливания раствора сульфата натрия методом стационарного электродиализа в трёхкамерном электролизёре/

М. В. Абакумов, А. В. Колесников, В. А. Бродский, В. Т. Новиков, Ч.М. Ньеин // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – № 4. С. 43-50.

135. Лук`яненко, Т.В. Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі $PbO_2$ з метансульфонатних електролітів; дис. … доктора хімічних наук: 02.00.05 / Лук`яненко Тетяна Вікторівна. – Дніпропетровск., 2016. – 394с.

136. Shmychkova, O. Bismuth doped PbO_2 coatings: morphology and electrocatalytic properties / O. Shmychkova, T. Luk'Yanenko, A. Velichenko // Univers J Chem. – 2013. – T. 1. – P. 30-37. DOI: 10.13189/ujc.2013.010203.

137. Shmychkova, O. Physico-Chemical Properties of PbO_2-Anodes Modified by Bi^{3+} Ions / O. Shmychkova, T. V. Luk'yanenko, L.V. Dmitrikova, A. B. Velichenko // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – Vol. 50(2). – P. 218-222. DOI:10.1134/S2070205114020166.

138. Li, J. Electrochemical pretreatment of coal gasification wastewater with Bi-doped PbO_2 electrode: Preparation of anode, efficiency and mechanism / J. Li, M. Li, D. Li, Q. Wen, Z. Chen // Chemosphere. – 2020. – Vol. 248. – P. 126021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126021.

139. Wang, Y. Electrocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution by a cobalt-doped modified lead dioxide electrode: influencing factors and energy demand / Y. Wang, Cn. Shen, L. Li, H. Lic, M. Zhang // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – P.30598-30608. DOI: 10.1039/C5RA27382J.

140. Shmychkova, O. Bismuth doped PbO_2 coatings: morphology and electrocatalytic properties / O. Shmychkova, T. Luk'Yanenko, A. Velichenko // Univers J Chem. – 2013. – T. 1. – P. 30-37. DOI: 10.13189/ujc.2013.010203.

141. Leonardo, S. A. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti–Pt/PbO_2 electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater / S. A. Leonardo, L. A. M. Ruotolo, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. Garcı´a-Garcia, V. Montiel // J. Chemosphere. – 2007. – Vol. 66. – P. 2035-2043. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.028.

142. Cao, J. The influence of F^- doping on the activity of PbO_2 film electrodes in oxygen evolution reaction / J. Cao, H. Zhao, F. Cao, J. Zhang //Electrochimica acta. – 2007. – T. 52. – Is. 28. – P. 7870-7876. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.06.038.

143. Wang, X. PbO_2 materials for electrochemical environmental engineering: A review on synthesis and applications / X. Wang, L. Wang, D. Wu, D. Yuan, X. Wu // Sci Total Environ. – 2023. – T. 855. – P. 158880. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158880.

144. Xu, H. Preparation and characterization of PbO_2 electrodes from electro-deposition solutions with different copper concentration / H. Xu, S. Dan, Z. Qian, Yang. Honghui, W. Yan //Rsc Advances. – 2014. – T. 4. – № 48. – P. 25011-25017. DOI: 10.1039/C4RA03235G.

145. Velichenko, A. B. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions / A. B. Velichenko, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, A. N. Gnatenko, R. Amadelli, F.I. Danilov //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1998. – T. 454. – № 1-2. – P. 203-208. DOI: 10.1016/S0022-0728(98)00256-3.

146. Yan, Z. Anion insertion enhanced electrodeposition of robust metal hydroxide/oxide electrodes for oxygen evolution / Z. Yan, H. Sun, X. Chen, H. Liu, Y. Zhao, H. Li, W. Xie, F. Cheng, J. Chen // J. Nature communications. – 2018. P.1-9. DOI: 10.1038/s41467-018-04788-3.

147. Xu, Z. Highly efficient and stable Zr-doped nanocrystalline PbO_2 electrode for mineralization of perfluorooctanoic acid in a sequential treatment system / Z. Xu, Y. Yu, H. Liu, J. Niu //Science of the Total Environment. – 2017. – T. 579. – P. 1600-1607. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.180.

148. Boukhchina, S. Zirconium-doped lead dioxide anodes prepared by sol–gel method for ampicillin removal from simulated pharmaceutical polluted wastewater/ S. Boukhchina, D. Berling, L. Bousselmi, L. El-Bassi, L. Vidal, I. Karkouch, H. Akrout //Environmental Science and Pollution Research. – 2024. – T. 31. – № 52. – P. 61451-61468. DOI: 10.1007/s11356-024-35282-7.

149. Yao, Y. Preparation and electrochemical treatment application of Ce-PbO_2/ZrO_2 composite electrode in the degradation of acridine orange by electrochemical advanced oxidation process / Y. Yao, B. Ren, Y.Yang, C. Huang, M. Li //Journal of hazardous materials. – 2019. – T. 361. – P. 141-151. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.081.

150. Zhang, Q. Facile preparation of a Ti/α-PbO_2/β-PbO_2 electrode for the electrochemical degradation of 2-chlorophenol / Q. Zhang, X. Guo, X. Cao, D. Wang,

Jie. Wei //Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – T. 36. – № 7. – P. 975-981. DOI: 10.1016/S1872-2067(15)60851-8.

151. Liu, S. A novel porous Ni, Ce-doped PbO_2 electrode for efficient treatment of chloride ion in wastewater / S. Liu, L. Gui, R. Peng, P. Yu // Processes. – 2020. – T. 8. – № 4. – P. 466. DOI:10.3390/pr8040466.

152. Hara, Y. The Effects of Additives on the Electrodeposition of a Zn-Zr Oxide Composite from Dispersed Particle-Free Solution / Y. Hara, D. Ueda, S. Oue, H. Nakano //J. Materials Transactions. – 2019. – Vol. 60. – № 2. – P. 297-305. DOI:10.2320/matertrans.M2018353.

153. Firat, Y. E. Electrochemical Deposition of Multicomponent Mixed Metal Oxides on rGO/Ni Foam for All-Solid-State Asymmetric Supercapacitor Device: Mn, Co, and Ni Oxides with Ag Doping / Y. E. Firat, V. Coli´c // J. energies. – 2022. – P.1-15. DOI: 10.3390/en15228559.

154. Wan-Ting, C. Electrodeposition of High Functional Metal Oxide on Noble Metal for MEMS Devices / C. Wan-Ting, C. Chun-Yi, Tso-Fu. Mark. Chang, Tomoko. Hashimoto, Hiromichi. Kurosu // J. Novel Metal Electrodeposition and the Recent Application. – 2018. – P.1-17. DOI: 10.5772/intechopen.82394.

155. Edelmannová, M. F. A comparative study of TiO_2 preparation method on their photocatalytic activity for CO_2 reduction// M. F. Edelmannová, M. Reli, P. Nadrah, N. Rozman, R. Ricka, A. S. Škapin, M. Nosan, U. L. Štangar, K. Kočí// Catalysis Today. – 2023. – Vol. 413-415.– P. 113944. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.11.005.

156. Protsenko, V. S. Electrochemical Corrosion Behavior of Ni–TiO_2 Composite Coatings Electrodeposited from a Deep Eutectic Solvent-Based Electrolyte/ V. S. Protsenko, Ta. E. Butyrina, L. S. Bobrova, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Coatings. – 2022. – Vol. 12(6). – P. 800. DOI: 10.3390/coatings12060800.

157. Birlik, I. Preparation and characterization of Ni–TiO_2 nanocomposite coatings by electrodeposition Technique / I. Birlik, N. Funda. A. Azem, M. Toparli, E. Celik, T. K. Delice, S. Yildirim, O. Bardakcioglu, T. Dikici // Surface Engineering. – 2016. – Vol. 3. – P.1-5. DOI: 10.3389/fmats.2016.00046.

158. Fujishima, A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk // Surface Science Reports. – 2008. –Vol. 63. –P. 515-582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

159. Chang, S.T. Novel methods for preparing nanocrystalline SnO_2 and Sn/SnO_2 composite by electrodeposition / S.T. Chang, I. C. Leu, M. H. Hon// Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 403. –Is. 1-2. – P.335-340. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.05.020.

160. Raja, D. V. Electrodeposition of SnO_2 nanostructures onto copper substrates and their electrochemical properties / D. V. Raja, N. Ponpandian, C. Viswanathan // Materials Science and Technology. – 2023. –Vol. 39. – Is. 11. – P. 1414-1424. DOI:10.1080/02670836.2023.2171766.

161. Xie, X. L. Electrodeposition of SnO_2/MnO_2 nanocomposite films on ultrathin stainless-steel foils for high-performance supercapacitor electrodes / X. L. Xie, W. Li // Journal of Nano Research. – 2025. – Vol. 90. – P. 59-68. DOI: 10.4028/p-c0weLZ.

162. Zhang, J. Nanoflower like SnO_2-TiO_2 nanotubes composite photoelectrode for efficient photocathodic protection of 304 stainless steels / J. Zhang, Z. U. Rahman, Y. Zheng, C. Zhu, M. Tian, D. Wang// Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 457. – P. 516-521. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.307.

163. Zhang, H.B. Study on the overall performance of ZrO_2 nanoparticle reinforced Co and CoP composite coating prepared by electrodeposition/ H.B. Zhang, S.S. Guo, L. Sun // International Journal of Electrochemical Science. – 2024. – Vol. 19. – Is. 5. – P. 100560. https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100560.

164. Sknar, Y.E. Electrodeposition of Ni-zirconia or Ni-titania composite coatings from a methanesulfonic acid bath / Y. E. Sknar, I.V. Sknar, O. O. Savchuk, T. V. Hrydnieva, O. D. Butyrina//Surface and Coatings Technology. – 2023. – Vol. 452. – P.129120. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.129120.

165. Kumar, A. K. Preparation and characterization of Cu-ZrO_2 nanocomposite by DC method / A.K. Kumar, A. Sakthivel, A. Vijayakumar, A. Sarathi, S. Senthilkumar //Journal of advanced applied scientific research. –2017. –Vol. 1. – Is. 9. – P.54-61. DOI:10.46947/joaasr19201771.

166. Tian, Y. F. Corrosion Resistance of Ni-ZrO_2 Nanocomposite Coating Prepared by Pulse Electrodeposition with Rotating Cathode in an Ultrasonic Field / Y. F. Tian, X. H. Li, Z. H. Ao, Y. J. Xue // Applied Mechanics and Materials. –2013. –Vol.278-280. –P.422-425. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.278-280.422.

167. Wang. Y. Electrochemical and Tribological Behavior of Ni-Co/ZrO_2 Coatings Prepared by Ultrasound-Assisted Electrodeposition / Y. Wang, Z. Liang, X. Zhou, H. Jin // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – Vol. 13. – No. 9. – P. 9183-9199. DOI: 10.20964/2018.09.69.

168. Wu, T. Effect of Y_2O_3 nanoparticles on the microstructure and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Mo-Y_2O_3 nanocomposite coatings / T. Wu, M. Ma, K. Ding, X. Nan, Z. Wang, X. F. Wei, X. Zhu // International Journal of Electrochemical Science. – 2023. – Vol. 18. – Is. 6. – P. 100095. DOI: 10.1016/j.ijoes.2023.100095.

169. Shakoor, R. A. Novel electrodeposited Ni–B/Y_2O_3 composite coatings with improved properties/ R. A. Shakoor, U. S. W, K. Ali, R. K, A. Popelka, M. Mohammed, Y. A. Hasan // Coatings. – 2017. – Vol.7. – Is.10. – P. 161. DOI: 10.3390/coatings7100161.

170. Xing, S. Influence of Y_2O_3 nanoparticles on microstructures and properties of Ni–W–Y_2O_3 coatings / S. Xing, L. Wang, C. Jiang, H. Liu, W. Zhu, V. Ji// Vacuum. – 2020. –Vol. 181. –P. 109665. DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109665.

171. Cengiz, T. Scanning Electron Microscopy / T. Cengiz // Electronics and Automation Department, Zonguldak Bulent Ecevit University, Alaplı Vocational School, Zonguldak, Turkey, 2022. – P. 1-14.

172. Bilo, F. Elemental analysis of particulate matter by X-ray fluorescence methods: A green approach to air quality monitoring / F. Bilo, P. Cirelli, L. Borgese // Trends in Analytical Chemistry. 2024. –Vol.170. – P. 117427. DOI: 10.1016/j.trac.2023.117427.

173. Тхан Зо Хтай. Извлечение соединений железа, алюминия и хрома из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов: дис. … канд. тех. наук: 23.05.2023 / Тхан Зо Хтай. – М., 2023. –135 с.

174. Зарецкий, С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, П. Б. Животинский. – Москва: «Высшая школа»,1980. – 423 с.

175. Дмитриенко, В. П. Получение дезинфицирующего раствора: учебно-методическое пособие / В. П. Дмитриенко. – Томск, 2013. – 14 с.

176. ГОСТ Р 57568–2017. Натрия гипохлорит раствор водный. Технические условия: дата введения 2017-8-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 24 с.

177. ГОСТ 12257–93. Хлорат натрия технический. Технические условия: дата введения 1996-1-01. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 19 с.

178. Ньеин, Ч.М. Электроосаждение покрытий диоксида свинца из щелочных электролитов с композиционными добавками и анализ их структуры / Ч. М. Ньеин, М. В. Абакумов, В. В. Касаткина, А. В. Колесников, Д. В. Мазурова // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 5. – С. 24-33. DOI: 10.53884/27132854_2022_5_24.

179. Ньеин, Ч.М. Получение анодных покрытий из диоксида свинца введением в их структуру композиционных добавок / Ч.М. Ньеин, М.В. Абакумов, М.К. Исаев, А.В. Колесников // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2022): сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием, Москва, 18 – 20 апреля 2022 года. Том 4. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», 2022. – С. 177-180.

180. Касаткина, В. В. Осаждение диоксида свинца из щелочного электролита с добавлением композиционных добавок / В.В. Касаткина, М.В. Абакумов, Ч.М. Ньеин, Д.В. Мазурова, А.В. Колесников // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: Сборник материалов IX Всероссийской конференции, посвященной 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, 01 – 02 декабря 2022 года. – Чебоксары: Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, 2022. – 338 с. – С. 188-189.

181. Ньеин, Ч.М. Получение новых анодных материалов на основе диоксида свинца с введением композиционных добавок в их структуру / Ч. М. Ньеин, М. В. Абакумов, В. А. Бродский, А. В. Колесников // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2023» / Отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2023. ISBN 978-5-317-06952-0.

182. Brodskiy, V. Influence of surfactants on physical and chemical properties and efficiency of electroflotation removal process of the disperse phase of slightly soluble metal compounds from concentrated electrolyte solutions / V. Brodskiy, Yu. Malkova, V. Kolesnikov, E. Kondratieva, E. Bandina // 20th international multidisciplinary scientific geoconference - SGEM, 2020. Is. 4.2. P. 35-42. DOI: 10.5593/sgem2020V/4.2/s05.05.

183. Ньеин, Ч.М. Разработка и совершенствование технологии очистки сточных вод методом электрофлотации / Ч.М. Ньеин, В. А. Бродский // Сборник докладов IV Национальной научной конференции, Москва, 15 декабря 2023 года. – Москва: Московский государственный строительный университет (национальный исследовательский университет), 2024. – С. 592-596.

184. Nyein, Ch. M. Practical Application of Lead Dioxide Anode for Removal of Heavy Metals from Wastewater / Ch. M. Nyein, V. A. Brodsky, S. W. Jima, C. Myo // Advances in Ecology and Environmental Engineering: Proceedings of the 2nd International Conference on Ecology and Environmental Engineering (RusEcoCon-2024), Moscow, March 25 – 29, 2024. – Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2024. – 560 p. – P. 243-254. DOI: 10.1007/978-3-031-64423-8_21.

185. Бродский, В. А. Использование электродных материалов на основе PbO_2 допированных TiO_2 в качестве замены электродов ОРТА в электрофлотационном процессе / В.А. Бродский, Ч.М. Ньеин, С. В. Джима // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7 – 12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 4. – М.: ООО «Буки Веди», 2024. – 324 с.

186. Ньеин, Ч.М. Влияние состава среды на эффективность извлечения гидроксидов тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации / Ч.М.

Ньеин, В.А. Бродский // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2024» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова [Электронный ресурс]. – М.: ООО СИПНН Н.Д. Кондратьева, 2024. ISBN 978-5-901-64042-5.

187. Ньеин, Ч.М. Исследование электрофлотационного извлечения тяжёлых металлов из модельных растворов с диоксид-свинцовым анодным материалом / Ч.М. Ньеин, М.В. Абакумов, У.С. Рыкалина, В. А. Бродский, А. В. Колесников // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2023. – Т. 31. –№ 2. – С.21-29.

188. Ньеин, Ч.М. Использование анодов на основе PbO_2 в процессе получения хлоратов натрия / Ч.М. Ньеин, Т.А. Хейн, В.А. Бродский, А.В. Перфильева // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7 – 12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 2. – М.: ООО «Буки Веди», 2024. – 528 с. – ISBN 978-5-00202-666-1 [т. 2] – С. 212.

189. Ньеин, Ч.М. Использование электрода на основе диоксида свинца в процессе обессоливания жидких техногенных отходов методом мембранного электролиза / Ч.М. Ньеин, В.А. Бродский // Сборник научных трудов по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции в рамках VI Всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт», Саратов, 30 – 31 октября 2024 года. – Саратов: Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., 2024. – С.85-89.

190. Абакумов, М. В. Исследование процесса обессоливания раствора сульфата натрия методом стационарного электродиализа в трёхкамерном электролизёре / М.В. Абакумов, Ч.М. Ньеин, А.В. Колесников, В. А. Бродский, В. Т. Новиков // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – № 4. – С. 43-50.

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО Фирма «Экотрак»
Гуев А.Ш.
«05» мая 2025 г.

Фирма "ЭКОТРАК" Firm "ECOTRUCK"

АКТ
об апробации и внедрении результатов диссертационной работы

Настоящим подтверждается, что результаты диссертационной работы Ньеин Чан Мое на тему «Повышение энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ за счёт создания новых электродных материалов», выполненной на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, были успешно апробированы в ООО Фирма «Экотрак». Результаты работы представляют практический интерес с точки зрения применения новых нерастворимых анодных материалов на основе диоксида свинца, модифицированного TiO_2 для организации энергоресурсоэффективного процесса очистки сточных вод от малорастворимых соединений тяжёлых металлов методом электрофлотации, обессоливания сточных вод методом мембранного электролиза с получением кислоты и щёлочи и электрокоррекции pH растворов в процессах водоочистки.

Технико-экономический анализ и анализ электрохимической устойчивости анодов на основе диоксида свинца, допированных TiO_2 в сравнении с традиционно используемыми в апробируемых процессах анодами ОРТА, показал, что применение разработанных электродных материалов в процессах водоочистки, обессоливания и электрокоррекции pH перспективно с экономической точки зрения.

Зам. генерального директора _____ подпись Якорева А.А. Фамилия И.О.

Начальник производства _____ подпись Харламов Д.А. Фамилия И.О.

Эколог _____ подпись Кузнецова Т.С. Фамилия И.О.