**Тульський Геннадій Георгійович. Анодні процеси на оксидах неблагородних металів в електрохімічному синтезі неорганічних речовин : Дис... д-ра наук: 05.17.03 - 2007.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Тульський Г.Г. Анодні процеси на оксидах неблагородних металів в електрохімічному синтезі неорганічних речовин. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2007.  Дисертацію присвячено розробці науково обґрунтованих засад створення малозношуваних анодів на основі композиції оксидів неблагородних металів, що мають каталітичну активність й селективність в електрохімічному синтезі H2S2O8, (NH4)2S2O8, NaIO4 й NaClO. Показано, що за рахунок індивідуальних функціональних особливостей компонентів композиційного покриття (PbО2, Со3О4, TiO2) є можливість керування фізичними та каталітичними властивостями аноду, його селективністю і зносостійкістю в електрохімічному синтезі неорганічних речовин.  Дослідження кінетики суміщених анодних реакцій при високих густинах струму на PbО2/TiO2 покриттях в сульфатних та іодатних розчинах та на Со3О4/TiO2 – в хлоридних дозволили обґрунтувати склад покриттів і технологічні показники електросинтезу. Визначено вплив природи адсорбованих на поверхні часток на селективність активного покриття в суміщених анодних процесах і спряженість процесів виділення кисню й зносу покриття.  Малозношуваний анод з PbО2/TiO2 покриттям не поступається платині по каталітичній активності і селективності в електросинтезі H2S2O8, (NH4)2S2O8, NaIO4. Малозношуваний анод з Со3О4/TiO2 покриттям не поступається ОРТА по каталітичній активності і селективності в концентрованих хлоридних розчинах (більше 2 мольдм–3), а в розведених – перевищує.  Запропоновано ресурсо- і енергозберігаючі технологічні параметри електрохімічного синтезу H2S2O8, (NH4)2S2O8, регенерації розчину іодату натрію (VII) зі застосуванням малозношуваних анодів з PbО2/TiO2 покриттям та електрохімічного синтезу розчинів NaClO зі застосуванням малозношуваних анодів з Со3О4/TiO2 покриттям. | |
| |  | | --- | | У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-прикладну проблему – розроблено науково обґрунтовані засади створення малозношуваних анодів на основі композиції оксидів неблагородних металів, що мають каталітичну активність й селективність в електрохімічному синтезі H2S2O8, (NH4)2S2O8, NaIO4 й NaClO. Внаслідок проведених теоретичних і експериментальних досліджень сформульовані такі висновки:   1. Запропоновано новий підхід до складу малозношуваних анодів – каталітично активне композиційне оксидно-металеве покриття, титановий струмопідвод і прошарок, що перешкод-жує виникненню перехідного опору на струмопідводі. У якості прошарку обрано оксидне рутенієво-титанове покриття. Визначено мінімальний вміст RuО2 в прошарку – 0,1 гм-2, що запобігає виникненню перехідного опору на титановому струмопідводі. 2. Отримано систематичні дані щодо впливу співвідношення складових ОСТП і ОКТП на структуру композиційних покриттів, фізико-хімічні властивості і можливість керування перебігом суміщених анодних процесів при електрохімічному синтезі. У складі ОСТП ідентифіковано: рутильну фазу *b -*PbО2 і TiО2, хлор; у складі ОКТП – шпінель, що відповідає кобальтиту кобальту, рутильну фазу TiО2, хлор. 3. За критеріями однорідності структури, питомого електричного опору, адгезії до основи й зносостійкості при електрохімічному синтезі обґрунтовано склад композиційних покриттів (мол. %): PbО2/TiО2 – 50/50 і Co3О4/TiО2 –30/70. Властивості індивідуальних оксидів, які входять до складу ОСТП і ОКТП, доповнюючи один одного, складають весь комплекс властивостей покриття малозношуваного аноду. 4. Обґрунтовано вибір методу термічного розкладання покривних розчинів на основі азотнокислого свинцю й хлориду титану (IV) і азотнокислого кобальту й хлориду титану (IV), як такого що дозволяє одержувати багатошарові компактні композиційні покриття з адгезією до поверхні основи, варіювати співвідношення складових у широкому діапазоні, впливати на їх елек-тропровідність і електрохімічну активність. Термічне розкладання покривного розчину для одержання ОСТП і ОКТП повністю завершується при 643663 К. Термічне розкладання покривних розчинів для одержання ОСТП необхідно проводити при тиску не менш 1,013106 Па. 5. Знайшли подальший розвиток уявлення про кінетику суміщених процесів при високій густині струму на композиційних оксидно-металевих покриттях. Встановлено кінетичні залежності процесу електролізу водяних розчинів сульфатної кислоти на ОСТП в діапазоні концентрації 0,0511,68 мольдм-3 і густини струму 1010000 Ам–2. Показано, що зміна потенціалу ОСТП впливає на природу часток, що адсорбуються на поверхні покриття, а, значить, і на селективність процесу електролізу водяних розчинів сульфатної кислоти. Умовами електрохімічного синтезу на ОСТП є: анодний потенціал більше 2,1 В, концентрація H2SO4 не менше 5 мольдм-3. Визначено, що енергія адсорбції продуктів анодної реакції при електролізі водяних розчинів сульфатної кислоти на ОСТП менша у порівнянні із платиною, що пояснює високу каталітичну активність ОСТП у синтезі при 293 К. 6. Добавка Cl– в сульфатний електроліт у кількості 0,01 мольдм-3, призводить до зниження парціальної густини струму виділення кисню та збільшення парціальної густини струму, що витрачається на окиснення сульфат-іона. Добавки Br–, I–, F– також гальмують процес виділення кисню але й знижують парціальний струм окиснення сульфат-іона. Запропоновано механізм виділення кисню на ОСТП, що узгоджується з отриманими кінетичними закономірностями анодного процесу при електролізі водяних розчинів Н2SO4. 7. Встановлено, що композиційне ОСТП не поступається платині при електрохімічній регенерації водяних розчинів іодату натрію (VII) при густині струму від 400 до 3000 Ам-2. Показники анодно осадженого PbО2 значно поступаються ОСТП і платині. ОРТА не може бути застосоване для синтезу іодату натрію (VII). 8. Показано вирішальне значення потенціалу ОСТП при електролізі розчинів іодату натрію (V) на природу адсорбованих часток, селективність і механізм анодного процесу. При потенціалах нижче точки нульового заряду ОСТП окиснення іодат-іона протікає через стадію утворення лабільного кисню. При потенціалах вище точки нульового заряду відбувається окиснення , що адсорбований на поверхні композиційного покриття. Доведено, що природа адсорбованих, як на платиновому аноді так і на ОСТП, часток визначають механізм і кінетичні показники анодного процесу електрохімічного синтезу іодату натрію (VII), а хлорид-іон при концентраціях 0,010,10 мольдм-3 є промотором процесу окиснення іодат-іонів. 9. Кінетика окиснення NaIO3 носить змішаний характер з уповільненими стадіями розряду і дифузії в області промислових густин струму – 4001500 Ам-2. Запропоновано механізм перебігу суміщених процесів на ОСТП, що узгоджується з отриманими кінетичними закономірностями анодного процесу при електролізі водяних розчинів NaIO3. 10. Встановлено, що стадією, що лімітує процес виділення хлору на ОКТП в насичених хлором концентрованих розчинах при рН<4 є розряд хлорид-іона. Кінетичні параметри – порядки реакцій по Cl– ( = 1,12, = –0,85), по Cl2 ( = –0,13, = 0,82), коефіцієнт переносу анодного процесу *b*=0,5 свідчать про подібний з ОРТА механізм реакції розряду-іонізації хлору. На підставі аналізу експериментальних даних, отриманих на ОКТП, і їхнього зіставлення з відомими механізмами запропонована трьох стадійна схема виділення хлору на ОКТП. Встановлено, що в концентрованих хлоридних розчинах (більше 2 мольдм–3) вихід за струмом хлору на ОКТП близький до того, що спостерігається на ОРТА, а в розведених розчинах перевищує його на 34 %. 11. Одержали розвиток уявлення про спряженість процесів виділення кисню й зношування оксидних композиційних покриттів та позитивний вплив TiО2 складової на гальмування процесу виділення кисню і зносу композиційного оксидного покриття. 12. Запропоновано ресурсо- і енергозберігаючі технологічні параметри каскадної схеми електролізу при електрохімічному синтезі H2S2O8, (NH4)2S2O8, регенерації розчину іодату натрію (VII) зі застосуванням малозношуваних анодів з ОСТП та технологічні параметри електрохімічного синтезу розчинів NaClO зі застосуванням малозношуваних анодів з ОКТП. 13. Зносостійкість ОСТП при електролізі розчинів сульфатів (iа=5000 Ам–2, Т=323333 К) становить 210–5810–6 гсм–2ч–1, а при регенерації розчину іодату натрію (VII) (iа=1000 Ам–2, Т=303313 К) – (68)10–5 гсм–2ч–1, що значно перевершує зносостійкість покриття на основі індивідуального PbО2. Зносостійкість ОКТП при електролізі розчинів хлоридів (iа=1000 Ам–2, Т=298 К) становить 310–5810–6 гсм–2ч–1, що дозволяє встановити строк експлуатації тришарового ОКТП для електросинтезу гіпохлориту натрію не менш 3000 годин. Продукти зношування цих покриттів можуть бути виділені з електроліту відстоюванням або фільтруванням. 14. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань анодів з ОСТП і ОКТП свідчать про високі технічні й експлуатаційні характеристики цих анодів при відбілюванні целюлози (ТОВ “ Кронекс-Україна”), електрохімічному синтезі (NH4)2S2O8 (Хар-ківський дослідний коксохім завод), регенерації розчинів NaIO4 (Державний центр лікарських засобів), електрохімічному знезараженні води (ЗАТ “Время” і плавальний басейн спорткомплексу НТУ “ХПІ”), електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію, електродіалізі стічної води очисних споруд на ВАТ “ Хартрон-Плант” та економічну доцільність по результатам впровадження на ТОВ “Альянс групп”. Малозношувані аноди з ОСТП і ОКТП рекомендовані для застосування в електрохімічному синтезі неорганічних речовин. Наведені в дисертації теоретичні, методичні та технологічні розробки використовуються в навчальному процесі на кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХПІ” при викладанні дисциплін “Технічна електрохімія”, “Електросинтез в хімічній технології”, “Сучасні технології електрохімічних виробництв та хімічних джерел струму”. | |