

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ



*Рекомендовано учебно-методическим
объединением по химико-технологическому
образованию в качестве пособия для студентов
учреждений высшего образования
по специальности 1-48 01 04 «Технология
электрохимических производств»*

Минск 2014

УДК [544.653.1+669.053.4](075.8)
ББК 35.35я73
Э45

А в т о р ы :

И. А. Великанова, Н. П. Иванова, П. Б. Кубрак, И. М. Жарский

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра химии БГАТУ;

кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник ГНУ ИОНХ НАН Беларуси *А. Н. Третьяк*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия : пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И. А. Великанова [и др.]. – Минск : БГТУ, 2014. – 184 с.
ISBN 978-985-530-370-2.

В пособии изложены теоретические основы электролиза водных растворов получения металлов и химических продуктов, приведены сведения об электродных материалах, диафрагмах и мембранах, используемых в гидроэлектрометаллургии и электрохимическом синтезе. Рассмотрены механизмы и технологические параметры процессов электрорафинирования и электроэкстракции в производстве цинка, кадмия, марганца, меди, олова, свинца, металлов семейства железа, благородных металлов, а также электрохимические методы получения водорода, хлора и его кислородсодержащих соединений, пероксида водорода и пероксодисерной кислоты, диоксида марганца, перманганата калия и ряда органических соединений.

УДК [544.653.1+669.053.4](075.8)

ББК 35.35я73

ISBN 978-985-530-370-2

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014

© Великанова И. А., Иванова Н. П.,
Кубрак П. Б., Жарский И. М., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ



Учебная дисциплина «Электрохимический синтез и гидро-электрометаллургия» включает несколько разделов, в которых рассматриваются основные составляющие электрохимических систем, процессы электролиза водных растворов без выделения и с выделением металлов, электрохимический синтез неорганических и органических веществ.

Электрохимические методы широко используются в синтезе химических продуктов, таких как водород, хлор, кислородсодержащие соединения хлора, пероксид водорода и пероксодвусерная кислота, диоксид марганца, перманганат калия, некоторые органические вещества. Для производства указанных химических продуктов часто целесообразно применять именно электрохимические способы, поскольку по технико-экономическим показателям они превосходят традиционные химические методы.

Электролитическое извлечение металлов из водных растворов их соединений во многих случаях является завершающей стадией ряда металлургических процессов. Электролиз играет большую роль в производстве таких металлов, как медь, цинк, никель, марганец, кадмий, свинец, хром, олово, висмут и др.

В пособии изложены теоретические основы процессов электро-рафинирования, электроэкстракции и электрохимического синтеза, приведены сведения об электродных материалах, диафрагмах и мембранах. Использование современных электродных материалов, обеспечивающих стабильное проведение электрохимических процессов в течение длительного времени, а также обладающих селективными свойствами, позволяет получать целевые продукты с высоким выходом. Оптимальный подбор основных технологических параметров дает возможность получать целевые продукты с заданными свойствами при минимально возможных удельных затратах электроэнергии.

Пособие предназначено для студентов специальности «Технология электрохимических производств» и может использоваться в современных образовательных технологиях при подготовке специалистов инженерно-технического профиля, связанных с получением неорганических и органических веществ электрохимическими методами.

Основными элементами любой электрохимической системы являются электродные материалы, диафрагмы и мембраны.

Электрод – необходимый элемент электрохимической системы, предназначенный как для генерирования электроэнергии, так и для ее потребления с получением определенных продуктов.

Общие требования к электродным материалам.

1. Высокая электропроводность (высокая электронная проводимость при практически полном отсутствии ионной составляющей).
2. Высокая каталитическая активность и селективность по отношению к целевому процессу.
3. Высокая механическая прочность.
4. Химическая стойкость к компонентам электролита.
5. Недефицитность и низкая стоимость.

1.1. Катодные материалы

К катодным материалам предъявляют дополнительное требование – достаточно отрицательный потенциал разряда молекул растворителя (для водных растворов – потенциал выделения водорода) по сравнению с потенциалом восстановления основного продукта.

В качестве катодных материалов обычно используют металлы, графит, химические соединения – нитриды, карбиды.

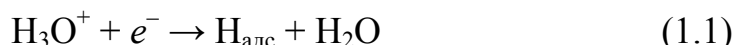
В органических растворителях металлы, как правило, устойчивы, а в водных растворах могут корродировать с выделением водорода.

Термодинамическая устойчивость металлов в водных растворах может быть определена с помощью диаграмм Пурбе. В водных растворах разряд H^+ и/или H_2O сопутствует большинству катодных процессов.

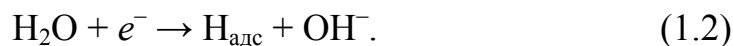
Скорость и механизм выделения H_2 сильно зависят от природы металла. Рассмотрим механизм выделения водорода.

Первая стадия – диффузия H^+ (H_2O) к поверхности катода протекает без затруднений.

Вторая стадия – разряд H^+ или H_2O :



или

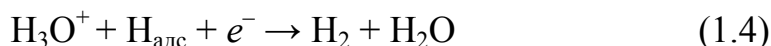


Третья стадия – адсорбированные атомы водорода могут удаляться с поверхности электрода тремя путями:

- каталитической рекомбинацией:



- электрохимической десорбцией:



или



- эмиссией (испарением с поверхности в виде свободных атомов: $\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}$) с последующей объемной рекомбинацией в молекулы H_2 .

О каталитической активности металлов в реакции выделения водорода судят по плотности тока обмена i_0 (табл. 1.1). Плотность тока обмена зависит от значений энергий связи $\text{Me}-\text{H}$. Чем выше энергия связи $\text{Me}-\text{H}$, тем больше металл катализирует процесс выделения водорода, и тем меньше на нем перенапряжение. Природа лимитирующей стадии определяет различие в перенапряжении выделения водорода η_{H_2} и механизме каталитических реакций на металлах. О перенапряжении выделения водорода η_{H_2} можно судить по тафелевскому коэффициенту a .

Таблица 1.1

Значения плотностей токов обмена i_0 и коэффициентов a и b в уравнении Тафеля для катодного выделения водорода в кислых растворах

Металл	$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$	$a, \text{В}$	$b, \text{В}$
Pt	5,00	0,10	0,03
Ni	0,06	0,60	0,10
Fe	0,016	0,70	0,12
Ti	$1 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,12
Hg	$1 \cdot 10^{-8}$	1,41	0,14
Pb	$2 \cdot 10^{-9}$	1,53	0,12

1.1.1. Изменение состояния поверхности катодов при катодной поляризации

При катодной поляризации металлы претерпевают значительные изменения из-за *наводороживания* и *внедрения атомов металлов*, образующихся при разряде катионов фонового электролита.

Известно, что *p*-металлы и *sp*-металлы плохо растворяют водород и при электролизе не наводороживаются, а *d*-металлы обладают большим сродством к водороду и поглощают его при катодной поляризации (особенно *d*-металлы IV и V групп периодической системы – Ti, Zr, Nb, Ta, Pd). Перед поглощением водорода происходит его активированная адсорбция, в результате которой молекулы диссоциируют на атомы, и водород в виде атомов диффундирует в металл. Скорость диффузии зависит от концентрации водорода, адсорбированного на поверхности.

Наводороживание зависит от температуры, времени поляризации, состава электролита. При электролизе кислых электролитов металлы Ti и Fe поглощают водород больше, чем при электролизе щелочных растворов. Присутствие в электролите силанов, сульфоксидов, хроматов снижает поглощение водорода металлами. Сероводород, фосфин, соединения мышьяка, селена, теллура, сурьмы являются промоторами наводороживания, т. к. затрудняют рекомбинацию атомов водорода и удаление его с поверхности.

При разряде на катоде может идти также восстановление катионов фонового электролита, если потенциал катода достиг необходимого для этого значения. Атом металла внедряется в кристаллическую решетку металлического катода, образуя твердые растворы или интерметаллические соединения. Кроме щелочных и щелочно-земельных металлов могут внедряться В, Cd, Tl, Si, Pb, Sn, Mn.

При образовании поверхностных интерметаллических соединений меняются электрохимические свойства металлов. Внедрение щелочных металлов приводит к смещению потенциала нулевого заряда в область отрицательных потенциалов, а также влияет на перенапряжение выделения водорода.

Так как внедрение сопровождается обратным процессом – ионизацией атомов щелочных металлов, кристаллическая решетка на поверхности катода обогащается вакансиями. При продолжительной поляризации это вызывает разрыхление катода. Поэтому срок службы катодов при электрохимическом синтезе ограничен.

1.1.2. Классификация металлов в зависимости от перенапряжения выделения водорода

В зависимости от перенапряжения выделения водорода η_{H_2} металлы делят на три группы:

1-я группа – с высоким η_{H_2} : Hg, Pb, Cd, Zn, Sn, ZrN, углеродные материалы – замедлена стадия разряда H_3O^+ (H_2O);

2-я группа – с низким η_{H_2} и высокой каталитической активностью: Pt, Pd – лимитирует стадия рекомбинации $\text{H}_{\text{адс}}$;

3-я группа – со средним η_{H_2} : Fe, Co, Ni, Ag, Cu, Ti, Zr, Nb, Ta – скорость реакции выделения водорода может лимитироваться несколькими стадиями, что зависит от области поляризации и состояния поверхности электрода.

Катоды – металлы с высоким перенапряжением выделения водорода. Выделение водорода на Hg, Pb, Cd, Zn, Sn идет при значительно более отрицательном потенциале, что делает возможным восстановление трудновосстанавливаемых органических и неорганических соединений, а также катионов аммония.

Для этих металлов не характерно наводороживание. Слабая связь Me–H и способность ускорять процесс рекомбинации адсорбированных атомов водорода обуславливают незначительную адсорбцию водорода и диффузию в объем. Зато на этих металлах легко идет процесс разряда катионов, при этом меняются свойства катода: увеличивается перенапряжение выделения водорода, потенциал нулевого заряда смещается в отрицательную сторону.

На рис. 1.1 показан рост перенапряжения выделения водорода на свинцовом катоде при катодной поляризации в 1M растворе NaOH при постоянной плотности тока 30 A/m^2 .

Особое место занимает ртуть, т. к. обладает очень высоким перенапряжением выделения водорода ($\eta_{\text{H}_2} = 1,41 + 0,114 \lg i$) и способностью образовывать соединения с металлами (амальгамы), что позволяет получать на ртути электроотрицательные металлы и восстанавливать органические соединения.

Ртуть имеет следующие достоинства:

1. Хорошая воспроизводимость поверхности и возможность снижения диффузионных ограничений за счет перемешивания.

2. Восстановление органических соединений идет в условиях максимальной их адсорбции, т. к. потенциал нулевого заряда при образовании амальгам смещается в область от $-1,7$ до $-2,0$ В. Это приводит к образованию гидродимеров с высоким выходом по току.

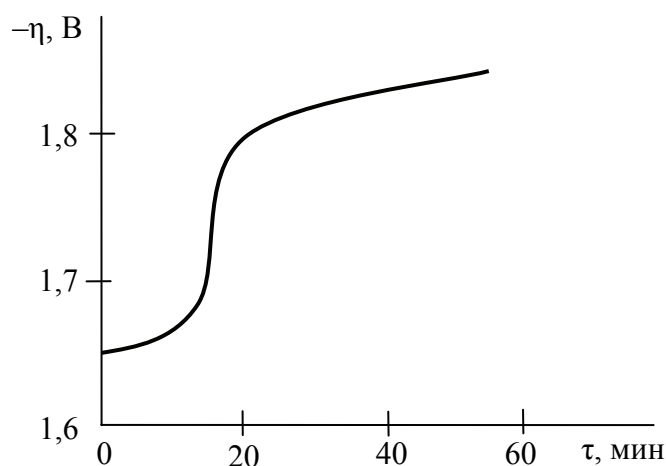


Рис. 1.1. Рост перенапряжения выделения водорода на свинце при катодной поляризации в 1М растворе NaOH

Интерметаллические соединения свинца и цинка образуются при низких катодных потенциалах (например, калий внедряется в цинк в концентрированном растворе KOH уже при равновесном потенциале). Установлено, что продукты катодного внедрения щелочных металлов вступают в химическое взаимодействие с органическими молекулами и восстанавливают их подобно тому, как это происходит на амальгамах.

Катоды – металлы со средним перенапряжением выделения водорода. Выделение водорода на d -металлах IV и V групп периодической системы (Ti, Zr, Nb, Ta и др.), за исключением платиноидов, протекает на покрывающих поверхность оксидных пленках. Значение перенапряжения выделения водорода на этих металлах зависит от полупроводниковых и электрокаталитических свойств оксидных пленок. Значение тафелевского коэффициента b на этих металлах составляет 110–130 мВ.

При продолжительной поляризации происходит наводороживание металлов, при этом перенапряжение выделения водорода уменьшается (рис. 1.2), что характерно для металлов с замедленной электрохимической десорбцией.

Эти металлы имеют высокую коррозионную стойкость, но низкую механическую прочность при наводороживании.

Тантал и ниобий предложено использовать в качестве катодов при электролизе растворов, содержащих окислители, восстановление которых нужно избежать (например, персульфата аммония). Катоды для этого необходимо предварительно анодно поляризовать

короткими импульсами с целью образования оксидной пленки. На этой пленке водород выделяется со 100%-ым выходом по току, а ион $S_2O_8^{2-}$ не восстанавливается.

Катодное внедрение щелочных металлов для Ti, Zr, Ta не характерно, что связано, вероятно, с наличием на поверхности оксидной пленки.

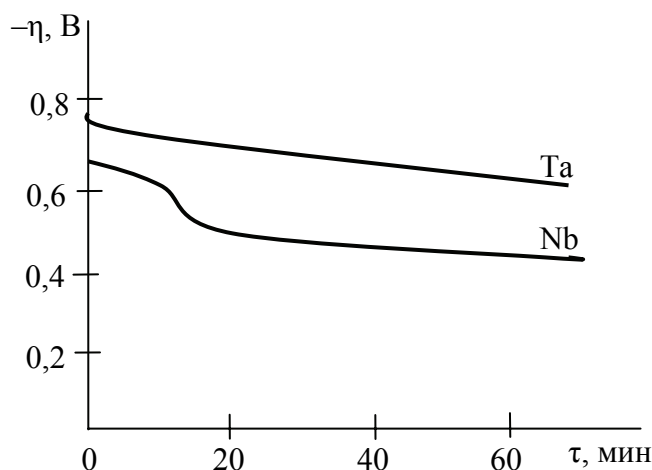


Рис. 1.2. Зависимость перенапряжения водорода от продолжительности поляризации при плотности тока 100 А/м^2 в 1М растворе H_2SO_4

В промышленности широко используются другие металлы этой группы – железо и его сплавы, никель, медь. Эти металлы устойчивы при катодной поляризации в щелочных и нейтральных средах. При электролизе в кислых растворах возможно их растворение и разрушение в отсутствие катодной поляризации.

В синтезе органических соединений применяют никель и медь.

Стальные катоды используются в производстве неорганических продуктов (водорода и кислорода, хлора и щелочи, гипохлоритов, хлоратов).

Для снижения катодного потенциала (что уменьшает напряжение на электролизере и удельные энергозатраты) используют следующие способы:

1. Развитие поверхности катода, позволяющее снизить истинную плотность тока по сравнению с габаритной и уменьшить поляризацию.

2. Активирование катода металлами и сплавами с низким перенапряжением выделения водорода.

Например, для железа используют покрытие из никеля, кобальта, молибдена, различных сплавов.

Для снижения перенапряжения выделения водорода возможно одновременное использование двух указанных способов. На катод наносится покрытие из смеси активного металла (Ni, Co, Fe) с неактивным (Al, Zn, Sn), который затем выщелачивается или растворяется в кислом растворе. Это создает развитую и каталитически активную поверхность с низким перенапряжением выделения водорода. Например, на стальную сетку наносят сплав Fe–Ni–P, затем выщелачивают железо. Образующийся скелетный никель содержит 3% железа и 6% фосфора. Такой катод используется в диафрагменном хлорном электролизере для процесса выделения водорода. При плотности тока 2 кА/м^2 перенапряжение выделения водорода составляет $\approx 40\text{--}60 \text{ мВ}$, что на $315\text{--}355 \text{ мВ}$ ниже, чем на обычных катодах.

Катоды – металлы с низким перенапряжением выделения водорода. Используются, если целевым катодным продуктом является водород, а анодными – хлор и хлорсодержащие окислители. В этом случае снижается расход электроэнергии.

Самое низкое перенапряжение выделения водорода имеет платина (табл. 1.2). По экономическим соображениям на практике используют стальные катоды с тонким слоем плазменно напыленной платины или покрытые никелем или кобальтом, а также скелетные катодные материалы с развитой поверхностью.

Таблица 1.2

Перенапряжение выделения водорода на различных электродных материалах

Материал	Ni	Fe–Co	Fe–Ni	Сталь + + 5% Ni	Платини- рованная Pt
$\eta_{\text{H}_2}(\text{В})$ при $i = 100 \text{ А/м}^2$	0,36	0,20	0,16	0,11	0,01

В металлах этой группы выделяющийся атомарный водород Н поглощается металлом в результате ионизации $\text{H} \leftrightarrow \text{H}^+ + e^-$ и внедрения H^+ в кристаллическую решетку с образованием гидридов и твердых растворов внедрения. Наводороживание постепенно разрушает стальные катоды и увеличивает перенапряжение выделения водорода и электросопротивление металла. Есть сведения о появлении на поверхности Fe при электролизе в щелочных растворах пленки железной черни, что объясняют образованием интерметаллических соединений вследствие внедрения Na.

1.1.3. Катодные материалы при электрохимическом восстановлении органических соединений

При электрохимическом восстановлении органических соединений особенно ярко проявляется связь между природой замедленной стадии выделения водорода и механизмом каталитических процессов, протекающих с участием водорода.

По механизму гидрирования металлы разделены на две группы:

1-я группа – Pt, Pd, Ni, Fe, W и другие металлы с низким перенапряжением выделения водорода. В процессе выделения водорода на этих металлах лимитирующей является стадия рекомбинации атомов водорода. Это переходные *d*-элементы, характеризующиеся наличием неспаренных *d*-электронов в электронных оболочках, что способствует разряду ионов водорода. Возникающая связь между *s*-электроном водорода и свободной *d*-орбиталью металла затрудняет рекомбинацию атомов, создавая слой адсорбированного атомарного водорода, который и является гидрирующим агентом на этих металлах. На них легко идет восстановление неполярных кратных связей >C=C< и $\text{—C}\equiv\text{C—}$;

2-я группа – Hg, Pb, Zn, Cd и другие металлы с высоким перенапряжением выделения водорода, на которых кинетику выделения водорода определяет замедленный разряд ионов водорода. Это *sp*-элементы, у которых нет неспаренных *d*-электронов, в результате чего затруднен акт разряда иона водорода. Так как на поверхности этих металлов концентрация атомарного водорода незначительна, то восстановление органических веществ атомарным водородом маловероятно и будет протекать преимущественно в результате электрохимического процесса. На этих металлах с высоким выходом идет восстановление полярных групп – карбонильных, нитрогрупп.

Процесс восстановления органических молекул (А) на катодах 1-й группы представлен на рис. 1.3.

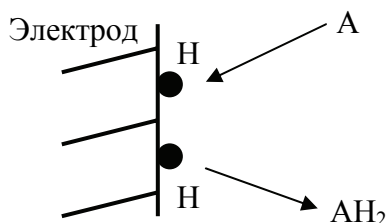
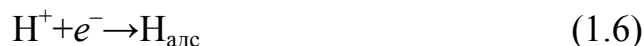


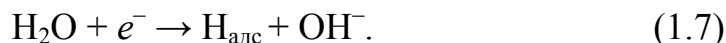
Рис. 1.3. Процесс катодного восстановления органических молекул

Данный процесс протекает в две стадии.

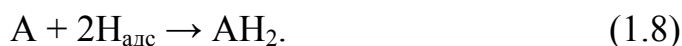
Первая стадия (электрохимическая):



или



Вторая стадия (химическая):



Скорость процесса лимитируется химической стадией восстановления органической молекулы хемосорбированным водородом. Плотность тока не будет зависеть от концентрации органического вещества в электролите.

Такие же закономерности наблюдаются при использовании так называемых «переносчиков» водорода – каталитических добавок в электролит (ионы металлов переменной валентности: V, Cr, Se и др.).

Эти добавки используют в тех случаях, когда электродный процесс восстановления органического соединения требует большего перенапряжения, чем восстановление иона металла. В то же время восстановление органического вещества протекает без затруднения в объеме электролита за счет окисления иона металла. В этом случае кинетика суммарного процесса будет определяться замедленностью процесса восстановления ионов металла и не должна зависеть от концентрации органического вещества.

Если в органической молекуле ненасыщенного соединения присутствуют сильные электроноакцепторные группы, происходит поляризация кратных связей. Такие соединения восстанавливаются как электрокаталитически, так и электрохимически на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода. В этом случае органическое вещество непосредственно участвует в разряде на поверхности электрода.

Первая стадия – образование анион-радикала:



Вторая стадия – нейтрализация анион-радикала с образованием гидрированного радикала:



Радикалы легко могут восстанавливаться до аниона, нейтрализация которого дает гидрированный продукт АН_2 :



Скорости ионных реакций в растворе обычно высоки, поэтому кинетика суммарного процесса определяется замедленностью первой стадии разряда органического вещества.

В этом случае плотность тока не зависит от рН электролита, но зависит от потенциала катода и концентрации органического вещества на поверхности электрода.

Чем труднее восстанавливается молекула, тем более электроотрицательный потенциал катода. В этом случае необходимо выбирать катод с высоким перенапряжением выделения водорода, иначе одновременно с восстановлением органического вещества будет выделяться водород, что уменьшит выход по току целевого продукта.

Потенциал катода влияет на заряд поверхности катода, уменьшает условия адсорбции органического вещества. Органические вещества в большинстве случаев малополярны и лучше адсорбируются на незаряженной поверхности в области потенциала нулевого заряда.

Область адсорбции неорганических веществ определяется зарядом восстанавливаемого иона.

Учет влияния заряда поверхности электрода на направление и скорость катодного процесса особенно важен для реакции гидродимеризации.

1.1.4. Углеродистые катоды

Перенапряжение выделения водорода на графите достаточно велико и зависит от состояния исходной шихты, степени графитизации (чем она больше, тем упорядоченнее структура, выше электропроводность и перенапряжение выделения водорода), пористости.

При низких плотностях тока в катодном процессе участвует вся поверхность электрода, включая внутреннюю поверхность пор. Потенциал катода в этом случае ниже, чем на гладких катодах, т. к. истинная плотность тока низкая. При высоких плотностях тока поры частично заполняются водородом, в результате рабочая поверхность уменьшается, и истинная плотность тока резко возрастает.

Графит – пористый материал и поэтому обладает высокой адсорбционной способностью. В результате окисления графита увеличивается его истинная удельная поверхность, что приводит к увеличению его адсорбционной способности. Природа поверхности графита может изменяться в результате образования на ней гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и перекисных групп.

Для снижения перенапряжения выделения водорода на графите предлагается легирование металлами с низким перенапряжением выделения водорода путем введения в исходную шихту оксидов этих металлов (5% оксидов железа и титана).

Для увеличения перенапряжения выделения водорода на поверхность графита осаждают металлы с высоким перенапряжением выделения водорода (Pb, Zn, Sn) или амальгамируют поверхность ртутью.

1.1.5. Газодиффузионные катоды

Применение газодиффузионных катодов позволяет реакцию выделения водорода заменить реакцией восстановления растворенного в электролите кислорода. При этом потенциал катода (Ni) в щелочном растворе уменьшается на 1,0–1,2 В, что соответствует экономии электроэнергии на 40–60%.

Восстановление кислорода – сложный многоэлектронный процесс. Для щелочного раствора суммарный процесс:



На платиновых металлах, никеле и серебре процесс восстановления кислорода идет до образования H_2O .

На углеродных материалах, отличающихся малым сродством к кислороду, кислород адсорбируется без разрыва связи O–O, и реакция идет через образование H_2O_2 . Добавки оксидов, катализирующие распад H_2O_2 , ускоряют катодный процесс.



Газодиффузионный катод двухслойный. Он состоит из слоя крупнопористого гидрофобного материала, сообщающегося с газовой фазой, и гидрофильного слоя с более мелкими порами, заполненными электролитом. В так называемом запорном слое осуществ-

ляется контакт трех фаз: электрод – электролит – газ. Для поддержания равновесия и предотвращения поступления газа в виде пузырьков в электролит нужно, чтобы капиллярное гидростатическое давление уравновешивало давление газа.

Чем выше дисперсность катализатора и пор, тем выше электрохимические характеристики газодиффузионного катода. Для гидрофобизации крупнопористого слоя используется политетрафторэтилен (ПТФЭ).

1.1.6. Катоды, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов

В ряде электрохимических производств с использованием электролизеров без разделения анодного и катодного пространства существует проблема предотвращения восстановления на катоде продуктов анодного окисления без применения диафрагм. Например, при использовании электродов из графита и платины выход целевого продукта при электрохимическом получении гипохлорита очень низкий в результате его катодного восстановления (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Влияние материала катода на расход электроэнергии при электрохимическом получении гипохлорита натрия

Материал катода	U , В	Восстановление ClO^- на катоде, %	W , кВт · ч/кг NaClO
Графит	4,8	50	12,88
Платина	4,4	39	22,16
Нержавеющая сталь	4,5	4	9,22
Ионитовый катод в Н-форме	5,1	4	18,9
Ионитовый катод в Na-форме	5,2	4	6,84

Для уменьшения катодного восстановления целевого продукта обычно в электролит добавляют соли CaCl_2 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которые его загрязняют. Поэтому разработаны катодные материалы, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов и позволяющие не добавлять соли.

Механизм их действия следующий:

1. Материал катода ингибирует реакцию восстановления. Это катоды из MnO_2 , Fe_3O_4 или катоды с основой из вентильного металла с покрытием из оксидов Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Cr, Mo, W (такие материалы имеют низкое перенапряжение выделения водорода).

2. Катод покрыт пористой пленкой, которая препятствует подходу продуктов окисления к поверхности и их разряду. Такой катод получают распылением на электропроводную основу пленки из неэлектропроводного материала толщиной 10^{-4} – 10^{-3} мкм с пористостью 85%. Таким материалом может быть ПТФЭ, оксиды Ti, Nb, Hf.

В ионселективных катодах роль такой пленки играет катионитовая мембрана. Например, при электрохимическом синтезе гипохлорита натрия использование катода, покрытого катионитом марки КУ-2 в Na-форме, позволяет существенно снизить потери продукта (табл. 1.3). Выход по току гипохлорита натрия увеличивается до 64%, а концентрация увеличивается в 1,5–4,0 раза.

1.1.7. Катоды, применяемые в гидроэлектрометаллургии

Катоды, используемые в гидроэлектрометаллургии, делятся на:

– *катоды-матрицы*, с которых снимают наращиваемый металл (Al, Ti, нержавеющая сталь). Данные электроды должны быть стойкими в электролите, но не должны обладать высоким сцеплением с осаждаемым металлом (как правило, покрыты пассивной оксидной пленкой);

– *катоды-основы*, которые вместе с наращиваемым металлом отправляют к потребителю или на переплавку. Данные электроды должны обладать высокой пластичностью, равномерной структурой, не иметь трещин.

Как при последовательном, так и при параллельном электрических включениях электроды могут располагаться либо поперек ванн, либо вдоль боковых стенок (рис. 1.4). Наиболее распространена система параллельного включения электродов с их поперечным расположением в ванне (рис. 1.4, а, б). Продольное расположение оправдало себя при осаждении металла на движущиеся катоды (ленты, барабаны, движущаяся ртуть).

Последовательное включение биполярных электродов (рис. 1.4, в, г) применимо, главным образом, для процессов рафинирования, когда электрод, с одной стороны, растворяется, с другой – наращивается чистым металлом. При этом ванну разделяют на n отдельных ячеек, и общее напряжение на ванне в n раз выше напряжения на одной ячейке. Для биполярных электродов требуется большая тщательность при отливке и обслуживании, поэтому они применяются реже монополярных. Электроды обычно опираются на борта электролизеров, на которых расположены токоподводящие шины или изоляторы.

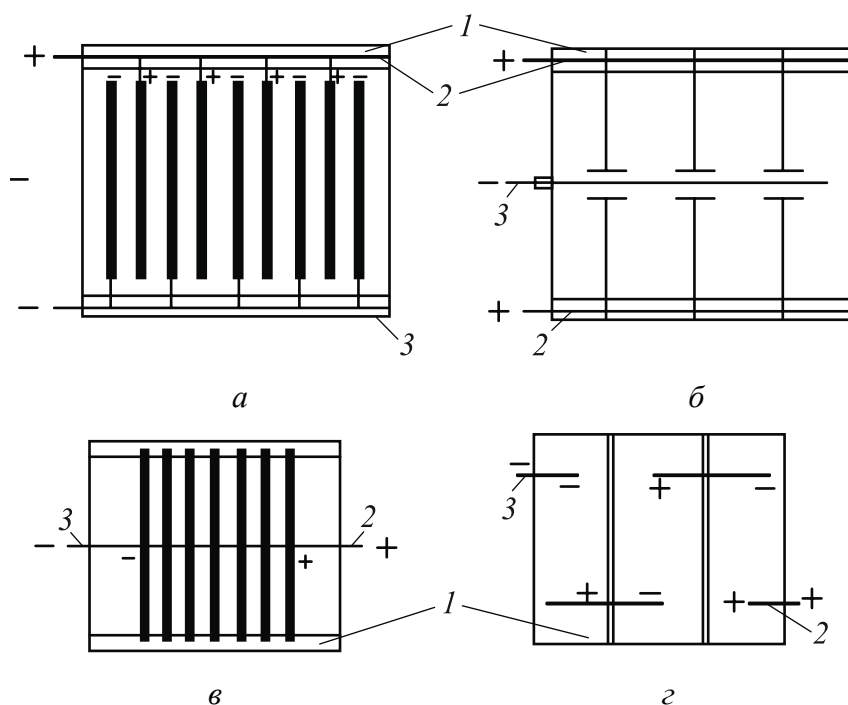


Рис. 1.4. Схема включения электродов:

а, б – параллельное включение (монополярная система);
 в, г – последовательное включение (биполярная система);
 1 – ванна; 2 – анодный токоподвод; 3 – катодный токоподвод

Важнейшим фактором для обеспечения нормальной работы ванны и экономии энергии является наличие хорошего электрического контакта между плечиком и валом электрода и токоподводящей шиной на ванне.

1.2. Анодные материалы

В процессе электрохимического получения продуктов применяют два типа анодов – растворимые и нерастворимые. Процессы с растворимыми анодами используются для синтеза металлоорганических соединений, а также в получении перманганата калия.

Наиболее сложной является проблема создания нерастворимых анодов. Кроме общих требований, предъявляемых к электродам, нерастворимые аноды должны сохранять свои свойства при высоких положительных анодных потенциалах и в агрессивных средах, обладать стабильностью характеристик во времени.

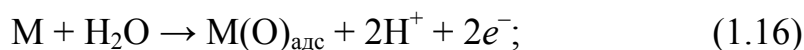
При анодной поляризации в кислородсодержащих средах на аноде выделяется кислород, который взаимодействует с металлом. Образующаяся оксидная пленка предохраняет некоторые металлы от дальнейшего окисления, что сохраняет стабильность их свойств при электролизе.

От состояния поверхностной оксидной пленки зависят электрохимическая активность и стабильность анодов; кинетика, механизм и направление анодной реакции.

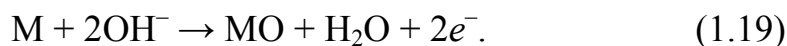
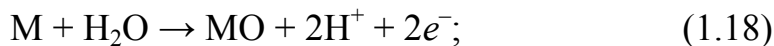
В качестве анодных материалов в кислых средах используются оксиды металлов платиновой группы, PbO_2 , MnO_2 , а в щелочных средах – Fe, Co, Ni, графит, металлы платиновой группы.

Процессы, протекающие на поверхности металла при анодной поляризации, состоят из нескольких возможных стадий:

Первая стадия – хемосорбция кислорода в растворах, не содержащих свободного кислорода, за счет молекул H_2O или ионов OH^- :

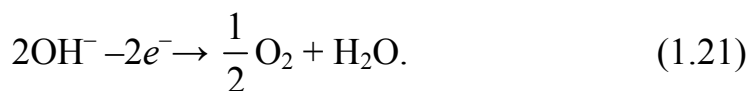
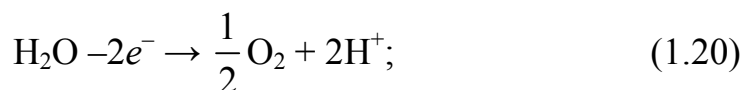


Вторая стадия – электрохимическое образование поверхностного оксида:



Термодинамическое образование оксидов в щелочных растворах идет с большим выигрышем энергии, чем в кислых.

Третья стадия – выделение кислорода за счет разряда молекул H_2O или OH^- :



Для *активных металлов* равновесные потенциалы протекающих процессов можно расположить в ряд:

$$E_{\text{иониз}}^{\text{p}} < E_{\text{хем}}^{\text{p}} < E_{\text{МО}}^{\text{p}} < E_{\text{O}_2}^{\text{p}}.$$

При потенциале ионизации $E_{\text{иониз}}^{\text{p}}$ поверхность металла свободна от хемосорбированного кислорода и оксидной пленки, при этом анодная поляризация вызывает растворение металла. При достижении

потенциала хемосорбции $E_{\text{хем}}^{\text{p}}$ начинается процесс хемосорбции: адсорбированный кислород блокирует поверхностные атомы металла, изменяет строение двойного электрического слоя (ДЭС), снижает скорость перехода ионов в раствор. При потенциале $E_{\text{МО}}^{\text{p}}$ на поверхности металла начинается образование фазового оксида, металл переходит в пассивное состояние. При потенциалах положительнее $E_{\text{МО}}^{\text{p}}$ процессом, обеспечивающим протекание тока, становится выделение O_2 (при потенциале $E_{\text{O}_2}^{\text{p}}$).

Оксидные пленки на *вентильных металлах* (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al) обладают высоким сопротивлением анодному току. «Запирание» тока при анодной поляризации происходит вследствие обеднения слоя оксида (полупроводник *n*-типа) основными носителями заряда – e^- . Растущие при анодной поляризации на этих металлах плотные аморфные пленки изолируют металл от электролита, препятствуя его растворению.

В случае *металлов платиновой группы* последовательность равновесных потенциалов отдельных стадий анодного окисления следующая:

$$E_{\text{хем}}^{\text{p}} < E_{\text{МО}}^{\text{p}} < E_{\text{иониз}}^{\text{p}} < E_{\text{O}_2}^{\text{p}}.$$

Потенциал ионизации металлов сильно сдвинут в положительную область, поэтому их растворение в отсутствие хлорид- и бромид-ионов должно идти в пассивной области с малой скоростью. Электрохимический синтез продуктов на этих металлах может идти при очень высоких анодных потенциалах.

1.2.1. Нерастворимые аноды

Оксиды, покрывающие поверхность анодно поляризованного металла, являются нестехиометрическими соединениями переменного состава с дефицитом по кислороду MO_{1-x} или металлу M_{1-x}O .

Оксиды типа MO_{1-x} (AgO , ZnO , PbO_2 , MnO_2 , Ni_2O_3) с дефицитом по кислороду имеют вакансии в анионной подрешетке или избыточные ионы M^{z+} в междуузлиях. Эти оксиды являются полупроводниками *n*-типа с электронной проводимостью.

Оксиды типа M_{1-x}O (NiO , Cu_2O , CoO , FeO) дефицитны по металлу. Дефектами кристаллической решетки являются избыточные анионы O^{2-} , которые находятся в междуузлиях, или вакансии в катионной подрешетке. Оксиды M_{1-x}O имеют дырочную проводимость, являются полупроводниками *p*-типа.

Причина нерастворимости металла или сплава при анодной поляризации заключается в пассивности электрода (рис. 1.5).

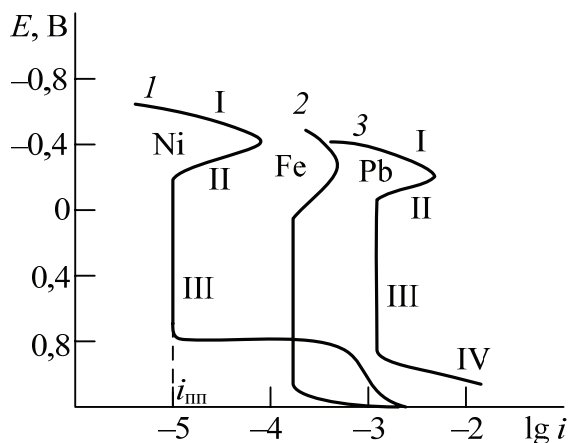


Рис. 1.5. Кривые анодной поляризации:
 1 – для никеля в растворе 0,1 моль · экв/л K_2SO_4 ;
 2 – для железа в растворе 0,7 моль/л фенолсульфоната железа;
 3 – для свинца в растворе, содержащем ионы SO_4^{2-}

Рассмотрим анодную поляризационную кривую свинца в сернокислых средах. На характерных участках анодной кривой возможно протекание следующих процессов:

I – $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^-$, $E^0 = -0,35$ В (растворение свинца);

II – уменьшение скорости растворения в результате экранирования свинца малорастворимым PbSO_4 ;

III – состояние пассивности. Скорость растворения резко уменьшается до плотности тока полной пассивации $i_{\text{пн}}$, потенциал быстро сдвигается в электроположительную сторону. При этих потенциалах возможны процессы:

$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2e^-$, с последующим гидролизом сульфата свинца (IV).

$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$,

или $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$, $E^0 = 0,666$ В.

IV – начинается выделение кислорода из воды:

$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Процесс выделения O_2 протекает на поверхности PbO_2 .

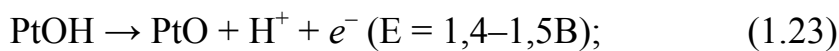
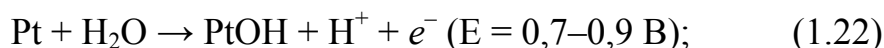
Потенциал пассивации, при котором наступает переход в пассивное состояние, и глубина пассивации, т. е. степень уменьшения скорости растворения, зависят от свойств металла и электролита.

Электрод, покрытый пассивирующим слоем, продолжает взаимодействовать с электролитом. В системе металл – соединение – электролит поверхностные соединения постепенно растворяются и переходят в раствор, а металл окисляется с током полной пассивации $i_{\text{пп}}$, образуя новые порции малорастворимых соединений. Поэтому в катодном металле обнаруживается некоторое количество анодного металла. Для уменьшения растворимости в аноды вводят легирующие добавки: для свинца – Sb или Ag (1%); для углеродистой стали – Cr, Ni.

В качестве нерастворимых анодов используют: в щелочных средах – никель, сталь; в сульфатных, нейтральных и кислых – свинец и его сплавы. В качестве нерастворимых анодов используют также оксидные материалы – PbO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4 .

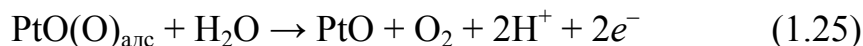
1.2.2. Аноды на основе платины и ее сплавов

Устойчивость платины при анодной поляризации обусловлена свойствами оксидов, образующихся на ее поверхности:



Оксид PtO – β -оксид – полупроводник p -типа с низкой электропроводностью. $\text{PtO(O)}_{\text{адс}} = \text{PtO}_2$ – α -оксид – полупроводник n -типа с высокой электропроводностью, содержит лабильный кислород. Определяет электрохимические, адсорбционные и каталитические свойства электрода.

Кислород выделяется на платине с большим перенапряжением с участием α -оксида $\text{PtO(O)}_{\text{адс}}$:

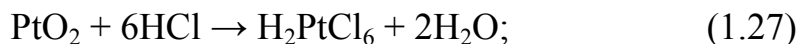
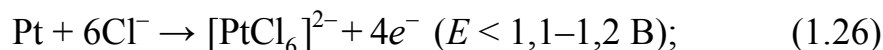


В то же время β -оксид, находящийся под слоем α -оксида непосредственно на поверхности платины, в выделении кислорода участия не принимает.

При $E_a > 2,7-2,8 \text{ В}$ образуется PtO_3 .

Сложный характер процессов при анодной поляризации платинового электрода в 6 М серной кислоте показан на рис. 1.6.

Платина сильно корродирует в кислых средах, содержащих Cl^- , при анодной поляризации:



Коррозионную стойкость платины повышают путем введения в ее состав легирующей добавки – иридия.

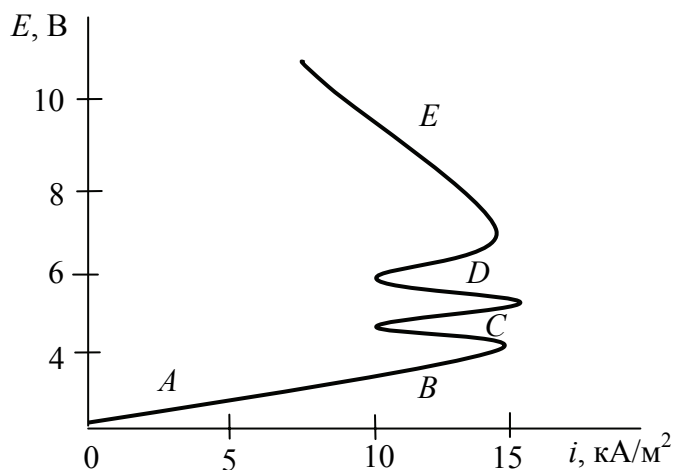


Рис. 1.6. Поляризационная кривая выделения кислорода на платиновом аноде:
A – выделение кислорода; *B* – образование пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$; *C* – образование $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ замедляется, начинается выделение озона; *D* – образование $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ прекращается, идет ее анодное разрушение с образованием H_2SO_4 , выделение O_3 .
 При $E_a > 7,5-8,5 \text{ В}$ происходит торможение выделения озона; *E* – выделение кислорода

Недостаток платиновых анодов – их высокая стоимость.

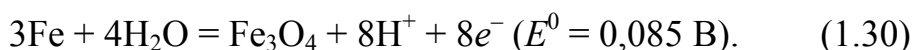
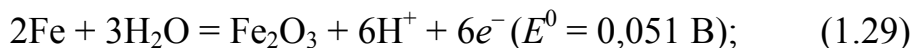
С целью уменьшения расхода благородного металла предлагают использовать следующие материалы:

- Ti с покрытием из платины (ПТА);
- сплавы Ti, Ta, Nb, Zn, Sn с металлами платиновой группы;
- интерметаллические соединения Ni с Ti, Nb;
- легированные металлами платиновой группы Ti, Nb, Ta.

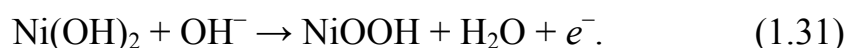
Аноды из платины и ее сплавов применяют при высоких анодных потенциалах для синтеза гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, хлорной кислоты, пероксодисерной кислоты, пероксибората натрия, в синтезе органических веществ.

1.2.3. Аноды на основе Fe и Ni

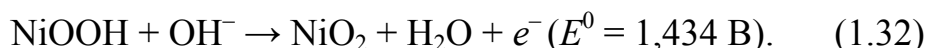
Железо и никель являются активными металлами ($E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ В, $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25$ В), обладают большим сродством к кислороду. При потенциалах около 0,051 и 0,085 В на железе образуются фазовые оксиды:



На никеле при потенциале 0,1 В адсорбируется кислород, при $E \approx 0,2-0,9$ В образуются фазовые слои гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При более положительных потенциалах происходит процесс окисления гидроксида никеля:



По мере обогащения поверхностного слоя NiOOH происходит дальнейшее окисление до диоксида никеля:



При образовании на поверхности фазовых слоев оксидов металлы переходят в пассивное состояние.

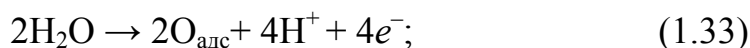
При $E > 1,5$ В на железе и никеле основной процесс – выделение кислорода.

Аноды на основе Fe и Ni используются в щелочных растворах с целью получения водорода и кислорода.

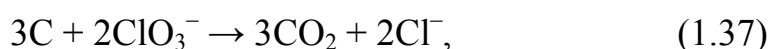
1.2.4. Углеродсодержащие материалы

В результате эксплуатации углеродные материалы подвержены химическому и механическому износу.

Химический износ вызван взаимодействием углерода с окислителями, например кислородом:



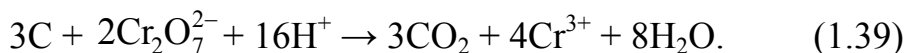
хлоратом:



гипохлоритом:



бихроматом:



Механический износ обусловлен протеканием процессов окисления углерода в порах анода, что нарушает связь между отдельными зернами графита и способствует механическому осыпанию электрода.

Для уменьшения механического износа графитовый анод пропитывают растворами льняного масла или таловой олифой в тетрахлориде углерода. В результате объемная пористость анода уменьшается на 30%.

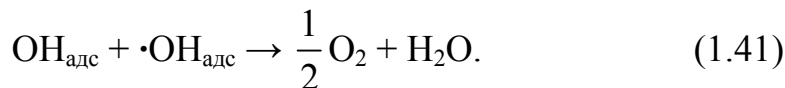
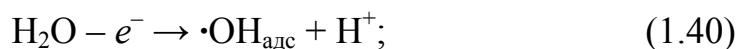
Если требуется надежный контакт трех фаз – твердой (электрод), жидкой (электролит) и газообразной (исходное вещество), то используются пористые графитовые аноды (с объемной пористостью 40–60%). В качестве беспористого углеродсодержащего материала используется стеклоуглерод, который имеет высокую химическую стойкость в агрессивных средах, но более низкую проводимость, чем графит. Стеклоуглерод используется для окисления органических соединений при потенциалах, меньших потенциала выделения кислорода.

1.2.5. Аноды на основе оксидов металлов

Аноды из диоксида свинца. Диоксид свинца – нестехиометрическое соединение переменного состава с дефицитом кислорода $\text{PbO}_{1,95-1,98}$, полупроводник *n*-типа, обладающий электронной проводимостью, близкой к проводимости металлов. С уменьшением содержания кислорода растет дефектность структуры оксида и повышается его проводимость. Диоксид свинца существует в двух кристаллических формах – $\alpha\text{-PbO}_2$ и $\beta\text{-PbO}_2$, последний имеет структуру рутила. Часто содержание кислорода в $\beta\text{-PbO}_2$ меньше, чем в $\alpha\text{-PbO}_2$, поэтому проводимость последнего ниже.

Анод обладает высокой стойкостью при высоких положительных потенциалах. Хлор ($b = 130$ мВ) и кислород ($b = 120\text{--}140$ мВ в кислой среде, $b = 79\text{--}230$ мВ в щелочной среде) на анодах из диоксида свинца выделяются с большим перенапряжением. Скорость реакции выделения кислорода определяется скоростью

разряда молекул воды или гидроксид-ионов с образованием радикалов $\cdot\text{OH}$, рекомбинация которых протекает с конечной скоростью:



Диоксид свинца химически устойчив в растворах кислот и щелочей.

Для получения диоксида свинца часто используют электрохимические методы осаждения, для чего применяются кислые перхлоратные, сульфаминовые, нитратные или щелочные плюмбитные, тартратные, этилендиаминтетраацетатные электролиты. Электроосаждение из кислых растворов приводит к образованию на аноде в основном β -модификации, из щелочных – α -модификации PbO_2 . Условия электроосаждения сильно влияют на свойства осадков диоксида свинца: микротвердость, пористость, хрупкость. Диоксид свинца осаждают на графит, титан и тантал.

В процессе эксплуатации анода Ti-PbO_2 растет толщина оксидной пленки и переходное сопротивление на границе Ti-PbO_2 . Для предотвращения этого явления перед электроосаждением диоксида свинца на титан наносят тонкий слой благородных металлов или их оксидов, смесь оксидов олова и сурьмы.

Аноды из диоксида свинца, осажденного на титановую основу, применяются при электросинтезе кислородных соединений хлора (гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов), пероксодисульфатов, диоксида марганца, получении озона, а также при регенерации дихромата калия или натрия из растворов сульфата хрома (III).

Аноды из диоксида марганца. Диоксид марганца – нестехиометрическое соединение переменного состава с дефицитом кислорода в кристаллической решетке, кристаллизуется в структуре рутила. Полупроводник n -типа обладающий достаточно высокой проводимостью, которая зависит от способа его получения и последующей обработки. Состав диоксида марганца, сформированного при 180°C , можно выразить формулой $\text{MnO}_{1,88-1,97}$, при 370°C – $\text{MnO}_{1,80}$. Анодная поляризация до потенциала выделения кислорода приводит к увеличению содержания последнего, приближая его к стехиометрическому составу. Снижение числа кислородных вакансий в кристаллической решетке, а вместе с ним числа электронов в зоне проводимости приводит к увеличению сопротивления и потенциала анода из MnO_2 .

На диоксиде марганца перенапряжение хлора невелико и для растворов хлоридов характеризуется тафелевским наклоном 30 мВ, в тех же условиях для кислорода значение тафелевского наклона составляет 125 мВ.

Аноды из диоксида марганца можно применять в гидроэлектрометаллургии, если на аноде происходит выделение кислорода, при синтезе хлоратов и некоторых органических веществ.

Аноды из диоксида марганца получают нанесением на титановую основу MnO_2 электролизом из кислых растворов солей двухвалентного марганца либо термическим разложением нитрата марганца. При термическом разложении осадки получают более плотными и менее пористыми. Температура разложения соли влияет на состав осадка и его свойства. Аноды получают также на графитовой основе путем ее пропитки раствором нитрата марганца (II) под действием переменного тока с последующим термическим разложением.

Сложной проблемой при использовании $Ti-MnO_2$ -анодов является предотвращение возрастания переходного сопротивления между слоем MnO_2 и титановой основой, которое обусловлено окислением титана под слоем диоксида марганца. Анодное окисление металла подложки под оксидным слоем связано с полупроводниковыми свойствами последнего и происходит за счет диффузии кислорода по вакансиям, а также вследствие проникновения электролита через поры и трещины активного слоя к границе MnO_2 с металлом. Снизить действие этих факторов можно получением мелкокристаллических малопористых осадков диоксида марганца либо нанесением на титановую основу защитного неокисляющегося покрытия из платиновых металлов, оксидов олова и сурьмы.

Аноды из оксидов железа. Наибольшее распространение из анодов этой группы получили магнетитовые аноды. Магнетит Fe_3O_4 представляет собой смешанный оксид железа со структурой обратной шпинели $Fe^{3+}[Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}]O_4$. Электропроводность магнетитовых анодов обусловлена переносом электронов между разновалентными ионами, находящимися в одном кристаллографическом положении. Магнетит – полупроводник *n*-типа со стехиометрическим избытком металла в решетке, обладающий электронной проводимостью. Электропроводность магнетита невелика и сильно зависит от соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} . Увеличение содержания трехвалентного железа повышает коррозионную стойкость магнетита,

но сильно снижает электропроводность. Магнетит более устойчив в щелочных и слабокислых средах.

Существуют различные методы получения магнетитовых анодов: плавление пиритовых агарков в электрической печи при температуре 1600°C, обработка железного или стального электрода водяным паром, прессование порошков оксидов Fe_2O_3 и FeO с последующим нагреванием. В настоящее время в электрохимических производствах литые магнетитовые аноды не применяются вследствие недостаточной механической прочности магнетита и сложности использования его как конструкционного материала для изготовления анодов. Получили распространение составные аноды, изготавливаемые нанесением активного слоя на металлическую подложку. Недостатком составных магнетитовых анодов является плохое сцепление активного слоя Fe_3O_4 с титаном, приводящее к растрескиванию покрытия и окислению основы.

В качестве анодов на основе оксидов железа используется природный минерал – титаномагнетит $\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_3\text{O}_4$, который имеет большую твердость и хорошую электропроводность. Износ титаномагнетита, например, в производстве гипохлорита натрия в 30 раз меньше, чем графитовых анодов.

На магнетитовых анодах перенапряжение выделения хлора выше, чем на диоксидсвинцовых, диоксидмарганцевых анодах, графите, ОРТА (оксидные рутениево-титановые аноды). Магнетит устойчив к одновременному выделению хлора и кислорода.

Оксиднокобальтовые аноды. Активной составляющей оксиднокобальтовых анодов является кобальтит кобальта Co_3O_4 , имеющий структуру шпинели $\text{Co}^{2+}(\text{Co}_2^{3+})\text{O}_4$. Оксид является полупроводником p -типа и содержит стехиометрический избыток кислорода, который определяется условиями получения активного слоя, в первую очередь температурой. При анодной поляризации в условиях выделения кислорода нестехиометричность Co_3O_4 должна расти, что обуславливает если не увеличение электропроводности оксида, то сохранение ее значения. Этим он выгодно отличается от оксидов с дефицитом кислорода, нестехиометрия которых и электропроводность при поляризации падают. Коррозионная стойкость оксиднокобальтового анода зависит от потенциала и состава раствора.

Оксиднокобальтовые аноды получают термическим разложением нитратов или электрохимически. Условия приготовления оксиднокобальто-титанового анода определяют его стехиометрический

состав, каталитическую активность и электропроводность. Оксиднокобальтовые аноды по сравнению с PbO_2^- , MnO_2^- , Fe_3O_4^- анодами обладают довольно низким перенапряжением и высокой селективностью к реакции выделения хлора. Тафелевский наклон для процесса выделения хлора составляет 40 мВ.

Износ оксиднокобальто-титанового анода сильно зависит от pH раствора. При $\text{pH} < 2$ довольно заметно начинает расти потенциал анода, а вместе с ним и потери активного покрытия. В контакте с титаном оксиднокобальтовое покрытие образует большое переходное сопротивление.

Оксиднокобальтовые аноды используются при получении гипохлорита электролизом морской воды, а также могут применяться в производстве хлора и хлоратов. На этих анодах идет окисление спиртов, альдегидов, фенолов, аминов. Поэтому их рекомендуют применять при электрохимической очистке сточных вод от некоторых органических соединений.

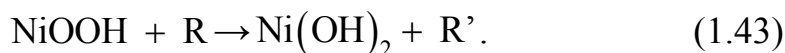
Оксидноникелевые аноды. Наиболее устойчивым соединением никеля с кислородом является оксид никеля (II) NiO , кристаллизующийся в кубической решетке. Он устойчив при температуре выше 300°C , ниже этой температуры при хранении на воздухе оксид никеля (II) содержит некоторое количество кислорода выше стехиометрического. Закись никеля NiO – полупроводник p -типа. Оксид никеля (III) Ni_2O_3 неустойчив при температуре выше 300°C , диоксид никеля NiO_2 очень неустойчив и разлагается уже при 100°C .

Смесь высших оксидов Ni_2O_3 и NiO_2 – полупроводники n -типа с электронной проводимостью. Используется при синтезе KIO_4 .

Присутствующий гидроксид никеля может окисляться:



Образующийся метагидроксид никеля может восстанавливаться:



Перенапряжение выделения кислорода на оксидах никеля меньше, чем на оксидах железа. Оксидноникелевые аноды обладают устойчивостью в щелочных средах. На них адсорбируются и могут быть окислены многие органические соединения: спирты, альдегиды, сахара.

Композиционные аноды. К композиционным относят аноды, активный слой которых состоит из оксидов двух или более металлов. Они получают путем легирования оксида неблагородного металла, называемого базисным, добавками оксидов других металлов. Компоненты композиции придают активному покрытию определенные свойства. Базисный оксид электрохимически инертен и обеспечивает коррозионную стойкость при анодной поляризации, легирующие добавки повышают электропроводность и каталитическую активность. Лучшими свойствами в качестве легирующих добавок обладают оксиды благородных металлов. Для улучшения характеристик анодов вводят легирующие добавки оксидов неблагородных металлов, при этом состав композиции может быть сложным. Активность таких композиций обусловлена образованием обоими видами оксидов одной кристаллохимической системы – смешанных кристаллов, структур шпинели, перовскита.

Среди всего многообразия предложенных композиций для изготовления малоизнашиваемых анодов пока наиболее употребительным в электрохимических производствах с анодной реакцией выделения хлора остается оксиднорутениево-титановый (ОРТА).

ОРТА состоит из титановой основы, на которую нанесен активный слой, состоящий из диоксида рутения RuO_2 и диоксида титана TiO_2 . Диоксид рутения обладает металлической проводимостью и высокой каталитической активностью в анодных реакциях. Диоксид титана – полупроводник *n*-типа, обладает вентильными свойствами и запирает ток в положительном направлении, коррозионно стоек в агрессивных средах. Оба оксида кристаллизуются в структуре рутила с практически совпадающими параметрами кристаллической решетки. Оптимальными по электрокаталитической активности и коррозионной стойкости являются оксиднорутениево-титановые аноды, содержащие 30 мол. % RuO_2 . Увеличение количества RuO_2 в активном слое выше 20–30 мол. % мало влияет на потенциал анода, ток обмена хлорной реакции и электропроводность системы.

ОРТА получают путем термической обработки смеси нитратов рутения и титана, нанесенных на титановую основу. Операция повторяется многократно для получения покрытия необходимой толщины (3–5 мкм). Срок службы анодов составляет 4–5 лет.

По селективности к реакции выделения хлора ОРТА превосходят все известные электродные материалы. Выделение хлора на

ОРТА идет с наиболее низким перенапряжением. При низких плотностях тока тафелевские наклоны составляют 30–50 мВ. При достижении потенциалов 1,45–1,50 В на поляризационных кривых наблюдается излом, угловые коэффициенты возрастают. При электролизе водных растворов хлоридов потенциал 1,45–1,50 В для ОРТА является критическим. Выше этого потенциала выделение кислорода (побочный процесс) идет с участием диоксида рутения, который при этом окисляется до газообразного оксида RuO_4 . При потенциалах выше критического кроме окисления RuO_2 до RuO_4 начинается окисление титановой основы. Так как оксиды титана обладают запорными свойствами, это вызывает рост сопротивления на твердофазной границе $\text{Ti-Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ и, как следствие, снижение тока до очень малых значений. Для уменьшения потерь рутения электролиз раствора хлоридов с целью получения хлора следует вести при повышенных плотностях тока и $\text{pH} < 3$. Чем выше концентрация хлорид-ионов и ниже концентрация хлорат-ионов, тем устойчивее ОРТА и тем больше плотности тока, при которых достигается его критический потенциал.

Даже при высоких плотностях тока потенциал на нем превышает потенциал равновесного хлорного электрода всего на несколько десятков милливольт. Применение ОРТА по сравнению с применением графитовых анодов сокращает расход электроэнергии при получении хлора и щелочи на 10–20% .

1.3. Диафрагмы и мембраны

Основное назначение диафрагм и мембран – разделение католита и анолита, жидких и газообразных продуктов, предотвращение протекания побочных реакций.

Диафрагмы и мембраны должны обладать рядом свойств:

- 1) химическая стойкость;
- 2) низкое электросопротивление;
- 3) высокая скорость движения ионов;
- 4) низкая скорость перемещения других компонентов электролита;
- 5) механическая стойкость;
- 6) длительный срок службы;
- 7) стабильность характеристик.

Диафрагмы одинаково проницаемы для всех компонентов, препятствуют быстрому смешиванию католита и анолита. Бывают фильтрующими (рис. 1.7, а, б, в) и погруженными (рис. 1.7, г).

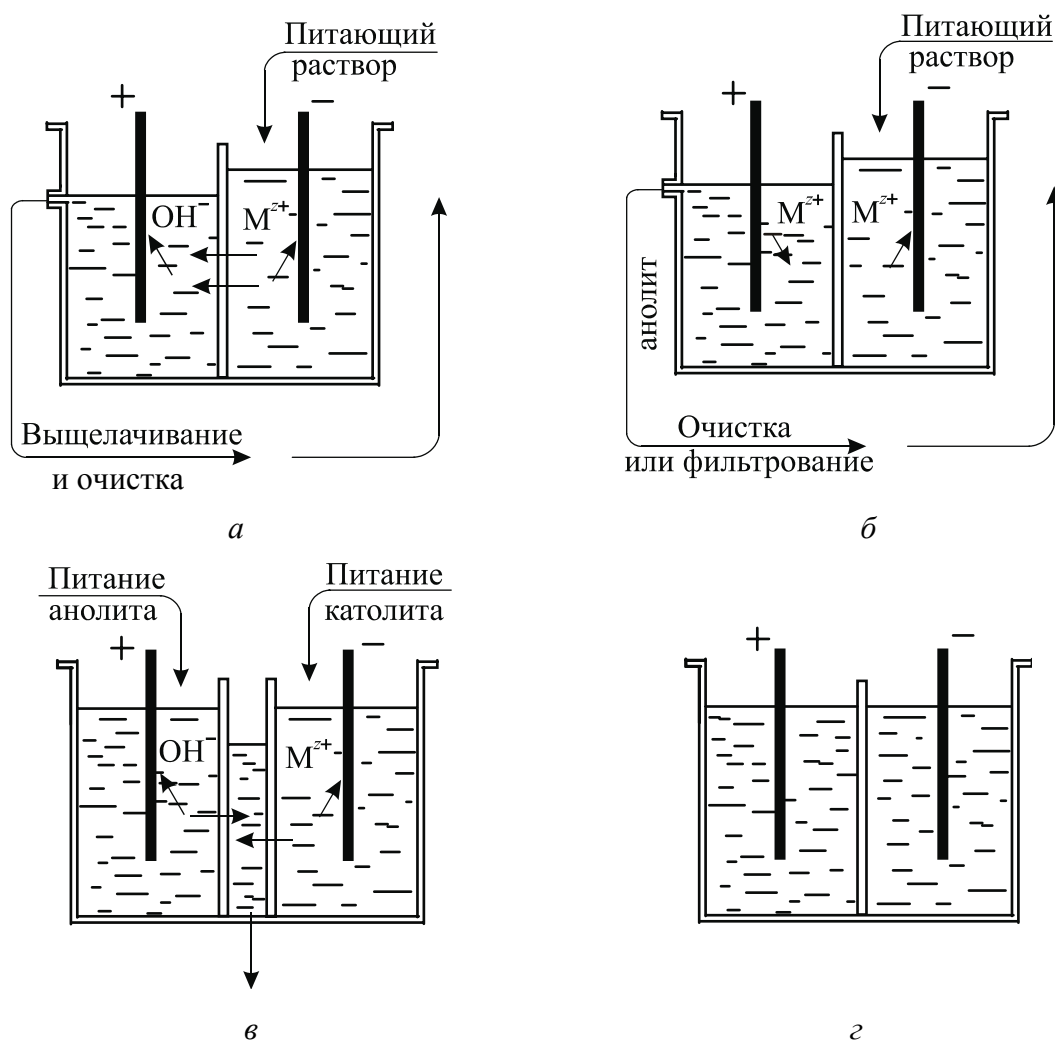


Рис. 1.7. Схемы электролизеров с разделением электродных пространств диафрагмами: а, б, в – фильтрующие диафрагмы; г – погруженная диафрагма

Фильтрующие диафрагмы применяются в сочетании с циркуляцией раствора из одного электродного пространства в другое, что создает противоток раствора ионам, стремящимся проникнуть в ограждаемое от них пространство.

Погруженные диафрагмы действуют без направленного через них потока электролита, в определенной мере устраняют конвективный и диффузионный переносы раствора из одного электродного

пространства в другое, предотвращают проникновение взвешенных частиц и газов. Погруженные диафрагмы должны иметь невысокую пористость и протекаемость, низкое электрическое сопротивление.

Протекаемость $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости, протекающей через диафрагму в единицу времени.

Такие диафрагмы используются в производстве водорода и кислорода, пероксодисерной кислоты.

Для изготовления погруженных диафрагм могут использоваться асбестовая, капроновая, стеклянная, поливинилхлоридная, политетрафторэтиленовая (ПТФЭ) ткани, керамика (фарфор, фаянс), поливинилхлорид (винипор), силикатированный микропористый поливинилхлорид (мипласт).

Широко используются диафрагмы из мипласта. Его отличают химическая стойкость и низкая стоимость. Недостатками являются: малая общая пористость (38–42%) и относительно крупные поры (25–33 мкм).

Винипор – армированный микропористый поливинилхлорид. Винипор химически стоек, механически прочен, из него можно изготавливать большие диафрагмы.

Керамические диафрагмы получают из суспензии: 45% BaTiO_3 ; 45% ZrO_2 ; 5% $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_3$; 5% Na_2CO_3 , которую сушат и спекают. Их трудно изготовить больших размеров.

Фильтрующие диафрагмы должны быть:

- крупнопористыми, т. к. через поры должны проходить не только ионы, но и сам электролит;
- с малым диффузионным и электросопротивлением;
- с высокой пропускаемостью.

Наибольшее распространение фильтрующие диафрагмы получили в производстве хлора, водорода и каустика. Для изготовления диафрагмы используется щелочестойкий асбест. Диафрагму наносят на сетчатый катод. Толщина диафрагмы 3–6 мм. При плотности тока 1–3 кА/м^2 и температуре 90°C срок службы диафрагм составляет примерно 1 год.

Недостатками асбестовых фильтрующих диафрагм являются:

- высокое электросопротивление;
- короткий срок службы;
- увеличение толщины диафрагмы со временем из-за набухания асбестового волокна.

Разработаны модифицированные асбестовые диафрагмы:

1. «Модифицированная» асбестовая диафрагма («Даймонд-Шэмрок», США) с армированием асбеста термопластичным полимером: падение напряжения на диафрагме меньше на 0,4 В по сравнению с асбестовой, срок службы – 2 года.

2. Асбополимерная диафрагма с ПТФЭ: содержит до 30% гидроксидов железа и магния, или $Zr(OH)_4$ и $Mg(OH)_2$.

3. Пропитанная стеклом и латексом асбестовая диафрагма: предотвращается набухание асбеста.

4. Микропористая полимерная диафрагма на основе ПТФЭ (без асбеста): пористость до 60%, толщина 0,2–3,2 мм, срок службы до 2 лет. Недостатки: гидрофобность ПТФЭ, снижение протеканности во времени. Не нашла промышленного применения.

В настоящее время для электролиза хлоридных растворов разрабатываются полимерные диафрагмы, не содержащие канцерогенного асбеста.

Мембраны пропускают одни компоненты системы и задерживают другие. Перенос ионов представляет собой эстафетную передачу между диссоциирующими функциональными группами, входящими в состав полимера, образующего мембрану. Мембраны бывают набухающие и ионообменные.

Ионообменные мембраны (ИОМ) – это высокомолекулярные соединения, имеющие ионогенные группы, связанные с ионами, которые способны к обмену с аналогично заряженными ионами раствора. Ионообменные мембраны пропускают ионы одного знака и препятствуют движению противоположно заряженных ионов.

Катионитовые мембраны содержат в матрице ионогенные группы кислотного характера: $-SO_3H$, $-H_2PO_3$, $-COOH$.

Анионитовые мембраны в матрице имеют основные группы – $N^+\equiv$, $N\equiv$, $NN=$, которые при диссоциации приобретают положительный заряд и препятствуют движению катионов.

Перенос катионов в катионитовой мембране представляет собой эстафетную передачу между диссоциирующими функциональными группами, т. е. незакрепленными ионами.

Чем больше число подвижных ионов, т. е. выше обменная емкость, и чем больше степень их диссоциации, тем больше электропроводность мембраны и подвижность противоположно заряженных ионов внутри мембраны.

Обменная емкость (ОЕ) равна числу моль функциональных групп, способных к ионному обмену, отнесенному к единице

массы сухой мембраны (ммоль/г) или объема набухшего ионита (ммоль/см³).

Полная обменная емкость характеризуется максимальной способностью ионита к ионному обмену и соответствует числу моль функциональных групп.

Под **селективностью**, или **избирательностью**, понимают способность ионита избирательно сорбировать из раствора некоторые ионы.

В идеальном случае мембрана должна сорбировать и пропускать ионы только одного знака. Однако возможен перенос воды через мембрану за счет электроосмоса в результате проникновения вместе с гидратированными ионами.

В случае катионитовой мембраны возможен перенос анионов OH^- , которые могут попадать в мембрану из щелочного концентрированного католита. Не будучи закрепленными анионы OH^- мигрируют через мембрану, при этом селективность мембраны снижается.

Поэтому к мембранам предъявляют дополнительные требования: быть ионоселективными и не пропускать воду.

Влагоемкость мембраны характеризует способность поглощать воду при контакте с ней или с водным раствором электролита. Количественно влагоемкость выражается массой H_2O (в граммах), поглощенной 1 г сухой мембраны.

Эквивалентная масса (ЭМ) – это количество смолы (в единицах массы), которое нейтрализуется одним эквивалентом основания. Эквивалентная масса связана с обменной емкостью следующим уравнением:

$$\text{OE} = \frac{1000}{\text{ЭМ}}. \quad (1.44)$$

Адсорбция воды и ее перенос через мембрану уменьшаются с увеличением ЭМ и уменьшением ОЕ.

Качество ионообменных мембран и их электрохимические характеристики определяются способом получения и составом исходных продуктов. ИОМ могут быть трех типов:

- 1) интерполимерные;
- 2) гетерогенные;
- 3) гомогенные.

Интерполимерные (набухаемые) ИОМ изготавливают из двух полимеров: растворимого в воде полиэлектролита и нераствори-

мого в воде инертного вещества. Они не нашли широкого применения из-за дефицитности полиэлектролита и вымывания его при эксплуатации.

Гетерогенные ИОМ получают прессованием тонкоизмельченной ионообменной смолы и инертного связующего – полиэтилена, полистирола, каучука (табл. 1.4).

Одним из видов гетерогенных мембран являются биполярные мембраны (табл. 1.5). Их получают спрессовыванием анионитовых и катионитовых вальцованных мембран.

Недостатки гетерогенных мембран: неоднородность структуры; на стыке гранул поры иногда пронизывают мембраны насквозь, что облегчает перенос воды из-за электроосмоса; диффузия электролита из более концентрированного раствора в менее концентрированный раствор.

Таблица 1.4

Гетерогенные ионообменные мембраны

Марка мембраны	Ионогенная группа	Армирующая ткань
Катионитовые:		
МК-40л	$-\text{SO}_2\text{OH}$	Лавсан
МК-40	$-\text{SO}_2\text{OH}$	Капрон
МК-41	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	Капрон
МК-42	$-\text{COOH}$	Капрон
Анионитовые:		
МА-40	$-\text{N}^+\equiv; \text{N}\equiv; \text{HN}=\text{}$	Капрон
МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Капрон
МА-41л	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Лавсан
МА-43л	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Лавсан

Таблица 1.5

Монополярные и изготавливаемые из них биполярные ионообменные мембраны

Монополярные				Биполярные
катионитовые		анионитовые		
марка мембраны	ионогенная группа	марка мембраны	ионогенная группа	марка мембраны
МК-40	$-\text{SO}_2\text{OH}$	МА-40	$-\text{N}^+\equiv; \text{N}\equiv; \text{HN}=\text{}$	МБ-1
МК-40	$-\text{SO}_2\text{OH}$	МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	МБ-2
МК-41	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	МБ-3

Гомогенные мембраны сделаны из одной ионообменной смолы, обладают высокими электрохимическими характеристиками, но недостаточно прочны. Их получают полимеризацией или сополимеризацией ненасыщенных соединений, одно из которых содержит либо готовые ионогенные группы, либо такие функциональные группы, которые легко переводятся в ионогенные. Матрицами таких ионитов являются перфторированные полимеры с группами $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$. Сульфогруппы и карбоксильные группы задерживают прохождение анионов через мембрану, но не препятствуют движению катионов.

Гомогенная мембрана МФ-4СК ($-\text{SO}_3\text{H}$) обладает высокой химической стойкостью: выдерживает 10%-ый раствор пероксида водорода с добавкой Fe^{2+} . Для повышения механической прочности мембрану МФ-4СК наносят на ткань из политетрафторэтилена. Мембрана МФ-4СК обладает невысоким сопротивлением, малой толщиной (250 мкм), выдерживает 150°C и используются при электролизе растворов хлорида натрия. Мембрана МПФА-2 ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) – анионитовая с характеристиками: $\text{OE} = 1,54\text{--}1,60$ ммоль/г, селективность 93–98%, $\rho = 0,45$ Ом · м.

Аналогом российской мембраны МФ-4СК является мембрана «Nafion» (производитель – «E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.», США). Внешне мембрана «Nafion» представляет собой оптически прозрачные в видимой части спектра листы толщиной от 0,1 до 1,0 мм. Вследствие инертности своей фторуглеродной основы этот твердополимерный электролит (ТПЭ) чрезвычайно устойчив к химическим воздействиям (выдерживает кипячение в концентрированной азотной кислоте), механически прочен и термически устойчив (до 100°C). Обычно он выпускается в протонированной или натриевой форме (H^+ или Na^+ соответственно). Эквивалентная масса «Nafion» составляет от 900 до 1200 г в расчете на эквивалент сульфогрупп.

Мембрана «Nafion» имеет двухфазную структуру (рис. 1.9).

Основа полимера (гидрофобная фаза) состоит из фторуглеродных и эфирных цепей, расположенных в пространстве таким образом, что функциональные сульфогруппы группируются внутри сферических полостей диаметром порядка 40 Å. Система связанных узкими каналами полостей, содержащих гидратированные катионы, представляет собой вторую, гидрофильную, фазу мембраны.

1.4. Электролиты

Электролиты бывают:

– однокомпонентные, в которых электролит является исходным веществом для получения целевого продукта;

– двухкомпонентные или многокомпонентные, включающие исходное вещество, фоновый электролит, добавки. Добавки могут создавать специальные редокс-системы в растворе электролита для химического окисления или восстановления исходного вещества с последующей электрохимической регенерацией окислителя или восстановителя. Компоненты редокс-системы называются переносчиками, или медиаторами.

К электролиту предъявляются следующие требования:

- минимальное удельное сопротивление;
- ионы электролита не должны участвовать в побочных электрохимических реакциях;
- минимальная агрессивность;
- доступность и минимальная стоимость;
- стабильность свойств.

Фоновый электролит (кислоты, щелочи, соли) должен легко регенерироваться при переработке раствора после электролиза для многократного использования и не участвовать в электродных реакциях.

Добавки к электролиту могут быть:

- влияющие на потенциал электродов;
- подавляющие электрохимические реакции с участием конечных продуктов;
- с каталитическими свойствами;
- подавляющие побочные электрохимические реакции выделения H_2 и O_2 ;
- буферные добавки.

Переносчиками электронов (медиаторами) являются электрохимические редокс-системы из поливалентных катионов или анионов: Co^{3+}/Co^{2+} ($E^0 = 2,0$ В); MnO_4^-/Mn^{2+} ($E^0 = 1,51$ В); Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^0 = 0,71$ В); $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{2-}$ ($E^0 = 0,69$ В).

Работа медиаторов может быть представлена следующей схемой:



где А – исходное вещество; В – медиатор с валентностью n ; В – конечный продукт; z – число моль электронов, участвующих в реакции.

Требования к медиаторам:

- 1) высокая селективность к веществу А;
- 2) регенерация на электродах с высоким выходом по току при потенциалах более положительных, чем потенциал прямого восстановления исходного вещества, или менее положительных, чем потенциал прямого окисления исходного вещества в том же электролизере.
- 3) легкое отделение продуктов электролиза и медиатора для многократного использования медиатора.

В гидроэлектрометаллургии в состав электролита обычно входят:

- соль данного металла, которая должна иметь хорошую растворимость, быть недефицитной, нетоксичной;
- электропроводящие добавки – кислоты, щелочи, соли натрия или калия;
- буферные добавки, которые вводят для поддержания рН, чаще всего это борная кислота, янтарная кислота, сульфат аммония и др.;
- активаторы (депассиваторы) анодного процесса растворения металлов – галогенид-ионы;
- поверхностно-активные вещества (ПАВ), необходимые для увеличения катодного перенапряжения с целью получения более компактных и мелкокристаллических осадков.

На рис. 1.8 показано влияние ПАВ на катодный процесс. При катодной плотности тока i_k перенапряжение катодного процесса увеличивается при добавлении ПАВ ($\eta_3 > \eta_2 > \eta_1$).

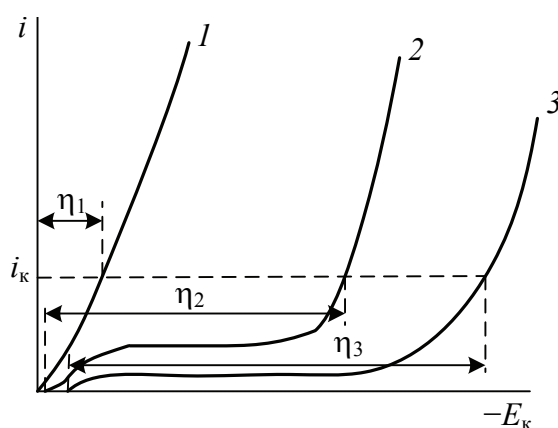


Рис. 1.8. Действие ПАВ на поляризационные кривые:
1 – без ПАВ; 2 – с α -нафтолом; 3 – с α -нафтолом и желатином

Действие ПАВ носит адсорбционный характер. Природа катодной поляризации в присутствии ПАВ объясняется дополнительными затратами электроэнергии, которые необходимы для преодоления барьера или области ДЭС, составленного из молекул ПАВ.

Из электролитов, содержащих простые соли, практическое применение получили в основном сернокислые. Солянокислые электролиты имеют более высокую электропроводность, позволяют работать с высокими плотностями тока, активируют анодный процесс в рафинировании, в электроэкстракции процесс осложняется выделением хлора на аноде.

Азотнокислые электролиты если используются, то только для рафинирования, т. к. затруднен подбор стойких анодов для процессов электроэкстракции. На катодный процесс может накладываться восстановление нитрат-ионов.

1.5. Растворители

Растворитель как среда для проведения электрохимических реакций должен сохранять инертность и не участвовать в электрохимических реакциях. Растворитель как компонент реакционной смеси должен восстанавливаться и окисляться в области потенциалов, соответствующих образованию целевых продуктов.

Растворитель должен:

– растворять растворимые аноды и не разрушать нерастворимые аноды;

– хорошо растворять исходные вещества;

– обеспечивать легкое отделение продуктов электролиза;

– легко поддаваться регенерации после электролиза;

– быть дешевым и доступным.

По значению диэлектрической проницаемости ϵ растворители делятся на две группы:

1) полярные ($\epsilon > 20-25$);

2) неполярные или малополярные ($\epsilon < 20$).

С точки зрения протодонорной активности растворители делят на:

1) протонные (способны к образованию водородной связи с анионом);

2) апротонные (диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил и др.).

Для электрохимического получения неорганических соединений в качестве растворителя используют воду, в которой хорошо растворимы электролиты, исходные вещества, продукты электролиза.

Для электрохимического получения органических веществ чаще используют органические растворители, их смеси или водноорганические растворители.

Электролиты можно разделить на четыре группы: 1) полярные апротонные; 2) полярные протонные; 3) неполярные протонные; 4) неполярные апротонные.

Протонные растворители делятся на гидроксидные (вода, спирты, гликоли, фенолы); протогенные (кислоты); протонфильные (основания). Апротонные электролиты не обладают достаточно ярко выраженными кислотными или основными свойствами.

При выборе растворителя следует учитывать диэлектрическую проницаемость ϵ , а также способность ионов электролита или исходного вещества взаимодействовать с молекулами растворителя.

2.1. Характеристика основных методов гидроэлектрометаллургии

Гидроэлектрометаллургия – область металлургии, охватывающая промышленные способы получения металлов и сплавов с помощью электрохимических процессов. Гидроэлектрометаллургическими способами получают многие металлы – Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Mn, Pb, Sn, Bi, Sb, Cr.

Гидроэлектрометаллургические процессы делятся на три группы:

- 1) электрорафинирование;
- 2) электроэкстракция;
- 3) цементация, или контактное вытеснение металла.

При **электрорафинировании** металл, предварительно полученный пирометаллургическим методом, подвергается электрохимической очистке.

Технологическая цепочка при электрорафинировании: черновой металл с примесями → отлитые аноды → электролиз (анод растворяется, целевой металл осаждается на катоде, примеси либо остаются на аноде, либо переходят в раствор).

Электроэкстракция – выделение металла из раствора электрохимическим путем. Руду или концентрат растворяют, затем ведется электролиз с нерастворимыми анодами (в отличие от электрорафинирования).

Основными процессами электрорафинирования и электроэкстракции является электролиз.

Электролиз – совокупность процессов электрохимического окисления-восстановления, происходящих на погруженных в электролит электродах при прохождении электрического тока.

На катоде происходит восстановление ионов металла $M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M^0$.

На аноде протекает окисление металла в случае растворимого анода ($M^0 - ze^{-} \rightarrow M^{z+}$) или компонентов электролита в случае нерастворимого анода.

В качестве электродных материалов используются твердые тела (металлы, сплавы) и жидкие электроды из ртути и ее сплавов (амальгамная металлургия).

Цементация (контактное вытеснение) – восстановление металла другим, более электроотрицательным металлом или водородом без электролиза.

Достоинства гидроэлектromеталлургических методов:

1. Получение металлов высокой чистоты.
2. Возможность переработки бедных руд.
3. Комплексная переработка руд. Например, наряду с Zn получают Cd, Pb, соли Cu и Co, ряд редких металлов и концентратов, а также H_2SO_4 .

Гидроэлектromеталлургические процессы состоят из двух основных стадий: подготовки электролита и извлечения из него металла.

Подготовка электролита включает следующие основные операции:

- обжиг руды или концентрата;
- выщелачивание продукта обжига отработанным электролитом;
- очистка раствора от нежелательных компонентов.

Обжиг проводится с целью перевода основного компонента в форму, более удобную для выщелачивания.

Выщелачивание проводится с целью разделения компонентов огарка между раствором и остатком от выщелачивания. Как правило, при выщелачивании в раствор переходит рафинируемый металл и другие металлы, остаются оксиды Pb, Ca, Al. Выщелачиванием называется процесс извлечения твердого вещества жидкостью.

Очистка раствора от вредных для электролиза примесей проводится различными методами: осаждением малорастворимых соединений, контактном вытеснением, экстракцией, адсорбцией, ионным обменом и электрохимическими методами.

Извлечение металла из подготовленного электролита осуществляется электролизом или цементацией.

2.1.1. Механизм процессов электрохимического рафинирования с твердыми электродами

Продуктами рафинирования являются катодный металл, компоненты электролита и анодный шлам (нерастворимая часть анода).

Составляющие анодного металла распределяются между этими тремя продуктами в соответствии с их потенциалами и скоростями растворения.

Электродный потенциал под током (E_i) описывается уравнением

$$E_i = E_p + \eta, \quad (2.1)$$

где E_p – равновесный потенциал электрода, значение которого определяется по уравнению Нернста, В; η – поляризация электрода, В ($\eta_k < 0$; $\eta_a > 0$).

Скорость растворения анода зависит от плотности тока обмена (i_0), температуры (t) и других параметров.

Потенциал анода является компромиссным, но в большей степени обусловлен потенциалом растворения основного металла.

В табл. 2.1 приведены стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах.

Таблица 2.1

Стандартные электродные потенциалы [15]

Металл	E^0 , В	M^{z+}/M
Au	1,692	Au^+/Au
Ag	+0,799	Ag^+/Ag
Hg	+0,797	Hg^{2+}/Hg
Cu	+0,342	Cu^{2+}/Cu
Sb	+0,212 [1]	Sb (III)/Sb
As	+0,248	$HAsO_2, H^+/As, H_2O$
Bi	+0,308	Bi^{3+}/Bi
H_2	0 (pH = 0)	H^+/H_2
Pb	-0,126	Pb^{2+}/Pb
Sn	-0,137	Sn^{2+}/Sn
Ni	-0,257	Ni^{2+}/Ni
Co	-0,280	Co^{2+}/Co
Cd	-0,403	Cd^{2+}/Cd
Mn	-1,185	Mn^{2+}/Mn
Fe	-0,447	Fe^{2+}/Fe
Cr	-0,744	Cr^{3+}/Cr
Zn	-0,762	Zn^{2+}/Zn

При электрорафинировании основного металла более электроположительные металлы останутся в шламе, а более электроотрицательные перейдут в раствор вместе с основным металлом.

На катоде совместно с основным металлом разрядятся ионы более электроположительных металлов (если они присутствуют в растворе), а более электроотрицательные накопятся в растворе.

Пример Электрорафинирование никеля из сернокислого раствора. Анод – черновой никель с примесями металлов.

Анодный процесс: в шламе остаются Au, Ag, Hg, Cu, Bi, Sb, Pb, Sn; в раствор переходят Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} .

Катодный процесс: на катоде восстанавливается Ni^{2+} , электроположительные примеси (например, Cu^{2+} , если присутствует в растворе) и водород.

Если перенапряжение восстановления электроотрицательных примесей меньше (по абсолютному значению), чем никеля ($\eta_{\text{M}} < \eta_{\text{Ni}}$), то возможно и их восстановление на катоде. Например, $\eta_{\text{Fe}}^{\text{K}} = -0,2$ В; $\eta_{\text{Ni}}^{\text{K}} = -0,4$ В. Определим потенциал катода при электровосстановлении никеля по формуле (2.1), предварительно рассчитав равновесный потенциал по уравнению Нернста

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{P}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}, \quad (2.2)$$

где $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$ – стандартный электродный потенциал никеля; $a_{\text{Ni}^{2+}}$ – активность ионов никеля в растворе, $a_{\text{Ni}^{2+}} \approx 1$ при электрорафинировании.

Равновесный потенциал (E^{P}) и потенциал разряда (E^{i}) никеля составят:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{P}} = -0,257 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = -0,257 \text{ В};$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{i}} = -0,257 - 0,4 = -0,657 \text{ В}.$$

Примем молярную концентрацию примеси Fe^{2+} (при ее накоплении) 0,1 моль/л, $a_{\text{Fe}^{2+}} \approx 0,1$. Тогда равновесный и потенциал разряда железа под током составят:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = -0,447 + 0,059/2 \lg 0,1 = -0,476 \text{ В},$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{i}} = -0,476 - 0,2 = -0,676 \text{ В}.$$

Значения потенциалов разряда железа и никеля близки, т. е. происходит их совместное осаждение на катоде.

В растворе накапливаются электроотрицательные ионы (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и др.).

Структура поликристаллического катодного осадка зависит от следующих факторов:

1) природы осаждаемого металла или его электрохимических свойств (электрохимические свойства металлов приведены в табл. 2.2);

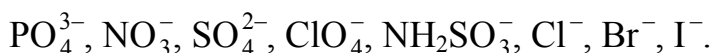
2) плотности тока, увеличение которой в области электрохимической кинетики приводит к получению более мелкокристаллических осадков;

3) кристаллической структуры катода.

На катоде может наблюдаться эпитаксиальный рост кристаллов – повторение структуры основы катода, если катод выполнен из того же материала, что и металл.

4) состава раствора, наличия ПАВ.

Влияние состава раствора проявляется в уменьшении перенапряжения восстановления $|\eta_k|$ металла в следующем ряду анионов:



Одновременно растет склонность к образованию крупнокристаллических осадков. Введение ПАВ в раствор, как правило, повышает перенапряжение восстановления металла и способствует получению более мелкокристаллических осадков.

Некоторые органические вещества, не вводимые в электролит специально, могут приводить к получению осадков с большими внутренними напряжениями. В результате этого катодный осадок растрескивается и отслаивается.

В табл. 2.2 приведена классификация металлов по основным электрохимическим свойствам.

Таблица 2.2

Классификация металлов (в простых растворах)

I группа	II группа	III группа
Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn, Mn	Bi, Cu, Zn	Fe, Co, Ni
Низкое перенапряжение разряда $ \eta_M : n \cdot 10^{-3}$ В Высокая плотность тока обмена i_0	$n \cdot 10^{-2}$ В	Высокое $ \eta_M : n \cdot 10^{-1}$ В Низкая i_0
Осадки грубодисперсные, средний размер зерна $\geq 10^{-5}$ м	Средний размер зерна осадка: $10^{-5} - 10^{-6}$ м	Осадки мелкокристаллические, средний размер зерна $\leq 10^{-7}$ м
Высокое перенапряжение выделения H_2		Низкое перенапряжение выделения H_2
Высокий $\text{ВТ}_M \rightarrow 100\%$		$\text{ВТ}_M < 100\%$

Различают четыре типа кристаллических осадков:

- 1) изолированные кристаллы, ориентированные в направлении поля (дендриты, порошки);
- 2) кристаллы, ориентированные к основе (грубодисперсные осадки);
- 3) текстурированные компактные осадки, ориентированные в направлении поля (тонкодисперсные столбчатые осадки);
- 4) неориентированные мелкодисперсные осадки.

Предпочтительная ориентация кристаллов образует **текстуру осадка** с общим направлением или осью текстуры. Ось текстуры в осадках металлов обычно совпадает с нормалью к плоскости осадка.

2.1.2. Влияние электроположительных примесей

Наличие в растворе более электроположительных металлов, чем основной металл, приводит к их восстановлению на катоде. Рассмотрим поляризационные кривые (ПК) совместного выделения двух ионов (рис. 2.1): M_1 – основной (целевой) металл; M_2 – электроположительная примесь.

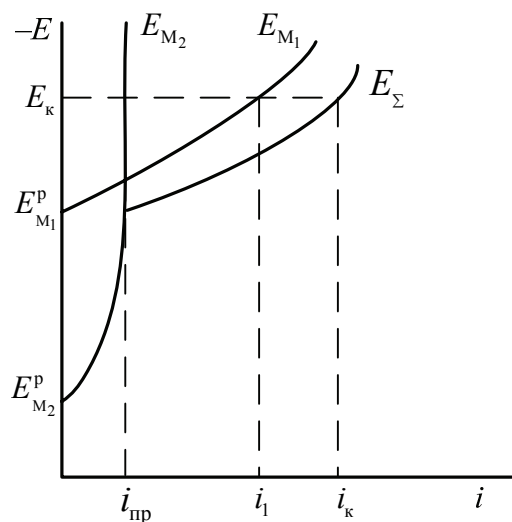


Рис. 2.1. Поляризационные кривые совместного выделения двух ионов

При потенциале катода E_k – катодная плотность тока i_k , при которой разряжается основной металл M_1 с током i_1 и металл-примесь M_2 со скоростью, отвечающей $i_{пр}$, т. е. скорость лимитируется диффузией

ионов M_2^{z+} к катоду. В этом случае содержание примеси в катодном металле $A_{\text{прим}}$ (в %) определяется по формуле

$$A_{\text{прим}} = \frac{KC}{i} 100, \quad (2.3)$$

где K – константа скорости диффузии ионов примеси; C – концентрация примеси в растворе, моль · экв/л; i – плотность тока, А/см².

Выход по току металла находится по формуле

$$V_{T_j} = \frac{i_j}{\sum_{j=1}^n i_j}. \quad (2.4)$$

Выход по току целевого металла:

$$V_{T_{M_1}} = \frac{i_1}{i_1 + i_{\text{пр}}}. \quad (2.5)$$

При выделении металла-примеси на предельном токе диффузии образуются мелкодисперсные порошкообразные включения. Такие включения опасны, т. к. они нарушают нормальный рост кристаллов основного металла и облегчают выделение водорода, если обладают малым перенапряжением выделения H_2 . В результате снижается выход по току основного металла.

При осуществлении процесса электролиза при низких плотностях тока до $i_{\text{пр}}$ (или при плотностях от $E_{M_2}^p$ до $E_{M_1}^p$) на катоде будет осаждаться только электроположительный металл M_2 . На этом основан процесс селективного электролиза, с помощью которого проводится очистка электролита от электроположительных примесей.

2.1.3. Влияние электроотрицательных примесей

Электроотрицательные примеси:

1) участвуют в построении двойного электрического слоя (ДЭС) и этим затрудняют разряд основного металла (т. е. увеличивается $|\eta_M|$);

2) могут изменять ионную силу раствора и активность основных ионов;

3) могут участвовать в катодном процессе, если потенциал восстановления основного металла M_1 и металла-примеси M_2 одинаковы:

$$E_{M_1} = E_{M_2}. \quad (2.6)$$

С учетом уравнений (2.1) и (2.2) уравнение (2.6) примет вид

$$E_{M_1}^0 + \frac{2,3RT}{z_1 F} \lg \prod_i a_i^{v_i} + \eta_{M_1} = E_{M_2}^0 + \frac{2,3RT}{z_2 F} \lg \prod_i a_i^{v_i} + \eta_{M_2}. \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) является условием совместного восстановления ионов двух металлов на катоде и используется при получении сплавов.

Восстановление двух ионов на катоде возможно при определенной концентрации более электроотрицательной примеси, которая осаждается при значительно меньшей поляризации, чем основной металл. При потенциале отрицательнее E_A на долю примеси (M_2) приходится большая плотность тока, т. к. η_{M_2} значительно ниже (рис. 2.2).

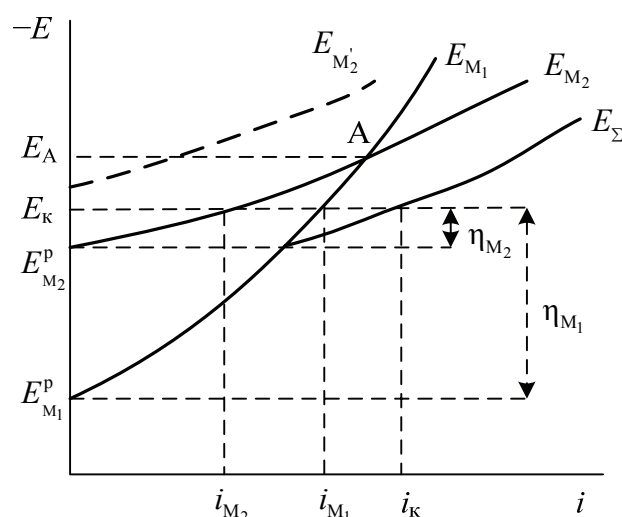


Рис. 2.2. Поляризационные кривые совместного осаждения основного металла M_1 и металла-примеси M_2 :
 E_K — потенциал катода; i_K — катодная плотность тока;
 η_{M_1} — перенапряжение выделения основного металла;
 η_{M_2} — перенапряжение восстановления металла-примеси,
 которая значительно ниже; E_A — потенциал катода в точке А

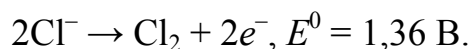
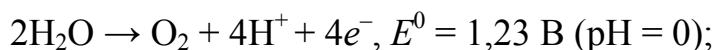
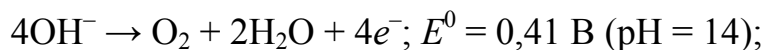
Если уменьшить концентрацию M_2 , то поляризационная кривая сместится в электроотрицательную сторону (E_{M_2}'), и при потенциале E_K восстановление электроотрицательного металла происходит

не будет. При накоплении вредных примесей необходимо очищать электролит. В первую очередь это относится к так называемой ведущей примеси, которая быстрее всего накапливается в растворе или же легче других примесей выделяется на катоде (например, вследствие малого перенапряжения).

2.1.4. Механизм процессов электроэкстракции с твердыми электродами

Катодные процессы при электроэкстракции аналогичны катодным процессам электрорафинирования. Основным процессом на катоде – восстановление металла: $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$.

Анодные процессы. Анод практически нерастворим. На аноде могут протекать следующие процессы:



В качестве нерастворимых анодов используют: в щелочных средах – никель, сталь; в сульфатных, нейтральных и кислых – свинец и его сплавы.

Электрод, покрытый пассивирующим слоем, продолжает взаимодействовать с электролитом. В системе металл – соединение – электролит поверхностные соединения постепенно растворяются и переходят в раствор, а металл окисляется с током полной пассивации $i_{\text{пн}}$, образуя новые порции малорастворимых соединений. Поэтому в катодном металле обнаруживается некоторое количество анодного металла. Для уменьшения растворимости в аноды вводят легирующие добавки: для свинца – Sb или Ag (1%); для углеродистой стали – Cr, Ni. В качестве нерастворимых анодов используют также оксидные материалы – PbO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4 .

2.1.5. Механизм процессов электрорафинирования и электроэкстракции с жидкими электродами (амальгамная металлургия)

Катодные процессы.

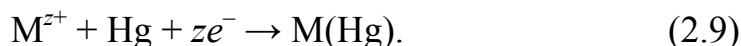
Катод – Hg и ее сплавы (амальгамы).

Особенности катодных процессов:

1. Перенапряжение выделения водорода на ртути $|\eta_{H_2(Hg)}|$ имеет высокое значение и описывается уравнением

$$|\eta_{\text{H}_2(\text{Hg})}| = 1,41 + 0,114 \lg i. \quad (2.8)$$

2. На катоде образуется сплав металла с ртутью, чем объясняется значительная деполяризация катодного процесса

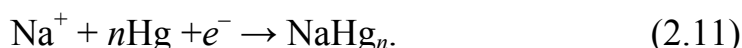


Ртуть в потенциалообразующей реакции не участвует. Потенциал амальгамного электрода зависит только от активности ионов металла в растворе (a_1) и от активности металла в амальгаме (a_2):

$$E^p = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (2.10)$$

где a_1 – активность ионов металла в растворе; a_2 – активность ионов металла в амальгаме.

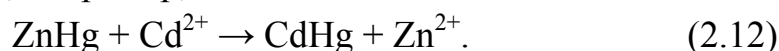
Оба эти обстоятельства позволяют выделять из водных растворов даже такой электроотрицательный металл, как натрий



Стационарный потенциал амальгамы натрия отрицательный и составляет $-1,84$ В, в то время как $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,714$ В.

Деполяризация – смещение потенциала разряда металла при образовании сплава на катоде в положительную сторону по отношению к индивидуальному металлу.

3. При достижении амальгамой насыщенного состояния ее потенциал уже не зависит от дальнейшего увеличения концентрации металла. Это свойство амальгам – сохранять потенциал более электроотрицательного металла, сплавленного с ртутью, – используется для процессов фазового обмена между электроотрицательным металлом амальгамы и ионом более электроположительного металла в растворе, например,



Анодные процессы.

Анод – полиметаллическая амальгама (сплав ртути с несколькими металлами).

Замедленная доставка металла в амальгаме к поверхности раздела электрод (амальгама металла)/электролит обуславливает появление предельного тока растворения (i_d). Его величина прямо пропорциональна концентрации металла в амальгаме:

$$i_d = kC_i, \quad (2.13)$$

где C_i – концентрация i -го металла в амальгаме.

Поэтому полиметаллическую амальгаму можно растворять фракционно и этим путем разделять металлы.

Анодная кривая полиметаллической амальгамы в 0,1 моль · экв/л HClO_4 показана на рис. 2.3. При $i = i_a$ растворяются Zn, Cd, Fe со своими предельными токами. При потенциале анода положительнее 0,797 В может растворяться и сама ртуть, что может наблюдаться при высоких плотностях тока.

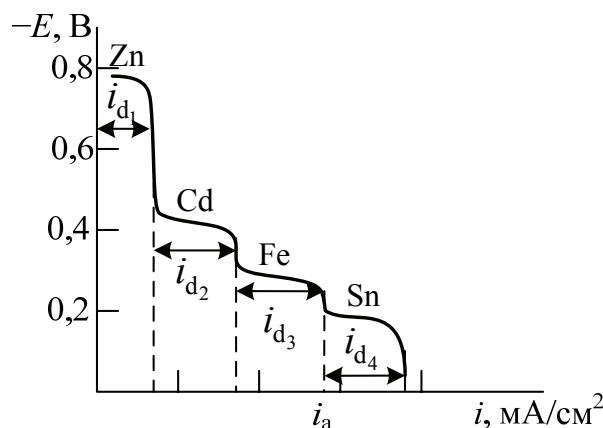


Рис. 2.3. Анодная кривая полиметаллической амальгамы в растворе 0,1 моль · экв/л HClO_4

Последовательность растворения полиметаллической амальгамы (Zn, Cd, Fe, Sn)Hg объясним следующей примерной оценкой потенциалов растворения каждого металла. Используем формулу (2.1) и данные табл. 2.1, 2.2; учитываем, что $\eta_a > 0$.

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{P}} = -0,762 + 5 \cdot 10^{-2} \approx -0,712 \text{ В},$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\text{P}} = -0,403 + 5 \cdot 10^{-3} \approx -0,398 \text{ В},$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = -0,447 + 0,2 \approx -0,247 \text{ В},$$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\text{P}} = -0,137 + 0,005 \approx -0,132 \text{ В}.$$

Таким образом, первым растворяется цинк, имеющий самый электроотрицательный потенциал, затем Cd, Fe и Sn.

2.1.6. Условия осуществления процесса электролиза

Для осуществления процесса электролиза для гидроэлектрометаллургических процессов необходим правильный подбор электролита, параметров электролиза, электродов. При необходимости в гидроэлектрометаллургии используют диафрагмы и мембраны, выбирают определенные схемы питания ванн электролитом и соединения электролизеров с источниками тока.

Основными параметрами электролиза являются:

1. Технологическая и экономическая плотности тока.

При увеличении i растет не только производительность, но и затраты электроэнергии и расход воды на охлаждение. Поэтому интенсификация процесса электролиза путем увеличения i должна быть оценена с точки зрения экономической плотности тока.

Удельные энергозатраты W_m (Вт · ч/кг или кВт · ч/т) – это затраты на единицу массы получаемого продукта

$$W_m = \frac{UI\tau}{m} = \frac{UI\tau}{qI\tau V_T} = \frac{U}{qV_T}, \quad (2.14)$$

где U – напряжение (или падение напряжения) на электролизере, В; I – сила тока на электролизере, А; τ – время электролиза, ч; m – масса получаемого продукта, кг или т; q – электрохимический эквивалент, кг/(А · ч); V_T – выход по току получаемого продукта, доли единицы.

Массу получаемого продукта можно рассчитать по формуле:

$$m = qI\tau V_T. \quad (2.15)$$

Из формулы (2.14) следует, что удельная электроэнергия тем ниже, чем меньше напряжение на электролизере и выше выход по току.

Составим баланс напряжений электролизера:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{эл-та} + \Delta U_{диафр} + \Delta U_{эл-дов} + \Delta U_{конт}, \quad (2.16)$$

где $E_a^p - E_k^p = U_p$ – напряжение разложения (разность бестоковых потенциалов анода и катода), $U_p = 0$ для процесса рафинирования; η_a, η_k – поляризация анода и катода, В; $\Delta U_{эл-та}$ – омическое падение напряжения в электролите, В; $\Delta U_{диафр}$ – омическое падение напряжения в диафрагме, В; $\Delta U_{эл-дов}$ – омическое падение напряжения в электродах, В; $\Delta U_{конт}$ – омическое падение напряжения в контактах, В.

2. Концентрация электролита.

Оптимальная концентрация соли выбирается с учетом ее растворимости и достаточной электропроводности раствора. Увеличение C_M^{z+} позволяет повысить плотность тока.

3. Температура.

Температура влияет на рост удельной электропроводности электролита (α) и уменьшение $|\eta_M|, |\eta_{H_2}|$. Повышение температуры интенсифицирует процесс электролиза, позволяет повысить плотность тока, но вызывает при этом увеличение агрессивности электролита.

4. Кислотность, или pH.

При выборе кислотности раствора необходимо учитывать $|\eta_{\text{H}_2}|$, $V_{\text{тм}}$, наводороживание металла и возможность образования мало-растворимых гидроксидов металла.

5. Перемешивание.

Способствует выравниванию концентраций, позволяет увеличить плотность тока.

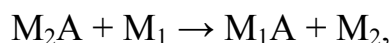
2.1.7. Контактное вытеснение металлов или цементация

Процессы цементации используются для:

- 1) получения металлов высокой чистоты;
- 2) предварительной очистки растворов;
- 3) получения металлических порошков;
- 4) извлечения металлов из разбавленных растворов (например, медь, золото и др.).

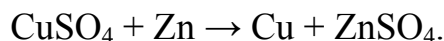
Цементация металла электроотрицательным металлом.

Процесс цементации можно представить следующим образом:



где M_1 – цементирующий металл; M_2 – восстанавливаемый металл.

Например, реакция вытеснения меди цинком:



Термодинамическая возможность процесса цементации – уменьшение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$).

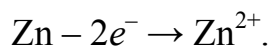
Поскольку $\Delta G = -zFE$, то э. д. с. возникающего гальванического элемента должна быть величиной положительной: $E > 0$. Э. д. с. равна

$$E = E_{\text{к}}^{\text{p}} - E_{\text{а}}^{\text{p}}. \quad (2.17)$$

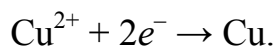
Из выражения (2.17) следует, что процесс цементации термодинамически возможен, если потенциал процесса восстановления больше потенциала процесса окисления ($E_{\text{к}}^{\text{p}} > E_{\text{а}}^{\text{p}}$).

Скорость процесса цементации определяется скоростями анодного и катодного процессов, которые зависят от соответствующих потенциалов и протекают на разных участках.

Анодный процесс:



Катодный процесс:



При появлении первых количеств меди на поверхности цинка образуется короткозамкнутая гальваническая пара, через которую начинает протекать ток. Протекающий ток вызывает смещение потенциалов от их равновесных значений и установление компромиссного (стационарного) потенциала системы – $E_{ст}$ (рис. 2.4).

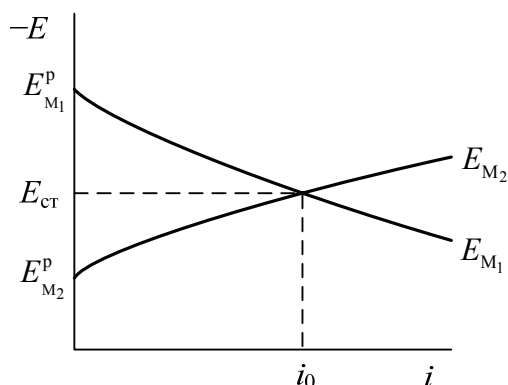


Рис. 2.4. Поляризационная диаграмма процесса цементации:

E_{M_1} – анодная поляризационная кривая цементирующего металла;
 E_{M_2} – катодная поляризационная кривая выделяемого металла;
 i_0 – скорость цементации

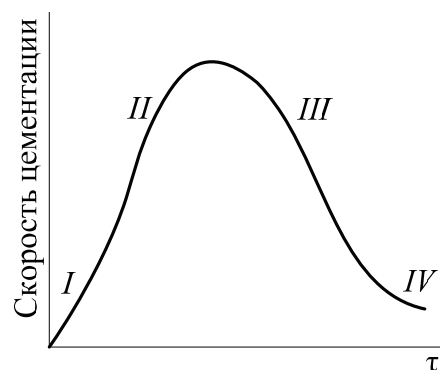


Рис. 2.5. Зависимость скорости цементации от времени

Скорость процесса цементации непостоянна во времени (рис. 2.5) и состоит из следующих участков:

I – период индукции. Отвечает удалению пассивирующих пленок с поверхности металла-восстановителя (Zn);

II – период формирования катодной поверхности (Cu) в виде отдельных островков;

III – увеличение поверхности катодных и уменьшение поверхности анодных участков. Чтобы увеличить поверхность анодных участков, цементирующий металл вводят в виде порошка;

IV – область затухания процесса цементации. Сопровождается протеканием побочных нежелательных реакций (восстановление H^+ , O_2).

В областях II и III кинетика цементации может определяться электрохимической стадией или диффузионными процессами (диффузией ионов M_2^{z+} к поверхности зерен металла или отводом ионов M_1^{z+} в глубь раствора от поверхности металла M_1 (через слой осевшего на нем вытесненного металла).

Факторы, влияющие на процесс цементации.

1. Растворенный кислород.

Восстановление кислорода протекает при более положительных потенциалах, чем восстановление металла M_2 . Поэтому выделение M_2 из раствора замедляется (рис. 2.6). При удалении кислорода процесс цементации протекает полнее.

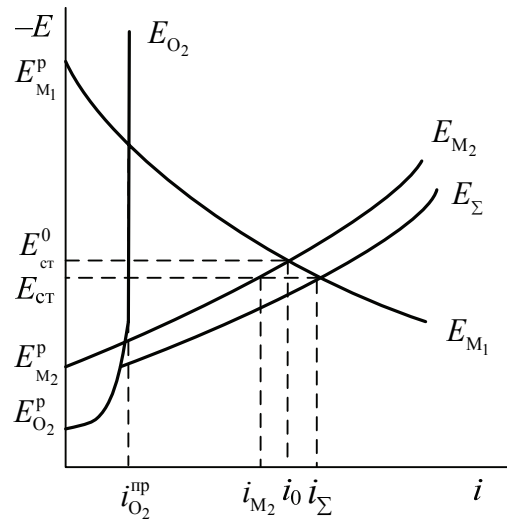


Рис. 2.6. Поляризационная диаграмма процесса цементации в присутствии растворенного кислорода:

i_0 – скорость процесса цементации в отсутствие растворенного кислорода; i_{M_2} – скорость цементации в присутствии растворенного кислорода ($i_{M_2} < i_0$); $i_{O_2}^{np}$ – предельный ток восстановления кислорода

2. pH среды.

При малых pH (высоких концентрациях H^+) возможно восстановление ионов водорода, что приводит к уменьшению скорости выделения основного металла и увеличению расхода цементирующего металла.

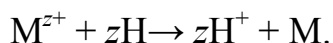
При высоких pH возможно образование основных солей, которые образуют осадок на поверхности цементирующего металла M_1 .

3. Температура.

С увеличением температуры растут электропроводность и скорость диффузии, снижается перенапряжение выделения металла, уменьшается растворимость кислорода в растворе. С другой стороны снижается перенапряжение выделения водорода и увеличивается расход цементирующего металла.

Скорость протекания побочных реакций необходимо уменьшать, особенно в конце процесса цементации.

Цементация металла водородом. Вытеснение металла водородом обычно используется для получения металлических порошков:



Протекание этой реакции возможно, если потенциал выделения водорода отрицательнее потенциала выделения металла:

$$E_{H^+/H_2} < E_{M^{z+}/M}.$$

Так как рабочий потенциал выделения водорода определяется по уравнению

$$E_{H_2} = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} + \eta_{H_2} = -0,059(\text{pH} + \lg P_{H_2}) + \eta_{H_2}, \quad (2.18)$$

то значение потенциала можно смещать в отрицательную сторону путем изменения рН и давления водорода P_{H_2} .

Восстановление металла протекает атомарным водородом, поэтому для осуществления реакции $H_2 \rightarrow 2H$ в начальный момент необходим катализатор, в роли которого выступает порошок никеля или железа. В дальнейшем катализатором служит образующийся порошок.

2.2. Электролитическое производство цинка

2.2.1. Способы производства цинка

Цинк относится к электроотрицательным металлам: $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В. Около 40% производимого цинка используется для защиты углеродистой стали от коррозии (покрытие обеспечивает анодную защиту), для производства сплавов, красок, в электротехнической промышленности – в качестве анодов в химических источниках тока, в процессах цементации – в качестве цементирующего металла.

Крупнейшим в СНГ производителем цинка и сплавов на его основе является ОАО «Челябинский цинковый завод», Россия.

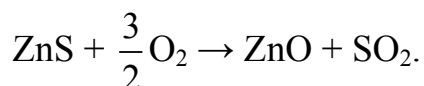
Получение цинка осуществляется двумя способами: пирометаллургическим и гидроэлектрометаллургическим.

Основные стадии пирометаллургического способа:

1. Обогащение и окислительный обжиг сульфидного концентрата.
2. Восстановление.
3. Термическая дистилляция, или возгонка цинка из полученного огарка.

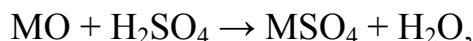
Технологическая схема гидроэлектрометаллургического способа производства (в основном, это электроэкстракция) включает следующие стадии:

1. *Обогащение* сульфидной руды.
2. *Окислительный обжиг* сульфидного цинкового концентрата при температуре 850–900°C:



Сульфиды сопровождающих металлов – свинца, железа, кадмия, меди – также образуют оксиды. Сернистый газ направляется на получение серной кислоты.

3. *Выщелачивание* цинкового огарка

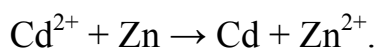
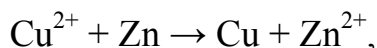


после которого остается кек. Кек, состоящий из Pb, Zn (до 15%), Cu, Ca, Mg, Ag, Au, отправляется на пирометаллургические методы обработки. В раствор вместе с цинком переходят Cd, Ni, часть Cu, As, Sb.

4. *Очистка от примесей*. Проводится в несколько этапов:

а) доведение pH до 5 ($\text{pH}_{\text{Zn(OH)}_2} \approx 5,6$). Из раствора выпадает гидроксид железа Fe(OH)_3 и гидроксид алюминия Al(OH)_3 , а также сурьма, мышьяк в виде нерастворимых основных солей ($\text{Fe}_4\text{O}_5(\text{OH})_5\text{As}$), увлекаемых в осадок гидроксидами алюминия и железа; выводится в осадок вредная примесь электролита – германий;

б) цементация цинковым порошком. Электролит очищают от ионов меди и кадмия:



После цементации получают медно-кадмиевый кек, из которого извлекают кадмий;

в) достижение произведения растворимости ксантогената кобальта $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$ и хлорида меди CuCl . Удаляют примеси кобальта, меди. Свинец удаляют в виде сульфата свинца PbSO_4

добавлением SrCO_3 (осаждение PbSO_4 основано на изоморфизме SrSO_4). Из кобальтового кека извлекают чистый металл.

5. *Электроэкстракция цинка.* В результате электролиза получают катодный цинк и отработанный электролит, который отправляется на выщелачивание.

6. *Переплавка* электролитического цинка с получением цинка марок ЦО (99,98% Zn), Ц1 (99,94%), Ц2 (99,90%). Для получения цинка высокой чистоты марки ЦВ (99,99% Zn) проводят дистилляцию катодного металла.

2.2.2. Электрохимические свойства цинка

По электрохимическим свойствам цинк и кадмий относятся к группе металлов, выделяющихся на катоде при сравнительно малом перенапряжении и обладающих высоким током обмена (табл. 2.3).

Вследствие этого осадки цинка и кадмия из простых кислых растворов получаются крупнозернистыми. Высокое перенапряжение водорода на обоих металлах обеспечивает возможность их катодного осаждения с высокими выходами по току.

Катодные процессы:

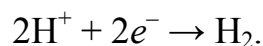
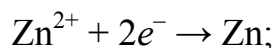


Таблица 2.3

Электрохимические параметры металлов [15, 16]

M^{2+}/M	$E^0, \text{В}$	$i_0, \text{А/см}^2$	η_{M} при 25°C	$\eta_{\text{H}_2}, \text{В}$			
				кислые растворы		щелочные растворы	
				a	b	a	b
Zn^{2+}/Zn	-0,762	$2 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-2}$	1,24	0,12	1,20	0,12
Cd^{2+}/Cd	-0,403	10^{-3}	$n \cdot 10^{-3}$	1,40	0,12	1,05	0,16
Mn^{2+}/Mn	-1,185	10^{-3}	$n \cdot 10^{-2}$	1,50	0,16	0,90	0,10
Fe^{2+}/Fe	-0,447	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,70	0,12	0,76	0,11
Co^{2+}/Co	-0,280	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,62	0,14	0,60	0,14
Ni^{2+}/Ni	-0,257	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-1}$	0,63	0,11	0,65	0,10
Pb^{2+}/Pb	-0,126	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	1,56	0,11	1,36	0,25
Sn^{2+}/Sn	-0,137	$1 \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-3}$	1,20	0,18	1,28	0,23
Cu^{2+}/Cu	+0,342	$2 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-2}$	0,87	0,12	0,96	0,12

Рассмотрим поляризационные кривые цинка и водорода в кислом растворе. Примем потенциал катода $E_k \approx -0,83$ В. Равновесный потенциал цинка $E_{Zn^{2+}/Zn}^p = -0,76$ В, а равновесный потенциал водорода $E_{H^+/H_2}^p = 0$ В ($a_{H^+} = 1$). Вследствие малого перенапряжения цинка его поляризационная кривая имеет малый наклон в координатах $E - \lg i$, поляризационная кривая водорода – большой наклон ($b = 0,12$ В).

Поэтому при определенной плотности тока катодная кривая восстановления водорода пересечет катодную кривую цинка (рис. 2.7).

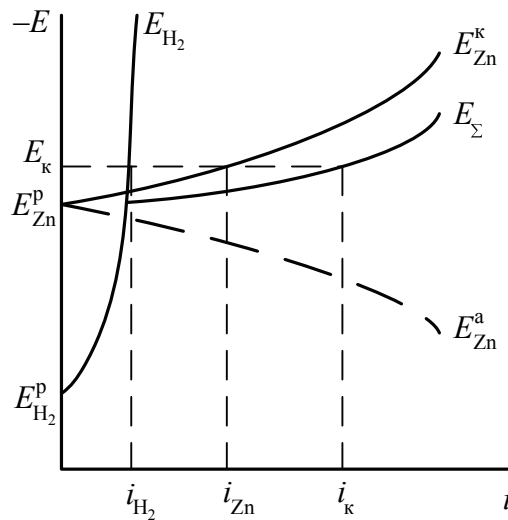


Рис. 2.7. Поляризационные кривые выделения цинка и водорода:
 E_{Zn}^k , E_{Zn}^a – катодная и анодная поляризационные кривые цинка;
 E_{H_2} – катодная поляризационная кривая выделения водорода;
 E_{Σ} – суммарная поляризационная кривая;
 i_k – катодная (суммарная) плотность тока

До $E_{Zn^{2+}/Zn}^p$ на катоде выделяется только водород. Начиная с $E_{Zn^{2+}/Zn}^p$, совместно с водородом выделяется цинк. Чем выше плотность тока, тем большая доля тока идет на выделение цинка, следовательно, повышается его Вт.

Например при i_k : $Вт_{Zn} = i_{Zn}/i_k \approx 0,90$; $Вт_{H_2} = i_{H_2}/i_k \approx 0,10$.

Все примеси, содержащиеся в цинковом электролите, делятся на следующие группы:

1. Катионы металлов, выделяющиеся на катоде. Это катионы более электроположительных металлов, чем Zn: Fe, Co, Ni, Sb, As, Pb, Cu, Ge.

Осаждаясь на катоде, Fe, Co, Ni уменьшают $V_{T_{Zn}}$. При этом ускоряется выделение водорода, т. к. на этих металлах перенапряжение водорода ниже, чем на цинке, что дополнительно снижает $V_{T_{Zn}}$. Катионы Fe^{3+} могут также восстанавливаться на катоде: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$. Поэтому допустимые концентрации катионов металлов малы: $C_{допFe^{2+}} = 0,1$ г/л; $C_{допCo^{2+}} = 0,003$ г/л; $C_{допNi^{2+}} = 0,001$ г/л.

Примеси катионов As, Sb, Ge образуют гидриды GeH_4 , SbH_3 , AsH_3 , которые разрыхляют поверхность цинкового осадка. Кроме того, гидриды этих металлов являются ядовитыми веществами. Допустимая концентрация катионов этих металлов составляет $C_{доп} = 1 \cdot 10^{-4}$ г/л.

Примесь Cu^{2+} , осаждающаяся на предельном токе, приводит к образованию губчатых осадков. $C_{допCu^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3}$ г/л.

2. Более электроотрицательные катионы металлов, не разряжающиеся на катоде: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} . При увеличении их концентрации снижается электропроводность раствора и растет напряжение на ванне.

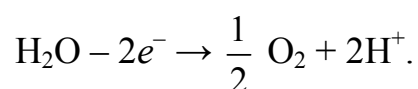
Катионы Mn^{2+} окисляются на аноде, и в катодном процессе участвуют ионы Mn(VI) и Mn(VII), что снижает $V_{T_{Zn}}$.

3. Анионы Cl^- – усиливают коррозию свинцовых анодов.

Органические вещества (клей, желатин и др.) вводятся в раствор с целью увеличения перенапряжения выделения металла и в качестве выравнивающих добавок.

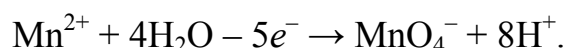
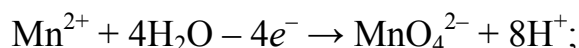
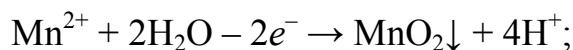
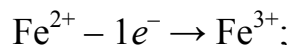
Анодные процессы.

Основная реакция на аноде – выделение кислорода:



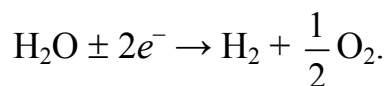
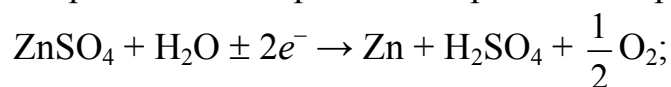
Анод: Pb + 1% Ag (η_{O_2} ниже, чем на Pb, что снижает напряжение на ванне $U_{ванны}$), такой анод служит 4 года, а свинцовый – 2 года.

Побочные процессы на аноде:



Диоксид марганца MnO_2 осаждается на анодах (поэтому аноды необходимо чистить), а также может осыпаться на дно ванны.

Суммарные реакции электролиза в сернокислых растворах:



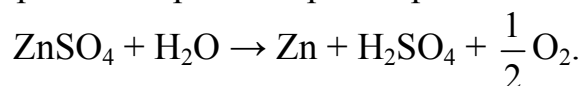
Кислотность электролита при электролизе увеличивается.

2.2.3. Процесс электролиза в электроэкстракции цинка

Основные компоненты электролита: ZnSO_4 , H_2SO_4 , ПАВ.

В качестве ПАВ используют столярный клей, который увеличивает $|\eta_M|$. Осадок получается более мелкокристаллический. Мыльный корень – пенообразователь – вводится для уменьшения испарения H_2SO_4 и уменьшения образования сернокислого тумана.

Суммарная реакция при электроэкстракции цинка:



Исходные концентрации: $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 100\text{--}150$ г/л; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ до 100 г/л.

Конечные концентрации: $C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{кон}} = 40\text{--}60$ г/л; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{кон}} = 120\text{--}160$ г/л.

Выделение Zn на катоде и образование H_2SO_4 в анодном пространстве происходит в эквивалентных количествах.

Электролизер проточный, что обеспечивает перемешивание раствора.

Из поляризационных кривых совместного выделения Zn и H_2 (рис. 2.8) следует, что:

1) с увеличением катодной плотности тока $V_{\text{тZn}}$ растет;

2) с ростом концентрации H_2SO_4 $V_{\text{тZn}}$ снижается (поляризационная кривая выделения водорода сдвигается в электроположительную сторону), особенно резко при концентрации H_2SO_4 более 120 г/л (рис. 2.8, а);

3) с уменьшением $C_{\text{Zn}^{2+}}$, $V_{\text{тZn}}$ уменьшается, особенно при $C_{\text{Zn}^{2+}}$ менее 40 г/л (рис. 2.8, б). Поляризационная кривая цинка сдвигается в электроотрицательную сторону.

Температура электролита $t \leq 35\text{--}40^\circ\text{C}$ (с увеличением температуры быстро снижается $|\eta_{\text{H}_2}|$).

В электролите накапливаются ионы следующих металлов: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} . Поэтому часть электролита выводят из цикла, из него получают ZnSO_4 (низкого сорта).

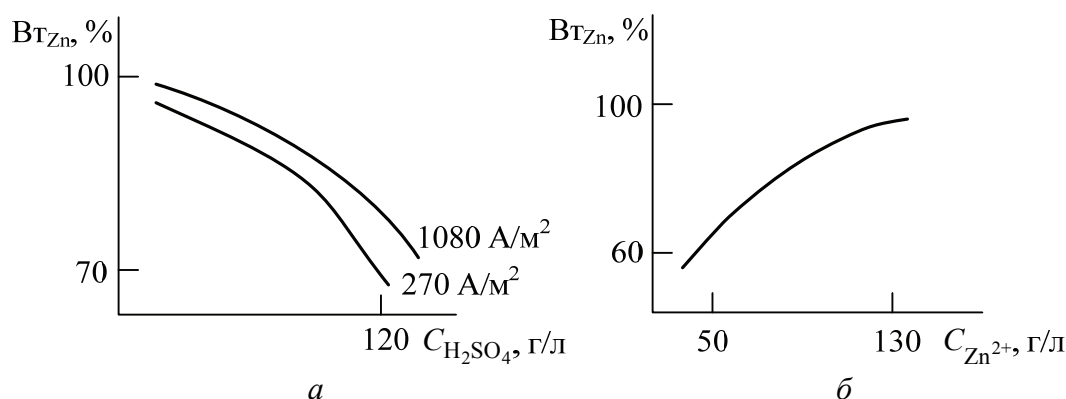


Рис. 2.8. Зависимость Вт цинка:
 а – от концентрации серной кислоты;
 б – от концентрации ионов цинка ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ (моль · экв)/л)

Катоды-матрицы изготавливают обычно из алюминия. Удаление цинка с катода должно производиться тем чаще, чем выше плотность тока: при стандартном методе и применяемых в настоящее время плотностях тока (до 650 A/m^2) цинк снимают один раз в сутки.

Составляющие баланса напряжений процесса электроэкстракции цинка: $E_{\text{к}} \approx -0,82 \text{ В}$; $E_{\text{а}} \approx 1,96 \text{ В}$; $\Delta U_{\text{эл-та}} \approx 0,45 \text{ В}$; $\sum \Delta U_{\text{омич}} = 0,3 \text{ В}$; $U_{\text{ванны}} \approx 3,1-3,8 \text{ В}$; $\text{Вт}_{\text{Zn}} = 88-94\%$; $i_{\text{ср}} = 400-600 \text{ A/m}^2$ (в зависимости от концентрации $C_{\text{Zn}^{2+}}$), возможно до 1000 A/m^2 .

Удельный расход энергии $W_m = 3200-3300 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$. Зависимость расхода электроэнергии при получении Zn от плотности тока и концентрации кислоты показана на рис. 2.9.

Установлено, что для каждой плотности тока может быть подобрана такая концентрация серной кислоты, при которой расход электроэнергии сохраняется сравнительно низким.

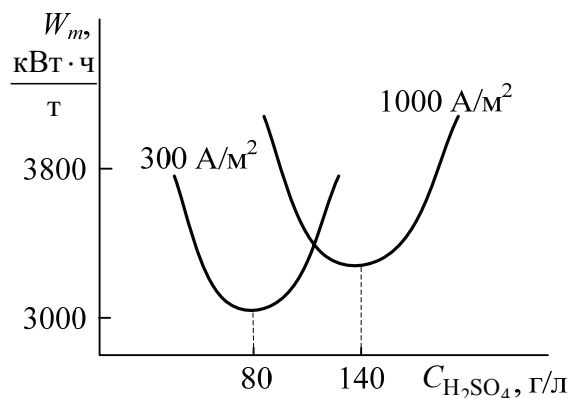


Рис. 2.9. Удельный расход электроэнергии при получении Zn

При электролизе цинка выделяется большое количество тепла. Чем выше применяемая катодная плотность тока, тем больше объемная плотность тока и температура электролита. Поэтому если при низких плотностях тока достаточное охлаждение достигается установлением холодильников в самом электролизере (с охлаждением отработанной воды в градирнях), а с повышением плотности тока требуется централизованное охлаждение электролита в вакуум-холодильниках или других установках. В этом случае необходима отдельная циркуляция электролита между ваннами и холодильной установкой.

Современные электролизеры для получения Zn работают при токовой нагрузке до 15 кА. В электролизере до 30 одноименных электродов. Диафрагмы не требуются.

С целью совершенствования процесса электроэкстракции цинка предлагается подвижный катод на барабане (рис. 2.10, а) или в виде движущейся ленты (рис. 2.10, б). Осаждающийся на катоде цинк непрерывно снимается с барабана в виде бесконечной ленты ($i_k = 5-6 \text{ кА/м}^2$).

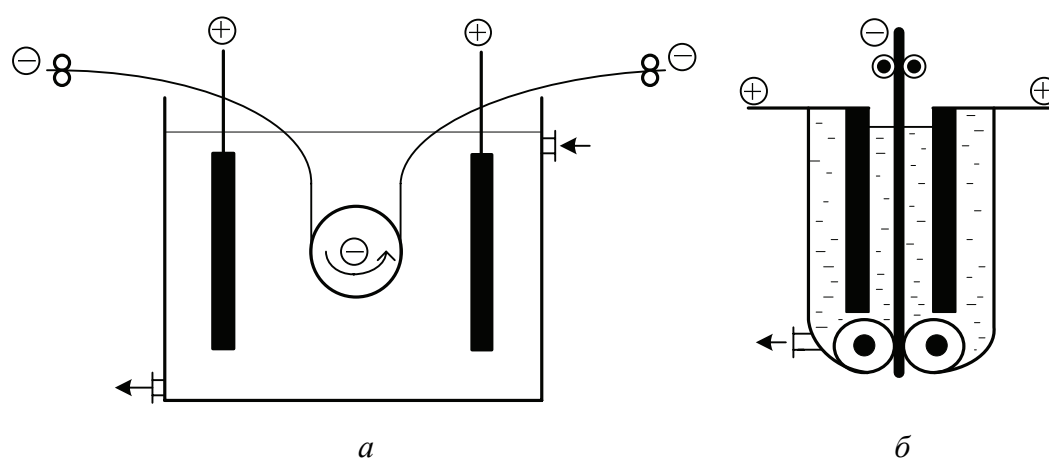


Рис. 2.10. Схемы электролизеров с подвижным катодом:
а — катод на барабане; б — катод в виде движущейся ленты

Более высокую плотность тока удастся достичь при применении хлоридных электролитов. При электролизе хлоридных растворов получают два целевых продукта — цинк и хлор. Используются недорогие графитовые аноды, на которых выделяется хлор. Предпочтительнее использование малоизнашиваемых анодов ОРТА. Хлор идет на получение соляной кислоты.

Достоинством процесса электроэкстракции цинка в хлоридных растворах являются высокая электропроводность и низкие затраты электроэнергии. Недостаток: сложность конструкции и обслуживания электролизеров, которые должны быть герметизированы.

2.3. Электролитическое производство кадмия

Кадмий относится к электроотрицательным металлам: $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,402$ В. Используется для антикоррозионных покрытий в тропических условиях эксплуатации, а также в производстве щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов.

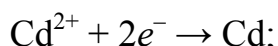
Кадмий получают в основном гидроэлектromеталлургическим способом.

Технологическая схема:

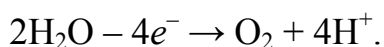
- 1) окисление медно-кадмиевых кеков;
- 2) выщелачивание;
- 3) очистка раствора и осаждение Cd губки;
- 4) окисление губки, повторное растворение и очистка раствора;
- 5) электроэкстракция;
- 6) переплавка катодного кадмия.

При электроэкстракции Cd протекают следующие процессы:

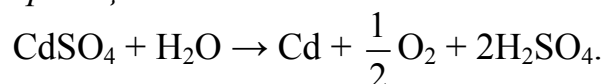
– *катодные процессы:*



– *анодный процесс:*



Суммарная реакция:



Кадмий по электрохимическим свойствам схож с цинком (табл. 2.3). Возможно его катодное осаждение с высоким выходом по току $\eta_t = 80\text{--}90\%$, т. к. перенапряжение выделения водорода на кадмии высокое.

Основная примесь в электролите – катионы Zn^{2+} . Допустимая концентрация ионов цинка в электролите достаточно велика

$C_{\text{доп Zn}^{2+}} = 60$ г/л, т. к. цинк электроотрицательнее и $|\eta_{\text{Zn}}|$ выше, чем $|\eta_{\text{Cd}}|$.

Процесс электроэкстракции Cd ведут до $C_{\text{кон Co}^{2+}} = 10\text{--}70$ г/л, при которой еще не наблюдается выделения Zn.

Электролит электроэкстракции кадмия имеет следующий состав: сульфат кадмия с начальной концентрацией Cd^{2+} 150–200 г/л; H_2SO_4 .

Для уменьшения дендритообразования кадмия в электролит вводят столярный клей.

В процессе электролиза электролит обедняется кадмием до 10–15 г/л и выводится из электролизера с содержанием кислоты 70 г/л и более.

Применяется свинцовый нерастворимый анод и алюминиевый катод.

Параметры электролиза: $t = 25\text{--}40^\circ\text{C}$; $i_{\text{к}} = 30\text{--}50$ А/м² (плотность тока ограничена дендритообразованием); $U_{\text{в}} = 2\text{--}2,5$ В; $W_m = 1400\text{--}1600$ кВт · ч/т.

Применяют обычные электролизеры без диафрагмы, электролизеры с перемещающимися дисковыми катодами, с принудительной циркуляцией электролита, которая снижает дендритообразование кадмия. В последних катодную плотность тока повышают до 290–300 А/м². В результате электроэкстракции получают электролитический кадмий следующих марок: Кд0 – 99,99%; Кд1 – 99,9%.

2.4. Электролитическое производство марганца

Около 90–95% добываемого марганца применяется в черной металлургии для раскисления, обессеривания и легирования сталей. Около 5% добываемого марганца используется в электротехнической промышленности (диоксид марганца), в химической промышленности и в сельском хозяйстве (микроудобрения).

К промышленным относят руды, содержащие более 15% Mn, чаще его содержание достигает 25–50%. Основная масса марганца находится в природе в виде оксидных минералов: пиролюзита (MnO_2) и др.; часть марганца представлена карбонатными рудами (MnCO_3 – родохрозит), а также первичными силикатными рудами (MnSiO_3 – родонит).

Способы производства марганца. Металлический марганец получают химическим восстановлением. В качестве восстановителей используют алюминий или кремний (алюмотермический и силикотермический способы). Получаемый восстановлением металл содержит 88–96% Mn (марки от МР1 до МР4). Чистый металлический марганец получают электролизом (электрохимический способ: МР0 – 99,7% Mn; МР00 – 99,95% Mn).

Процесс гидроэлектрометаллургического получения марганца включает четыре стадии (для карбонатных руд – три): восстановительный обжиг, выщелачивание в кислом электролите, очистку и электролиз.

Преимущества этого способа по сравнению с термическим заключаются в получении металла высокой чистоты, возможности использования руд с высоким содержанием фосфора, который не включается в металл, возможности использования бедных руд и отходов промышленности ферросплавов.

Марганец является электроотрицательным металлом $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,185 \text{ В}$, т. к. $|\eta_{\text{H}_2}|$ высокое, то марганец катодно осаждается совместно с водородом при $\text{pH} = 6-9$, и средний выход по току составляет 50–70%, $\text{pH}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 8,5-9,5$.

На рис. 2.11 представлены катодные поляризационные кривые восстановления марганца и водорода.

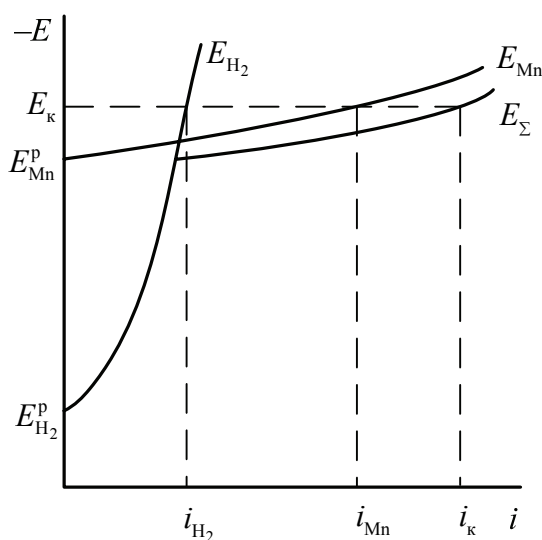
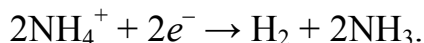
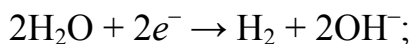
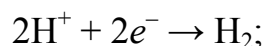
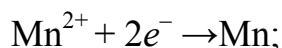


Рис. 2.11. Поляризационные кривые совместного выделения марганца и водорода

Катодный процесс

Катодное пространство обедняется ионами H^{+} , и pH растет. Для поддержания pH в электролит вводят $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который является буфером и увеличивает электропроводность электролита.

Электролитический марганец получают методом электроэкстракции в виде α -марганца.

Параметры электролиза: $t = 20\text{--}40^\circ\text{C}$ (выше 40°C температуру повышать нельзя, т. к. $|\eta_{\text{H}_2}|$ снижается в большей степени, чем $|\eta_{\text{Mn}}|$); $i_{\text{к}} = 200\text{--}600 \text{ А/м}^2$; $C_{\text{Mn}^{2+}}^0 = 32\text{--}40 \text{ г/л}$; $C_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{кон}} = 12\text{--}13 \text{ г/л}$; $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 130\text{--}150 \text{ г/л}$.

Для увеличения Вт марганца в электролит вводят ионы SO_3^{2-} .

Сульфит-ионы восстанавливаются на катоде до элементарной серы: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}$. Сера препятствует выделению водорода, но катодный осадок частично загрязняется серой.

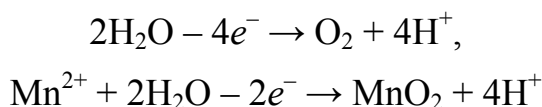
Процессы, связанные с влиянием примесей, аналогичны рассмотренным выше для цинка.

Допустимое содержание ионов примесей в электролите составляет: $0,5 \text{ мг/л } \text{Co}^{2+}$, $1 \text{ мг/л } \text{Ni}^{2+}$ и $5 \text{ мг/л } \text{Cu}^{2+}$. При совместном присутствии примесей содержание их должно быть еще меньше. Ионы тяжелых цветных металлов, особенно никеля и кобальта, выводят из раствора в виде сульфидов и реже ксантогенатов. Основная часть железа, алюминий, мышьяк, молибден и фосфор отделяются в виде гидроксидов и нерастворимых соединений еще на стадии выщелачивания при нейтрализации раствора. Осаждение может быть проведено с помощью H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или аммиачной воды третьего сорта, содержащей $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Для предотвращения образования избытка $\text{Mn}(\text{OH})_2$ значение pH при очистке не должно превышать 5. При $\text{pH} < 3$ возможно образование токсичного сероводорода. Для полноты осаждения ионов тяжелых цветных металлов в раствор вводят избыток S^{2-} по отношению к стехиометрически необходимому количеству.

Для получения α -марганца с невысоким содержанием серы продукты очистки – сульфиды металлов, элементарная сера, S^{2-}

(в соответствии с произведением растворимости MnS) – следует удалять фильтрованием или методом адсорбционной очистки, а затем вводить строго определенное количество соединений серы.

Анодный процесс:

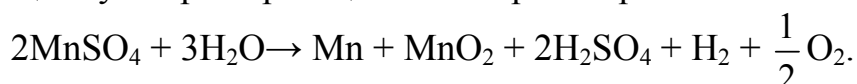


(нежелательный процесс, приводящий к потере марганца в виде MnO_2),

$$E_{MnO_2, H^+/Mn^{2+}, H_2O}^0 = +1,28 \text{ В};$$

$$E_{O_2, H^+/H_2O}^0 = +1,23 \text{ В}.$$

Общая суммарная реакция в электролизере



Даже в кислой среде выделение кислорода должно идти преимущественно перед окислением Mn^{2+} . $Вг_{MnO_2} = 20\text{--}25\%$. MnO_2 образует шлам – частично на аноде, частично на дне ванны.

В качестве анодов используют свинец и сплавы свинца: Sn-Pb; Sb-Pb; Ag-Pb, на которых перенапряжение выделения кислорода ниже, что увеличивает выход по току кислорода.

Анодные реакции увеличивают кислотность электролита. Высокая кислотность недопустима для катодного пространства – необходимо применение диафрагмы для разделения катодного и анодного пространств.

В качестве диафрагмы используется водонепроницаемый холст (бельтинг) или перхлорвиниловая ткань.

Реакция окисления Mn^{2+} зависит от анодной плотности тока i_a . Если i_a повышается, то скорость окисления Mn^{2+} снижается. Поэтому $i_a > i_k$ приблизительно в два раза, что достигается подбором площади поверхности анодов.

Напряжение на ванне $U = 4,5\text{--}5,3$ В. Удельные энергозатраты составляют $W_m = 9000\text{--}10\,000$ кВт · ч/т.

Для поддержания низкой температуры в электролизеры помещают водоохлаждаемые змеевики.

Чистота получаемого металла соответствует марке МрО (99,7% Mn). Для получения марганца высокой чистоты (99,99% Mn) разработан метод электрорафинирования промышленного металла в растворе хлорида.

2.5. Электролитическое производство меди

Медь сравнительно мало распространена в природе. Примерно 80% имеющейся меди находится в земной коре в виде сульфидов, 15% – в виде окисных руд, 5% – в виде самородной меди).

Медные руды (от 0,2 до 10,0% Cu и более) обычно комплексные и по содержанию основных компонентов относятся к медно-никелевым (Cu-Ni), медно-цинковым (Cu-Zn), медно-молибденным (Cu-Mo), медно-кобальтовым (Cu-Co) рудам. Меди в рудах сопутствуют и другие более и менее ценные металлы. Поэтому эти руды являются важным источником добычи серебра, золота, металлов платиновой группы и других ценных продуктов. Промышленными сейчас уже считаются руды, содержащие от 0,3 до 3,0% меди.

2.5.1. Способы производства меди

Медь находит широкое применение в электротехнической промышленности (около 50% добываемой меди), что обусловлено ее низким электрическим сопротивлением и хорошей теплопроводностью. Около 30–40% меди расходуется на производство медных сплавов – латуней, бронз, мельхиора, нейзильбера и др. Потребителями меди являются также гальванотехника, радиотехника, сельское хозяйство.

Примерно 80% меди добывается из руд пирометаллургическим способом с последующим электрорафинированием.

Около 20% меди – гидromеталлургическим способом, в котором электролиз применяется для электроэкстракции меди из бедных, окисленных руд.

Применяется и метод цементации меди железом из разбавленных медьсодержащих растворов.

2.5.2. Электрохимические свойства меди

Медь относится к группе металлов со средними значениями перенапряжения металла и тока обмена i_0 (табл. 2.3). Поэтому в отсутствие специальных добавок на катоде образуются крупнокристаллические осадки.

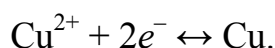
Стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$;
 $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0,51 \text{ В}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0,17 \text{ В}$.

Между медью и ее ионами в сернокислом растворе устанавливается равновесие: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$, которое оценивается константой равновесия:

$$K_a = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

При 25°C $K_a = a \cdot 10^{-6}$, а при 55°C $K_a = a \cdot 10^{-4}$. При таких значениях константы равновесия концентрация ионов одновалентной меди в растворе мала и составляет 10^{-3} моль/л при 25°C и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 55°C, что сдвигает равновесный потенциал по ионам одновалентной меди в электроотрицательную сторону.

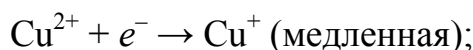
Поэтому основной электродной реакцией будет



Поскольку равновесный потенциал этой реакции лежит в области термодинамической устойчивости воды, то при катодной или анодной поляризации будут идти только реакции выделения меди или ее ионизации, и выходы меди по току должны приближаться к 100%.

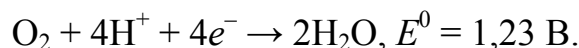
Реакции окисления-восстановления меди являются стадийными.

Катодный процесс. Первая стадия присоединения первого электрона протекает медленно, а вторая стадия – быстро



Поэтому ионы Cu^+ в прикатодной области не накапливаются. Равновесие реакции $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$ сдвигается вправо за счет некоторого растворения катодной меди. Выход по току меди становится меньше 100%.

Если в электролите присутствует растворенный молекулярный кислород (что часто наблюдается на практике), его восстановление может протекать по реакции



В результате катодный выход по току меди составляет 94–96%.

Поляризационные кривые в присутствии растворенного кислорода показаны на рис. 2.12.

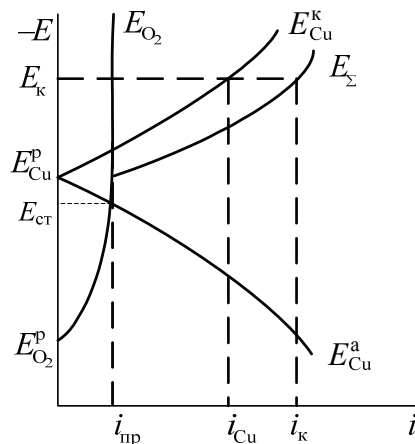
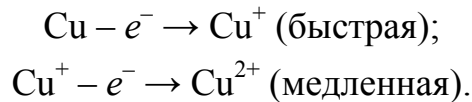


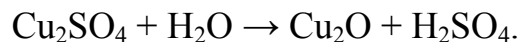
Рис. 2.12. Поляризационные кривые восстановления меди и кислорода

Восстановление кислорода протекает на предельной плотности тока $i_{\text{пр}}$ из-за малой концентрации O_2 . E_{Σ} – суммарная катодная поляризационная кривая. При отсутствии тока на катоде устанавливается стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$. При $E_{\text{ст}}$ происходит незначительное растворение меди.

Анодный процесс. Первая стадия является быстрой, а отщепление второго электрона происходит медленно.

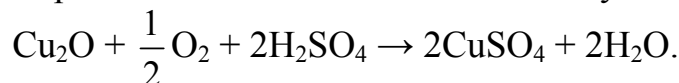


Ионы Cu^+ накапливаются в прианодном пространстве. Равновесие реакции $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$ сдвигается влево. В анодном пространстве появляется порошок меди. Часть ионов одновалентной меди Cu^+ образует порошок Cu_2O :

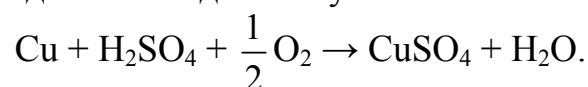


Наличие в электролите растворенного кислорода сказывается и на процессах в прианодном пространстве:

1. Кислород может окислять Cu^+ в Cu^{2+} , и скорость реакции образования порошка Cu_2O и количество Cu_2SO_4 уменьшаются:



2. Кислород может вызывать коррозию медных анодов, что увеличивает анодный выход по току:



Если считать выходы по току по концентрациям ионов Cu^{2+} , то $\text{Вт}_a > 100\%$, а $\text{Вт}_k < 100\%$. Поэтому реальный анодный выход по току $\text{Вт}_a = 103\text{--}105\%$.

Наличие Cu^+ в сернокислом растворе нежелательно, т. к. кроме уменьшения Вт_k и увеличения Вт_a , может происходить загрязнение катодного осадка порошками меди и оксидом одновалентной меди.

Поскольку плотность тока обмена меди имеет среднее значение, η_{Cu} невелико, то заметную роль в поляризации электрода будет иметь концентрационная поляризация. При наличии циркуляции $\eta_{\text{конц}}$ незначительна, поэтому потенциалы катода и анода при электролизе близки к равновесным: $E_k \approx +0,2 \text{ В}$; $E_a \approx +0,5 \text{ В}$.

Существуют условия, когда соединения одновалентной меди преобладают в растворе и преимущественно разряжаются на катоде. Такое возможно в кислых хлоридных растворах, содержащих хлорид натрия. В этих растворах одновалентная медь образует комплексное соединение типа $\text{Na}_2[\text{CuCl}_3]$. Наличие комплексного иона сильно снижает активность Cu^+ , и равновесная реакция $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ протекает с образованием Cu^+ . При этом на катоде разряжаются ионы одновалентной меди, электрохимический эквивалент которых ($2,37 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})$) в два раза больше, поэтому удельные затраты электроэнергии значительно снижаются.

2.5.3. Электрорафинирование меди

В состав электролита рафинирования меди входят следующие компоненты:

1. CuSO_4 – до 90 г/л по Cu^{2+} , при 90 г/л возможна кристаллизация медного купороса и солевая пассивация анодов с образованием $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Более высокие концентрации дают возможность получить более чистую катодную медь. Обычно концентрация Cu^{2+} составляет 30–50 г/л.

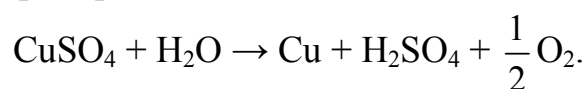
2. H_2SO_4 – 140–200 г/л (концентрация ограничена растворимостью CuSO_4). Основная функция H_2SO_4 – увеличение электропроводимости раствора.

3. ПАВ – столярный клей, желатин, тиомочевина, добавка ИД, представляющая собой смесь ароматических, полициклических и гетероциклических соединений и др. Увеличивают η_{Cu} , вводятся в электролит для получения мелкодисперсных осадков.

4. Ионы Cl^- для связывания серебра в виде AgCl ; Cl^- препятствует разряду сурьмы, так как образует с ней комплексные анионы. Но выпадающий в осадок CuCl пассивирует анод. При более высоких концентрациях на катоде образуются дендриты. Поэтому концентрация Cl^- находится в пределах 0,01–0,03 г/л.

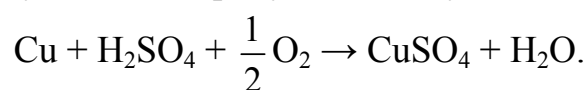
Поскольку $V_{\text{тa}} > V_{\text{тк}}$ в процессе электролиза в растворе накапливаются ионы меди и примеси, происходит уменьшение концентрации серной кислоты (образуются сульфаты), что требует **корректировки** электролита, которая может включать следующие стадии:

1. Электрохимическое осаждение меди с нерастворимыми анодами при катодном потенциале более электроотрицательном, чем в процессе рафинирования:



Электролит обедняется медью и обогащается H_2SO_4 . На катоде вместе с Cu осаждаются менее электроположительные As , Sb , Bi .

2. Кристаллизация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Электролит пропускают через металлическую медь и продувают воздухом:



В результате концентрация CuSO_4 повышается, что приводит к кристаллизации сульфата меди в виде медного купороса. Маточный раствор снова направляется на электролиз.

3. Корректировка по примесям. Часть электролита после кристаллизации упаривается, в результате этого растет концентрация H_2SO_4 и всех примесей. При $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 600$ г/л выпадает в осадок $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1200$ г/л выпадают в осадок все остальные примеси.

При электрорафинировании меди температура электролита для увеличения электропроводности составляет 55–60°C. Дальнейшее увеличение температуры нежелательно, т. к. происходит испарение электролита и усиленное растворение анодной меди.

Электролит циркулирует в системе, состоящей из напорного и сливного баков, ванн и отделения регенерации. Путем циркуляции электролита устраняется расслаивание, т. е. выравнивается концентрация электролита в ваннах, облегчается подвод ионов меди к катоду и отвод их от анода, осуществляется централизованный

подогрев электролита, а в результате установки в циркуляционной системе фильтров для отделения нерастворимых взвесей повышается его чистота.

При рафинировании меди частично сохранено каскадное расположение ванн. В зависимости от плотности тока, чистоты анодов и других факторов скорость циркуляции принимается равной 0,17–0,40 л/(А · ч), что соответствует полной замене электролита в ванне за 2,0–9,5 ч.

В настоящее время применяются плотности тока от 160 до 260 А/м². При $i_k = 160\text{--}260$ А/м², U до 0,3 В ($U_p = 0$; $|\eta_k|$ до 0,04 В; η_a до 0,05 В; $\Delta U_{\text{эл-та}} \approx 0,15$ В; $\Delta U_{\text{конт, эл-д}} \approx 0,06$ В). Выход по току меди 96–97%, удельные энергозатраты $W_m = 200\text{--}350$ кВт · ч/т. Причиной снижения $W_{тк}$ (при ожидаемых 98%) являются утечки тока через землю в систему циркуляции.

В настоящее время привлекают внимание процессы электролиза с реверсированием тока, при котором уменьшается пассивирование анодов и возможно повышение катодной плотности тока до 400–600 А/м², а также процессы с повышенным содержанием поверхностно-активных веществ в электролите.

Во всех случаях аноды отливаются вместе с плечиками для опоры (рис. 8–9). Габариты анодов для рафинирования меди стандартны и составляют $l \cdot b = 0,97 \cdot (0,60\text{--}0,95)$ м. Толщина анодов в зависимости от их массы (≈ 350 кг) равна 30–50 мм. Продолжительность растворения анодов 24–30 сут. Масса нерастворившейся части анодов не должна превышать 10–18% первоначальной массы. Остаток возвращается на переплавку.

Катоды-основы для рафинирования меди изготавливают, как правило, из меди в матричных ваннах. Нарращивание основ длится около 24 ч. Число матричных ванн составляет примерно 10% от общего числа ванн. Нарращивание меди в основных ваннах проводится обычно 7–15 сут. Конечная толщина катода достигает 12 мм, масса 130 кг. Количество одноименных электродов в ваннах рафинирования меди 20–40 шт. Электролизеры соединяются в блоки.

Анодный шлам достигает 1,5% массы анода и включает: до 50% Cu и соединения Pb, Se, Te, Sb, As, S, Bi; до 50% Ag; до 2–5% Au.

Из шлама извлекают медь:

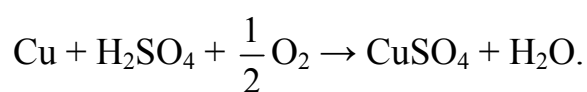




Рис. 2.13. Палладий [17]



Рис. 2.14. Селен [17]



Рис. 2.15. Теллур [17]

Затем шлам направляют на извлечение благородных металлов (рис. 2.13), а также селена Se (рис. 2.14), теллура Te (рис. 2.15).

В результате электрорафинирования получают медь следующих марок – М0 (99,95%); М1 (99,9%). Для получения более чистой меди (99,995%) проводят рафинирование с М0 анодами, а исходный раствор готовят из чистой катодной меди.

Товарными продуктами являются медная катанка, которая поставляется в бухтах массой 2–3 т (рис. 2.16); медные катоды, сформированные в пакеты средней массой 1600 кг (рис. 2.17).



Рис. 2.16. Медная катанка [18]



Рис. 2.17. Медные катоды [18]

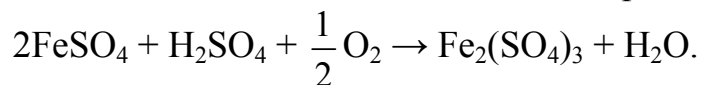
Влияние примесей при электрорафинировании меди. Различают три группы примесей, содержащихся в анодном металле:

1 группа: электроотрицательные примеси (Fe, Co, Ni, Zn) – растворяются и накапливаются в электролите. При этом происходит:

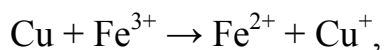
а) снижение растворимости CuSO_4 . Может наблюдаться солевая пассивация анода медным купоросом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также выпадение его в осадок на дно электролизера. Поляризация анода возрастает;

б) увеличение катодной поляризации, т. к. участвуют в построении ДЭС и усиливают концентрационную поляризацию у катода;

в) ионы Fe^{2+} легко окисляются в кислом электролите:



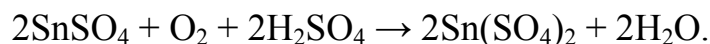
Образующийся ион Fe^{3+} окисляет металлическую медь



способствуя увеличению $V_{\text{т.а}}$ и снижению $V_{\text{т.к}}$. Потому предельно допустимые концентрации для ионов железа 5 г/л; для ионов никеля и цинка – 20 г/л. Содержание никеля в катодной меди может достигать 1%.

2 группа: электроположительные примеси (Au, Ag, Se, Te, S, Pb, Sn). Сера, селен и теллур остаются в шламе в виде нерастворимых в сульфатном растворе соединений Cu_2Se , Cu_2Te , Cu_2S .

Pb растворяется с образованием шлама PbSO_4 , Sn растворяется с образованием SnSO_4 , который сразу окисляется кислородом воздуха:



Сульфат олова (IV) подвергается гидролизу $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{H}_4\text{SnO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3$ (метаоловянная кислота).

Оторвавшиеся частички шлама могут механически попадать на катод и включаться в осадок.

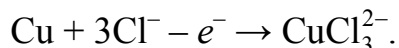
3 группа (элементы с близкими E^0): As, Sb, Bi.

Данные элементы почти полностью растворяются (до 70% от их содержания) с образованием сульфатов, которые затем подвергаются гидролизу $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_3$; $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{As}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{HAsO}_2$ (метамышьяковистая кислота).

Примеси образуют плавающий студенистый осадок, который может включаться в катод в результате адсорбции. Если потенциал катода смещается в более электроотрицательную сторону, то наблюдается прямой разряд этих ионов. Попадание этих примесей в катод следует исключить, т. к. даже незначительное количество сурьмы в катодной меди снижает ее пластичность, а содержание 0,02% мышьяка уменьшает электропроводность меди на 15%.

Лучшим методом борьбы является максимальное удаление этих примесей еще при огневом рафинировании. Включение примесей в катод несколько снижается при повышении кислотности электролита, препятствующей гидролизу солей этих элементов.

Электрорафинирование меди в хлоридных растворах. Ионы одновалентной меди образуют прочные комплексы CuCl_3^{2-} . Поэтому растворение меди протекает по реакции:



Электролит имеет следующий состав: CuCl – 40–50 г/л; NaCl – 240–290 г/л; HCl – 30–40 г/л. Параметры электролиза: $i = 100 \text{ А/м}^2$; $t = 25^\circ\text{C}$. Средний выход по току меди составляет 90%.

Равновесный потенциал меди в таком электролите 0,1 В, т. е. близок к потенциалу металлов III группы, поэтому возможно их осаждение на катоде, что нежелательно.

Серебро, как правило, переходит в раствор, т. к. хорошо растворимо в избытке NaCl и HCl и образует комплексное соединение. Серебро будет осаждаться на катоде. Электрорафинирование меди из хлоридных растворов возможно, если анод не содержит примесей III группы и благородных металлов.

Достоинства электрорафинирования меди из хлоридных растворов:

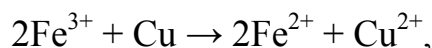
- 1) низкий расход электроэнергии, т. к. электрохимический эквивалент одновалентной меди в два раза больше двухвалентной ($q_I = 2q_{II}$);
- 2) низкое напряжение на ванне (до 0,25 В).

2.5.4. Электроэкстракция меди

Электроэкстракции подвергаются окисленные медные руды. Окисленные медные руды после выщелачивания содержат следующие примеси: катионы Fe^{3+} , As^{3+} , Al^{3+} , анионы Cl^- , NO_3^- и др.

Для удаления ионов Fe , As , Al раствор обрабатывают известняком.

Ионы Fe^{3+} легко восстанавливаются на катоде вследствие положительного потенциала $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$ и при значительной их концентрации заметно снижают выход меди по току. Протекает также химическая реакция



ведущая к растворению катодной меди. По этой причине условия гидроэлектрорудного получения меди подбирают с учетом уменьшения скорости взаимодействия с железом: после выщелачивания раствор подвергают обработке сернистым газом или цементационной медью для восстановления Fe^{3+} .

Ионы Cl^- , NO_3^- вызывают разрушение свинцовых анодов. При наличии NO_3^- , удаление которых невозможно, применяют аноды из сплава «Чилекс» (53% Cu, 23% Fe, 23% Si) или из плавленного магнетита Fe_3O_4 .

На рис. 2.18 показаны катодные поляризационные кривые восстановления меди с возможным переходом поляризационной кривой в область диффузионной кинетики.

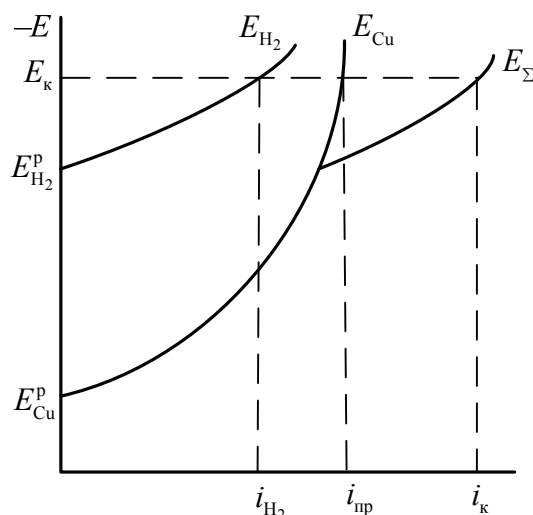
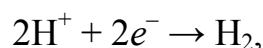


Рис. 2.18. Поляризационные кривые выделения меди и водорода

Катодный процесс: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$.

При уменьшении концентрации Cu^{2+} η_k увеличивается, и возможно выделение водорода



который ухудшает катодный осадок. Поэтому процесс ведут не до полной экстракции по меди и при интенсивном перемешивании.

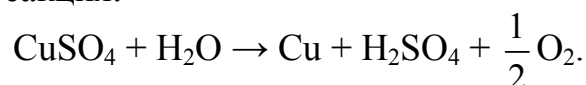
Анодный процесс: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\eta_a = 0,5-0,7$ В.

Аноды – Pb-Sb (6–8%). Сурьма повышает прочность свинцовых анодов.

Стандартное напряжение разложения: $U_p = E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 1,23 - 0,34 = 0,89$ В.

Напряжение на электролизере: $U_{\text{эл-ра}} = 1,9-2,5$ В.

Суммарная реакция:



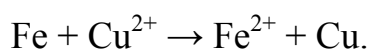
Удельные энергозатраты: $W_m = 2000\text{--}3000$ кВт · ч/т.

Электролит: 25–35 г/л по Cu^{2+} , на выходе 10–15 г/л Cu^{2+} ; 25–35 г/л H_2SO_4 .

Средний выход по току 85% (уменьшается от 90% до 65%). Плотность тока 25–30 А/м².

Используют каскадную систему циркуляции и длинные электролизеры. Часть циркулирующего электролита выводят из цикла для очистки от примесей, в основном от железа.

Из отработанного электролита Cu^{2+} извлекают цементацией железом:



Одно из интересных направлений развития гидроэлектрометаллургии – совершенствование микробиологических способов получения цветных металлов. Некоторые бактерии окисляют нерастворимые в воде сульфиды меди в легкорастворимые сульфатные соединения, причем процесс протекает очень быстро: $\text{CuS} \rightarrow \text{CuSO}_4$.

2.6. Электролитическое получение металлических порошков

Основными потребителями металлических порошков являются порошковая металлургия, производство аккумуляторов, лакокрасочная и химическая промышленность (использование катализаторов – Cu, Ni, Fe), гидроэлектрометаллургия (процессы цементации).

Впервые современные методы порошковой металлургии были предложены русским ученым П. Г. Соболевским в 1826–1827 гг. для изготовления монет и других изделий из губчатой платины путем ее прессования с последующим спеканием и горячей ковкой. Интересно, что метод порошковой металлургии возник из-за невозможности достижения в то время температуры плавления платины (1769°C).

Основные методы получения порошков – механические и физико-химические.

Механические – измельчение металлических стружек, опилок и распыление расплавленного металла.

Физико-химические методы – термическая диссоциация химических соединений, восстановление оксидов, конденсация металли-

ческих паров, химическое восстановление металлов из растворов и электролиз растворов и расплавов.

Термическая диссоциация химических соединений типа $M_x(CO)_4$, так называемый карбонильный способ, осуществляется под давлением 300–400 кгс/см² при 200–300°C. Этим способом получают очень чистые порошки железа, никеля и кобальта с частицами малых размеров преимущественно шарообразной формы. В порошковой металлургии они применяются, главным образом, для изготовления фильтров и магнитных изделий.

Восстановление оксидов при высоких температурах (900–1200°C) производится водородом, генераторным газом, углеродом (сажа, графит), гидридами. Наиболее широко этот способ применяется для получения железного порошка из окалина. Получаемый порошок железа используется для изготовления подшипников, фрикционных материалов и различных компактных деталей.

При электролизе металл выделяют на катоде либо в виде хрупкого компактного осадка, который затем механически измельчают, либо в виде рыхлой губчатой массы, которая после отделения от катода, промывки и сушки в определенных условиях превращается в порошок. В первом случае порошки, полученные после размола, состоят из частиц различной формы и имеют сравнительно небольшую удельную поверхность.

Второй способ получил большее развитие в промышленности. Путем подбора состава электролита и условий электролиза можно регулировать гранулометрический состав, насыпную плотность и чистоту осаждаемого металла. Отличительной особенностью порошков, полученных вторым способом, является дендритная форма частиц, что обуславливает их большую химическую активность и хорошую прессуемость. Электролитические порошки Fe, Co, Ni, Ti и др. высокой степени дисперсности обладают пирофорными свойствами (способностью самовоспламеняться на воздухе).

Разработан электролитический способ получения ультратонких порошков с применением вращающегося катода в двух несмешивающихся жидкостях: электролите и бензоле (или толуоле).

Регулированием параметров электролиза можно получать порошки с различными свойствами.

Свойства металлических порошков:

- 1) кажущаяся, или насыпная плотность;
- 2) химическая активность;

- 3) гранулометрический состав;
- 4) коррозионная стойкость;
- 5) прессуемость.

Насыпная плотность определяется плотностью укладки частиц порошка в единице объема при свободной насыпке и имеет значение, главным образом, для порошковой металлургии.

Размер частиц и гранулометрический состав (распределение частиц по размерам) порошка определяют с помощью ситового анализа, микроскопическим методом и седиментационным анализом.

Ситовый анализ заключается в просеивании порошка через сита с отверстиями различного размера и определении путем взвешивания количественного содержания в порошке отдельных фракций. Этот метод пригоден для грубодисперсных порошков с частицами размером не менее 50–60 мкм.

Микроскопический метод основан на прямом измерении размеров частиц. Среднюю пробу порошка, равномерно распределенного в вязкой прозрачной среде, фотографируют под микроскопом и на микрофотографии наносят масштабную сетку для статистического подсчета числа частиц различного размера.

Седиментационный метод основан на законе Стокса, по которому скорость оседания частиц в вязкой среде под действием силы тяжести зависит от размера частиц и вязкости среды. Для этого строят кривую зависимости количества осевшего порошка от времени и после обработки данных устанавливают функцию распределения частиц по размерам. Массу осевшего порошка определяют на специальных торсионных весах. Закон Стокса справедлив лишь для частиц шарообразной или сферической формы.

Химическую активность порошка определяют по относительной скорости реакции восстановления, характерной для данного металла, например, активность цинкового порошка оценивается по скорости взаимодействия цинка с раствором соли трехвалентного железа, активность никелевого порошка – по скорости вытеснения им меди из раствора ее соли.

2.6.1. Условия электролитического получения металлических порошков

Для получения на катоде порошкообразных осадков необходимо выполнение следующих условий:

1. Для ведения процесса в области диффузионной кинетики необходимы низкая концентрация соли металла в растворе и вы-

сокая плотность тока. В этом случае концентрация ионов металла $C_{M^{z+}}$ резко понижается в прикатодном слое. Предельная плотность тока восстановления ионов металла при высокой концентрации фонового электролита определяется уравнением

$$i_{\text{пр}} = \frac{zFDC_0}{\delta}. \quad (2.19)$$

При необходимости учета электромиграции разряжающихся ионов металла (при низкой концентрации других индифферентных ионов):

$$i_{\text{пр}} = i_{\text{д}} + i_{\text{мигр}} = \frac{zFDC_0}{\delta(1 - t_j \frac{\alpha_j}{\sum \alpha_j})}, \quad (2.20)$$

где $i_{\text{д}}$ и $i_{\text{мигр}}$ – диффузионная и миграционная плотности тока, А/см²; z – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – число Фарадея, Кл/ моль · экв; D – коэффициент диффузии разряжающегося иона, см²/с; C_0 – концентрация разряжающегося иона в объеме раствора, моль/см³; δ – эффективная толщина диффузионного слоя, см; t_j – число переноса разряжающегося иона в отсутствие других солей в растворе; α_j и $\sum \alpha_j$ – удельные электрические проводимости соответственно раствора соли разряжающегося иона и исследуемого электролита, См/м.

Из уравнений (2.19) и (2.20) следует: чем ниже концентрация соли металла, тем ниже плотность тока, при которой образуется губчатый осадок.

Предельная плотность тока $i_{\text{пр}}$ повышается с увеличением температуры (D растет) и скорости перемешивания (δ снижается).

Одновременное увеличение $i_{\text{к}}$ и снижение температуры способствуют получению более мелкозернистой и рыхлой губки. При этом $V_{\text{т,м}}$ снижается.

При ведении электролиза при $i \geq i_{\text{пр}}$ рост кристаллов происходит неравномерно (доставка ионов металла затруднена, скорость разряда ионов больше скорости доставки, концентрация ионов металла низка в прикатодном слое) на наиболее энергетически выгодных местах поверхности (различные дефекты кристаллической решетки). В результате образуются отдельные, не связанные друг с другом группы кристаллов в виде дендритов, которые растут в направлении силовых линий электрического поля, т. е. перпендикулярно к поверхности электродов.

2. Образованию порошкообразных осадков также способствуют:

1) пузырьки выделяющегося водорода, который адсорбируется на кристаллах металла и задерживает их рост;

2) наличие ПАВ, которые, адсорбируясь, задерживают рост кристаллов и увеличивают дисперсность осадков, а также устойчивость осадка к окислению;

3) гидроксиды, основные соли оказывают пассивирующее действие в процессе образования осадка.

Губчатый осадок металла плохо удерживается на поверхности катода и при продолжительном наращивании отделяется от нее уже во время электролиза. Сцепление губки с основой зависит от материала катода, дисперсности и массы осадка.

При невысокой дисперсности губки процесс электролиза можно вести периодически, удаляя осадок по достижении им определенной массы или кажущейся толщины слоя из электролизера в специальное устройство (бак или воронку). Затем осадок подвергается дальнейшей обработке: промывке, очистке от гидроксидов и др. Если же образуется высокодисперсная, так называемая самоосыпающаяся губка, то процесс целесообразно вести непрерывно, удаляя губку из электролизера, на дне которого собирается осадок.

В промывные воды часто вводят поверхностно-активные вещества – стабилизаторы, предохраняющие губку от окисления (ацетон, спирт). После промывки осадок подвергается сушке.

2.6.2. Электродные материалы для получения металлических порошков

Катоды. Чтобы осадок легко отделялся от катода, используют металлы с пассивирующей пленкой: нержавеющая сталь, Ti, Al, Mg и их сплавы. По форме применяют катоды цилиндрической или шарообразной формы для равномерного распределения тока по катодной поверхности и получения более однородного осадка.

Аноды выбираются с учетом катодного ($V_{тк}$) и анодного ($V_{та}$) выходов по току. Как правило, $V_{та} > V_{тк}$, поэтому используют комбинированные аноды (растворимые и нерастворимые). В зависимости от $V_{тк}$ выбирают соотношение $S_a : S_k$. Нерастворимые аноды необходимы для поддержания рН электролита. У катода происходит подщелачивание, а на аноде – подкисление. Таким образом, рН электролита поддерживается постоянным.

Катодный процесс:



Анодный процесс:

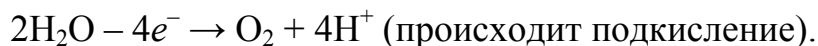


Схема электролиза с комбинированными анодами и их индивидуальным питанием приведена на рис. 2.19.

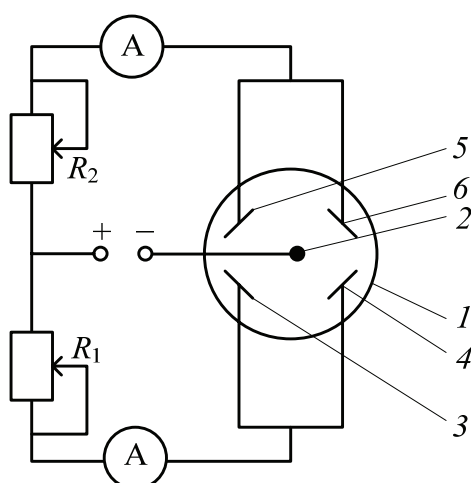


Рис. 2.19. Схема для получения порошка:
 1 – электролизер; 2 – катод в виде стержня;
 3, 4 – растворимые аноды; 5, 6 – нерастворимые аноды;
 R_1 – реостат в цепи растворимых анодов;
 R_2 – реостат в цепи нерастворимых анодов

По заданной катодной плотности тока i_k и площади поверхности катода S_k рассчитывают ток $I_{\text{общ}} = i_k S_k$.

Соотношение токов на анодах I_M и $I_{\text{нераств}}$ определяется соотношением катодных выходов по току металла Вт_M и водорода Вт_{H_2} , т. е.

$$\frac{I_M}{I_{\text{нераств}}} = \frac{\text{Вт}_M}{\text{Вт}_{\text{H}_2}}.$$

По этим данным рассчитывают и устанавливают с помощью сопротивлений R_1 и R_2 ток в цепи каждого анода:

$$I_M = i_k S_k \text{Вт}_M;$$

$$I_{\text{нераств}} = i_k S_k \text{Вт}_{\text{H}_2};$$

$$I_{\text{общ}} = I_M + I_{\text{нераств}}.$$

2.6.3. Электрохимическое получение губчатых осадков меди и цинка

Порошок меди применяется для прессования изделий в электротехнической, электронной, автомобильной отраслях промышленности, в качестве катализатора в химической промышленности. Медь относится к средней группе металлов, имеющих невысокое перенапряжение разряда металла.

При $i > i_{\text{пр Cu}}$ потенциал $E_{\text{к}}$ сдвигается в катодную сторону и становится возможным выделение водорода (рис. 2.20).

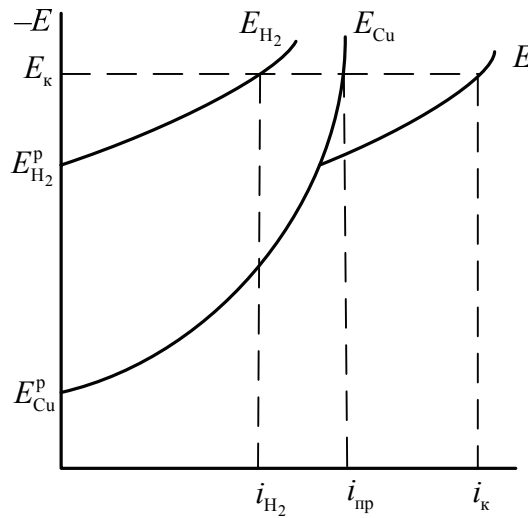


Рис. 2.20. Поляризационные кривые образования губчатого осадка меди

Катодная плотность тока $i_{\text{к}}$ должна быть выше $i_{\text{пр}}$, т. к. образование рыхлого осадка увеличивает площадь гладкого катода. Отношение $i_{\text{к}}/i_{\text{пр}} = K_{\text{и}} > 1$ называют показателем «степени истощения» электролита. При равных $K_{\text{и}}$ должны получаться порошки близкие по дисперсности и с одинаковыми выходами по току.

Поскольку по мере образования губчатых осадков истинная плотность тока уменьшается вследствие значительного увеличения действующей поверхности катода, частицы со временем укрупняются, особенно в условиях преобладания концентрационной поляризации.

Предельная плотность тока $i_{\text{пр}}$ определяют путем снятия поляризационной кривой или оценивают расчетом по формуле (2.19), принимая $D = 10^{-5}$ см²/с и $\delta = 0,06-0,10$ см (толщина диффузионного слоя без перемешивания).

Медный порошок получают из сернокислого раствора, содержащего 0,2–0,4 моль · экв/л CuSO_4 и 3,0–3,5 моль · экв/л H_2SO_4 . Температура электролита около 90°C , катодная плотность тока 10–20 А/дм². В качестве катодов служит листовая медь толщиной 2–5 мм или медные диски, анодами – литая рафинированная медь. Медный порошок с помощью специальных ножей счищают с катодов на дно ванны через каждые 20–30 мин. Выгрузка порошка вместе с электролитом из ванны производится периодически через штуцер в дне ванны в специальный сборник.

Для промывки осадка применяют воду, содержащую не более 15 мг/л хлоридов, т. к. они способствуют коррозионному разрушению порошкообразной меди. Для стабилизации медного порошка в промывные холодные воды рекомендуют добавлять 0,05–0,10% хозяйственного (натриевого) мыла или мылонафт, которые создают на поверхности частиц порошка гидрофобизирующий слой, защищающий их от коррозии.

После промывки медный порошок сушат при повышенной температуре в вакуум-сушилках или в печах в атмосфере водорода или азота. Полученный порошок содержит 99,6% и более меди и имеет дендритную структуру.

Технико-экономические показатели процесса получения высокочистого порошка меди в настоящее время еще довольно невысоки. Так, на 1 т порошка затрачивается 1,60–1,65 т анодов из меди М1 и около 3200 кВт · ч электроэнергии. Поэтому целесообразно использовать более дешевое исходное сырье, например, штейны (сплавы сульфидов меди и железа), медный лом, концентраты. Одним из возможных путей замены дорогих медных анодов из меди М1 может быть осуществление процесса получения медного порошка путем восстановления меди из кислого раствора сульфата меди сульфатом титана $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом образуется очень мелкий порошок недендритной структуры с частицами размером около 1 мкм, которые оседают на дно электролизера.

Электролитом служит 6–10%-ный раствор сернокислого титана $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий 200–250 г/л H_2SO_4 . Ионы меди вводят в раствор путем анодного растворения металлической меди при плотности тока $i_a \approx 6$ А/дм². Катодная плотность тока для восстановления $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ равна 0,5–1,0 А/дм².

Аналогично можно получить серебряный порошок, применяя 6–10%-ный раствор $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий 100–150 г/л H_2SO_4 ,

в котором металлическое серебро ионизируется при $i_a = 2,5 \text{ А/дм}^2$, а четырехвалентный титан восстанавливается на катоде из титана или свинца при $i_k = 0,5-1,0 \text{ А/дм}^2$.

Порошок цинка нашел довольно большое применение в производстве изделий из полимерных материалов, в лакокрасочной промышленности, в гидрометаллургии для цементации меди и кадмия, золота, в качестве катализатора.

По электрохимическим свойствам цинк относится к средней группе металлов.

На рис. 2.21 показаны поляризационные кривые получения порошка цинка.

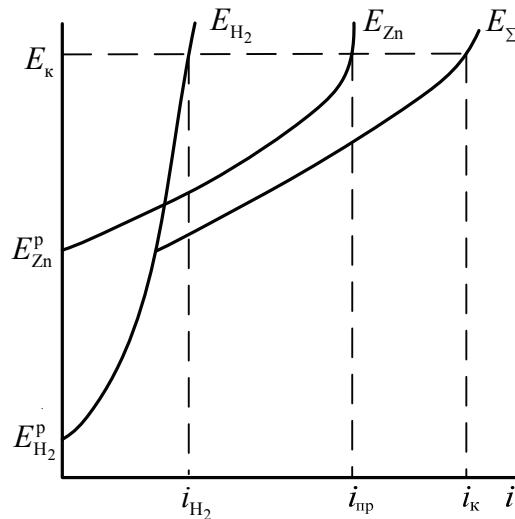


Рис. 2.21. Поляризационные кривые получения порошка цинка

По поляризационным кривым, определив значение $i_{пр}$, можно рассчитать выход по току металла:

$$\text{ВТ}_M = \frac{i_{пр}}{i_{пр} + i_{H_2}}.$$

Практический выход по току всегда будет выше рассчитанного, т. к. перемешивание прикатодного слоя выделяющимся водородом увеличивает $i_{пр}$.

Порошок цинка получают при электролизе щелочных цинканных растворов. Наиболее дисперсные осадки со средним размером частиц 30–40 мкм получают из электролита, содержащего

0,1–0,2 моль · экв/л Zn^{2+} , 3,0 моль · экв/л NaOH, 0,05 г/л олеата натрия или смесь 0,05 г/л олеата натрия и 3–5 г/л жидкого стекла, при 20°C и $i_k = 10–15$ А/дм²; продолжительность непрерывного электролиза – до 60 мин. Катоды выполняют в виде цилиндрических стержней из титана, аноды – из цинка и нержавеющей стали с индивидуальным питанием током.

Цинковую губку, снятую с катода, на некоторое время загружают в 0,5%-ный раствор жидкого стекла для стабилизации частиц или промывают этим раствором на фильтре. Затем губку промывают теплой и холодной водой для полного удаления щелочи и сушат в вакуум-сушилках при 55–60°C.

2.7. Электролитическое получение Fe, Co, Ni

2.7.1. Способы производства Fe, Co, Ni

Основная часть никеля (85–87%) расходуется для производства сплавов с железом, хромом, медью. Никель также используется в производстве щелочных аккумуляторов и в гальванотехнике. Кобальт – основной легирующий металл для производства инструментальных сталей, термических сплавов, сплавов с особыми магнитными свойствами (77%). Кобальт также используется как катализатор в органическом синтезе, в производстве красок, в медицине. Железо является промышленным и стратегическим металлом.

Черновой никель получают пирометаллургическим способом. Рафинированию подвергается до 80% всего никеля. Крупнейшим мировым производителем Ni, а также Co, Pd, Pt, Cu, Rh, Ag, Au, Ir, Ru, Se, Te и S является ГК «Норильский никель».

Кобальт извлекают из побочных продуктов производства никеля и цинка в виде оксида кобальта. Часть оксида кобальта термически восстанавливают с последующим электрохимическим рафинированием кобальта.

Железо получают пирометаллургическим методом в виде сплавов с углеродом (доменный, конверторный и мартеновский процессы). Чистое железо производят в сравнительно малых масштабах электрорафинированием стали.

Технологическая схема электрорафинирования Ni:

1. Стадия обогащения сульфидной руды, 4–5% Ni.

2. Окислительный обжиг $\rightarrow \text{SO}_2$.
3. Плавка \rightarrow шлак (SiO_2, FeO).
Получается обогащенный продукт по никелю – роштейн (10–15% Ni; Cu, Co, Fe, Pt).
4. Продувка в конверторах \rightarrow шлак (SiO_2, FeO).
Образуется файнштейн: сульфиды Ni, Co, Cu, Fe; металлы Pt группы.
5. Флотация Ni > 12% \rightarrow концентрат Cu.
6. Обжиг $\rightarrow \text{SO}_2$.
7. Восстановительная плавка. Получают черновой никель: НЗ (98,6%); Н4 (97,6%).
8. Отливка анодов.
9. Электрохимическое рафинирование \rightarrow очистка анолита (Cu, Co).
Целевыми продуктами являются никель катодный: НО (99,99%); Н1 (99,93%); Н2 (99,9%) и шлам, содержащий благородные металлы.

2.7.2. Электрохимические свойства Fe, Co, Ni

Электрохимические свойства Fe, Co, Ni показаны в табл. 2.3.

Металлы характеризуются малыми токами обмена и высоким перенапряжением разряда металла, которое, однако, ниже перенапряжение разряда водорода. Металлы группы железа обладают высокой адсорбционной способностью к газам. Этим объясняется затруднение при разряде ионов и склонность к пассивации в слабых, нейтральных и щелочных растворах ($V_{\text{г}}$ снижается). На рис. 2.22 представлена зависимость катодного и анодного перенапряжений металлов группы железа от температуры.

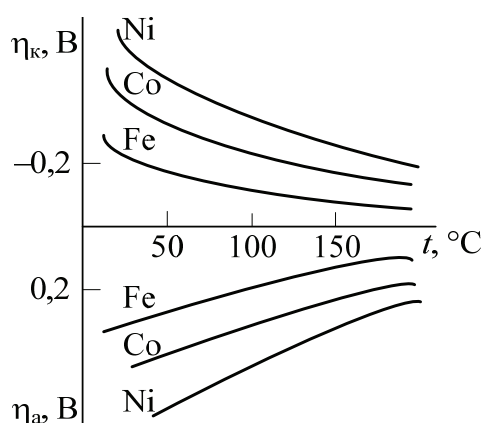


Рис. 2.22. Влияние температуры на перенапряжение:
1 моль · экв/л MSO_4 ; pH = 4,5; $i_{\text{к}} = i_{\text{а}} = 10 \text{ мА/см}^2$

С увеличением температуры $|\eta_{Ni}|$ снижается больше, чем $|\eta_{H_2}|$, и $\text{Вт}_{Ni} \rightarrow 100\%$. Это объясняется увеличением десорбции чужеродных веществ с поверхности металла и уменьшением η_M (i_0 увеличивается).

Рассмотрим поляризационные кривые совместного восстановления никеля и водорода (рис. 2.23).

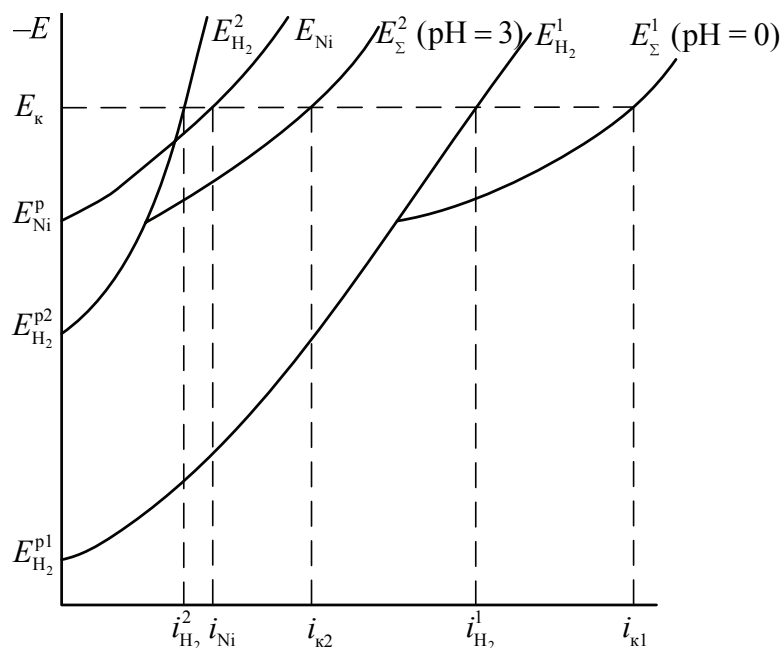


Рис. 2.23. Поляризационные кривые выделения никеля и водорода в растворе 1 моль/л NiSO_4 при pH = 0 и pH = 3

При pH = 0 ($E_{H_2}^{p1}$) не удастся обеспечить существенного выделения никеля на катоде, т. к. парциальный ток выделения водорода намного больше парциального тока восстановления никеля ($i_{H_2}^1 > i_{Ni}$). При pH = 3 благодаря сдвигу равновесного потенциала водорода в электроотрицательную сторону до $E_{H_2}^{p2}$ и увеличению перенапряжения выделения водорода (по абсолютной величине) появляется возможность преимущественного осаждения никеля. При катодном потенциале (E_K) Вт_{Ni} достаточно высок ($i_{Ni} > i_{H_2}^2$).

Из поляризационных кривых совместного выделения никеля и водорода следует, что:

1) с увеличением катодной плотности тока доля тока, идущая на восстановление никеля, возрастает в большей степени, чем водорода, и Вт_{Ni} растет;

2) с увеличением рН V_{Ni} увеличивается (рис. 2.24), рН электролита ограничено значением 5,0–5,5, при котором происходит гидратообразование $\text{Ni}(\text{OH})_2$;

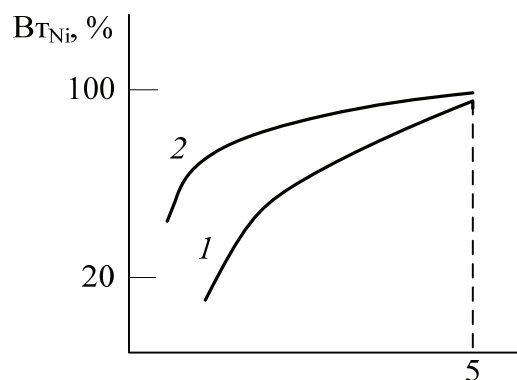


Рис. 2.24. Зависимость выхода по току никеля от рН при $t = 55^\circ\text{C}$, $i = 170 \text{ А/м}^2$:
1 — 5 г/л СГ; 2 — 50 г/л СГ
(положительное действие хлорид-ионов)

3) выход по току никеля V_{Ni} растет с увеличением активности ионов никеля (E_{Ni}^{p} сдвигается в электроположительную сторону, и парциальный ток восстановления никеля возрастает).

С повышением температуры выход по току никеля увеличивается (рис. 2.25), так как перенапряжение выделения никеля снижается в большей степени, чем водорода.

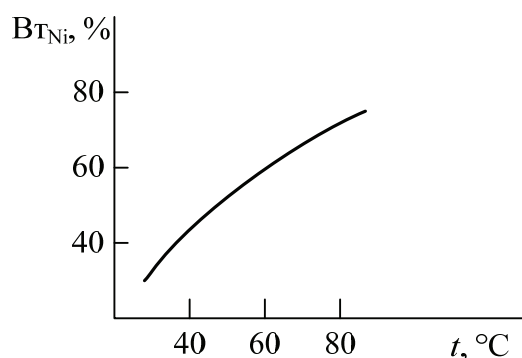


Рис. 2.25. Зависимость выхода по току никеля от температуры

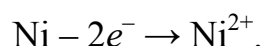
Примеси Co , Cu , Fe будут осаждаться вместе с никелем, т. к. катодный потенциал никеля достаточно отрицательный. Поэтому

процесс электролиза необходимо вести с разделением катодного и анодного пространства.

Анодные процессы.

1. В роли анода выступает черновой никель, содержащий 97,6–98,6% Ni, 0,4–1,0% S.

Анодная реакция:



Склонность к пассивации анодов снижается при наличии хлорид-ионов.

Анодное перенапряжение никеля выше катодного: $|\eta_{\text{аМ}}| > |\eta_{\text{кМ}}|$.

При $i = 200\text{--}300 \text{ А/м}^2$, $E_{\text{а}} = 0,2\text{--}0,3 \text{ В}$.

Из-за высокого анодного потенциала многие примеси растворяются и переходят в раствор (Co, Cu, Fe, Pb, Zn).

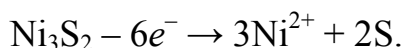
Сульфиды Ni_3S_2 , Cu_2S , оксиды металлов, металлы группы платины имеют более электроположительный потенциал, следовательно, они образуют шлам.

2. Сульфидные аноды (файнштейн):

а) с содержанием сульфида никеля менее 15–18%, анодное растворение аналогично растворению чернового никеля;

б) с содержанием сульфида никеля более 20–23%.

Процесс определяется анодным растворением сульфида:

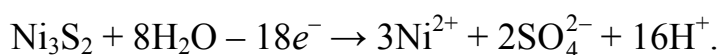


Сера остается на аноде в виде пористой корки.

При плотности тока $i = 170\text{--}230 \text{ А/м}^2$, $E_{\text{а}} = 1,2\text{--}1,5 \text{ В}$.

По мере накопления серы на аноде анодный потенциал увеличивается из-за диффузионных ограничений в порах шлама.

При увеличении анодного потенциала возможен следующий процесс:



Этот процесс нежелательный, т. к. $\text{В}_{\text{т}}_{\text{а}}$ никеля снижается до 92–95% (идет ионизация серы) и происходит накопление катионов водорода H^+ в прианодном пространстве.

2.7.3. Процесс электролиза в электрорафинировании никеля

Электролит имеет следующий состав: $\text{NiSO}_4 - 150\text{--}200 \text{ г/л}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 40\text{--}80 \text{ г/л}$ (используется для увеличения электропроводности);

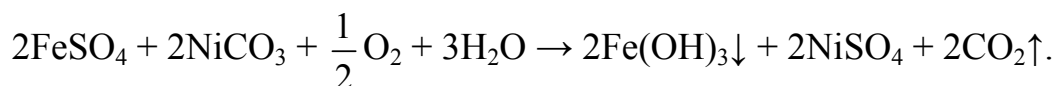
NaCl – 40–100 г/л (используется как депассиватор и увеличивает электропроводность); H_3BO_3 – 15 г/л, используется как буфер.

Катодная плотность тока составляет $i_k = 200\text{--}270 \text{ А/м}^2$.

В электролите возникает дефицит ионов никеля, т. к. $V_{тк} > V_{та}$ (растворение примесей, выделение кислорода), восполнение которого проводится во время очистки электролита. Для получения металла, содержащего в сумме не более 0,03% примесей Cu, Fe, Co при плотности тока 150 А/м^2 , требуется снижение суммарной концентрации этих ионов от $\approx 1,2$ г/л в анолите до 6,9 г/л в католите.

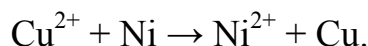
Очистка электролита. На очистку направляется анолит с $\text{pH} = 2,0\text{--}2,5$. Очистка проводится в несколько стадий.

1. Очистка от ионов железа доведением pH до 3–4 путем добавления NiCO_3 и продувкой воздухом:



2. Фильтрация: удаляются $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3. Очистка от ионов меди цементацией порошком никеля:



Побочная реакция: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$.

4. Фильтрация: медь цементная идет на металлургический передел.

5. Очистка от ионов кобальта обработкой раствора хлором:



6. Фильтрация: удаляется $\text{Co}(\text{OH})_3$. Очищенный раствор порционно направляют на электролиз, чтобы концентрация хлорид-ионов не превышала требуемую для электролиза.

7. Если накопились ионы свинца и цинка, то проводят ионообменную очистку, т. к. $\text{pH}(\text{Pb}(\text{OH})_2) \approx \text{pH}(\text{Zn}(\text{OH})_2) \approx \text{pH}(\text{Ni}(\text{OH})_2)$.

Вводимые порошок Ni и NiCO_3 пополняют недостаток Ni^{2+} . Если электролит вводят порционно, то при необходимости концентрацию ионов Ni^{2+} пополняют электролизом в электролизерах растворения.

Для электрорафинирования никеля используют электролизер с фильтрующей диафрагмой D , которая создает разницу в уровнях (рис. 2.26).

Катоды помещают в отдельные камеры из диафрагменной ткани (льняной брезент или перхлорвиниловая ткань), количество 35–40.

Питание ванн электролитом параллельное; электролит подают в каждую диафрагменную камеру.

Скорость подачи раствора в катодит при рафинировании металлов группы железа имеет большее значение, чем в других случаях. В ваннах рафинирования никеля от скорости подачи раствора в катодит зависит скорость перетекания католита в анолит через диафрагму. Чем она больше, тем меньше ионов примесей может проникнуть из анолита в катодит.

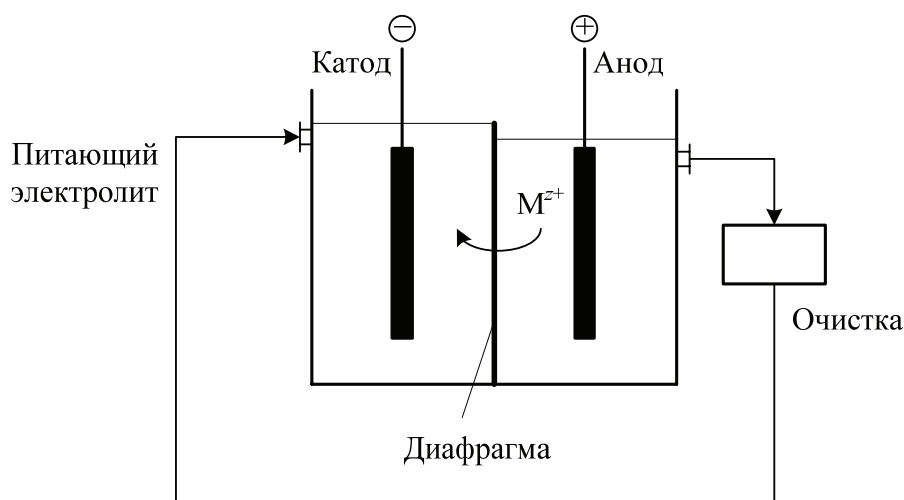


Рис. 2.26. Электрорафинирование никеля

В ванне 30–45 анодов; межэлектродное расстояние $h_{эл} = 170–200$ мм или 235–250 мм для сульфидных анодов (с учетом образования корки серы).

Электроды включаются параллельно, электролизеры – последовательно в серии. Возможны утечки тока. Нарастивание катодных слоев происходит в течение 3–10 сут, конечная масса катодов – до 70 кг. Электролитический никель не переплавляют, его товарный вид – нарезанные на куски катоды. Марки товарного катодного металла Н0 (99,99% Ni) и Н1 (99,93% Ni).

Катодная плотность тока $i_k = 200–270$ А/м² или 170 А/м² для сульфидных анодов. Токовая нагрузка $I = 6\ 000–13\ 000$ А. Напряжение на ванне $U = 2–4$ В в зависимости от вида диафрагмы. Для сульфидных анодов $U = 3,5–4,0$ В. Напряжение на электролизере увеличивается к концу электролиза за счет увеличения потенциала анода. Основной вклад в напряжение на ванне вносят $\Delta U_{\text{диафр}}$ и $\Delta U_{\text{эл-т}}$.

Параметры электролиза: $W_{Ni} = 95\text{--}98\%$; $W_m = 1800\text{--}3500$ кВт · ч/т;
 $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$;

Анодный шлак составляет 5% от растворившейся части анода. В нем содержится: 30–35% Ni; 15–25% Cu; 1–2% Fe; 0,4–0,6% Co; 30–40% S; до 2% металлов платиновой группы. Из шлака извлекают часть Ni, Co и Fe и направляют на извлечение металлов платиновой группы.

Если используются хлоридные электролиты (130–150 г/л Ni^{2+}), то плотность тока увеличивают до 600–1000 А/м².

Возможна электроэкстракция никеля с нерастворимыми анодами. В хлоридных электролитах на аноде выделяется Cl_2 , который идет на получение HCl.



Рис. 2.27. Нерезанные никелевые катодные листы [17]



Рис. 2.28. Резанные никелевые листы [17]



Рис. 2.29. Никелевая дробь [17]

Товарными продуктами являются нерезанные катодные листы Н1У (99,95% Ni), Н1 (99,93% Ni), Н2 (99,8% Ni), Н3 (98,6% Ni), Н4 (97,6% Ni) (рис. 2.27), резанные катодные листы Н1У, Н1 (рис. 2.28), никелевая дробь Н3 (рис. 2.29).

2.7.4. Электрорафинирование кобальта и железа

Электрорафинирование кобальта аналогично электрорафинированию никеля. Чистота получаемого металла при рафинировании пирометаллургического кобальта 99,5–99,6% (рис. 2.30).



Рис. 2.30. Огневой кобальт [17]

Совместно с кобальтом осаждаются примеси Cu, Ni, Fe. Поэтому требуется тщательная очистка раствора от этих примесей, особенно от никеля.

Для электролиза используют аноды из чернового кобальта, сульфатный электролит и катоды-матрицы из нержавеющей стали.

Параметры электролиза: катодная плотность тока $i_k = 160 \text{ А/м}^2$; $\text{Вт}_{\text{Co}} = 91\text{--}95\%$; $U = 2,7\text{--}3 \text{ В}$; $W_m = 1700\text{--}3000 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Для электрорафинирования железа используют аноды из стали с малым содержанием примесей, хлоридно-сульфатный электролит. Вредными примесями считаются медь и никель. При анодном растворении наряду с ионами железа Fe^{2+} образуются также и ионы Fe^{3+} , поэтому электролиз ведут при $\text{pH} = 2$ с использованием буферных добавок NaHCO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Параметры электролиза: катодная плотность тока $i_k = 500\text{--}1000 \text{ А/м}^2$; $\text{Вт}_{\text{Fe}} = 90\text{--}95\%$; $U = 0,5\text{--}1 \text{ В}$; $W_m = 350\text{--}800 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

В отличие от процессов рафинирования Ni и Co при рафинировании стали в диафрагменные ящики помещают не катоды, а аноды для отделения анодного углеродного шлама.

2.7.5. Получение металлов высокой чистоты

Методом электрохимической переочистки получают никель и кобальт чистотой до 99,9999%. Один из разработанных методов заключается в рафинировании обычных электролитических металлов в растворах хлоридов при низких плотностях тока; применяется промежуточная тщательная очистка растворов от примесей. Полученный металл термическим способом очищают от примесей (например, путем электронно-лучевой переплавки металла в вакууме). Второй метод заключается в электроэкстракции металлов из растворов, приготовленных из чистых электролитических металлов вне электролизера и глубоко очищенных различными способами.

2.8. Электролитическое производство олова и свинца

Свинец используется в производстве аккумуляторов, в качестве футеровочного и электродного материала в химической промышленности.

Олово применяется для оловянирования (лужения) изделий, используемых в пищевой промышленности, в припоях для электроники, для изготовления сплавов, в том числе бронз, пьютера (сплав Sn (85–99%) с Cu, Sb, Bi или Pb).

Основные способы извлечения металлов из их руд – пирометаллургические, затем проводят электрорафинирование для получения металлов высокой чистоты (до 99,99%). Определенное количество олова получают из белой жести (регенерацией консервной тары), в которой содержание олова составляет 3%.

Электрохимические свойства олова и свинца.

По электрохимическим свойствам свинец и олово близки друг к другу.

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}; E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}; E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}}^0 = -0,01 \text{ В}.$$

На рис. 2.31 показаны поляризационные кривые выделения водорода и осаждения олова с высоким катодным выходом по току металла.

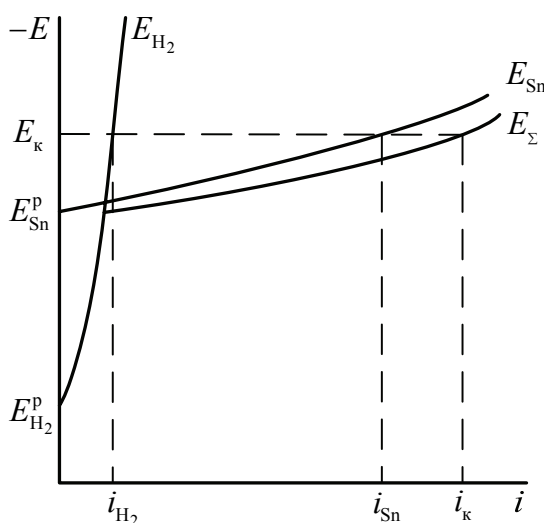


Рис. 2.31. Поляризационные кривые выделения олова и водорода

2.8.1. Электрорафинирование свинца

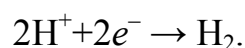
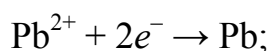
Электролиты. Хлоридные и сульфатные электролиты не могут использоваться из-за малой растворимости солей свинца (II): PbCl_2 и PbSO_4 . Из азотнокислых электролитов свинец получается в виде рыхлых осадков.

Поэтому для электрорафинирования свинца возможно использование следующих электролитов:

- кремнефтористоводородного (PbSiF_6 ; H_2SiF_6 ; клей);
- борфтористоводородного (PbBF_4 ; H_2BF_4 ; ПАВ);
- перхлоратного ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$; HClO_4 ; ПАВ);
- сульфаминового ($\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ – 160 г/л; $\text{H}_2\text{NH}_2\text{SO}_3$ – 45–85 г/л; фенол – 4–5 г/л; клей – 2–4 г/л).

Достоинства сульфаминового электролита: нерастворимы примеси Bi , Sb , As ; Sn – малорастворимо, поэтому возможно получение чистого свинца; электролит не токсичен.

Катодные процессы:



При электрорафинировании свинца задаются анодной плотностью тока $i_a \leq 100\text{--}250 \text{ А/м}^2$, т. к. на аноде образуется корка анодного шлама. При высоких плотностях тока создается значительное сопротивление проникновению электролита к анодному металлу.

Состав анода: 95–99% Pb ; Cu ; Sn ; Bi ; As ; Zn ; Fe .

Переходят в раствор и накапливаются ионы цинка и железа.

В шламе остаются электроположительные металлы. Из анодного шлама извлекают Sn , Bi , Sb , Ag .

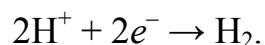
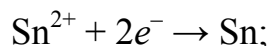
Совместно осаждается олово, если электролит не сульфаминовый. Параметры электролиза: $\eta = 96\text{--}97\%$; $U = 0,5\text{--}0,8 \text{ В}$; $W_m = 100\text{--}200 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

2.8.2. Электрорафинирование олова

Электролиты:

1. Кислые (простые): сульфатный, кремнефторидный, сульфатно-хлоридный, сульфаминовый.

Катодные процессы:



2. Щелочные: Sn(IV) находится в виде комплексных ионов $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Так как $|\eta_{\text{Sn(IV)}}| > |\eta_{\text{Sn(II)}}|$, то из комплексных электролитов получается осадок лучшего качества.

Состав анода: Sn , Fe , Cu , Sb , Bi , As . Fe накапливается в электролите; Cu , Sb , As , Sb , Bi остаются в шламе.

Для рафинирования олова используют кремнефтористоводородный, фенолсульфоновый, сульфаминовый электролиты. Лучшим является щелочно-сульфидный электролит.

В щелочно-сульфидных электролитах олово (IV) находится преимущественно в виде тиостанната натрия Na_4SnS_4 . Электролит содержит Na_2S (около 100 г/л) с добавкой или без добавки некоторого количества едкого натра. Применение такого электролита исключает опасность катодного осаждения свинца, т. к. последний с Na_2S дает нерастворимый сульфид. Наряду с ним возникает возможность соосаждения сурьмы, поскольку она в некоторой степени анодно растворяется; поэтому ее содержание в анодном металле ограничивается (содержание сурьмы в аноде допускается не более 0,5%).

Электролиз в щелочно-сульфидном электролите может быть начат с раствором, не содержащим олова. По мере электролиза олово анодно растворяется, переходя в раствор в виде ионов SnS_4^{4-} . Содержание олова возрастает, пока не достигает некоторого стабильного значения (8–10 г/л). После этого концентрация основных компонентов в растворе удерживается постоянной в течение длительного времени, и электролит не требует никакой корректировки в течение 5–8 месяцев (не считая добавки воды для компенсации испарившейся).

Параметры электролиза: $t = 80\text{--}90^\circ\text{C}$; $i_k = 50\text{--}800 \text{ A/m}^2$; $U = 0,1\text{--}0,3 \text{ В}$; $\text{Вт}_k = 95\%$; $W_m = 100\text{--}300 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$. Достоинства кислых электролитов: $q_{\text{Sn(II)}} = 2q_{\text{Sn(IV)}}$, и затраты электроэнергии примерно в два раза ниже, чем при электрорафинировании из комплексных электролитов.

2.8.3. Регенерирование олова из белой жести

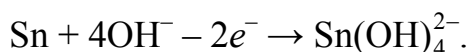
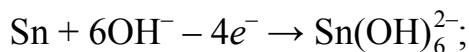
Для защиты пищевой тары от коррозии в среде органических кислот углеродистую сталь оловянируют, т. к. соли олова не токсичны.

Но срок хранения пищевых продуктов в них ограничен, т. к. образуется SnH_4 – оловянистый водород (яд).

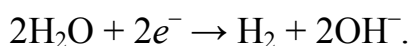
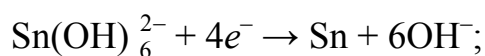
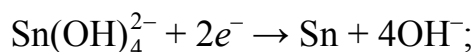
Щербинский завод вторичных цветных металлов и Донецкий институт «ВНИПИ вторцветмет» создали установку для снятия олова с консервной жести путем электролиза. Очищенная жесь используется в качестве шихты для сталеплавленных печей, а светлые оловянные слитки (катоды) могут снова превратиться в консервные банки.

Извлечение олова из отходов луженой жести (обрезков, лома, консервных банок) производится анодным растворением. Нарезанную белую жечь обезжиривают, обжигают для удаления краски и прессуют в пакеты.

Анодные процессы:



Катодные процессы:



В электролите соединения Sn(II) частично окисляются до Sn(IV).

Электролит используется только щелочной для пассивации железной основы анода.

После растворения всего олова потенциал анода резко увеличивается. Начинается процесс выделения кислорода. Напряжение увеличивается до 2,0–2,5 В. Катодный процесс еще продолжается.

Параметры электролиза: $t = 70^\circ\text{C}$; $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ (из-за плохого качества осадка); $\text{Вт}_k = 90\%$; $W_m = 1800\text{--}2000 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Катодное олово имеет чистоту 99,85% (примеси Cu, Sb, Pb).

Олово имеет две аллотропные модификации: α -Sn (серое), β -Sn (белое). При переходе Sn_β (белое) \rightarrow Sn_α (серое) резко увеличивается удельный объем металла. Это явление называют «оловянной чумой». Переход облегчается при контакте с частицами Sn_α и при температуре ниже $13,2^\circ\text{C}$. При -33°C скорость превращения становится максимальной: олово трескается и превращается в порошок. Одним из средств предотвращения «оловянной чумы» является добавление в олово стабилизатора, например, висмута.

2.9. Благородные металлы

Благородные, или драгоценные металлы, – металлы, не подверженные коррозии и окислению, имеющие красивый внешний вид в изделии. Основные благородные металлы – серебро, золото, платина и металлы платиновой группы (рутений Ru, родий Rh, палладий Pd,

осмий Os, иридий Ir). Иногда благородные металлы платиновой группы подразделяют на две триады: рутений, родий, палладий – легкие; платина, иридий, осмий – тяжелые платиновые металлы.

2.9.1. Общие сведения

Благородные металлы давно стали мировым эквивалентом стоимости вследствие малого содержания в земной коре и трудной добычи, а также высокой стойкости к коррозионному разрушению. За последнее время они приобретают все большее значение в технике.

Благородные металлы встречаются в виде самородков (особенно золото и платина) и в значительном числе минералов. Наиболее распространенным минералом серебра является аргентит Ag_2S , сопровождающий руды свинца, цинка и меди.

Добыча благородных металлов осуществляется как из побочных продуктов при извлечении других металлов, так и из собственных самородных и рудных месторождений. Основное количество золота добывается из самородных россыпей; главным источником получения серебра и платиноидов, наоборот, являются побочные продукты металлургии меди, никеля, свинца и других металлов. Добыча благородных металлов из россыпей и руд – большая и сложная область гидрометаллургии.

Основным назначением электролиза в металлургии благородных металлов является их рафинирование от загрязнений другими металлами, остающимися после огневого рафинирования, и отделение друг от друга.

В табл. 2.5 приведены физико-химические свойства благородных металлов.

Таблица 2.5

Физико-химические свойства благородных металлов

Металл	Плотность, г/см ³	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	$E_{M^{z+}/M}^0$, В	
Ru	12,10	220	Ru^{2+}/Ru	+0,455
Rh	12,40	139	Rh^{2+}/Rh	+0,600
Ag	10,50	25	Ag^+/Ag	+0,799
Os	22,59	400	$\text{OsO}_4, \text{H}^+/\text{Os}, \text{H}_2\text{O}$	+0,838
Pd	12,00	49	Pd^{2+}/Pd	+0,951
Ir	22,50	164	Ir^{3+}/Ir	+1,156
Pt	21,50	47	Pt^{2+}/Pt	+1,180
Au	19,30	18	Au^{3+}/Au	+1,498

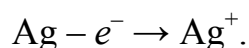
Благородные металлы высокой чистоты получают аффинажем. Потери золота при этом (включая плавку) не превышают 0,06%, содержание золота в аффинированном металле обычно не ниже 999,9 пробы; потери платиновых металлов не выше 0,1%. Ведутся работы по интенсификации цианистого процесса (цианирование под давлением или при продувке кислорода), изыскиваются нетоксичные растворители для извлечения благородных металлов, разрабатываются комбинированные методы (например, флотационногидрометаллургический), применяются органические реагенты и др.

Осаждение благородных металлов из цианистых растворов и пульп эффективно осуществляется с помощью ионообменных смол. Благородные металлы успешно извлекаются из месторождений при помощи бактерий.

2.9.2. Электролиз в металлургии благородных металлов

Серебро. По своим электрохимическим свойствам серебро относится к группе металлов с весьма низким перенапряжением разряда и ионизации металла и высоким перенапряжением водорода. В связи с этим очень трудно получить плотные катодные осадки серебра из его простых солей, они выделяются в виде дендритов, губки, игл, но с высоким выходом по току.

Анодный процесс:



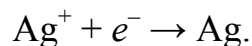
Анодом является черновое серебро с различными примесями, содержащее не менее 655 серебра (650 проба). Аноды помещают в специальные матерчатые чехлы для тщательного сбора ценного шлама.

В шламе концентрируются золото и платиноиды, сурьма, висмут и олово в виде гидроксидов и метаоловянной кислоты, сера, селен и теллур в виде сульфидов, селенидов и теллуридов металлов. В растворе накапливается медь, которой в рафинируемом металле может быть довольно много (в сплаве доре до 2–3%), а также все более электроотрицательные металлы.

Контролирующей примесью является медь, допустимое содержание которой 30–40 г/л. При превышении этого количества часть электролита отбирают и заменяют свежим; серебро из отработанного раствора извлекают методом цементации медью.

Электролит: AgNO_3 – 25–40 г/л; HNO_3 – 10 г/л (для повышения электропроводности).

Катодный процесс:



При большом содержании кислоты возможно восстановление NO_3^- в NO_2^- , что уменьшает катодный выход по току.

Параметры электролиза: $\eta_{\text{Ag}} = 95\text{--}97\%$; $W_m = 300\text{--}400$ кВт · ч/т; $U = 1,5\text{--}2$ В.

Чистота катодного серебра – 99,95%.

Ванны изготавливают из керамики или другого инертного материала (пластмасса, эбонит) емкостью до $0,5$ м³.

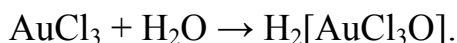
Выбор плотности тока определяется не катодным, а анодным процессом, т. к. серебро выделяется на катоде при любых условиях в виде неплотного катодного осадка. Анодное растворение, наоборот, зависит от плотности тока на аноде. При наличии в рафинируемом серебре платиноидов повышенная анодная плотность тока может вызвать их растворение ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799$ В и $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = +0,987$ В) и осаждение на катоде до осаждения серебра. При этом платиновые металлы теряются, а чистота катодного серебра снижается. Анодная плотность тока колеблется в пределах $80\text{--}400$ А/м².

Анодный шлам от рафинирования металла доре («золотистого серебра») содержит кроме $30\text{--}70\%$ серебра также значительные количества золота и иногда платиноиды. Серебро отделяют растворением его в азотной кислоте, а остаток сплавляют в аноды и отправляют на рафинирование золота.

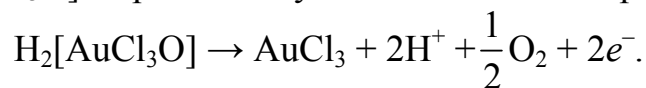
Золото. В отличие от серебра золото образует стойкие одно- и трехвалентные соединения, причем последние более устойчивы. Значения стандартных потенциалов близки: $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,50$ В, $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = +1,58$ В, поэтому при электрохимическом растворении и осаждении золота из простых растворов происходит образование и восстановление обоих видов ионов. Преобладание того или иного иона в анодном и катодном процессах будет зависеть от состава раствора, растворимости солей и параметров электролиза.

Важным свойством золота для процессов электролиза является его склонность к пассивированию и комплексообразованию. Из всех возможных соединений золота лучшей растворимостью обладает AuCl_3 , который и применяется для рафинирования золота.

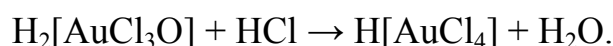
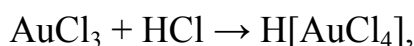
При взаимодействии AuCl_3 с водой образуется комплекс



Ион $[\text{AuCl}_3\text{O}]^{2-}$ принимает участие в анодном процессе:



Накопление AuCl_3 у анода приводит к его пассивированию, которое уменьшают введением HCl :



В рафинируемом золоте, каким бы путем его не получали, содержится серебро (иногда до 20%), платиноиды (до 50%), медь, свинец и др. Потенциалы металлов анодов в водном кислом растворе хлорида представлены в табл. 2.6. Из приведенных данных следует, что все анодные примеси должны растворяться легче, чем золото, поэтому они будут накапливаться в электролите и осаждаться на катоде вместе с золотом только по достижении критических концентраций: для платины – 50–60 г/л, для палладия – 15 г/л и для меди – 150 г/л.

Таблица 2.6

Потенциалы металлов в водном кислом хлоридном растворе

Окисленная форма / Металл	E^0 , В	Окисленная форма / Металл	E^0 , В
$\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$	0,99	$\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$	0,620
$\text{AuCl}_2^-/\text{Au}$	1,04	Ag^+/Ag	0,799
$\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}$	0,79	Cu^{2+}/Cu	0,347

В процессе рафинирования черного золота, содержащего серебро, применяют наложение переменного тока на постоянный. Делается это для устранения пассивирования анода, т. к. в хлоридном растворе серебро образует нерастворимый хлорид, который частично уходит в шлам, а частично оседает на аноде. Благодаря этому на золоте чередуются анодная и кратковременная катодная поляризации. В период катодной поляризации из пленки AgCl серебро частично восстанавливается до металла. Часть пленки срывается вследствие изменения знака заряда электрода и поверхностного натяжения. В связи с этим анод активизируется и его последующее растворение протекает беспрепятственно.

Из приведенных выше значений потенциалов следует, что растворение золотого анода протекает с образованием ионов обеих валентностей, поэтому рассчитанный анодный выход золота по току равен 125–140%.

Одновременно и на катоде происходит разряд ионов обеих валентностей. Выход золота по току на катоде из расчета на Au^{3+} достигает 115%. Таким образом, скорость образования AuCl_2^- количественно больше скорости его разряда, и одновалентное золото накапливается в электролите. Это способствует протеканию реакции, характерной для положительных металлов (Cu, Au):



в результате которой выпадает металлическое порошкообразное золото, теряемое со шламом.

Электролит: 30–40 г/л Au^{3+} ; 30–40 г/л HCl (если содержание серебра меньше 4%).

При более высоком содержании серебра концентрация Au^{3+} – 60–70 г/л и HCl – 60–70 г/л; на постоянный ток накладывается переменный.

Параметры электролиза: $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$; $i_k = 500\text{--}1500 \text{ А/м}^2$ или $1000\text{--}3000 \text{ А/м}^2$ при наложении переменного тока.

Чистота золота – 99,99%. Товарным продуктом является золото пробы 99,9% (рис. 2.32).



Рис. 2.32. Золото [19]

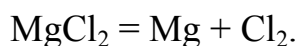
Объем электролизеров 20–30 л. Их изготавливают из фарфора с наружным термостатирующим сосудом для нагревания.

2.10. Электролитическое получение других металлов

Электролизом расплавов получают следующие металлы: Al, Mg, Ca, Li, Na, Ba, Sr.

Получение магния. Магний и его соединения используются в химических источниках тока для производства резервных электрических батарей; в химической промышленности; в качестве огнеупорных материалов; в медицине.

Обычный промышленный метод получения металлического магния – электролиз расплава смеси безводных хлоридов магния $MgCl_2$, натрия NaCl и калия KCl. В этом расплаве электрохимическому восстановлению подвергается хлорид магния:

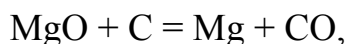


Предложен способ электролитического получения Mg в поточной линии, включающий:

– загрузку твердого глубокообезвоженного карналлита (ГОК) в головной аппарат;

– плавление его в потоке обратного электролита, электрохимическое рафинирование и осветление получаемого расплава, электролитическое получение Mg в рафинировочных и проточных электролизерах (РЭ и ПЭ) поточной линии, отделение Mg от электролита в сепараторе, удаление части отработанного электролита из сепаратора, направление оставшейся части отработанного электролита в виде обратного для плавления в нем твердого ГОК, отличающийся тем, что твердый ГОК загружают в головной аппарат в количестве до 80% от необходимого для поточной линии, а остальной карналлит загружают в РЭ. Обратный электролит из сепаратора направляют в головной аппарат и РЭ в количествах, пропорциональных величинам количества загружаемого в них ГОК.

Разработан и другой способ получения магния – термический. В этом случае для восстановления оксида магния при высокой температуре используют кокс:



или кремний. Применение кремния позволяет получать магний из такого сырья, как доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, не проводя предварительного разделения магния и кальция. С участием доломита протекают реакции:



Преимущество термического способа состоит в том, что он позволяет получать магний более высокой чистоты.

Для получения магния используют не только минеральное сырье, но и морскую воду.

Получение титана. Титан применяется в химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы), легких сплавах, остеопротезах, а также в авиа-, ракето-, кораблестроении; является легирующей добавкой в некоторых марках стали. Неорганические соединения титана применяются в химической, электронной, стекловолоконной промышленности в качестве добавки.

В 2005 г. компания Titanium Corporation опубликовала следующую оценку потребления титана в мире: 60% – краска; 20% – пластик; 13% – бумага; 7% – машиностроение.

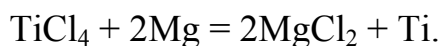
Для получения титана используют следующие способы:

1. Магнийтермический способ с предварительным хлорированием.

Концентрат титановых руд подвергают сернокислотной или пирометаллургической переработке. Продукт сернокислотной обработки – порошок диоксида титана TiO_2 . Пирометаллургическим методом руду спекают с коксом и обрабатывают хлором, получая пары тетрахлорида титана TiCl_4 :



Образующиеся пары TiCl_4 при 850°C восстанавливают магнием:



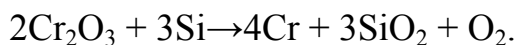
2. Электролиз паров TiCl_3 , TiCl_2 , KCl ($t = 600\text{--}700^\circ\text{C}$; $U = 6\text{ В}$; анод – графит).

3. Электрорафинирование для получения чистого титана: $t = 850\text{--}900^\circ\text{C}$, катод – стальные стержни, $i_a = 2\text{--}3\text{ А/см}^2$; $\eta = 60\text{--}80\%$, $W_m = 24\text{--}26\text{ МВт} \cdot \text{ч/т}$. Атмосфера аргона, полная герметизация.

Получение хрома. Хром используется для получения легированных сталей, для хромирования стальных изделий.

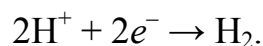
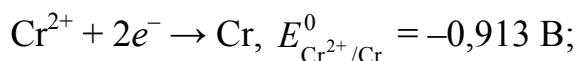
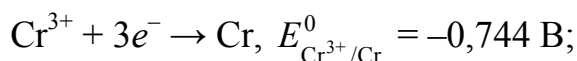
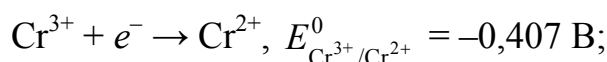
Методы получения:

1. Силикотермический способ:



Чистота получаемого хрома 98%.

2. Электроэкстракция растворов хрома (III). Основные катодные реакции:



Электролит: Cr^{3+} – 15 г/л; Cr^{2+} – 15 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 200–270 г/л; 250–280 г/л свободной H_2SO_4 в анолите.

Условия: максимальное повышение pH (ограничено значением $\text{pH} = 3$, при котором образуется $\text{Cr}(\text{OH})_3$), использование буфера $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, использование диафрагмы.

Параметры электролиза: $t = 50^\circ\text{C}$; $\text{Вт} = 50\%$; анод: Pb-Ag; $i_a = 1900 \text{ А/м}^2$; $U = 4,5 \text{ В}$; $W_m = 18\ 000\text{--}20\ 000 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

3. Электроэкстракция хромовой кислоты.

Электролит: $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100$; (CrO_3 – 250–350 г/л).

Параметры электролиза: $t = 25\text{--}36^\circ\text{C}$; Вт до 35%, $i_k = 2500\text{--}5000 \text{ А/м}^2$; $U = 6\text{--}8 \text{ В}$; $W_m = 40\ 000\text{--}70\ 000 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

2.11. Использование гидроэлектрометаллургических процессов в Республике Беларусь

Гидроэлектрометаллургические процессы широко используются в ресурсо- и энергосберегающих технологиях, в том числе и в Республике Беларусь.

Например, для извлечения алмазов из отходов алмазно-абразивного инструмента на бронзовой, железной и кобальтовой связках используется анодный процесс с одновременным катодным осаждением металлов в виде металлических осадков. Электрохимическая технология рекуперации алмазов была внедрена в Институте порошковой металлургии, г. Минск.

В НПРУП «Унидрагмет БГУ» для извлечения драгоценных металлов из радиоэлектронного лома используется электрорафинирование с получением анодного шлама и катодных металлических порошков.

Разработанный гидроэлектрометаллургический способ комплексной переработки отработанного ванадиевого катализатора сернокислотного производства, включающий электрохимическую стадию, может быть использован на предприятиях по производству серной кислоты, в частности на ОАО «Гродно «Азот», ОАО «Гомельский химический завод».

Электрохимическое извлечение алмазных порошков и металлов из алмазно-металлических композиций. Разработанная (рис. 2.33) экологически безопасная комплексная электрохимическая технология рекуперации алмазов из отходов инструмента на бронзовой, железной и кобальтовой связках позволяет одновременно с извлечением алмазного порошка получать металлы связки в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования. Разработаны конструкции электролизера-рекуператора и установки для рекуперации алмазов из отработанных шлифовальных кругов без разрушения их корпуса.

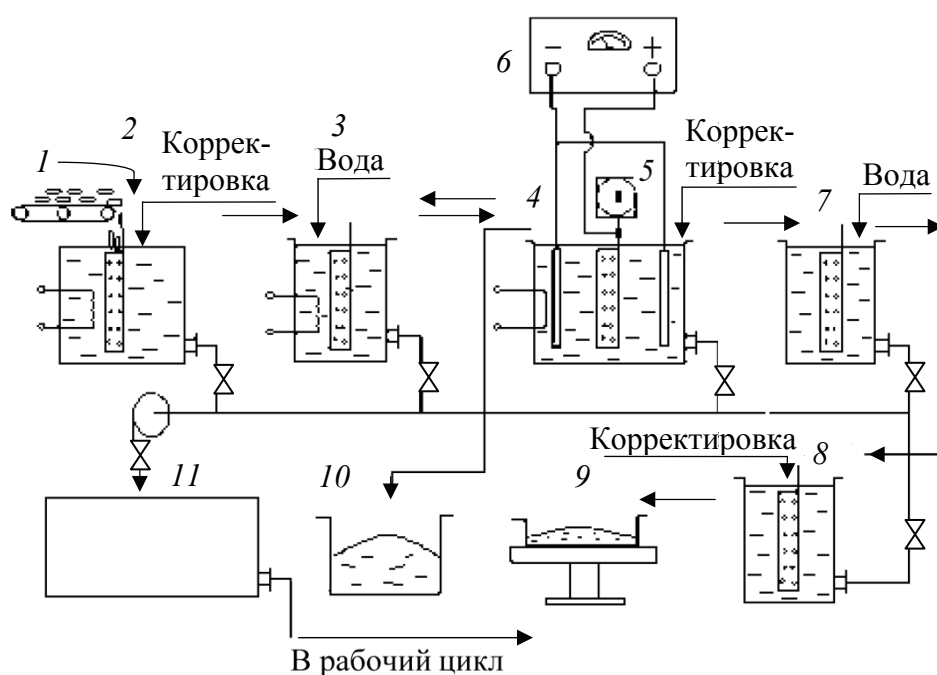


Рис. 2.33. Технологическая схема электрохимической рекуперации алмазов и металлов из отходов алмазно-абразивного инструмента:

1 – устройство для подачи отходов инструмента; 2 – ванна обезжиривания; 3 – ванна горячей промывки; 4 – электролизер-рекуператор; 5 – анодное устройство; 6 – источник тока; 7 – ванна улавливания; 8 – ванна химической доочистки анодного шлама; 9 – емкость для сбора рекуперированных алмазов; 10 – емкость для сбора металлов связки; 11 – накопительная емкость

В Институте порошковой металлургии созданы и внедрены мощности по рекуперации алмазов из отходов алмазного инструмента электрохимическим методом, изготовлены опытно-промышленные партии электрохимически рекуперированных алмазов, которые прошли успешные приемочные испытания.

Для осуществления электрохимической рекуперации алмазов из алмазно-металлических композиций (АМК) на основе сплавов Cu-Sn, Cu-Sn-Co, Cu-Sn-Fe целесообразно использовать растворы H_2SO_4 концентрацией 1–3 моль/л с добавкой до 0,3 моль/л депассиватора СГ при температуре 30–50°C, анодной плотности тока 4–6 А/дм², катодной плотности тока 0,5–2,5 А/дм², при перемешивании электролита путем перемещения анодного устройства.

Для получения компактного осадка в состав электролита следует вводить: для алмазно-бронзовой композиции (АБК) и алмазно-железной композиции (АЖК) – до 0,5 моль/л $CuSO_4$; для алмазно-кобальтовой композиции (АКК) – 0,17–5,00 моль/л $CoSO_4$. Это обеспечивает извлечение металлов с катодным выходом по току: для АЖК – 35–57%, для АКК – 77–95%, для АБК – 80–98%.

Целесообразность использования предложенной технологии экономически обоснована: энергозатраты на рекуперацию алмазов и извлечение металлов связки не превышают 3–8 кВт · ч на 1 кг перерабатываемого сырья, а стоимость рекуперированных алмазов зависит от их содержания в связке и не превышает 10–15% стоимости вновь синтезированных и извлеченных из спеков [20].

Технология извлечения драгоценных металлов при переработке радиоэлектронного лома. Пирометаллургические и гидроэлектromеталлургические методы успешно используются для переработки радиоэлектронного лома и отходов, содержащих драгоценные металлы. В НПРУП «Унидрагмет БГУ» разработана и функционирует технология извлечения драгоценных металлов (ДМ) при переработке радиоэлектронного лома (РЛ).

Золотосеребросодержащий лом на медной, латунной или бронзовой основе перерабатывается методом анодной поляризации в растворе на основе серной кислоты или в калий-йодистом электролите. В результате электролиза концентрация ДМ в анодном шламе достигает 90%, степень извлечения ДМ в шлам 95,0–99,5%. Выход медьсодержащей основы составляет 85–95%. Удельные энергозатраты составляют 200–300 кВт · ч на 1 кг извлекаемых ДМ.

Переработка радиоэлектронного лома электролизом в серно-кислом электролите обеспечивает возможность оборотного использования электролита, его регенерацию или использование в процессах гидрометаллургической переработки РЛ. Отсутствие вредных выбросов и стоков обеспечивает экологическую безопасность производства.

Переработка лома, содержащего палладий на основе бронз, проводится в барабанном электролизере (рис. 2.34) в электролите на основе йодистого калия с использованием дополнительных компонентов, обеспечивающих пассивацию металлов подгруппы железа и меди. ДМ концентрируются в виде катодного осадка.

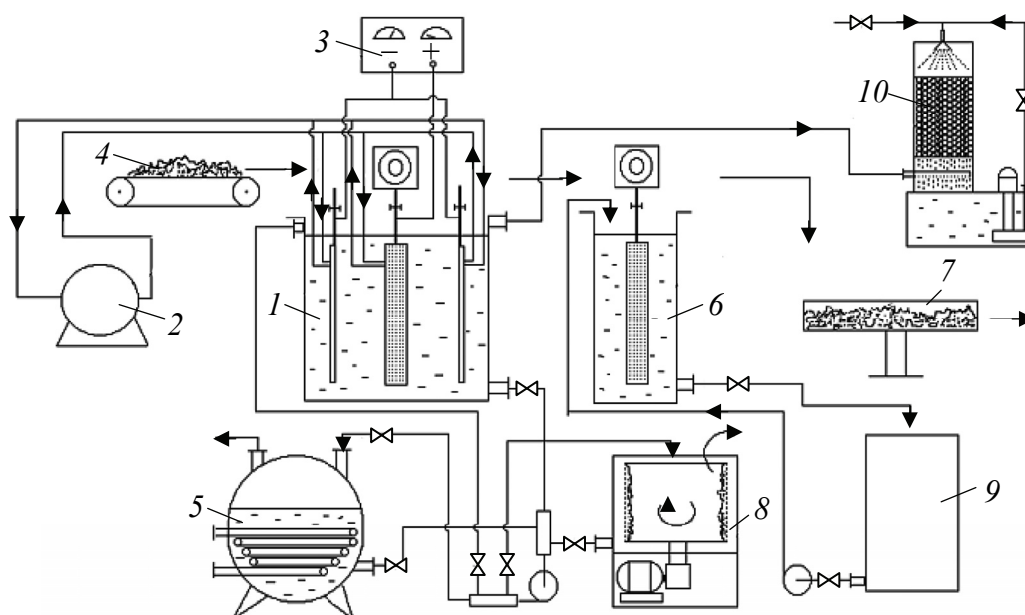


Рис. 2.34. Схема переработки радиоэлектронного лома и отходов, содержащих драгоценные металлы:

- 1 – электролизер; 2 – модуль поддержания температуры электролита;
 3 – источник тока; 4 – загрузка лома; 5 – модуль концентрирования электролита;
 6 – ванна промывки; 7 – разгрузка; 8 – модуль сепарации;
 9 – модуль очистки промывочной воды; 10 – абсорбер

Степень извлечения палладия в концентрат – 98,0–99,8%, удельные энергозатраты процесса составляют не более 20 кВт · ч на 1 кг извлекаемого палладия, остаточное содержание палладия в переработанной лигатуре не превышает 0,01%, потери цветных металлов основы – не более 3%. Электролизные шламы и концентраты ДМ аффинируются методами гидроэлектрометаллургии

с получением порошков, содержащих 99,90–99,99% основного компонента [21].

Электрохимическая переработка отработанного ванадиевого катализатора. На кафедре общей и неорганической химии УО «БГТУ» разработан электрохимический способ переработки отработанного ванадиевого катализатора (ОВК) [22–24]. ОВК представляет собой дезактивированный катализатор, образующийся в процессе окисления SO_2 в SO_3 при производстве серной кислоты на ОАО «Гродно «Азот».

Процесс проводят при комнатной температуре в диафрагменном электролизере с железным насыпным катодом и графитовым плоским анодом (рис. 2.35).

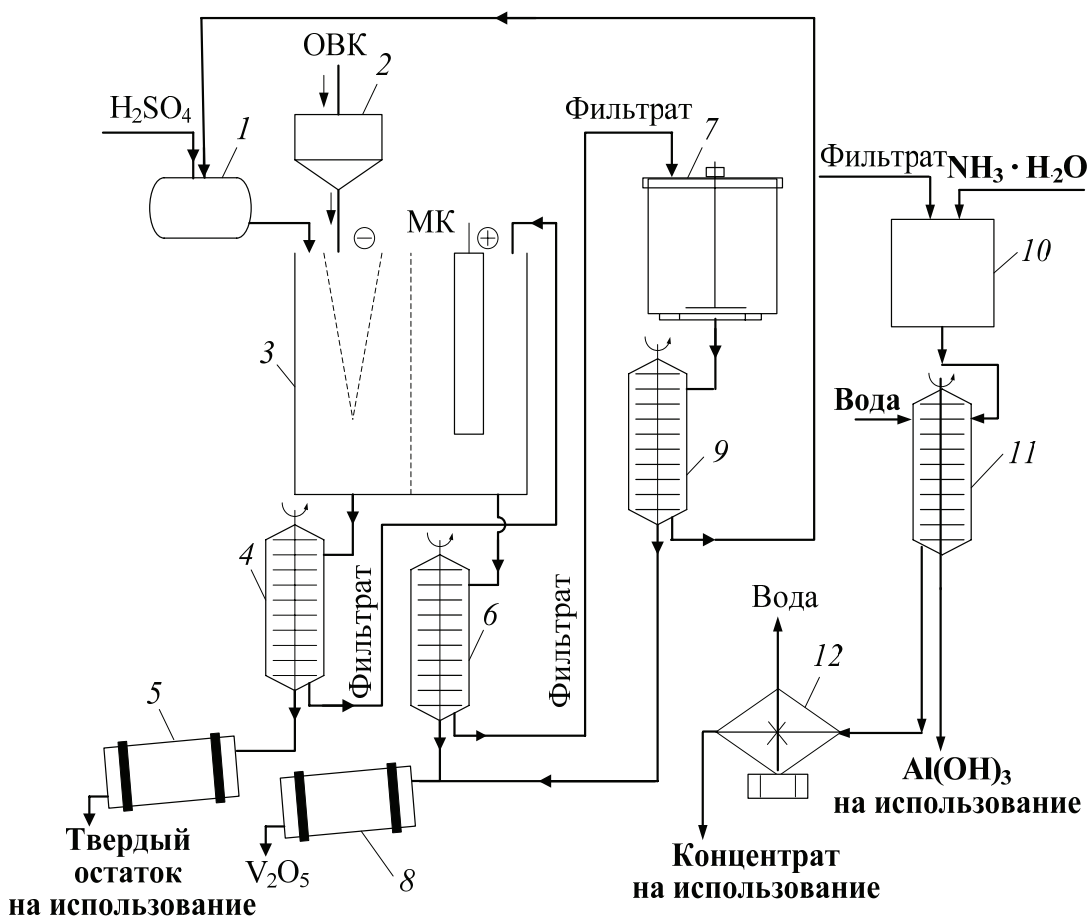


Рис. 2.35. Технологическая схема электрохимической переработки ОВК

1 – емкость; 2 – бункер; 3 – диафрагменный электролизер с насыпным стальной катодом и графитовым анодом; 4, 6, 9, 11 – фильтр; 5, 8 – барабанная сушилка; 7 – емкость для термогидролиза; 10 – емкость для нейтрализации фильтрата; 12 – испаритель; МК – мембрана катионообменная

Отработанный ванадиевый катализатор из бункера 2 и раствор серной кислоты ($\text{pH} = 1,2-1,3$) из емкости 1 поступают в катодное пространство электролизера 3. При катодной поляризации раствора электрохимического выщелачивания в диафрагменном электролизере на катоде наблюдается процесс активного выделения водорода, что приводит к существенному подщелачиванию в прикатодной области и формированию осадков продуктов катодного восстановления и гидролиза катионов металлов, присутствующих в растворе. Анализ элементного состава полученного катодного осадка показал, что содержание ванадия в нем достигает 40% или 69,58 мас. % V_2O_5 . В твердом остатке после катодного выщелачивания остается около 1 мас. % V_2O_5 .

Образующийся катодный осадок отфильтровывается на фильтре 4, сушится в барабанной сушилке 5 и направляется на использование.

Фильтрат после катодного выщелачивания поступает в анодное пространство электролизера 3, где происходит окисление соединений ванадия (III, IV) и выделение осадка, содержащего V_2O_5 . Осадок промывается и отфильтровывается на фильтре 6, сушится в барабанной сушилке 8 и направляется на использование. Фильтрат поступает в емкость 7, кипятится, отделяется образовавшийся осадок V_2O_5 , фильтрат после корректировки по pH в емкости 1 возвращается в катодное пространство электролизера 3. Отфильтрованный на фильтре 9 осадок V_2O_5 промывают, высушивают в сушилке барабанного типа 8.

В растворе выщелачивания постепенно накапливаются ионы K^+ , Na^+ и Al^{3+} , поэтому в схему переработки ОВК введена стадия периодической нейтрализации раствора выщелачивания раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Раствор аммиака дозируется к раствору выщелачивания в емкости 10 в количестве, необходимом для увеличения pH до 5–6. При этом образуется коагулянт $\text{Al}(\text{OH})_3$, который отделяется на фильтре 11. Раствор после отделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпаривается в испарителе 12 до концентрации ионов K^+ равной 20 г/дм³.

Электролизер производительностью по ОВК 1 кг/сут работает при токовой нагрузке 120 А и напряжении 4,0 В (катодная и анодная плотности тока – 5 А/дм²), удельные энергозатраты составляют 14,04 кВт · ч/кг.

Выделенный катодный осадок, твердый остаток после выщелачивания и V_2O_5 может быть использован в качестве коммерческого

продукта на предприятиях, выпускающих строительные керамические изделия: ОАО «Керамика» г. Витебск, Минский кирпичный завод ОАО «Керамин», «Завод керамический Радошковичский» г. Радошковичи, ОАО «Минский завод строительных материалов». Концентрат, полученный в результате нейтрализации фильтрата и содержащий 20 г/дм^3 ионов K^+ , можно использовать для приготовления жидких комплексных удобрений, а гидроксид алюминия – в качестве коагулянта для очистки сточных вод.

Приведенный электрохимический способ переработки отработанного ванадиевого катализатора позволяет комплексно использовать все составляющие ОВК и обеспечить экономическую эффективность процесса их переработки. Данный способ переработки может быть использован на предприятиях по производству серной кислоты, в частности на ОАО «Гродно «Азот», ОАО «Гомельский химический завод».

3.1. Электрохимическое производство водорода

Под *водородной энергетикой* принято понимать систему энергообеспечения, основанную на применении водорода в качестве вторичного энергоносителя. Водород – уникальное вещество, он может быть использован и как топливо, и как реагент в различных процессах (от химических до процессов в пищевой и металлургической промышленности). В химической промышленности, например, до 80% потребления водорода расходуется в процессах синтеза аммиака и метанола. Мировое производство водорода составляет около $1,4 \cdot 10^9$ м³/год.

Концепция водородной энергетики в наиболее «чистом» виде предполагает получение целевого Н₂ на крупных предприятиях путем разложения Н₂О с затратой ядерной энергии, транспортирование Н₂ к центрам его потребления и распределения с последующим использованием в качестве топлива.

В пользу водорода как универсального топлива говорят следующие обстоятельства:

1. Сырьем для получения Н₂ может быть Н₂О, запасы которой практически неограниченные.
2. При сжигании Н₂ или искусственного топлива на его основе образуется значительно меньше вредных веществ, чем при использовании других видов топлива.
3. Полученное топливо сравнительно легко транспортировать, хранить и аккумулировать.
4. Водород и исходное топливо (метанол) могут использоваться в существующих автомобильных и авиационных двигателях.
5. Водород широко используется в современной химии, нефтехимии, металлургии.

3.1.1. Применение и хранение водорода

Водород широко используется в химической промышленности (70%), в процессах нефтепереработки и нефтехимии (25%),

в металлургии, пищевой промышленности и других отраслях (5–6%). Перспективным направлением использования водорода является транспорт (автомобили, самолеты). Современный транспорт потребляет примерно третью часть мировой добычи нефти (особенно автотранспорт, число автомобилей в мире более $3 \cdot 10^9$).

Альтернативой нефти является синтетическое топливо: углеводородные соединения водорода (этанол, метанол, бензаметанольные смеси) и H_2 в чистом виде. При использовании H_2 в автомобилях можно повысить КПД двигателя на 10–15%; снизить количество вредных выбросов. Высокая теплота сгорания H_2 позволяет значительно уменьшить массу необходимого топлива на борту самолетов, уменьшить размер и массу двигателя; упростить конструкцию шасси; уменьшить размер крыла.

Ключевым вопросом для развития водородной энергетики является возможность получения дешевого H_2 , а также хранения и транспортировки H_2 . Принципы хранения и транспортировки H_2 во многом сходны с таковыми для других газов. В малых количествах H_2 хранят и транспортируют в стандартных баллонах под давлением до 20 МПа.

В настоящее время разработаны:

- суперлегкие баллоны под давлением 450 атм с весовым содержанием H_2 до 13%;

- криогенные баки с экрановакуумной изоляцией и сроком автономного хранения более 15 суток (потери на испарение жидкого $H_2 \leq 1\%$ в сутки).

Для крупномасштабного хранения газообразного H_2 используют естественные и искусственные подземные хранилища (выработанные месторождения нефти и газа); естественные и искусственные подземные пустоты (горные выработки); водоносные горизонты. При этом хранение H_2 оказывается более дорогим и сложным, чем хранение природного газа, т. к. коэффициент диффузии H_2 на порядок больше, чем у природного газа, и H_2 имеет меньшую плотность. Диффузионные потери H_2 примерно 5% в год.

Водород можно хранить в виде гидридов некоторых интерметаллических соединений (на каждую молекулу соединения – несколько атомов водорода; в результате плотность H_2 в единице объема такого гидрида превышает плотность жидкого H_2).

Процесс абсорбции водорода интерметаллическим соединением включает в себя следующие стадии:

- 1) транспорт молекул водорода к поверхности материала и их последующая физическая адсорбция;

2) диссоциация адсорбированных молекул водорода и последующий переход образовавшихся атомов водорода в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α -фаза);

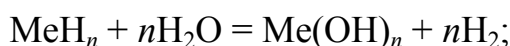
3) образование гидрида (β -фаза).

Концентрация атомов водорода в α -фазе невелика, и они статистически распределены по междуузлиям (пустотам) металлической матрицы, сохраняющей исходную структуру с небольшим (2–5%) увеличением объема. Напротив, β -гидрид характеризуется высоким содержанием водорода и упорядоченным расположением его атомов.

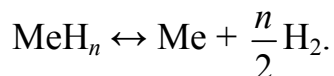
Молекулярный H_2 при обычных условиях активно взаимодействует с металлами, обладающими малыми потенциалами ионизации (щелочные, щелочноземельные, редкоземельные металлы). Гидриды наиболее активных металлов образуются с высоким выделением тепла и термодинамически стабильны.

Из гидридов водород можно получить двумя способами:

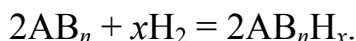
1) гидролизом (процесс протекает необратимо):



2) пиролизом (обратимый процесс):



Для хранения водорода лучше использовать гидриды интерметаллических соединений, при этом насыщение H_2 достигается за несколько минут ($T = 298\text{--}373\text{ K}$, $P_{H_2} = 0,01\text{--}10\text{ МПа}$):

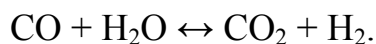
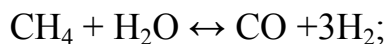


Однако массовое содержание водорода в интерметаллических соединениях ниже, чем в гидридах чистых металлов (Mg_2NiH_4 – 3,6%; MgH_2 – 7,6%).

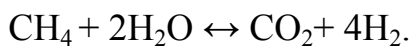
В последнее время активизировались научные исследования по разработке систем хранения водорода в наноструктурах: фуллеренах, нанотрубках, эндофуллеренах. Результаты фундаментальных исследований указывают на возможность создания сред хранения с емкостью по водороду до 7–8 мас. %.

3.1.2. Химические методы получения водорода

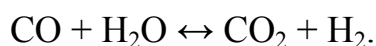
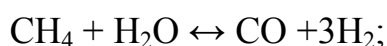
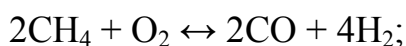
Основной метод получения H_2 основан на конверсии углеводородов и прежде всего природного газа.

Паровая конверсия метана при повышенных температурах:

Суммарная реакция:

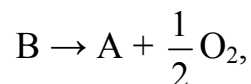
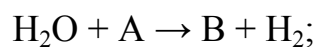


Условия: повышенные температуры (493–623 К), полученный водород требует очистки (чистота 95–98%).

Парокислородная конверсия:

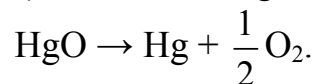
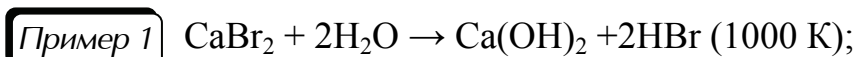
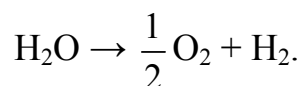
Условия: $T = 1123\text{--}1173\text{ К}$, $P = 4\text{ МПа}$.

Термохимические циклы получения H_2 . В общем случае простейший термохимический процесс разложения H_2O можно представить в виде:

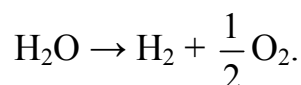


где А и В – некоторые химические соединения, причем вещество А остается в твердом состоянии, а вещество В образуется газообразным.

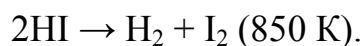
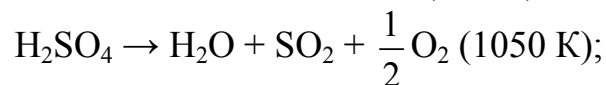
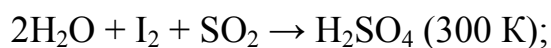
Суммарная реакция:



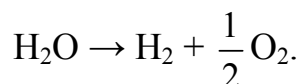
Суммарная реакция:



Пример 2



Суммарная реакция:



Циклы замкнутые – потребляется только H_2O .

Недостатки: многоступенчатые термохимические циклы, описанные в литературе, отличаются многостадийностью, сложностью, создают большие технологические трудности. Для реализации данных способов производства H_2 необходимо создать надежно работающий источник теплоты с температурой около 1000 К, разработать высокотемпературный теплообмен, выбрать конструктивные материалы.

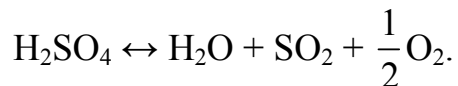
В связи с этим были предложены комбинированные циклы, включающие термические и электрохимические методы. Каждый из этих методов обладает преимуществами и недостатками.

Электрохимический цикл – достаточно хорошо освоен, с доступным аппаратным оформлением, но относительно дорог и включает в себя стадию преобразования теплоты в электроэнергию.

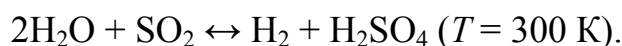
Термохимический цикл – потенциально более экономичен, но мало освоен, включает в себя стадии, заведомо более сложные для практической реализации. То есть необходим по крайней мере двух стадийный цикл, содержащий высокотемпературный этап с изменением энергии Гиббса ΔG , близким к нулю, требующий только затрат теплоты, и низкотемпературный с $\Delta G < 0$, который может быть осуществлен электролизом.

Наиболее известный пример такого комбинирования цикла – серноокислотный цикл.

Комбинированный серноокислотный цикл. Первая ступень – высокотемпературная эндотермическая (термохимическая ступень):



Вторая ступень – низкотемпературная (электрохимическая):



Теоретическое значение ЭДС гальванического элемента составляет 0,17 В для второй ступени, в то время как для процесса прямого электролиза воды теоретически необходимо напряжение 1,23 В.

Однако при всех видимых достоинствах этих методов существует проблема выделения чистого H_2 из продуктов реакции цепочки термохимического или комбинированного циклов, которая является отдельной технологической задачей.

3.1.3. Получение водорода электролизом воды

Суммарная реакция в электролизере:



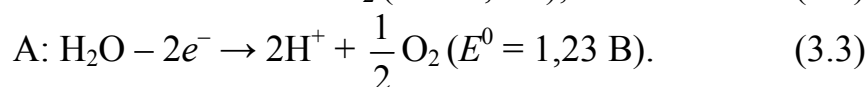
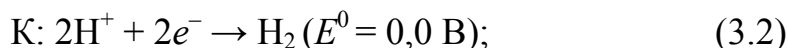
Кислород, выделяющийся на аноде, применяется в черной и цветной металлургии, химической промышленности и других областях техники.

Удельная электропроводность чистой воды составляет $4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\text{м}$. Для ее увеличения применяют водные растворы электролитов – кислот, щелочей, солей.

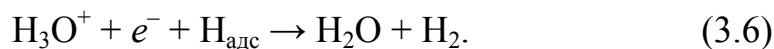
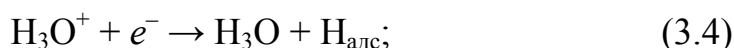
В промышленности в настоящее время используют водные растворы щелочей NaOH или KOH, полученные электролизом растворов хлоридов щелочных металлов.

Процессы на электродах.

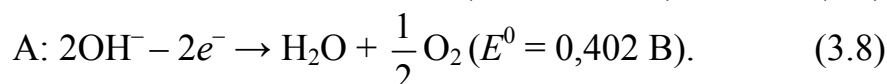
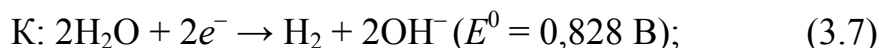
Кислая среда:



Механизм катодного процесса зависит от материала катода и условий проведения электролиза:



Щелочная среда:



В качестве анода используется никелированная сталь, в качестве катода – сталь.

Состав электролита. Электролит не должен содержать ионы и примеси, разряжающиеся при потенциале выделения H_2 .

В электролите практически всегда содержатся ионы железа (поступают с исходной H_2O и появляются в результате коррозии металлических деталей), которые осаждаются на поверхности в виде металлической губки.

В промышленности в основном используются щелочные растворы, т. к. конструктивные материалы (стали, никель) в них более стойки. Недостатком щелочного электролита является снижение удельной электропроводности со временем в результате карбонизации: $CO_2 + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$.

Максимальная удельная электропроводность раствора $NaOH$ достигается при 22 мас. %; раствора KOH – 32 мас. %. Используются растворы $NaOH$ с концентрацией 16–18%, KOH – 25–29%, т. к. электропроводность уменьшается незначительно, но при этом снижается расход щелочи на приготовление электролита и агрессивность среды. На практике используют $NaOH$, т. к. KOH дороже.

Ионы Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} присутствуют в небольших количествах в электролите. При концентрации щелочи 200–300 г/л и выше эти ионы не могут разряжаться на электродах, т. к. требуется более высокий потенциал, чем для разряда ионов OH^- . Ионы Cl^- вызывают депассивацию анодов, что усиливает их коррозию и накопление ионов железа. Ионы CO_3^{2-} уменьшают электропроводность раствора, Fe^{2+} (Fe^{3+}) восстанавливаются на катоде с образованием железной губки. Если губка дорастает до диафрагмы, диафрагма металлизирована, и на анодной стороне может выделяться водород. Для предотвращения восстановления ионов железа в раствор вводят хроматы калия или натрия (2,5–3,0 г/л).

3.1.4. Баланс напряжения на электролизере

Напряжение на электролизере определяет удельный расход электроэнергии при электросинтезе:

$$W_m = \frac{IU\tau}{m}. \quad (3.9)$$

Анализ составляющих баланса напряжения на электролизере позволяет найти пути его снижения путем влияния на отдельные составляющие:

$$U = E_A^p - E_K^p + \eta_A - \eta_K + \Delta U_{эл-га} + \Delta U_{диафр} + \Delta U_{эл-ды} + \Delta U_{конт}, \quad (3.10)$$

где $\Delta U_{\text{эл-та}}$ – падение напряжения в электролите; $\Delta U_{\text{диафр}}$ – падение напряжения в диафрагме; $\Delta U_{\text{эл-ды}}$ – падение напряжения в электродах; $\Delta U_{\text{конт}}$ – падение напряжения в контактах.

Теоретическое напряжение разложения воды: $U_p = E_A^p - E_K^p$. Значения равновесных потенциалов электродов могут быть рассчитаны по изменению изобарно-изотермического потенциала (ΔG) электродной реакции в процессе электролиза:

$$E^p = -\frac{\Delta G}{zF}, \quad (3.11)$$

где z – число моль электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея.

Минимальное напряжение на ячейке, при котором происходит электролиз с выделением H_2 и O_2 , называется *напряжением разложения воды*. Оно включает η_A и η_K на электродах и поэтому зависит от материала электрода, температуры, давления. На платиновых электродах при комнатной температуре для кислых и щелочных электролитов напряжение разложения составляет 1,67–1,70 В.

Равновесные потенциалы E_A^p и E_K^p в зависимости от концентрации ионов могут быть определены по уравнению Нернста. При $T = 298$ К и давлении водорода и кислорода равном, 1 атм:

$$E_K^p = E_K^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}; \quad (3.12)$$

$$E_A^p = E_A^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = 1,23 - 0,059 \text{pH}. \quad (3.13)$$

Таким образом теоретическое напряжение разложения $U_p = 1,23$ В и не зависит от pH среды.

С повышением температуры теоретическое напряжение разложения уменьшается. Температурный коэффициент этой зависимости $-0,0008$ В/К (при 25°C $U_p = 1,23$ В, при 80°C $U_p = 1,18$ В). При повышении давления теоретическое напряжение разложения увеличится (при $P = 10$ атм $U_p = 1,236$ В).

Перенапряжение процессов выделения водорода и кислорода зависит от плотности тока, материала электрода, температуры и может быть рассчитано по уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (3.14)$$

Константы a и b для многих электродных материалов приведены в справочниках.

Падение напряжения в электролите определяется по формуле:

$$\Delta U_{\text{эл-т}} = IR_{\text{эл-та}}K_{\Gamma} = \frac{I\rho K_{\Gamma}l}{S}, \quad (3.15)$$

где I – сила тока, $R_{\text{эл-та}}$ – сопротивление электролита; S – площадь сечения электролита; K_{Γ} – коэффициент газонаполнения (характеризует увеличение удельного сопротивления электролита по сравнению с удельным сопротивлением электролита, не заполненного газом $K_{\Gamma} = \rho_{\Gamma}/\rho$); ρ – удельное сопротивление электролита.

Коэффициент газонаполнения можно рассчитать по формуле:

$$K_{\Gamma} = \frac{1}{1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2}, \quad (3.16)$$

где Γ – газонаполнение электролита.

Чем выше газонаполнение, тем выше сопротивление электролита (рис. 3.1). Газонаполнение зависит от плотности тока, материала электродов. Для промышленных плотностей тока газонаполнение составляет 15–20%.

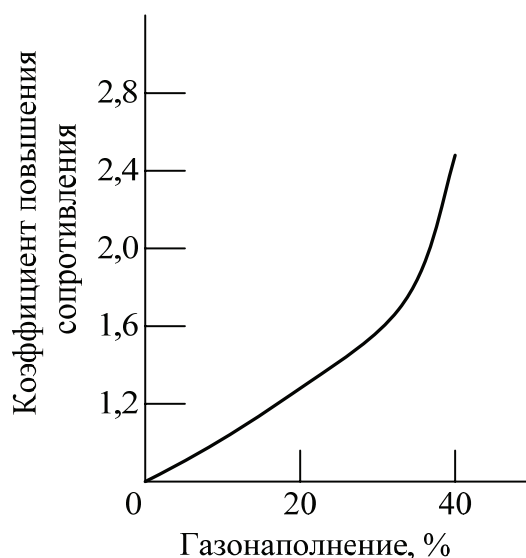


Рис. 3.1. Влияние газонаполнения на коэффициент повышения сопротивления электролита

Падение напряжения в диафрагме. Диафрагма используется для разделения газов, т. к. образуется взрывоопасная смесь и теряются целевые продукты. Смесь является взрывоопасной, если в O_2 содержится более 5% H_2 , а в H_2 – более 5,7% O_2 .

В то же время диафрагма должна быть пориста. Падение напряжения в диафрагме:

$$\Delta U_{\text{диафр}} = IR_{\text{диафр}} = I\rho \frac{\beta^2}{b}, \quad (3.17)$$

где ρ – удельное сопротивление электролита в порах; β – коэффициент извилистости пор; b – пористость диафрагмы.

Падение напряжения в электродах:

$$\Delta U_{\text{эл-да}} = IR_{\text{эл-да}} = \frac{I\rho_{\text{эл-да}} l}{S}. \quad (3.18)$$

Обычно значение $\Delta U_{\text{эл-да}}$ мало благодаря высокой электропроводности металлов.

Падение напряжения в контактах оценивается условной величиной равной 0,05–0,10 В.

Пути снижения напряжения и удельных затрат электроэнергии. Напряжение на электролизере зависит от плотности тока, материала электродов, состава раствора, температуры, конструкции электролизера.

Перенапряжение.

1. Подбор материала электродов с низким перенапряжением выделения целевого продукта.

2. Повышение температуры способствует снижению перенапряжения (на 2–3 мВ/°С). Однако необходимо учитывать увеличение скорости коррозии материалов электролизера. Снижение η дает возможность увеличивать плотность тока без увеличения расхода электроэнергии.

Падение напряжения в электролите можно снизить следующими способами:

1. Уменьшением межэлектродного расстояния.

2. Выбором концентрации электролита с максимальной удельной электропроводимостью (рис. 3.2).

3. Нахождением оптимальных температурных режимов. Если с увеличением температуры выходы по току и по веществу не уменьшаются, то электролиз проводят при максимально возможных

температурах (80–100°C). Для дальнейшего увеличения температуры, необходимо увеличивать давление. В процессах электролиза с выделением газообразных продуктов необходимо учитывать влияние температуры на газонаполнение электролита.

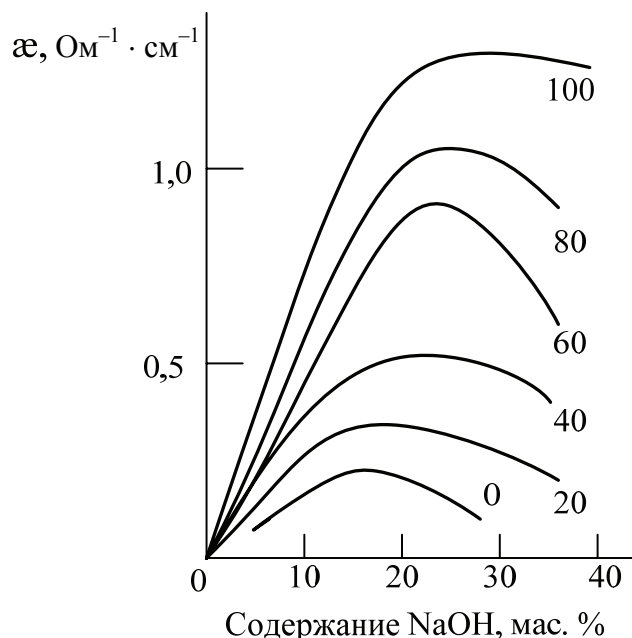


Рис. 3.2. Зависимость удельной электропроводности растворов NaOH от концентрации при различных температурах

4. Применением наиболее электропроводных фоновых электролитов.

5. Использованием конструкций электродов и электролизеров, уменьшающих газонаполнение электролита. Используют специальную конструкцию электродов, обеспечивающих быстрый отвод газов из межэлектродного зазора в пространство, находящееся с обратной стороны электродов. При этом создается внутренняя циркуляция электролита за счет разности плотностей менее и более газонаполненного электролита, что способствует быстрому подъему пузырьков H_2 и O_2 из межэлектродного пространства. Применяют также системы с интенсивной внешней циркуляцией, при которой газы отделяются от раствора в вынесенном из электролизера сепараторе.

При увеличении температуры необходимо предусмотреть меры по охлаждению металлических проводников и их контактов,

т. к. увеличивается сопротивление металлических частей. Также при увеличении температуры усиливается коррозия металлических элементов, т. е. предъявляются повышенные требования к коррозионной стойкости материалов.

3.1.5. Выход по току водорода

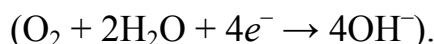
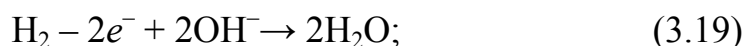
Катодный выход по току в промышленных электролизерах составляет 0,95–0,98.

Выход по току водорода может снижаться по следующим причинам:

1. Побочные процессы на электродах:

– восстановление примесей на катоде, например, ионов Fe^{2+} ;
 – растворенные газы (H_2 , O_2) могут попадать в анодное и катодное пространство (за счет совместной циркуляции анолита и католита через общие холодильники; в результате проникновения газов через диафрагму) и участвовать в электродных реакциях:

А:



2. Взаимное загрязнение H_2 и O_2 .

3. Утечки тока (особенно в электролизерах фильтр-прессного типа с биполярным включением электродов).

4. Потери H_2 и O_2 через неплотности электролизера и его коммутаций.

3.1.6. Конструкции электролизеров

По типу включения электродов электролизеры делятся на моно- и биполярные; по устройству корпуса – ящичные и фильтр-прессные.

При монополярной схеме все электроды одного знака присоединены к шине, идущей к «+» или «-» источника питания. Ток, проходящий через один электрод, составляет $I = \frac{I_{\text{общ}}}{n}$ (при параллельном соединении проводников), где n – количество электродов одного знака.

Напряжение, возникающее между парой электродов противоположного знака, равно общему напряжению на электролизере.

При биполярной схеме включения электродов ток от источника питания подводится лишь к крайним монополярным электродам. Все остальные электроды, расположенные между крайними монополярными, токоотвода не имеют и работают как биполярные. Через каждую ячейку биполярного электролизера проходит весь ток, поступающий от внешнего источника питания. Общее напряжение равно напряжению на одной ячейке $U_{\text{яч}}$, умноженной на число ячеек $N_{\text{ячеек}}$ ($U = U_{\text{яч}} \cdot N_{\text{ячеек}}$).

Для электролизера с биполярными электродами существует понятие линейной и эквивалентной силы тока.

Эквивалентная сила тока $I_{\text{экв}}$ равна линейной силе тока $I_{\text{лин}}$, проходящей через электролизер, умноженной на $N_{\text{ячеек}}$ ($I_{\text{экв}} = I_{\text{лин}} \cdot N_{\text{ячеек}}$).

Монополярные электролизеры обычно рассчитаны на большой ток (150–200 кА) и маленькое напряжение; биполярные – на сравнительно небольшой ток и высокое напряжение (800–1000 А, эквивалентный ток до 1800 кА).

При использовании *ящичного* электролизера пакет электродов помещают в один корпус.

Фильтр-прессные электролизеры состоят из отдельных рам, которые стягивают в единую конструкцию с помощью винтового или гидравлического устройства. Уплотняют рамы с помощью эластичных прокладок.

Отношение $\frac{S_{\text{электродов}}}{V_{\text{раствора}}}$ в фильтр-прессных электролизерах выше, чем в ящичных, поэтому скорость процесса разложения исходного вещества также выше в фильтр-прессных электролизерах.

При использовании фильтр-прессных электролизеров:

- 1) отпадает необходимость применения шин для передачи тока от одной ячейки к другой (дешевле ошиновка цеха; $\Delta U_{\text{шин}}$ ниже);
- 2) потребность в производственных площадях сокращается в 3–5 раз;
- 3) упрощаются трубопроводы для сбора газов, подачи очищенной воды, электролита, подвода и отвода охлажденной воды;
- 4) упрощается автоматизация контроля и управления процессами.

3.1.7. Утечки тока

Утечки тока, или так называемые «блуждающие» токи, появляются в общих коллекторах подвода и отвода растворов, образующих параллельные цепи. В биполярных электролизерах утечки тока особенно велики.

Утечки на землю возможны через точки опоры электролизеров на фундаменты и через трубопроводы для подвода питательной воды и электролита; подвода и отвода охлаждающей воды; отвода продуктов электролиза.

Для изоляции от фундаментов электролизеры устанавливаются на фарфоровые изоляторы.

В монополярных электролизерах электроды должны быть изолированы не только друг от друга, но и от корпуса и крышки электролизера.

Для уменьшения утечек тока по трубопроводам предусматривают вставки из изолирующего материала.

В электролизерах фильтр-прессного типа с биполярным включением электродов утечки тока происходят внутри электролизера:

- 1) по каналам подвода циркулирующего электролита к ячейкам и каналам сбора газожидкостной эмульсии;
- 2) по штуцерам.

Величина утечек тока по каждому из каналов $I_{ут}$ обуславливается градиентом потенциала $E_{яч}$ в электролите канала:

$$I_{ут} = iS = \frac{E_{яч}S}{\rho l}, \quad (3.21)$$

где l – ширина ячейки; S – сечение канала; ρ – удельное сопротивление электролита с учетом газонаполнения.

Для снижения $I_{ут}$ максимально уменьшают сечение канала. При длинном штуцере и его малом сечении лимитировать утечку тока будет удельное сопротивление электролита.

На величину утечек тока влияет степень заполнения газовых каналов жидкостью и состояние электролизера (его загрязнение соединениями железа). Футеровка рамы и ее деталей меняет величину и механизм протекания токов утечки.

3.1.8. Электролиз воды под давлением

Достоинством данного метода является получение H_2 , O_2 под давлением в процессе электролиза, что позволяет отказаться от установки компрессоров.

При разложении 1 л жидкой H_2O образуется $1242 \text{ дм}^3 H_2$ и $621 \text{ дм}^3 O_2$, что повышает давление в закрытом объеме примерно в 1800 раз.

Оптимальная экономия электроэнергии достигается при работе до $P = (30-50) \cdot 10^5$ Па, т. к. при дальнейшем повышении давления напряжение снижается незначительно (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Снижение напряжения на электролизере (ΔU) и экономия электроэнергии при электролизе воды под давлением

P , Па	Экономия электроэнергии, кВт · ч	ΔU , В
$10 \cdot 10^5$	0,11	0,08
$100 \cdot 10^5$	0,21	0,14
$200 \cdot 10^5$	0,23	0,16

При увеличении давления общее напряжение на ячейке снижается, что связано с процессами деполяризации электродов растворенными газами, а также снижением газонаполнения (особенно заметно при давлении $(40-50) \cdot 10^5$ Па).

Недостатки электролиза H_2O под давлением следующие:

1. Несколько снижается выход по току: при $P = (100-140) \cdot 10^5$ Па. ВТ = 95,5–94,4%.

2. Усиливаются побочные процессы: восстановление O_2 на катоде; окисление H_2 на аноде, т. к. повышается растворимость газов.

3. Рост давления позволяет увеличить температуру раствора, снизить поляризацию электродов, $\Delta U_{\text{эл-га}}$ и $\Delta U_{\text{диф}}$ без повышения газонаполнения. При $P = (30-50) \cdot 10^5$ Па можно повысить температуру до 120–160°C, а при $P = 200 \cdot 10^5$ Па $t = 170-200^\circ\text{C}$. Однако при $t > 120^\circ\text{C}$ наблюдается коррозия стальных катодов и последующее осаждение Fe на катоде в виде губки, а также понижение стойкости асбестовых диафрагм. При более высоких температурах необходим подбор новых материалов для диафрагмы, электродов, деталей электролизеров. Обычно используют $P = (10-30) \cdot 10^5$ Па, $t = 120^\circ\text{C}$.

3.1.9. Новые направления в электрохимическом получении водорода

Основные пути интенсификации процесса производства H_2 и снижения удельного расхода электроэнергии для электролиза со щелочным электролитом:

1. Разработка электродов с каталитически активной поверхностью к реакциям выделения H_2 , O_2 .

2. Развитие рабочей поверхности электродов (для увеличения силы тока); разработка проницаемых для газов форм электродов,

в частности пористых электродов (для снижения газонаполнения и межэлектродного расстояния).

3. Разработка электродов из оксидов металлов или их смесей для работы при высоких температурах.

4. Повышение рабочей температуры до 120–200°C и до 800–1000°C.

5. Осуществление процесса электролиза при повышенном давлении.

6. Применение новых конструкционных и защитных материалов (коррозионностойких при высоких температурах и давлениях).

Новыми направлениями для электрохимического получения H_2 являются следующие:

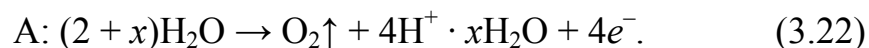
1. Электролиз с твердополимерным электролитом (ТПЭ) с повышением температуры до 150°C; $i = 20 \text{ кА/м}^2$; $U = 1,60\text{--}1,75 \text{ В}$.

2. Высокотемпературный электролиз водяного пара при $t = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$, i до 30 кА/м^2 ; $U = 1,3 \text{ В}$ с использованием твердых электролитов с анионной проводимостью по O^{2-} .

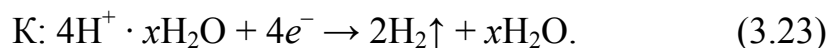
Интенсификация электрохимического получения водорода с твердым полимерным электролитом. Твердополимерный электролит представляет собой перфторуглеродный полимер с ионоактивными сульфогруппами (механически прочен, химически стоек, в смоченном состоянии обладает высокой удельной электропроводностью, переносчик заряда – гидротированный протон, т. е. электролит кислый). ТПЭ является также мембраной.

Принцип работы твердополимерного электролизера представлен на рис. 3.3.

Дистиллированная вода подается в анодное пространство электролизера и проникает через поры анода (пластина из пористого титана) к границе раздела электрод–ТПЭ. На этой границе происходит электроокисление воды с выделением кислорода:



Кислород удаляется из реакционной зоны через поры электрода, газонепроницаемость ТПЭ препятствует проникновению его в катодное пространство и образованию взрывоопасной гремучей смеси. По описанному выше механизму гидратированные протоны движутся через мембрану к катоду, где происходит их восстановление с выделением газообразного водорода:



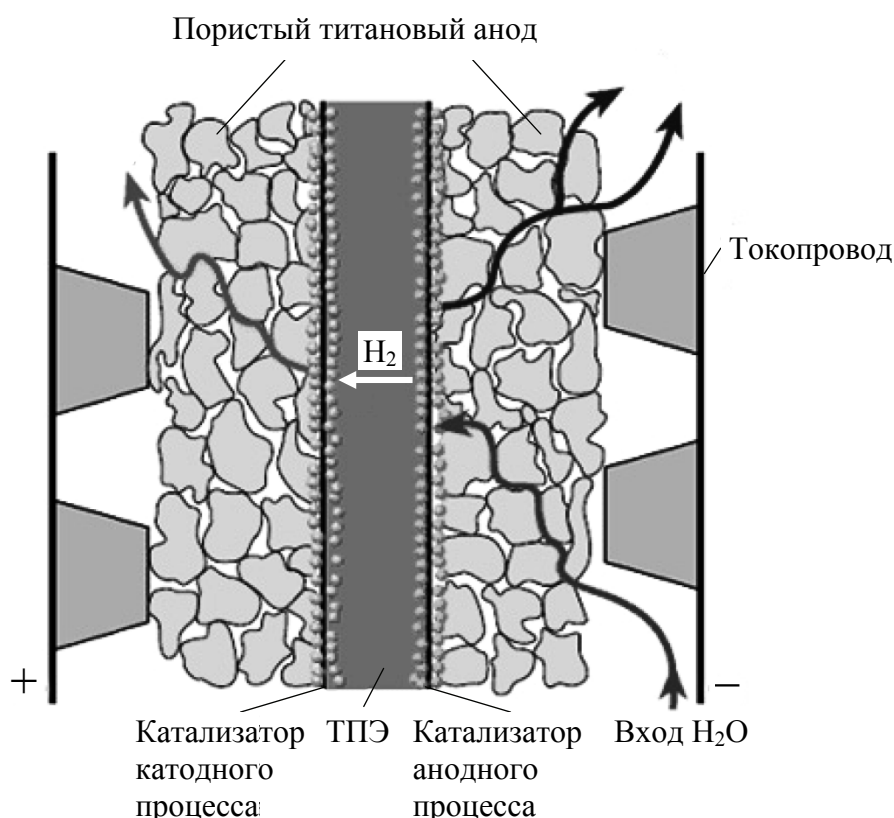


Рис. 3.3. Схема твердополимерного электрохимического генератора водорода и кислорода

Подобно кислороду, водород удаляется через систему пор катода и каналы токоподвода. Протекание катодной и анодной реакций стимулируется введением на границы раздела электроды – ТПЭ катализаторов. Для катодного процесса используют мелкодисперсную платину, а оксид иридия (IV) для анодного процесса. Разработанные к настоящему времени технологии позволяют уменьшить количества применяемых благородных металлов до 0,1 мг в расчете на квадратный сантиметр поверхности электрода.

При $i = 1 \text{ А/см}^2$ и $t = 150^\circ\text{С}$ $\Delta U_{\text{мембр}} = 0,38 \text{ В}$, $U_{\text{эл-ра}} = 1,7 \text{ В}$; ресурс работы составляет более 5 тыс. ч.

Достоинства электрохимического получения водорода с ТПЭ:

- 1) высокая чистота газов; при высоких плотностях тока $i = 20\text{--}30 \text{ кА/м}^2$ чистота получаемых H_2 и O_2 до 99,99%;
- 2) снижение W_m , т. к. электролит является одновременно и мембраной;
- 3) отсутствие влияния газонаполнения;
- 4) возможность интенсификации процесса (до 30 кА/м^2);

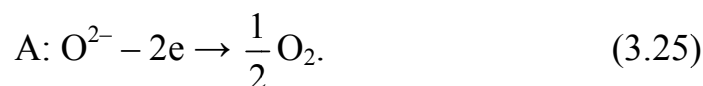
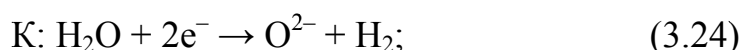
5) стабильность характеристик процесса электролиза за счет отсутствия износа электродов;

6) толщина ТПЭ 0,2–0,5 мм, толщина всей электролизной ячейки не превышает нескольких миллиметров;

7) возможность использования чистой воды.

Высокотемпературные электролизеры. Твердый электролит представляет собой оксидную керамику $0,9 \text{ZrO}_2 + 0,1 \{ \text{CaO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3 \}$ с ионной проводимостью по аниону кислорода O^{2-} .

Рабочие температуры 800–1000°C; плотность тока до 30 кА/м²; напряжение на электролизере 1,3 В. Процессы на электродах:



Электроды должны быть коррозионностойкими при 800–1000°C; механически прочными; иметь коэффициент термического расширения (к. т. р.) близкий к. т. р. электролита. Этим требованиям удовлетворяют Pt, Au, Ir, оксидные электроды.

Твердооксидные электролизеры (рис. 3.4) для получения водорода потребляют на 30% меньше электроэнергии, чем низкотемпературные (щелочные и твердополимерные) электролизеры.

При снижении потребления электроэнергии, вырабатываемой на «большой» базовой электростанции, например, в ночное время, «избыток» электричества используется в электролизерах, где в результате суммарной электрохимической реакции разложения воды выделяется чистый водород, который собирают в специальные емкости. Он может использоваться как питание топливных элементов для выработки дополнительной энергии и тепла в дневное время, когда потребление электроэнергии существенно возрастает, в том числе для снятия «пиковых нагрузок».



Рис. 3.4. Высокотемпературный электролизер на 100 л водорода в час

3.2. Производство хлора

Производство хлора и каустической соды – наиболее крупные по масштабам и наиболее важные по значению производства для химической промышленности. Хлор получают электрохимическим путем из природных хлоридов калия и натрия. Суммарная реакция:



Основные потребители хлора – органический синтез для производства хлорорганических продуктов (до 70% Cl_2); получение хлоридов железа, алюминия; хлорной извести; CaClO_2 ; для обеззараживания воды.

Промышленное получение хлора началось в 1785 г. окислением HCl оксидом Mn(IV) . В конце XIX в. были разработаны электрохимические методы.

Сырье. Раствор хлорида натрия получают:

- 1) из каменной соли, которую добывают шахтным или открытым способом; методом выщелачивания;
- 2) озерной соли (о. Баскунчак, о. Эльтон);
- 3) природных буровых рассолов;
- 4) из морской или океанической воды, которая используется в местах с жарким климатом. Для выпаривания морской воды используется солнечная энергия.

Для осуществления процесса получения хлора необходима предварительная очистка рассола:

- 1) от соединений Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые преждевременно забивают диафрагмы. Раствор обрабатывают содой и едким натром, в результате образуется крупнокристаллический осадок карбоната кальция и осадок гидроксида магния. Допустимое содержание Ca^{2+} до 5 мг/л, Mg^{2+} до 1 мг/л;

- 2) от SO_4^{2-} , приводящих к преждевременному сгоранию графитовых анодов. Их удаляют обработкой раствора хлоридом бария или гидроксидом бария, при этом в осадок выпадает сульфат бария.

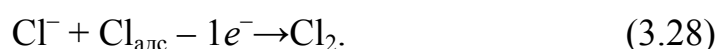
Очистка рассола осуществляется непрерывно в специальных аппаратах-осветлителях. После очистки раствор подогревают, нейтрализуют и подают на электролиз.

3.2.1. Электрохимические способы получения хлора

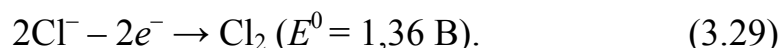
Из раствора хлорида натрия хлор получают тремя способами:

- 1) электролизом раствора хлорида натрия с диафрагмой и твердым катодом;
- 2) электролизом раствора хлорида натрия с ртутным катодом;
- 3) электролизом раствора хлорида натрия с ионообменной мембраной.

Анодные процессы во всех трех методах аналогичны и представляют собой две последовательно протекающие реакции:

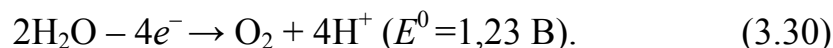


Суммарная анодная реакция:



Скорости процессов (3.27) и (3.28) сопоставимы и влияют на кинетику электродного процесса, поэтому перенапряжение выделения хлора не имеет логарифмической зависимости от плотности тока.

На аноде возможен побочный процесс:



Равновесный потенциал выделения хлора в насыщенном растворе хлорида натрия (5,5 моль · экв/л) при 25°C составляет +1,34 В. Таким образом, согласно равновесным электродным потенциалам процесс выделения кислорода должен преобладать. Поляризационные кривые выделения кислорода и хлора представлены на рис. 3.5.

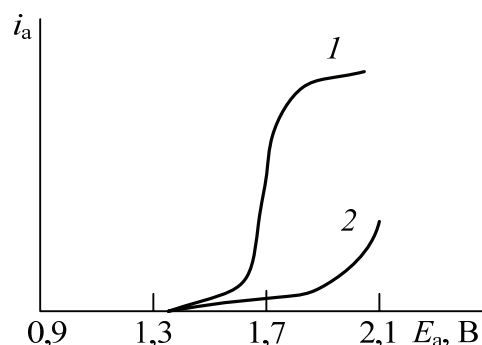


Рис. 3.5. Поляризационные кривые выделения Cl_2 и O_2 :
1 – кривая выделения Cl_2 ; 2 – кривая выделения O_2

Для преимущественного выделения хлора необходим анод с низким перенапряжением выделения хлора и высоким перенапряжением выделения кислорода. Поляризационные кривые выделения хлора на различных материалах представлены на рис. 3.6.

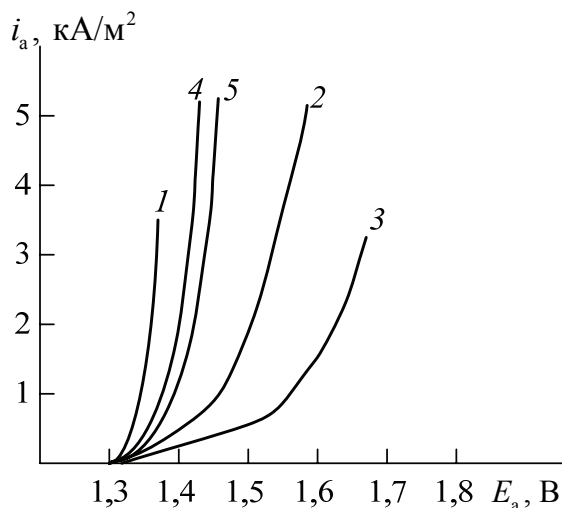


Рис. 3.6. Поляризационные кривые выделения хлора:
1 – Pt/Pt; 2 – графит при 80°C; 3 – графит при 75°C;
4 – Pt–Ti; 5 – ОРТА при 70°C

Выход по току кислорода увеличивается при увеличении рН, при уменьшении концентрации ионов хлора, увеличении примесей SO_4^{2-} и ClO_3^- . Аноды должны обладать высокой химической стойкостью к влажному хлору, Cl_2 , O_2 , HCl , HClO . Аноды изготавливают из магнетита, MnO_2 , угля, графита, платины, ОРТА. В настоящее время используют графит, ОРТА.

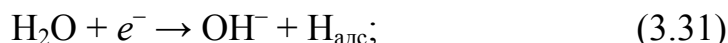
Графитовые аноды становятся экономически невыгодными, т. к. медленно разрушаются. Повышенная температура, высокая анодная плотность тока на острых краях приводят к увеличению их механического и химического износа. Расход графитовых анодов составляет 3,5–6,0 кг/т Cl_2 . Анодная плотность тока 0,8–1,0 кА/м^2 . Срок службы анодов до 1 года. Получаемый в результате электролиза хлор может содержать углекислый газ. В процессе работы аноды шламят и приводят к выходу диафрагм из строя.

Срок службы ОРТА больше, чем у графитовых анодов: с толщиной активного слоя 0,5 мкм ОРТА работают 2–3 года при плотности тока 2 кА/м^2 . После разрушения активного слоя ОРТА легко регенерируются. В процессе электролиза хлор не загрязнен углекислым

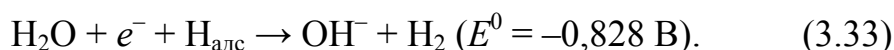
газом и отсутствует шлам. ОРТА позволяют поддерживать стабильное межэлектродное расстояние. Анодная плотность тока 2,5–3,0 кА/м², т. е. процесс интенсифицируется в два раза.

3.2.2. Электролиз с твердым катодом

При электролизе растворов хлорида натрия на катоде происходит выделение водорода:

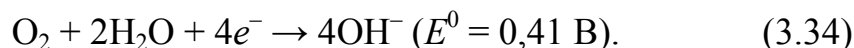


или



Используются катоды из стали ($\eta_{\text{H}_2} = -0,3 \text{ В}$), кобальта, никеля.

Перспективно снижение катодного потенциала под током в результате деполяризации катода кислородом, который можно подавать к поверхности катода, где он будет восстанавливаться по реакции:

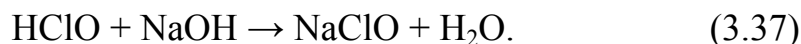


Таким образом потенциал катода можно снизить до 0,3–0,4 В, т. е. на 0,7–0,8 В.

Побочные анодные и катодные процессы. Хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите. Его растворимость зависит от концентрации хлорида натрия и температуры. Реакции растворения хлора в электролите:

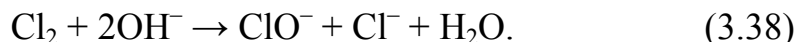


Хлорноватистая кислота диссоциирует очень слабо. Но если концентрация гидроксид-ионов будет увеличиваться в связи с диффузией или механическим перемешиванием гидроксида натрия, то произойдет нейтрализация хлорноватистой кислоты с образованием хорошо диссоциируемой соли:

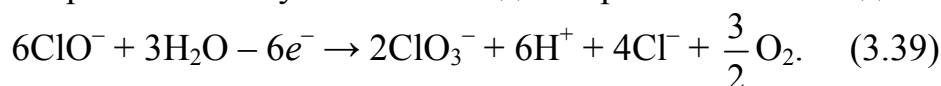


Реакция (3.37) сдвигает равновесие реакции (3.35) вправо и способствует растворению новых порций хлора.

Электролиз может идти с преимущественным образованием гипохлорит-ионов (если гидроксид натрия поступает от катода в количестве, эквивалентном количеству образующегося хлора):

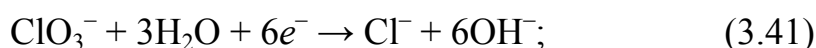
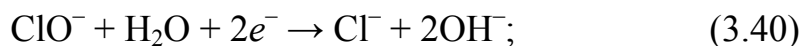


Гипохлорит-ионы могут окисляться до хлорат-ионов на аноде:



Протекающие побочные процессы уменьшают выход по току хлора, поэтому основным условием электролиза хлоридов с получением хлора и щелочи является более полное разделение продуктов электролиза.

На катоде протекают побочные процессы восстановления гипохлорита, хлората, растворенного хлора, что уменьшает выход по току гидроксида натрия:



Восстановление катионов натрия на катоде происходит не может, т. к. стандартный потенциал восстановления ионов натрия равен $-2,714$ В, т. е. сильно отрицателен.

Принцип работы электролизеров с твердым катодом. В электролизерах используются диафрагма и катоды с отверстиями. Концентрация гидроксида натрия в катодном пространстве будет увеличиваться, при этом будет происходить миграция гидроксид-ионов в анодную область, и выход по току хлора будет уменьшаться.

С целью устранения подщелачивания анолита используют принцип противотока: электролит движется навстречу щелочи, перемещающейся к аноду вследствие электромиграции гидроксид-ионов и диффузии. Противоток тормозит и диффузию, и миграцию OH^- . Скорость противотока электролита приблизительно равна скорости движения гидроксид-ионов. Если скорость движения электролита меньше скорости переноса гидроксид-ионов, то гидроксид-ионы попадают в анодное пространство. Если же скорость движения электролита больше скорости переноса гидроксид-ионов, то хлор попадает в катодное пространство.

Реально создать условия, чтобы скорость движения электролита была равна скорости переноса гидроксид-ионов по всему сечению диафрагмы, не представляется возможным. В диафрагме движение электролита происходит через капиллярные поры: скорость движения электролита в центре поры больше, чем около стенки, а скорость гидроксид-ионов равномерна по всему сечению поры. Поэтому гидроксид-ионы частично проникают в анодное пространство, что отрицательно сказывается на выходе по току хлора.

Электролизер с твердым катодом представлен на рис. 3.7.

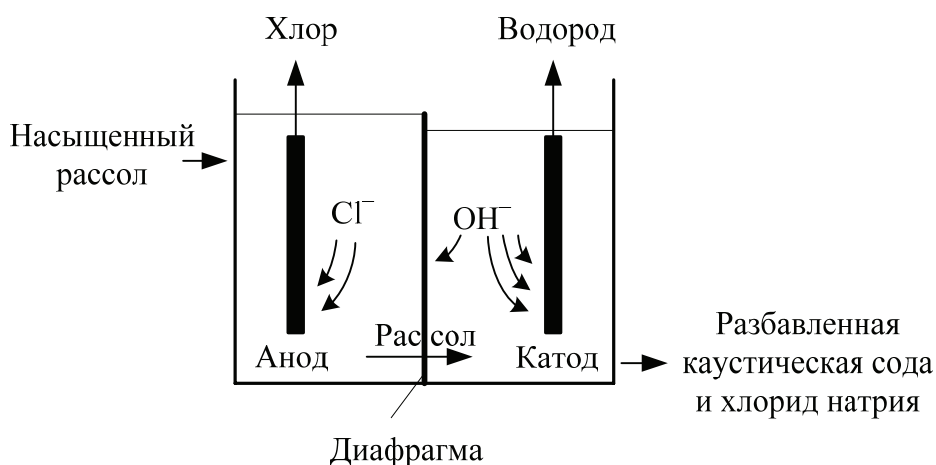


Рис. 3.7. Электролизер с твердым катодом

Влияние технологических параметров:

1. Исходная концентрация хлорида натрия. С увеличением концентрации хлорида натрия выход по току хлора увеличивается, равновесный потенциал хлора уменьшается, уменьшается растворимость хлора и выход по току кислорода.

2. Анодная плотность тока. При высоких концентрациях хлорида натрия она несущественно влияет на выход по току хлора. Плотность тока зависит от материала электрода и выбирается из экономических соображений.

3. Температура. С увеличением температуры растворимость хлора падает, электропроводность увеличивается, перенапряжение выделения хлора уменьшается, напряжение падает.

При электролизе с твердым катодом используют раствор хлорида натрия концентрацией 310–320 г/л, температура составляет 80–95°C. Выход по току хлора и гидроксида натрия равен 92–96%, концентрация гидроксида натрия в католите достигает 140–160 г/л.

Электролиз можно проводить также и с горизонтально расположенными катодом и диафрагмой. Более легкий раствор хлорида натрия располагается над более тяжелым гидроксидом натрия. Это приводит к более полному разделению католита и анолита и увеличению выхода по току хлора. Но это требует больших площадей цеха на единицу токовой нагрузки.

3.2.3. Электролиз с ртутным катодом

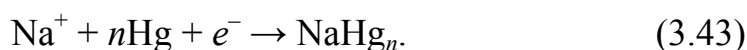
Электролиз с ртутным катодом включает две стадии:

- 1) электролиз с образованием хлора и амальгамы натрия;
- 2) разделение амальгамы с образованием гидроксида натрия, водорода и ртути.

На ртути или амальгаме высокое перенапряжение выделения водорода, низкое перенапряжение выделения натрия. Поэтому восстановление натрия протекает с высоким выходом по току и с деполяризацией в результате образования амальгамы натрия.

Соотношение между скоростями выделения водорода и натрия определяется плотностями тока. При малых плотностях тока выделение водорода является основным процессом. Перенапряжение выделения водорода зависит от плотности тока и pH. При pH = 7 перенапряжение выделения водорода наибольшее. При увеличении катодной плотности тока до 10 кА/м² выход по току водорода равен 0,2%.

Основной процесс на катоде:



Потенциал изменяется от -2,7 В (при образовании натрия) до -1,84 В (при образовании амальгамы натрия).

Напряжение разложения в методе с ртутным катодом $U_p = E_A - E_K = 1,33 - (-1,84) = 3,17$ В. Поэтому ртутный метод связан с большими расходами электроэнергии по сравнению с диафрагменным методом ($U_p = E_A - E_K = 1,33 - (-0,83) = 2,16$ В).

В процессе электролиза концентрация натрия в амальгаме постепенно увеличивается от места подачи ртути в электролизер до места вывода амальгамы (рис. 3.8). Концентрация натрия в амальгаме должна быть оптимальной, т. к. с ростом концентрации потенциал катода смещается в более электроотрицательную сторону. Амальгаму непрерывно отводят с поверхности катода. Она должна быть не сильно вязкой (вязкость увеличивается с ростом

концентрации натрия). При содержании 0,7 мас. % натрия амальгама становится твердой даже при 20°C. Допустимая концентрация натрия 0,4–0,5 мас. % (регулируется скоростью протекания амальгамы через электролизер).

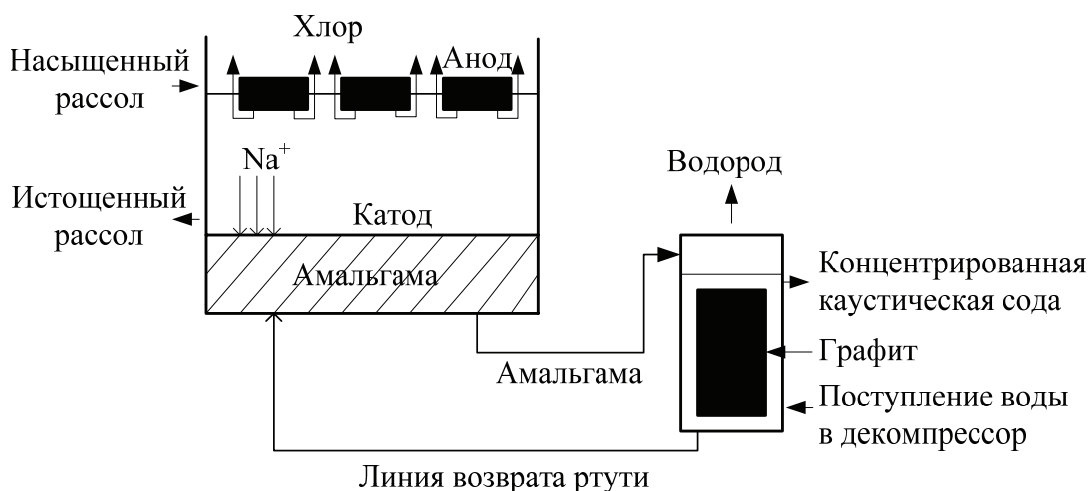


Рис. 3.8. Электролизер с ртутным катодом

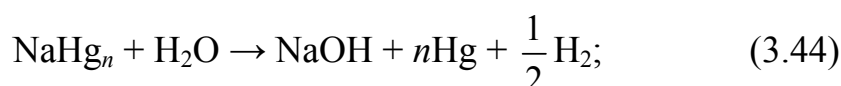
Перенапряжение выделения водорода мало зависит от концентрации натрия в амальгаме, но очень чувствительно к загрязнению поверхности ртути и примесям в растворе. На них перенапряжение выделения водорода уменьшается.

При электролизе чистых растворов хлорида натрия выход по току амальгамы натрия стремится к 100%. Выделение водорода увеличивает удельные затраты электроэнергии и образует взрывоопасную смесь хлора и водорода. При $\text{pH} < 3$ на катоде преимущественно выделяется водород.

Побочные процессы.

Первый побочный процесс – это *выделение водорода*. Выход по току водорода увеличивается при:

- 1) наличии в растворе примесей солей тяжелых металлов;
- 2) наличии в растворе значительного количества солей кальция, магния. На поверхности амальгамы образуются участки из гидроксидов, которые экранирует часть поверхности катода. Возникают катодные участки, работающие с высокой катодной плотностью тока, на которых образуется концентрированная амальгама, разлагающаяся со значительной скоростью с образованием водорода и гидроксида натрия:



3) кусочки разрушенного графитового анода, попадая на поверхность амальгамы, способствуют дополнительному выделению водорода.

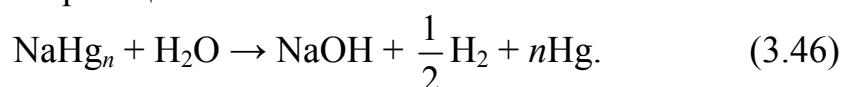
В результате содержание водорода в хлоре, полученном ртутным методом, достигает 1–1,5%, в то время как в диафрагменном способе не превышает 0,5%.

Второй побочный процесс – *восстановление газообразного хлора*. Хлор из-за малого межэлектродного расстояния может достичь поверхности катода и восстанавливаться на катоде:

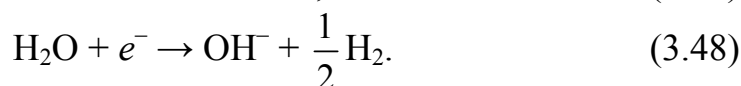


Условия электролиза. Для исключения подщелачивания раствора вследствие разложения амальгамы необходимо использовать тщательно очищенные растворы хлорида натрия. Для подавления процесса выделения водорода используют высокие плотности тока (3–8 кА/м²). При увеличении температуры увеличивается скорость саморазложения амальгамы. Поэтому повышать температуру можно только одновременно с плотностью тока. При плотности тока 8 кА/м², температуре 75–80°C и концентрации хлорида натрия 310–312 г/л выход по току составляет 92–96%.

Разложения амальгамы натрия. Разложение амальгамы натрия протекает по реакции:



Этот процесс можно представить как две одновременно протекающие электрохимические реакции:



Вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на ртути процесс выделения водорода протекает медленно. Для ускорения процесса в амальгаму вводят графит, имеющий низкое перенапряжение выделения водорода и не образующий амальгаму с ртутью. При этом образуется короткозамкнутый гальванический элемент:



Значение ЭДС гальванического элемента составляет:
 $E_{ГЭ} = E_K - E_A = -0,828 - (-1,84) = 1,01 \text{ В}$.

Сила тока, проходящая через гальванический элемент, тем больше, чем ниже перенапряжение выделения водорода на графите.

Недостатки графита: сравнительно высокое перенапряжение выделения водорода, высокое удельное сопротивление, малая механическая прочность. Для снижения перенапряжения выделения водорода на углероде его пропитывают солями хрома и молибдена.

На скорость разложения амальгамы влияют следующие факторы:

1) концентрация натрия в амальгаме: с увеличением концентрации увеличивается скорость разложения;

2) температура. При увеличении температуры до 70–80°C скорость разложения растет, так как уменьшается удельное сопротивление электролита и перенапряжение выделения водорода;

3) концентрация щелочи. Максимальная скорость разложения амальгамы наблюдается при 200 г/л гидроксида натрия в растворе, но в практических условиях концентрация щелочи составляет 620–650 г/л;

4) перемешивание амальгамы.

Для электролиза с ртутным катодом применяются следующие конструкции электролизеров:

1) с горизонтальным расположением электродов;

2) с вертикальным расположением электродов;

3) с горизонтальным вращающимся катодом.

3.2.4. Метод с ионообменной мембраной

Электролиз с ионообменной мембраной (ИОМ) дает возможность получить чистую каустическую соду, не содержащую хлорида натрия.

Используемые ионообменные мембраны должны обладать селективностью и эластичностью. Они зависят от типа полимерной матрицы, функциональной группы, степени гидрофильности и набухания, температуры, природы и концентрации внешнего электролита.

В этом методе значительно возрастают требования к чистоте рассола и к содержанию в нем катионов кальция и магния, которые приводят к образованию осадка внутри мембраны и на ее поверхности. Это увеличивает сопротивление и падение напряжения

на мембране. Такое же действие оказывают ионы железа. Поэтому перед электролизом необходима очистка раствора на ионообменных колонках.

Наиболее простой вариант электролиза с ИОМ – процесс, проводимый в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной. В данном методе используется независимая циркуляция анолита и католита через анодное и катодное пространства. Электролизер с ИОМ представлен на рис. 3.9.

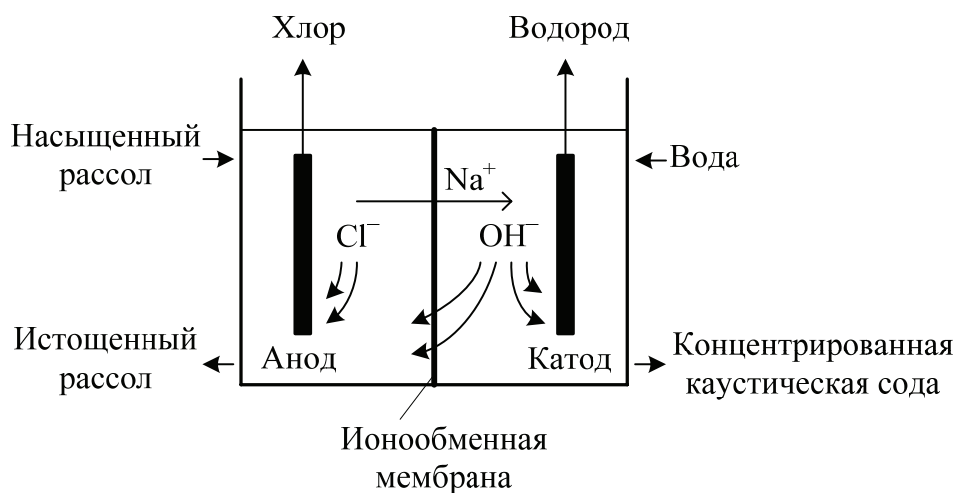


Рис. 3.9. Мембранный электролизер

Частично вода из анодного пространства попадает в катодное пространство благодаря электроосмосу и переносу в виде гидратной оболочки.

Концентрация получаемой щелочи и ее чистота зависят от условий электролиза, качества и селективности ионообменной мембраны.

Выход по току гидроксида натрия снижается с увеличением концентрации гидроксида натрия. Данная зависимость представлена на рис. 3.10. Это связано с увеличением доли тока, переносимого гидроксид-ионами, и попаданием щелочи в анодное пространство.

В концентрированных щелочных растворах снижается активность воды в мембране, т. е. уменьшается подвижность ионов в мембране и увеличивается ее сопротивление. Причем активность катионов натрия снижается сильнее, чем активность гидроксид-ионов. Попадание гидроксид-ионов в анодное пространство приводит

к уменьшению выхода по току хлора, т. к. при подщелачивании анолита растет выход по току кислорода и образование перхлората натрия. Поэтому в анодное пространство вводят соляную кислоту. Выход по току незначительно увеличивается с увеличением концентрации хлорида натрия.

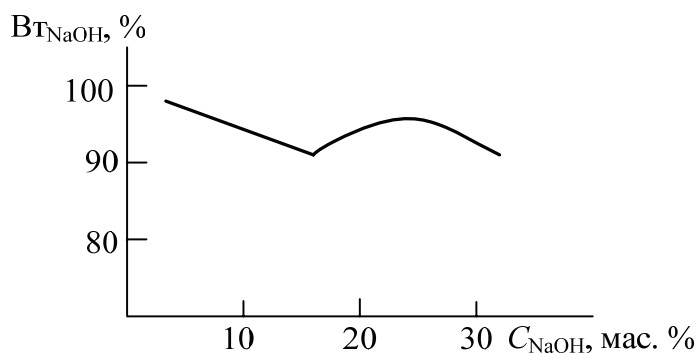


Рис. 3.10. Зависимость выхода по току NaOH от концентрации NaOH в анодном пространстве

Условия электролиза. Выход по току каустической соды на современных катионообменных мембранах при рабочих концентрациях составляет 95–97%, максимальная концентрация щелочи – 40%.

Температура электролиза. Выбор температуры зависит от температуры разрушения полимерного материала: ионообменная мембрана МК-40 может работать до температуры 60–75°C, другие мембраны – до температуры 70–90°C, что повышает выход по току.

Плотность тока составляет 4–5 кА/м². Выход по току мало зависит от плотности тока, но при увеличении плотности тока повышается напряжение электролизера. С увеличением плотности тока увеличивается производительность единичного электролизера и уменьшается составляющая себестоимости продукции. Поэтому, несмотря на увеличение напряжения на электролизере, плотность тока увеличивают.

Электродные материалы. Аноды выполняют из ОРГА, которые изготавливаются в виде сетки; катоды – из мягкой стали (дешевая, легко обрабатывается). Для уменьшения перенапряжения выделения водорода на сталь наносят никель, кобальт, серебро. Перенапряжение выделения водорода составляет 100–120 мВ при температуре 80°C в щелочном растворе при плотности тока 3 кА/м².

Электролизеры используют с биполярными электродами с количеством ячеек до 90 шт.; плотность тока 2,0–3,8 кА/м²; напряжение 3,8–3,9 В; межэлектродное расстояние 3–6 мм; удельные энергозатраты 2500–2700 кВт · ч/т.

Перспективным направлением в электролизе с ИОМ является создание ячейки с нулевым межэлектродным расстоянием и жестким соединением мембран. Комбинация высокопроводящей мембраны с электродным материалом, имеющим развитую поверхность, получила название твердополимерного электролита (ТПЭ).

При плотности тока 2 кА/м² напряжение на электролизере ТПЭ составляет 2,8 В, удельные энергозатраты 2000 кВт · ч/т. Это на 20–30% меньше, чем в обычном мембранном электролизере. В качестве мембраны используют фторированную ИОМ с карбоксильными группами, т. к. потери напряжения на ней ниже на 0,1–0,3 В, чем на мембране с SO₃H⁻ при плотности тока 1,60–2,15 кА/м² и концентрации хлорида натрия 150–300 г/л. Концентрация получаемого гидроксида натрия 15–50 мас.%. Аноды – металлы платиновой группы, их сплавы, оксиды, бориды, карбиды. Катоды – сталь, нержавеющая сталь, кобальт, никель, сплавы никеля и железа. Электрокаталитический металл должен быть пористым и тонкоизмельченным, с развитой удельной поверхностью катализатора до 10 м²/г.

Аноды, катоды, мембраны могут быть изготовлены как единое целое, а могут быть нанесены на токопроводящие насадки и плотно прижаты к мембране. Сравнительная характеристика электролизеров с ТПЭ и мембраной «Nafion» приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Составляющие напряжения для мембранного электролизера и электролизера с ТПЭ

Составляющие напряжения, В	Электролизер с ТПЭ	Мембранный электролизер
Напряжение разложения	2,2	2,2
Падение напряжения:		
в электроподводах;	Меньше 0,1	Меньше 0,1
электрических контактах;	0,1–0,3	0,1–0,3
мембране;	0,5	0,5
электролите	–	0,6–0,8
Перенапряжение катода	Меньше 0,1	0,2–0,4
Перенапряжение анода	0,1	0,1
Напряжение электролизера	3,1–3,4	3,8–4,1

Достоинства электролизеров с ТПЭ по сравнению с традиционными:

1) напряжение электролизера уменьшается, т. к. исключаются потери напряжения в газонаполненном электролите;

2) на 20–30% увеличивается срок службы мембран, отсутствует их биение;

3) компактность электродов.

Недостатки:

1) необходимость организации эффективного подвода и отвода реагентов, выделяющихся газов;

2) необходимо минимальное и стабильное напряжение в контактах;

3) трудность изготовления, дороговизна.

Сравнительная характеристика диафрагменного, ртутного электролиза и электролиза с ИОМ представлена в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Сравнительная характеристика методов получения хлора и щелочи

Показатели	Диафрагменный метод	Ртутный метод	Метод с ИОМ
Чистота исходного рассола	Очистка от Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ; $C_{\text{исх}} = 310\text{--}312$ г/л	$\text{pH} = 3$ $C_{\text{исх}} = 310\text{--}315$ г/л	$\text{pH} = 2,5\text{--}3,5$ $C_{\text{исх}} = 200$ г/л
		Повышенные требования к сырью. Дополнительная стадия очистки – пропускание рассола через ионообменные колонки.	
Степень превращения	45–55% Повышение нецелесообразно, т. к. увеличивается C_{NaOH} в катодном пространстве и невозможно предотвратить проникновение NaOH в анодное пространство	Не более 17% Это обусловлено зависимостью потенциала разряда Na^+ и Cl^- от их активности в растворе, а также растворимостью Cl_2 . При уменьшении C_{Cl^-} увеличивается растворимость Cl_2 в рассоле и скорость его восстановления на катоде	70%

Продолжение табл. 3.3

Показатели	Диафрагменный метод	Ртутный метод	Метод с ИОМ
Параметры электролиза а) t , °С	80–90 Снижаются η_{H_2} ; η_{Cl_2} ; $\Delta U_{\text{эл-та}}$, растворимость Cl_2	75–80 Ограничена скоростью разложения амальгамы	80–90 Зависит от типа мембраны. Повышение температуры увеличивает коэффициент диффузии NaOH через мембрану, но снижает $\Delta U_{\text{мембр}}$
б) i , кА/м^2	1,5–2,5	3–8 (возможно до 10)	3–4
в) $\Delta U_{\text{эл-ра}}$, В	3,3–3,5	4,3–4,5	с ИОМ: 3,8–4,1 с ТПЭ: 2,9–3,2
г) W_m , (кВт · ч/т NaOH)	2750	3200	с ИОМ: 2500–2700 с ТПЭ: 2000–2200
Экономические показатели: а) себестоимость NaOH	Экономится электроэнергия за счет снижения напряжения	Принята за 100%	Экономится электроэнергия за счет снижения напряжения. Снижаются затраты на выпарку по сравнению с диафрагменным методом (т. к. C_{NaOH} больше; NaCl уменьшается). Суммарные энергозатраты ниже на 25–40%. (по сравнению с диафрагменным методом)
б) стоимость применяемых материалов	Самые низкие капитальные затраты и невысокая доля стоимости оборудования в себестоимости продукции		Уступает традиционным, т. к. ИОМ являются дорогим материалом. Доля стоимости ИОМ может быть снижена

Продолжение табл. 3.3

Показатели	Диафрагменный метод	Ртутный метод	Метод с ИОМ
	Дополнительное снижение капитальных затрат достигается при переводе действующих производств на мембранный метод с использованием существующих производственных площадей. При этом может быть использована большая часть оборудования на стадиях переработки Cl_2 и H_2 и очистки рассола. Диафрагменные и ртутные электролизеры могут быть преобразованы в мембранные при минимальных затратах и с увеличением мощности примерно в 2 раза		за счет увеличения плотности тока и срока службы мембраны
Получаемые продукты: NaOH	100–140 г/л NaOH и 160–180 г/л NaCl. Необходимо выпаривание. При концентрировании в результате выпаривания NaCl выпадает в твердом виде. Необходима фильтрация. NaCl идет на приготовление рассола. После выпаривания и плавления твердый NaOH содержит 3% NaCl и 1% Na_2CO_3 . NaCl удаляют: а) добавлением Na_2SO_4 и охлаждением. Осаждается $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$; б) добавлением аммиака. Образуется два несмешиваемых слоя, причем в аммиачный слой уходит NaCl (остаток 0,08%)	Получается жидкая товарная щелочь 620–750 г/л. Затем получают твердый продукт выпариванием и плавлением	Получаются сравнительно концентрированные растворы, близкие по чистоте к ртутному методу (0,05–0,03% NaCl). Концентрация NaOH 30–35%. Это выше, чем в диафрагменном, но ниже, чем в ртутном. Необходимо выпаривание. Но для целлюлозно-бумажной промышленности годятся 12–15%-ные растворы NaOH, которые отбираются и не концентрируются
Cl_2	Содержит большое количество влаги. Подвергают сушке и сжижению. Нежелательно присутствие H_2 (при содержании 4% H_2 образуется взрывоопасная хлороводородная смесь). Содержит примеси водорода		Не содержит примеси H_2 , что позволяет увеличить степень его сжижения

Окончание табл. 3.3

Показатели	Диафрагменный метод	Ртутный метод	Метод с ИОМ
H ₂	Промывают водой и сушат H ₂ SO ₄	Содержит 50–80 мг Hg на 1 м ³ . Частично ртуть отделяется в ловушках трубопроводов. После охлаждения H ₂ в аммиачном холодильнике (до –45°C), концентрация Hg до 0,001 мг/м ³	Промывают водой и сушат H ₂ SO ₄
Пути интенсификации хлорного производства	а) увеличение <i>i</i> ; снижаются капитальные затраты. Необходимы малоизнашиваемые аноды (МИА) б) укрупнение электролизеров от 5 кА до 25 кА – капитальные затраты снижаются на 40% (на 100 тыс. т Cl ₂ в год).	а) увеличение токовой нагрузки за счет внедрения МИА и снижения межэлектродного расстояния (с 3–5 до 0,5–1,0 мм) и увеличения <i>i</i> (с 8–10 до 13 кА/м ²); б) ведение процесса при полном погружении анода в Hg. Пленка рассола на границе анод–Hg предотвратит короткое замыкание, тогда <i>i</i> возрастает до 18–30 кА/м ² . <i>U</i> _{эл-ра} в тех же пределах, что и на существующих электролизерах	а) увеличение <i>C</i> _{NaOH} до 50% дает получение товарного продукта (нет выпаривания); б) совершенствование конструкции электродов, использование ТПЭ, МИА, электролиз под давлением, деполяризация катода для снижения <i>U</i> _{эл-ра} ; в) снижение <i>C</i> _{NaCl} в получаемом NaOH; г) создание автоматических систем управления процессом

Таким образом, производство Cl₂, NaOH и H₂ по мембранному методу характеризуется следующими преимуществами по сравнению с другими методами:

1) более продолжительным сроком службы без переборки электролизеров;

2) возможностью изменять в широких пределах токовую нагрузку на электролизерах без ухудшения показателей процесса (т. е. экономично расходуется электроэнергия);

3) отсутствием операции регулирования межэлектродного расстояния и сбора амальгамного масла (ртутный метод) и отсутствием операции приготовления асбестовой пульпы, ее насасывания и смывания диафрагмы (диафрагменный метод);

4) мембранные электролизеры занимают на 50% меньше производственных площадей, чем диафрагменные или ртутные той же производительности;

5) мембранное производство имеет пониженные капитальные затраты (за счет большой единичной мощности электролизеров).

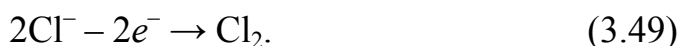
3.3. Электрохимическое производство гипохлорита натрия

Водный раствор гипохлорита натрия, обладая высокой бактерицидной активностью и окислительным действием, находит широкое применение в различных отраслях человеческой деятельности. Технический гипохлорит натрия (6–8 г/л) является наиболее предпочтительным реагентом на стадии предварительного окисления и для стерилизации воды перед подачей ее в распределительную сеть, для дезинфекции насосных станций и водонапорных башен, канализации, вспомогательных устройств, дезинфекции воды плавательных бассейнов и прудов, для разрушения животных и растительных микроорганизмов, устранения запахов (особенно образующихся из серосодержащих веществ), обезвреживания промышленных стоков, например, от цианистых соединений. Гипохлорит натрия (0,3–0,4 г/л) находит широкое применение в пищевой промышленности для дезинфекции с целью уничтожения ракообразных и моллюсков, для борьбы против бактериофагов в сыроваренной промышленности, для дезинфекции резервуаров, загонов для скота, входит в состав синтетических моющих средств, используемых в бытовой химии, является окислителем в металлургии цветных металлов. В медицине гипохлорит натрия (0,3–0,5 г/л) применяют как антисептический раствор для орошения инфицированных ран, в стоматологии – для обработки корневых каналов.

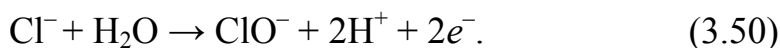
Получают гипохлорит натрия электролизом раствора NaCl без диафрагмы.

Процессы на электродах.

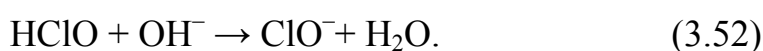
Анод:



Возможно также протекание следующей реакции:



В объеме раствора:

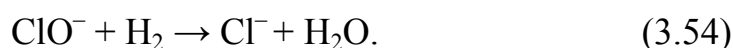


Катод:

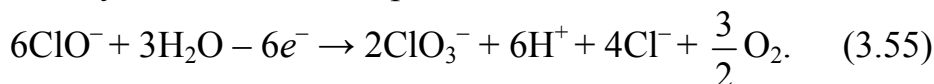


Побочные процессы.

В объеме раствора:



Гипохлорит натрия диссоциирует ($\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$), и ClO^- может вступить в побочные реакции окисления на аноде:



Процесс (3.55) протекает при менее электроположительном потенциале, чем разряд Cl^- , поэтому по мере накопления ClO^- реакция будет протекать интенсивнее.

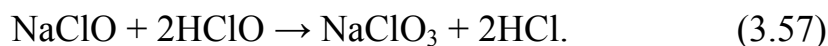
Требования к электролизу:

1. Проводить электролиз без перемешивания с минимальным перенапряжением выделения хлора и невысокой C_{ClO^-} в прианодном слое. Отсутствие перемешивания благоприятствует образованию ClO^- , т. к. затрудняется подход ClO^- к электродам.

2. Использовать для электролиза нейтральные растворы (pH = 7) для устранения побочных процессов. Если pH > 7, на аноде усиливается выделение O_2 . Если pH < 7 (есть свободная HCl), образуется хлорноватистая кислота:



которая окисляет NaClO до хлората:



3. Для предотвращения восстановления ClO^- на катоде в раствор вводят добавки, которые образуют на катоде пленки, препятствующие соприкосновению ClO^- с катодом: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 4–10 г/л (дает окрашенные растворы); соли кальция; H_3BO_3 . Добавки также смещают потенциал восстановления ClO^- в электроотрицательную сторону. Катоды можно изготавливать из вентильных металлов с покрытием из оксидов платины и оксидов Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Cr (толщина пленки $\delta \approx 10^{-3}$ – 10^{-4} мкм, пористость 85%).

4. Повышение плотности тока благоприятно сказывается на получении NaClO . Значение плотности тока зависит от материала анода. Для графита $i = 1,4 \text{ кА/м}^2$, для ОРТА $i = 1,5$ – $2,0 \text{ кА/м}^2$.

5. Температура 20–25°C. Повышение температуры снижает выход по току NaClO , т. к. увеличивается выход по току кислорода за счет уменьшения перенапряжения выделения кислорода.

6. Применяют электролизеры с горизонтальным и вертикальным расположением электродов. При горизонтальном расположении электродов (катод над анодом) более плотная щелочь равномерно опускается, навстречу ей поднимается Cl_2 и продукты его гидролиза; H_2 поднимается с катода вверх и не перемешивает раствор.

7. $\eta(\text{NaClO}) \approx 86\%$ при концентрации активного хлора 15 г/л.

8. Применяются электролизеры проточного и периодического действия. Исходный очищенный раствор содержит 150–160 г/л NaCl .

3.4. Электрохимическое получение хлоратов

Соли хлорной кислоты (хлораты) используются в органическом синтезе, пиротехнике, в производстве спичек, гербицидов, красящих веществ, перхлоратов (ClO_4^-). Наиболее применимы NaClO_3 и KClO_3 (бертолетова соль).

Хлораты можно получать электролизом раствора NaCl в бездиафрагменном электролизере.

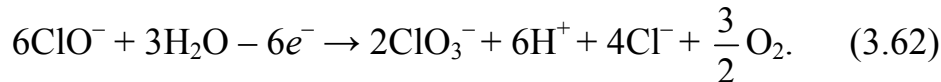
Процессы на электродах.



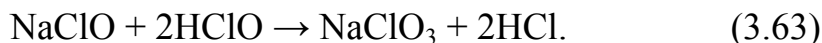
Хлорноватистая кислота взаимодействует со щелочью:



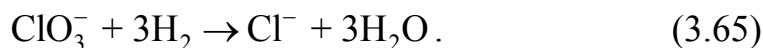
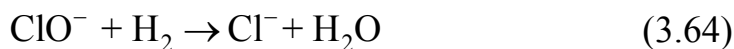
Образующиеся анионы ClO^- окисляются на аноде:



В растворе протекает химическая реакция:



Выделяющийся на катоде водород может восстанавливать ионы ClO^- и ClO_3^- :



Для предотвращения протекания побочных реакций вводят добавку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Таким образом, получение хлоратов возможно в результате:

- 1) химического окисления NaClO хлорноватистой кислотой;
- 2) анодного окисления иона ClO^- .

Соотношение между скоростями реакций зависит от условий электролиза.

Для получения хлоратов обычно используют концентрированные растворы (до 280 г/л) NaCl , т. к. при уменьшении концентрации исходного раствора $\text{Вт}_{\text{ClO}_3^-}$ уменьшается.

Аноды – графит, металлооксидные (ОРТА, Fe_3O_4 , Ti-PbO_2 , ПТА). Графитовые аноды разрушаются, особенно при $i = 0,8-1,0 \text{ кА/м}^2$ и увеличении температуры от 40 до 50°C. Оптимальный износ графитовых анодов составляет 6–8 кг/т ClO^- . Для МИА анодная плотность тока составляет $i_a = 1,5-3,5 \text{ кА/м}^2$. С повышением анодной плотности тока $\text{Вт}_{\text{ClO}_3^-}$ увеличивается.

Так как получение хлората протекает в результате не только электрохимической реакции, но и химической реакции, то процесс характеризуется объемной плотностью тока (или концентрацией тока). *Объемная плотность тока* ($i_{об}$) – это отношение силы тока, проходящего через электролизер, к объему электролита (А/дм^3). Для химической стадии целесообразно увеличить время пребывания раствора в электролизере, т. е. проводить процесс с низкой $i_{об}$. Обычно $i_{об} \sim 10 \text{ А/дм}^3$ и более.

При значении рН 6,0–6,8 скорость химической реакции максимальна (рис. 3.11).

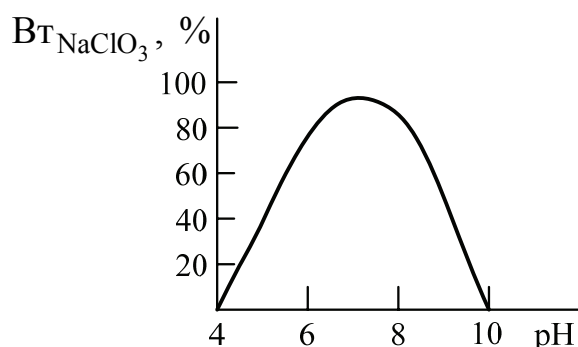
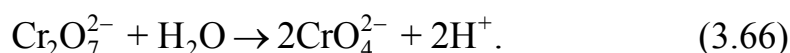


Рис. 3.11. Влияние pH раствора на выход по току хлората

Значение pH поддерживают постоянным, вводя HCl и используя буферные свойства бихромата в этой области pH:



При увеличении температуры $V_{\text{T}}(\text{NaClO}_3)$ уменьшается (рис. 3.12). При интенсивном перемешивании $V_{\text{T}_{\text{ClO}_3^-}}$ уменьшается.

Поэтому для увеличения суммарного выхода по току процесс ведут при небольших $i_{\text{об}}$ и интенсивной циркуляции раствора через выносной дозреватель, в котором происходит химический процесс окисления ClO^- в ClO_3^- . В этом случае электролизер служит как бы генератором NaClO.

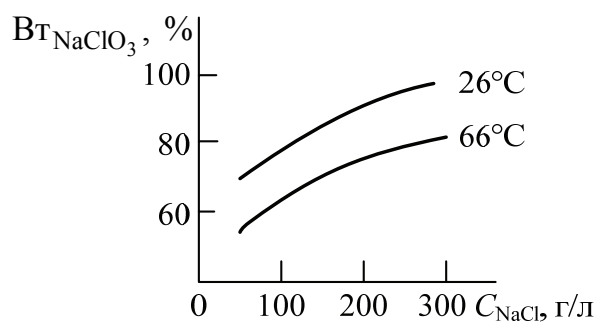


Рис. 3.12. Зависимость выхода по току от концентрации хлорида натрия при различных температурах

На графитовом аноде $V_{\text{T}_{\text{ClO}_3^-}} = 83\text{--}85\%$, на МИА $V_{\text{T}_{\text{ClO}_3^-}} = 94\text{--}96\%$.

В настоящее время электролизеры используются совместно с дозревателями (рис. 3.13).

В электролизерах протекает электролиз водного раствора хлорида натрия с образованием NaClO и HClO . Электролит за счет подъемной силы H_2 поднимается по трубам и поступает в сепараторы, где отделяется от жидкости. Далее электролит поступает в дозреватель, где при повышении температуры идет химическая реакция.

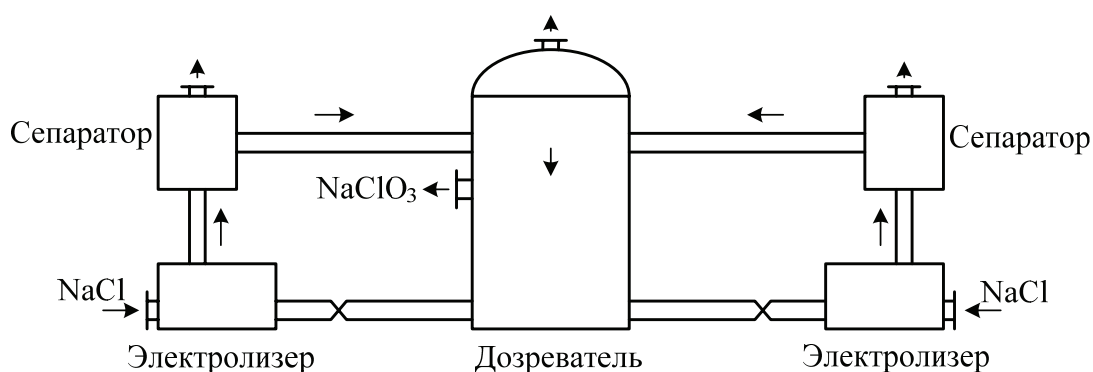


Рис. 3.13. Схема получения хлората натрия

После накопления NaClO_3 до 550–600 г/л раствор отводят. NaClO_3 получают в твердом виде либо выпариванием, либо вымораживанием при охлаждении до температуры $-2\dots-10^\circ\text{C}$. Определяющим фактором в выборе технологической схемы производства NaClO_3 является соотношение цен на пар и на электричество.

3.5. Электрохимическое получение хлорной кислоты и перхлоратов

Хлорная кислота HClO_4 – наиболее сильная и стабильная из всех кислородсодержащих кислот хлора. Используется в аналитической практике, в гальваностегии, в фотографии, как растворитель органических веществ, как катализатор. Соли хлорной кислоты (NaClO_4 , KClO_4 , NH_4ClO_4) используются в пиротехнике, фотографии; как компоненты при изготовлении ракетного топлива.

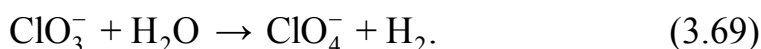
3.5.1. Получение перхлоратов

Электрохимическое получение перхлоратов возможно двумя способами – электролизом хлоратов и электролизом NaCl .

1. *Электролиз хлоратов* (электролит не должен содержать Cl^-).

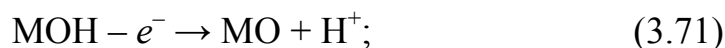
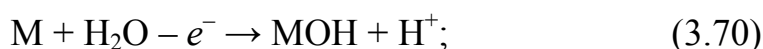


Суммарная реакция:

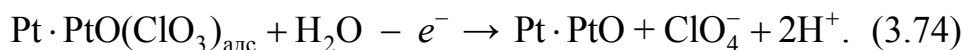


В процессе электролиза заметного изменения pH не происходит.

Наиболее вероятным механизмом является механизм с участием кислорода, генерируемого на поверхности анода:



Например, для платинового анода:



Возможно также образование радикалов $\cdot\text{ClO}_3$, которые затем превращаются в ионы ClO_4^- .

Побочный анодный процесс – выделение кислорода – усиливается при малой концентрации ClO_3^- в растворе. В присутствии Cl^- выход по току ClO_4^- уменьшается, т. к. идет процесс выделения хлора. Ионы Cl^- могут образовываться на катоде вследствие восстановления ClO_3^- на катоде, которое предотвращают введением 2–5 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (нельзя для PbO_2 -анодов).

Условия электролиза. Используются малоизнашиваемые аноды: Pt, ПТА, PbO_2 на титановой основе, которые определяют выход по току и потенциал анода (рис. 3.14).

Исходная концентрация NaClO_3 – 500–700 г/л.

Конечная концентрация NaClO_4 – 200–1000 г/л (за счет увеличения молекулярного веса и испарения воды), pH = 6,5–7,0.

Температура 35–60°C. При уменьшении температуры напряжение на электролизере увеличивается, но выход по току Вт (ClO_4^-) выше (рис. 3.15).

Для платинового анода плотность тока составляет 7 кА/м², катодная плотность тока $i_k = 1$ –2 кА/м².

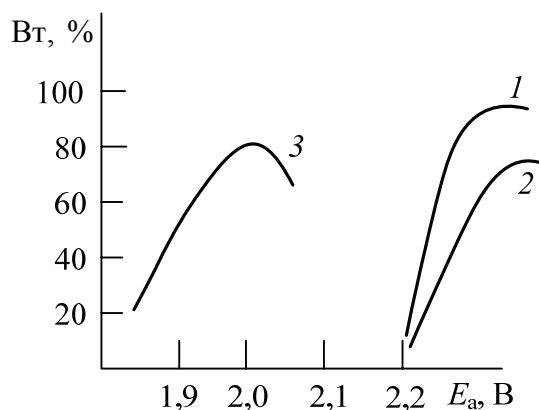


Рис. 3.14. Зависимость выхода току от материала анода:
1 – Pt; 2 – ПТА;
3 – PbO₂ на титановой основе

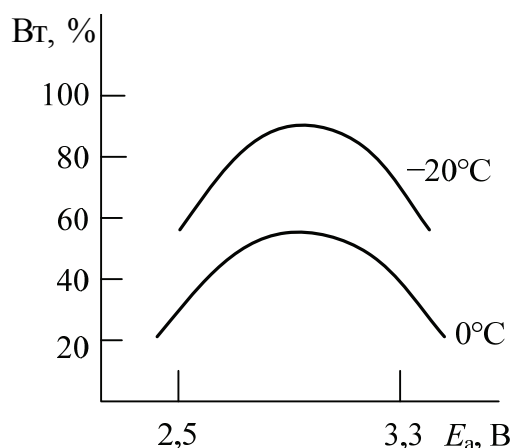


Рис. 3.15. Зависимость выхода по току перхлората от температуры

Начальный $Вт_{NaClO_4} = 95\%$, в конце электролиза $Вт_{NaClO_4} = 40\%$ (конечная концентрация $NaClO_3 = 50$ г/л). Средний $Вт_{NaClO_4} = 85\%$.

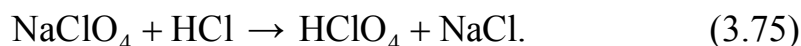
2. При электросинтезе $NaClO_4$ из $NaCl$ происходит последовательное окисление $Cl^- \rightarrow ClO^- \rightarrow ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$

Материал катода: Ni, нержавеющая сталь, графит.

3.5.2. Получение хлорной кислоты

Хлорную кислоту получают химическим и электрохимическими способами.

1. *Химический способ* основан на действии $HCl_{конц}$ на твердый $NaClO_4$:



2. *Электрохимические способы.*

Анодное окисление Cl_2 :



Это многостадийная реакция, последнюю стадию на платиновом аноде можно описать уравнением (3.74).

Условия электролиза: аноды – Pt или ПТА; высокие анодные потенциалы: 2,8–3,0 В.

Электролит: 40%-ый раствор $HClO_4$.

Выход по току зависит от температуры: при $-20^\circ C$ $Вт = 80-85\%$.

Электрохимическое окисление HCl на Pt-аноде (фоновый электролит – 40%-ый раствор HClO₄).

Суммарная анодная реакция:



Данная реакция не раскрывает механизм процесса и не позволяет выбрать оптимальные условия электролиза.

$\text{ВТ}_{\text{HClO}_4}$ зависит от температуры, концентрации HCl, плотности тока. При $i_a \approx 4 \text{ кА/м}^2$ $\text{ВТ}_{\text{HClO}_4} = 40\text{--}50\%$.

Используют аноды с высоким перенапряжением выделения кислорода (Pt, ПТА).

Оптимальная концентрация HCl – 0,1 моль/л. При увеличении концентрации HCl начинает выделяться Cl₂, при средних концентрациях образуется HClO₃.

Для обеспечения высокого перенапряжения выделения хлора и кислорода необходима низкая температура (–25°C).

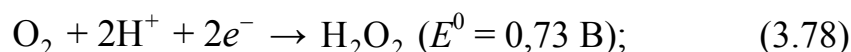
3.6. Производство пероксида водорода, пероксодвусерной кислоты и ее солей

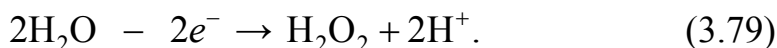
Пероксид водорода H₂O₂ – сильный окислитель; используется как отбеливатель на текстильном производстве и при изготовлении бумаги, в медицине, косметологии, санитарии. Концентрированные растворы находят применение в ракетной технике в качестве окислителя жидкого ракетного топлива.

Промышленное электрохимическое получение H₂O₂ основано на анодном окислении H₂SO₄ на Pt-аноде до надсерной (пероксодвусерной) кислоты H₂S₂O₈ с последующим ее гидролизом и отгонкой образующейся H₂O₂. Практически вся H₂S₂O₈ и большая часть пероксодисульфатов, получаемых электрохимическим методом, перерабатываются в H₂O₂.

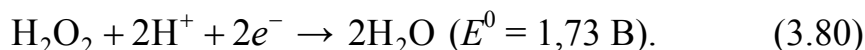
3.6.1. Непосредственное электрохимическое получение пероксида водорода

Образование пероксида водорода H₂O₂ возможно в кислой среде как на катоде, так и на аноде:

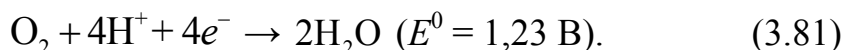




Однако образующийся на катоде пероксид водорода H_2O_2 восстанавливается далее по реакции:



Суммарная реакция на катоде:



Таким образом, наиболее электроотрицательным стандартным потенциалом обладает реакция образования пероксида водорода (3.78). Следовательно, реакция (3.78) будет протекать, если перенапряжение восстановления кислорода (3.81) велико, а реакция (3.80) будет сильно заторможена. Увеличить скорость реакции (3.78) можно, повысив концентрацию растворенного O_2 путем увеличения давления в газовой фазе. Но вместе с ростом концентрации H_2O_2 скорость ее восстановления до H_2O (3.80) тоже возрастает. Поэтому можно получить лишь разбавленные растворы H_2O_2 .

Получение значительных количеств H_2O_2 на аноде по реакции (3.79) в кислой среде или для щелочной среды по реакции (3.82)



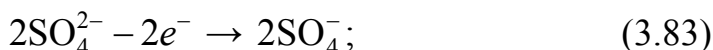
не удастся. Это, по-видимому, связано с интенсивным каталитическим разложением H_2O_2 на Pt-аноде.

В контакте с Pt-анодом значительно устойчивее производные H_2O_2 , такие как пероксодвусерная (надсерная) кислота или персульфат аммония. Поэтому электролизом H_2SO_4 получают надсерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, затем ее разлагают с получением H_2O_2 .

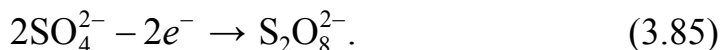
3.6.2. Электрохимическое получение пероксодвусерной кислоты

Для электрохимического окисления серной кислоты до пероксодвусерной предложено несколько механизмов.

1. Прямое окисление сульфат-ионов:

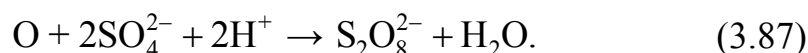
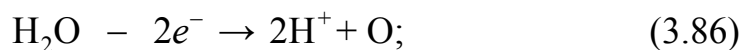


Суммарная реакция:

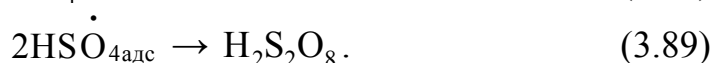
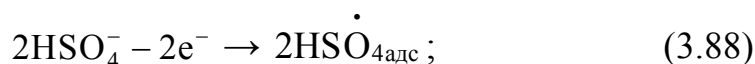


Применяются концентрированные растворы H_2SO_4 , низкие температуры и высокая анодная плотность тока.

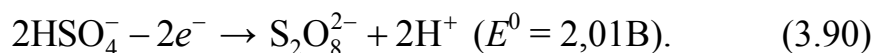
2. Возможно вторичное образование кислоты за счет окисления SO_4^{2-} атомарным кислородом:



3. Наиболее вероятной схемой образования $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ является следующая:



Суммарная анодная реакция:

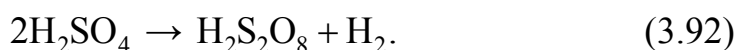


В разбавленных растворах H_2SO_4 диссоциирует в основном с образованием SO_4^{2-} , поэтому используют концентрированные растворы, где образуется HSO_4^- .

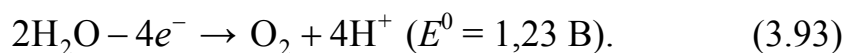
Катодный процесс:



Суммарный процесс:



Побочный анодный процесс – выделение O_2 :



Для подавления процесса выделения кислорода следует вести электролиз концентрированных растворов H_2SO_4 , в которых максимально снижена активность H_2O и равновесный потенциал выделения кислорода сдвинут в электроположительную сторону, а также выбирать анодный материал с высоким перенапряжением выделения кислорода.

Условия получения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$: высокая концентрация H_2SO_4 – 510–800 г/л; низкая температура – 16–20°C; высокая i_a – 4–6 кА/м²; анод с высоким перенапряжением выделения кислорода; наличие диафрагмы, для предотвращения восстановления $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на катоде; $i_k = 0,5$ –0,6 кА/м².

Анодные материалы:

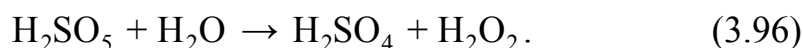
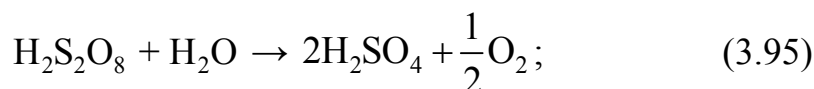
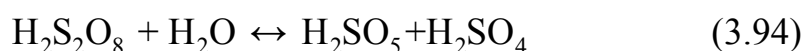
- 1) Pt в виде листов, фольги, сетки;
- 2) ПТА;
- 3) сплавы Pt–Ti, содержание Pt 1–8%. С увеличением содержания Pt в сплаве выход по току уменьшается;
- 4) аноды на основе PbO₂/Ti.

Катодные материалы:

- 1) графит (используют в промышленности);
- 2) коррозионностойкие CrC и WC, на которых перенапряжения выделения водорода ниже, чем на графите.

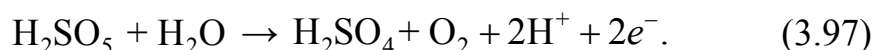
Побочные процессы при получении H₂S₂O₈.

Гидролиз H₂S₂O₈ в объеме раствора:

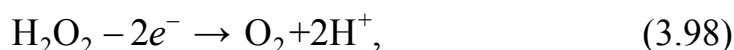


Скорость реакции (3.95) незначительна.

Образующаяся по реакции (3.94) мононадсерная кислота, или кислота Каро, H₂SO₅ может окисляться на аноде при более отрицательном потенциале, чем серная:



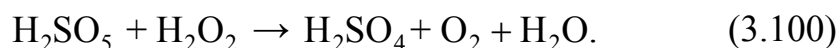
Окисление пероксида водорода возможно и на аноде:



и каталитически при контакте с Pt-анодом:



В объеме раствора наблюдается взаимодействие продуктов:



Таким образом, в побочных реакциях, связанных с потерей активного кислорода, участвуют продукты гидролиза H₂S₂O₈. Поэтому целесообразно проводить электролиз в малом объеме электролита и с высокой скоростью выводить его из электролизера, т. е. применять высокие объемные плотности тока (150–300 А/дм³).

Скорость побочных реакций возрастает с увеличением температуры, поэтому температура анолита 16–18°C.

Влияние добавок. Выход $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ по току зависит от присутствия в растворе анионов Cl^- , F^- , CNS^- . Эти анионы смещают анодный потенциал на Pt в положительную сторону, селективно влияя на реакцию выделения кислорода. Это увеличивает выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на 8%.

На иридиевых и родиевых анодах введение в электролит добавки увеличивают перенапряжение выделения кислорода и скорость образования $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Механизм действия Cl^- : разряжаясь, Cl^- включаются в поверхностный слой электрода, что улучшает адсорбционные свойства Ir и Rh и повышает концентрацию радикалов HSO_4 на поверхности. Это способствует протеканию синтеза кислоты по механизму (3).

Условия электролиза: $i_a = 4\text{--}6 \text{ кА/м}^2$; $i_k = 0,5\text{--}0,6 \text{ кА/м}^2$ (чтобы не увеличивались Вт (H_2) и напряжение на электролизере); $U = 4 \text{ В}$; ВТ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) = 80%. Расход Pt составляет 4–8 г/т 100% H_2O_2 .

Так как для анолита необходима $t = 15\text{--}17^\circ\text{C}$, в промышленности используют охлаждаемые электроды.

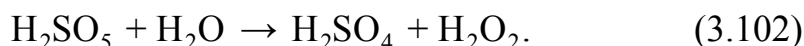
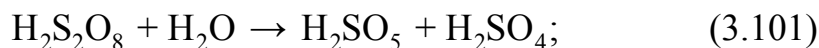
Анод – коробчатого сечения, полый внутри (для охлаждения).

Катод – из графитовых блоков с внутренними каналами для охлаждения.

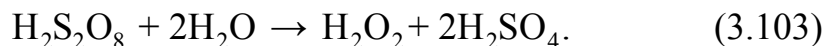
Используют диафрагму из керамики или винипласта.

При циркуляции раствор сначала проходит через все катодные камеры, а затем анодные, чтобы была максимальная концентрация H_2SO_4 в католите.

Разложение $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Разложение $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и выделение H_2O_2 осуществляют нагреванием раствора:



Суммарный процесс:



Для предотвращения дальнейшего разложения H_2O_2 процесс ведут с максимальной скоростью и быстрым удалением паров H_2O_2 . Применение вакуума ($P = 110\text{--}140 \text{ мм. рт. ст.}$) позволяет вести процесс при более низкой температуре ($t = 60^\circ\text{C}$) и уменьшить потерю активного кислорода.

Пары H_2O_2 и H_2O отделяются на сепараторе от раствора H_2SO_4 , конденсируются в виде 30%-ного раствора в фарфоровых колоннах. Конденсацию ведут ступенчато в трех колонах.

Раствор H_2O_2 (30%) может подвергаться дальнейшему концентрированию. Это осуществляется перегонкой в специальных ректификационных аппаратах при $66\text{--}77^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 66 мм. рт. ст.

Для повышения стойкости H_2O_2 :

1) в растворы добавляют стабилизирующие вещества: 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 0,4 г/л салициловой кислоты;

2) обеспечивают чистоту H_2O_2 ;

3) подбирают материал для хранения – Al.

Производство H_2O_2 можно вести и из персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

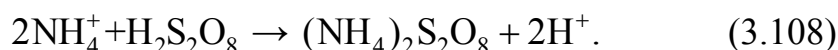
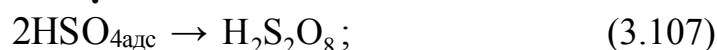
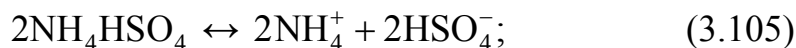
3.6.3. Электролитическое получение персульфата аммония

Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ значительно устойчивее $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Электролиз растворов NH_4HSO_4 будет протекать легче, чем электролиз H_2SO_4 .

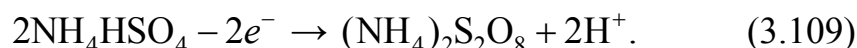
В концентрированном растворе NH_4HSO_4 диссоциация идет по схеме:



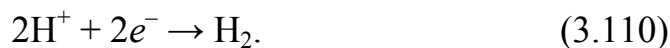
Анодный процесс:



Суммарная реакция:



Катодный процесс:



Побочные процессы протекают в меньшей степени, чем в растворах H_2SO_4 .

Процесс электрохимического получения $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ имеет следующие достоинства по сравнению с электролизом раствора серной кислоты:

1. Снижена агрессивность раствора, т. к. уменьшается концентрация H_2SO_4 .

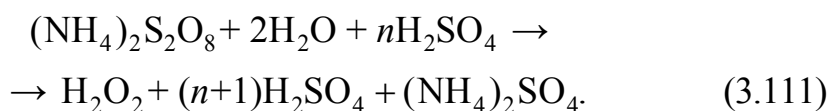
2. Меньше степень гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, что дает возможность вести процесс при высоких температурах.

3. i_{06} в 2–3 раза ниже.

4. ВТ $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ выше и достигает $\approx 95\text{--}96\%$.

Состав электролита: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 600 г/л; H_2SO_4 – 100 г/л; HF – 60 г/л. Условия электролиза: $t = 20^\circ\text{C}$; $i = 2 \text{ кА/м}^2$.

Процесс гидролиза персульфата аммония протекает по следующей реакции:



Гидролиз персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ведут при $105\text{--}115^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 500 мм. рт. ст.

3.7. Электросинтез диоксида марганца

Диоксид марганца MnO_2 обладает большими окислительными, каталитическими, адсорбционными свойствами. Он используется в химических источниках тока (ХИТ), в органическом синтезе, в противогазах (окисление CO_2).

Известны α -, β -, γ -, δ -, ε - модификации (различны размеры, форма, взаимное расположение кристаллов, тип кристаллической решетки).

В ХИТ используется γ - MnO_2 – марка ЭДМ-2 – наиболее активный MnO_2 .

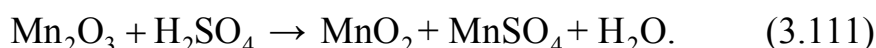
В связи с истощением природного получают искусственный диоксид марганца марок: ХДМ, ЭДМ-1; ЭДМ-2 (активнее природного). ЭДМ-2 содержит хемосорбированную воду.

Сырьем для получения диоксида марганца является пиролюзит (содержит до 95% MnO_2) и родохрозит (MnCO_3).

Химический способ получения включает следующие стадии:

а) обжиг природного пиролюзита с получением Mn_2O_3 ;

б) обработка Mn_2O_3 серной кислотой:

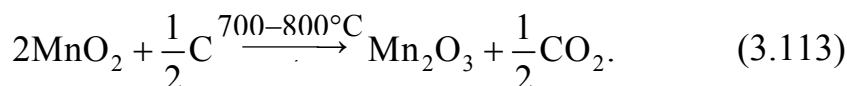
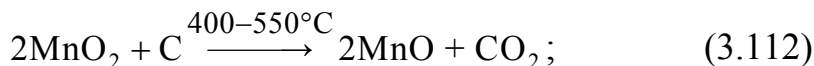


Электрохимический способ позволяет получить ЭДМ-1 и ЭДМ-2.

ЭДМ-1 – мелкодисперсный MnO_2 с размером частиц 1–2 мкм; хороший катализатор, окислитель, адсорбент.

ЭДМ-2 – крупнокристаллический γ - MnO_2 ; хороший деполяризатор ХИТ.

Электролизу подвергают раствор MnSO_4 , который получают путем восстановления природного пиролюзита до MnO с последующим его растворением в серной кислоте:

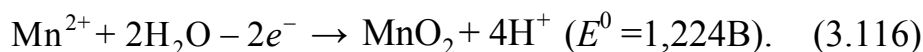


Для проведения электролиза раствора MnSO_4 необходима очистка от примесей ионов меди и железа. Присутствие Fe^{2+} и Cu^{2+} (0,05 г/л) уменьшает выход по току MnO_2 на 30–49%, т. к. катионы металлов участвуют в побочных реакциях на электродах. Ионы меди могут восстанавливаться на катоде с образованием мелкодисперсной меди, которая, спадая с катода, взаимодействует с MnO_2 , восстанавливая его:



От ионов Fe^{2+} избавляются окислением до Fe^{3+} ; Cu^{2+} осаждают в виде CuS ($\text{Cu}^{2+} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + 2\text{Na}^+$).

На аноде протекает окисление ионов марганца:

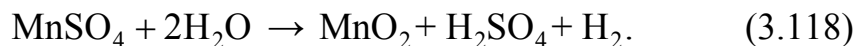


Побочной реакцией является выделение кислорода.

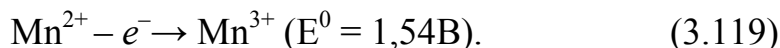
На катоде выделяется водород:



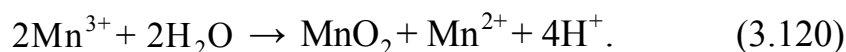
Суммарная реакция:



Механизм анодного процесса. В условиях получения ЭДМ-2 (слабокислые растворы и высокая температура) первой стадией является окисление Mn^{2+} :



Затем идет окисление Mn^{3+} в Mn (IV), а также возможна реакция диспропорционирования (протекает медленно в объеме электролита):



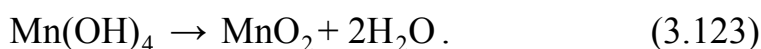
При получении крупнокристаллического ЭДМ-2 требуются слабокислые растворы, что способствует смещению равновесия реакции (3.120) вправо и образованию MnO_2 .

С увеличением концентрации MnSO_4 потенциал окисления Mn^{2+} снижается, выход по току увеличивается.

В условиях получения ЭДМ-1 (высокая концентрация серной кислоты и низкая температура) на аноде получается $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$:



Образующийся дисульфат марганца медленно гидролизуется в объеме раствора:



Условия электролиза.

ЭДМ-1 (мелкокристаллический, 1–2 мкм) образуется в объеме раствора: 300–350 г/л MnSO_4 ; 180–200 г/л H_2SO_4 ; $i_a = 0,5\text{--}1,0$ кА/м² (с увеличением i_a образуется β -модификация); $t = 20\text{--}25^\circ\text{C}$; Вт = 80–85%. Аноды: Pb (желательно охлаждать для избежания образования пассивной пленки из MnO_2). Электролиз прекращают при концентрации MnSO_4 50–60 г/л и H_2SO_4 350–450 г/л.

ЭДМ-2 (крупнокристаллический) получают непосредственно на аноде: 100 г/л MnSO_4 ; 10 г/л H_2SO_4 ; $i_a = 0,08\text{--}0,15$ кА/м² (γ -модификация); $t = 90\text{--}94^\circ\text{C}$; Вт = 94–98%.

Аноды:

1. Pb – плохое сцепление PbO_2 со свинцом, загрязняет получаемый MnO_2 .

2. Графит – одноразовые, перерабатываются вместе с MnO_2 .

3. Ti – с их поверхности MnO_2 легко снимается. Но Ti-аноды пассивируются. Для уменьшения пассивации Ti-аноды предварительно катодно поляризуют или обрабатывают 0,5–5,0%-ным раствором HF, чередуя постоянный и переменный ток. Титановый анод покрывают сплавом Ti–Mn, что сохраняет проводимость и стойкость поверхности.

Катоды: графит, Pb. На графите затруднен процесс восстановления Mn^{4+} в Mn^{2+} .

3.8. Электросинтез перманганата калия

Перманганат калия KMnO_4 используется как окислитель в органическом синтезе, в фотографии, в медицине.

Существует два промышленных метода производства KMnO_4 – комбинированный (полуэлектрохимический) и электрохимический.

Комбинированный метод.

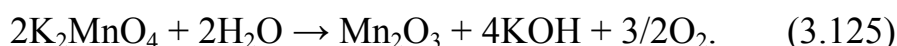
Исходным сырьем является природный пиролюзит высокого качества (с содержанием MnO_2 до 84%).

1. Окисление MnO_2 в присутствии избытка KOH :

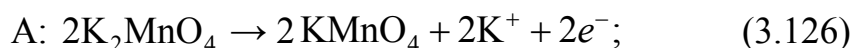


Требуется печь с внутренним обогревом. Обогрев ведут сжиганием водорода кислородом воздуха. При этом не образуется CO_2 и не происходит карбонизация щелочи. Чем выше концентрация щелочи, тем сильнее протекает окисление.

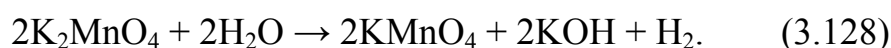
Температура 250–270°C, если температура выше 300°C, то протекает следующий процесс:



2. Электрохимическое окисление манганата:



Суммарный процесс:



Условия электролиза. Используются электролизеры периодического действия. Анод – никелированная сталь Ст3 или нержавеющая сталь Х18Н10Т; катод – Ст3 с чехлами из стеклоткани; $i_a = 0,08–0,09$ кА/м² (в зависимости от эффективности перемешивания электролита). Состав электролита представлен в табл. 3.4.

В объеме электролита протекает побочная реакция (при высоких концентрациях KOH):



Температура 50–60°C. При увеличении температуры напряжение на электролизере уменьшается ($\eta_{\text{H}_2} \downarrow$; $\alpha \uparrow$); повышается

растворимость K_2MnO_4 . $В_{TKMnO_4} = 83\%$, $i_k = 700\text{--}800 \text{ А/м}^2$ (площадь катодов маленькая для предотвращения катодного восстановления MnO_4^-).

Таблица 3.4

Состав электролита

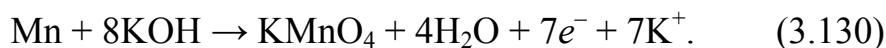
Компоненты электролита	Исходная концентрация, г/л	Конечная концентрация, г/л	Примечание
K_2MnO_4	115–140	15–25	–
$KMnO_4$	до 30	100–125	Часть выкристаллизовывается
КОН	70–90	95–120	Нежелательно увеличение C_{KOH}
K_2CO_3	до 40	до 40	–
MnO_2	до 15	до 15	–

Электрохимический способ производства $KMnO_4$.

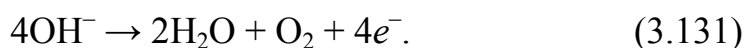
Перманганат калия $KMnO_4$ получают в одну стадию.

Реакции на электродах:

Анод (электрохимическое растворение Mn из сплава ферромарганца):



Побочный процесс на аноде:



Катод:



Суммарный процесс:



Условия электролиза:

1) анод – ферромарганец: 78% Mn, $\approx 13\%$ Fe (чем меньше Fe, тем лучше растворяется анод, тем меньше его пассивация); 6–7% C; 1,25 % Si;

2) $i_a = 1,5\text{--}4,5 \text{ кА/м}^2$;

3) $В_{TKMnO_4} = 50\%$;

4) Электролит: 17–25% КОН.

Часть раствора периодически отбирают для каустификации:



При этом концентрация K_2CO_3 уменьшается до 20 г/л.

5) $t = 15\text{--}30^\circ\text{C}$ (при этой температуре KMnO_4 кристаллизуется из раствора с достаточной скоростью). При увеличении температуры выход по току KMnO_4 уменьшается из-за пассивации анода (образующийся $\text{Mn}(\text{OH})_2$ пассивирует анод) и разложения продукта электролиза KMnO_4 ;

6) перемешивание уменьшает пассивацию анода;

7) используется биполярный электролизер из фторопласта с насыпным анодом (кусочки сплава размером 50–100 мм); раствор циркулирует за счет выделяющихся газов. Процесс можно проводить непрерывно и автоматизировать. Электрохимический метод позволяет экономить производственную площадь по сравнению с комбинированным методом.

3.9. Электросинтез органических соединений

Электросинтез органических соединений обладает целым рядом технологических особенностей:

1. Необходим подбор растворителя в качестве электропроводящей среды, т. к. органические молекулы чаще всего не диссоциируют на ионы при растворении и не участвуют в переносе тока. Растворитель должен быть устойчив в области рабочих потенциалов.

2. Невысокая удельная электропроводность органических электролитов обычно приводит к повышению напряжения на электролизере до 8–10 В, разогреву электролита и, как следствие, к поиску способов поддержания теплового баланса.

3. Требуется диафрагма для предотвращения протекания побочных электродных реакций, что также увеличивает напряжение на электролизере.

Таким образом, удельный расход электроэнергии (W_m) при электролизе органических соединений в 2–3 раза выше, чем при синтезе неорганических веществ.

Процессы электролиза органических веществ отличаются высокой селективностью и небольшим количеством побочных

процессов, но при их промышленном внедрении приходится использовать дополнительные химические операции для выделения продуктов электросинтеза и регенерации электролита.

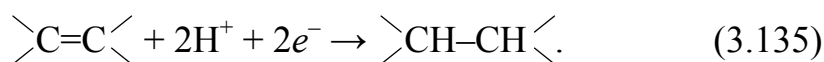
Реакции электрохимического синтеза конкурентны с химическими процессами при получении более сложных органических соединений из простых и доступных, например при анодной или катодной димеризации.

3.9.1. Процессы электрохимического восстановления органических соединений

Катодные процессы электрохимического восстановления органических соединений обычно связаны с присоединением H_2 по кратным связям или с замещением электроотрицательных функциональных групп органических молекул на водород.

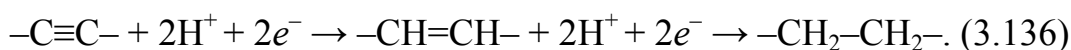
Рассмотрим конкретные примеры.

1. Органические соединения с изолированными этиленовыми связями (находятся не при функциональных группах $-CN$, $-COOH$ и др.) восстанавливаются до соответствующих предельных соединений:



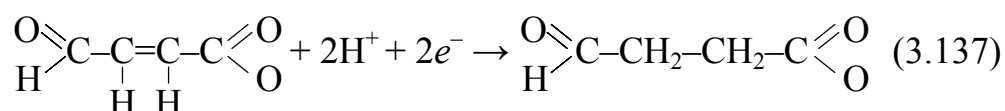
Катоды – металлы-катализаторы Ni, Pt, Pd, Ru.

Ацетиленовые связи восстанавливаются ступенчато:

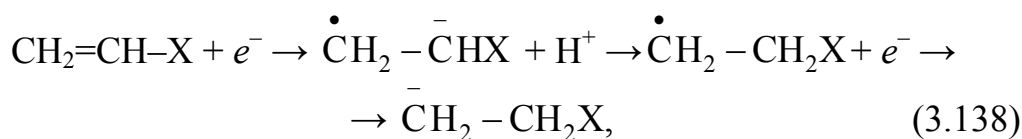


Используя различные электродные материалы можно остановить процесс на нужной стадии. На губчатых Pt или Pd электродах процесс протекает до конца, а на медно-серебряном сплаве – до этиленовых связей.

Например, электровосстановление малеиновой кислоты в янтарную.



2. Соединения с активированными двойными связями в процессе электровосстановления образуют бимолекулярные продукты восстановления – гидродимеры. Процесс идет через образование органических ионов:



где X – электроноакцепторная группа:

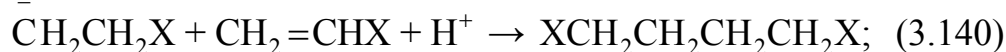
$-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{OH} < -\text{CH}_3\text{CO} < -\text{COOCH}_3 < -\text{COOH} < -\text{CN}$ (в порядке возрастания электроноакцепторных свойств).

В зависимости от условий электролиза ион вступает в различные реакции:

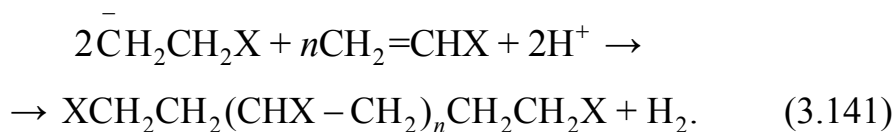
а) при избытке донора протонов и малой концентрации олефина (алкена):



б) при увеличении концентрации олефина (алкена) – образование димерного продукта:



в) при малой концентрации доноров протонов и высокой концентрации алкенов – ионная полимеризация:



Таким образом, изменяя концентрацию исходного вещества и протодонорную способность растворителя, можно вести процесс восстановления в нужном направлении.

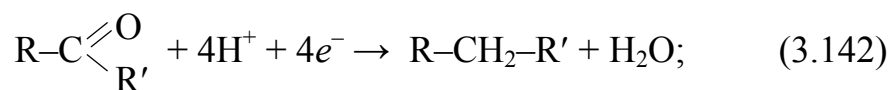
Электровосстановление функциональных групп.

1. *Карбонильная группа* в альдегидах и кетонах обладает достаточно выраженной полярностью благодаря смещению электронной плотности в сторону атома кислорода, и углеродный атом несет частично положительный заряд.

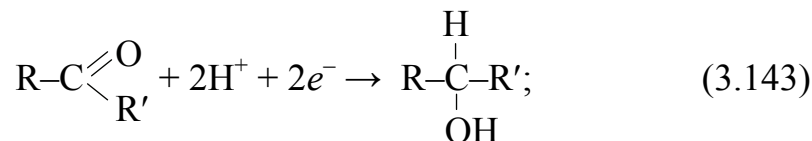
Адсорбция на поверхности катода протекает по углеродному атому, что и определяет характер электровосстановления альдегидов и кетонов. Кетоны в основном восстанавливаются на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода.

В зависимости от условий электролиза образуются четыре различных продукта:

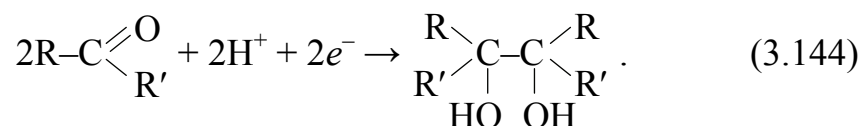
а) сильнокислые растворы:



б) слабокислые и нейтральные растворы:



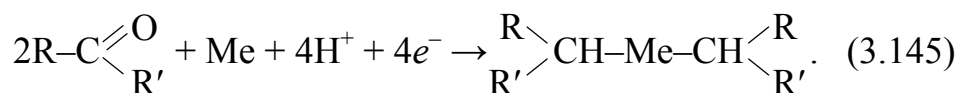
в) пинакон (бимолекулярный продукт):



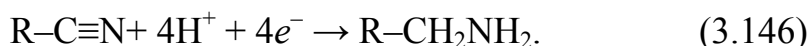
Выход пинакона зависит от природы карбоновых соединений. Ароматические кетоны и альдегиды образуют пинаконы с высоким выходом по току.

Алифатические (нециклические) кетоны образуют пинаконы лишь в незначительных количествах, что связано с различным механизмом восстановления;

г) металлоорганическое соединение (при разрушении электрода):

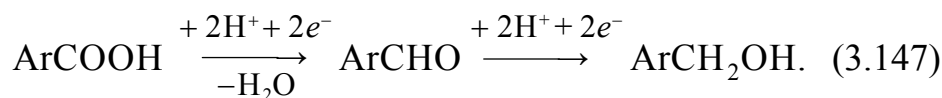


2. *Нитрилы* восстанавливаются до соответствующих аминов:



Среда нейтральная или щелочная; электроды – металлы с низким перенапряжением выделения водорода (губчатый Ni, Cu, платинированная Pt); низкие плотности тока.

3. *Карбоксильная группа* приобретает способность к электролитическому восстановлению только в том случае, если она примыкает к бензольному кольцу или к сильным электроноакцепторным группам:

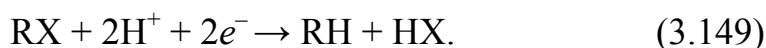


Карбоксильная группа активированных карбоновых кислот восстанавливается только на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода (Hg, Pb, амальгамированная Cu). При восстановлении на металлах с низким перенапряжением выделения водорода протекает гидрирование бензольного кольца без изменения карбоксильной группы.

4. *Ароматические сульфокислоты* при восстановлении на катоде с высоким перенапряжением выделения водорода отщепляют сульфогруппу (десульфирование):



5. Катодное отщепление галогена:



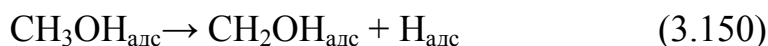
Пример: восстановление CCl_3COOH до CH_3COOH . Отщепление каждого атома хлора происходит при различных потенциалах, поэтому можно остановить процесс на стадии образования ди- или монохлоруксусной кислоты.

3.9.2. Электрохимическое окисление органических веществ

На поверхности нерастворимого анода окисление органических веществ может протекать по нескольким механизмам:

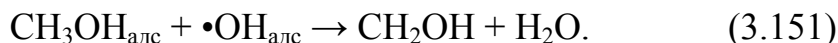
1. *Адсорбционный механизм* реализуется в области потенциалов, где отсутствуют оксидные слои на поверхности электрода. Имеет важное значение химическое взаимодействие адсорбированных органических частиц с поверхностью анода. Это приводит к изменению природы и строения органической молекулы, ее диссоциации на радикалы, которые хемосорбируются на электроде. Природа образующихся продуктов определяется их способностью десорбироваться с поверхности анода.

Например, окисление спиртов с замедленной химической стадией (E до 0,46 В):



(лимитирующая стадия – дегидрогенизация с образованием $\text{H}_{\text{адс}}$).

При увеличении анодного потенциала окисление осуществляется гидроксильными радикалами:

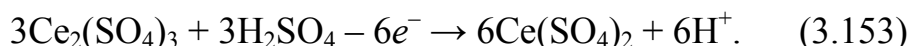


Кроме прямого электрохимического окисления органических соединений возможно окисление различных промежуточных соединений, образующихся на аноде в процессе разряда H_2O или OH^- .

2. Если процесс окисления органического вещества лимитируется стадией переноса электрона, то такой процесс можно уско-

ритель введением в раствор катализаторов-переносчиков (ионы металла и неметалла переменной валентности: соли Cr, Mn, Ce на анодах из Pt и Pb). Эти соединения служат как бы мостиком между поверхностью анода и органическим веществом, облегчая разряд электронов.

Пример: окисление антрацена в антрахинон:

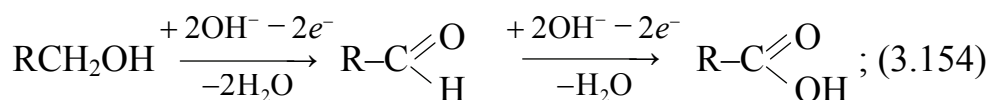


Можно подобрать условия, при которых выход антрахинона превышает 90%.

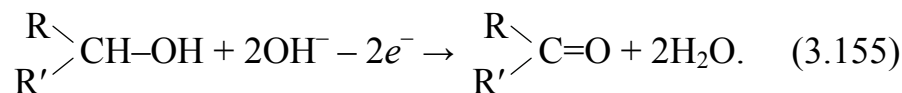
Рассмотрим примеры электрохимического окисления органических веществ.

1. Окисление спиртов.

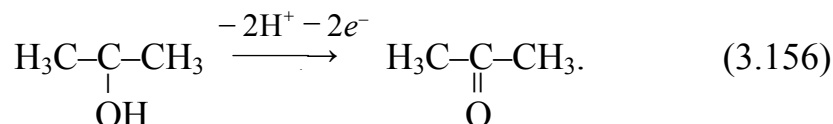
1) первичных:



2) вторичных:



Например, получение ацетона:

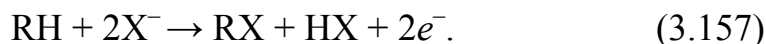


Аноды: PbO₂ (сернокислая среда), Pt, Ni, оксид Ni (щелочная среда). Электролит – раствор NaClO₄.

Ацетон используется как растворитель в производстве лаков, взрывчатых и лекарственных веществ, для синтеза органических химических продуктов.

2. Анодное замещение и присоединение.

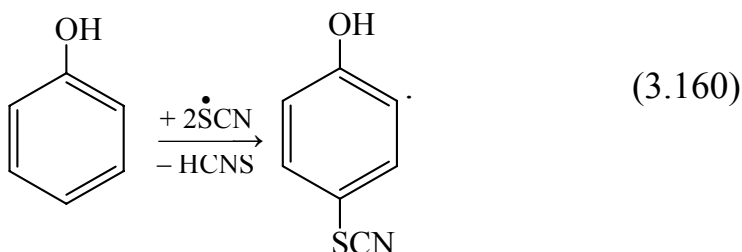
В общем виде реакция анодного замещения выражается уравнением:



1) Реакции галогенирования. Практическое значение имеет только фторирование, которое осуществляется электролизом органического вещества во фтористом водороде:

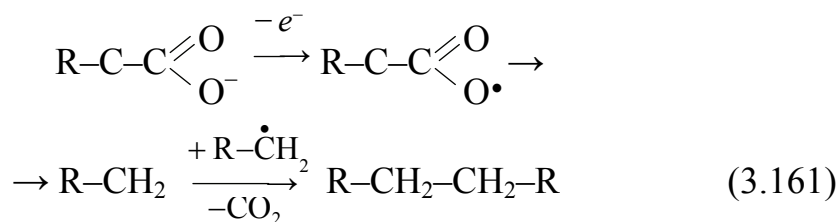


2) Реакция роданирования протекает в растворе роданистого калия, образуется родафенол:

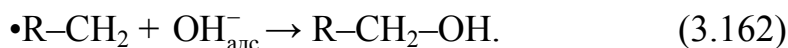


3. Электрохимическое окисление карбоновых кислот.

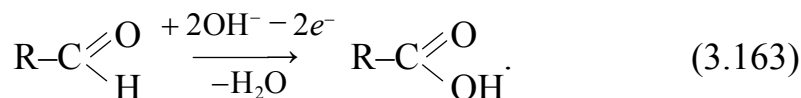
Это важный метод получения ряда органических продуктов с двумя функциональными группами:



Проведение данного процесса требует: анодов с высоким перенапряжением выделения кислорода, т. к. процесс протекает при высоких анодных потенциалах. Эту реакцию называют анодной конденсацией типа Кольбе. Радикалы $\bullet\text{R}-\text{CH}_2$ обладают высокой реакционной способностью и могут участвовать в разнообразных синтезах. В водно-щелочных растворах эти радикалы взаимодействуют с $\text{OH}_{\text{адс}}^-$ (на аноде) и образуют спирты:



4. Окисление альдегидов до кислот.



Окисление проводится на анодах из платины, ПТА, диоксида свинца.

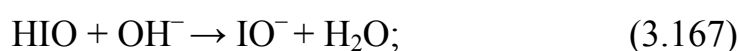
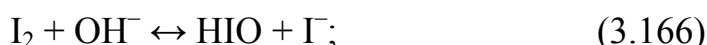
3.9.3. Электрохимическое получение иодоформа

Иодоформ CHI_3 является антисептиком, используется в медицине как лекарственный препарат.

Электролит: нейтральный или слабощелочной водный раствор KI. Реакции на электродах:



В растворе:

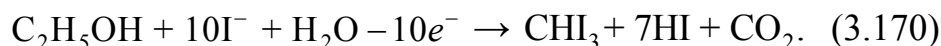


В присутствии спирта протекает следующая химическая реакция:

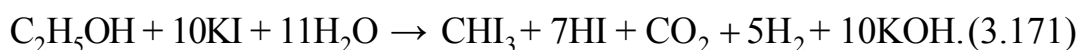


Выход по току увеличивается при повышении температуры и понижении анодной плотности тока. В качестве буферного раствора используется раствор Na_2CO_3 .

Суммарная анодная реакция (с учетом химических реакций):



Суммарная реакция в электролизере:



Аноды: Pt, Ni, графит, нержавеющая сталь, PbO_2 , ОРТА. При $i_a = 2\text{кА/м}^2$ и $t = 60^\circ\text{C}$ выход по току составляет 70–80%.

Вместо этилового спирта можно использовать ацетон:



Недостаток: затруднена стабилизация pH.

Достоинство: затраты электричества меньше (6F вместо 10F).

ЛИТЕРАТУРА



1. Иванова, Н. П. Гидроэлектрометаллургия: электронный конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. А. Великанова. – Минск.: БГТУ, 2010. – 109 с.

2. Иванова, Н. П. Электрохимический синтез: электронный конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. А. Великанова, П. Б. Кубрак. – Минск: БГТУ, 2011. – 112 с.

3. Прикладная электрохимия: учебник / под ред. А. П. Томилова. – М.: Химия, 1984. – 520 с.

4. Прикладная электрохимия: учебник / под ред. А. Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.

5. Прикладная электрохимия: учебник / под ред. Н. П. Кудрявцева. – М.: Химия, 1974. – 550 с.

6. Практикум по прикладной электрохимии: учеб. пособие для вузов / под ред. В. Н. Варыпаева, Н. П. Кудрявцева. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.

7. Фиошин, М. Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / М. Я. Фиошин, М. Г. Смирнова. – М.: Химия, 1985. – 256 с.

8. Лукомский, Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 423 с.

9. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

10. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.

11. Фиошин, М. Я. Электросинтез окислителей и восстановителей / М. Я. Фиошин, М. Г. Смирнова. – Л.: Химия, 1981. – 212 с.

12. Якименко, Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1981. – 280 с.

13. Томилов, А. П. Электрохимический синтез органических веществ / А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – Л.: Химия, 1976. – 424 с.

14. Мембраны Nafion [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://fuelcell.su/index.php?page=shop.browse&category_id=18&option=com_virtuemart&Itemid=71. – Дата доступа: 15.01.2014.

15. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

16. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.

17. Норильский никель [Электронный ресурс] / Продукция. – Режим доступа: <http://www.nornik.ru/press-czentr/fotoarxiv/produkcziya>. – Дата доступа: 27.01.2014.

18. Катоды медные [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.kmez.ru/prod/kat_med.shtml. – Дата доступа: 27.01.2014.

19. Технология электрохимического рафинирования золота [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.affinaz.com/refineAU.html>. – Дата доступа: 27.01.2014.

20. Способ рекуперации алмазов из отходов инструментального производства и отработанного абразивного инструмента на основе кобальтовой связки: пат. 5373 Респ. Беларусь, МПК7 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В. Б. Дроздович, И. И. Курило, И. М. Жарский, Р. И. Карпович; заявитель УО «БГТУ». – № а 970351; заявл. 30.06.97; опубл. 30.09.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 4. – С. 96.

21. Гильденберг, Б. А. Комплексный подход к технологии извлечения драгоценных металлов при переработке радиоэлектронного лома / Б. А. Гильденберг, Р. И. Карпович // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 ноября 2008 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2008. – Ч. 1. – С. 217–220.

22. Анодные и катодные процессы при выделении V_2O_5 из ванадийсодержащих электролитов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2011. – Вып. 7. – С. 50–57.

23. Катодное восстановление соединений ванадия (IV) в сернокислых растворах / Е. В. Крышилович [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 4. – С. 10–16.

24. Выделение соединений ванадия из растворов выщелачивания термогидролитическим методом / Е. В. Крышилович [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 1. – С. 30–35.

СОДЕРЖАНИЕ



ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	4
1.1. Катодные материалы	4
1.1.1. Изменение состояния поверхности катодов при катодной поляризации	6
1.1.2. Классификация металлов в зависимости от перенапряжения выделения водорода	7
1.1.3. Катодные материалы при электрохимическом восстановлении органических соединений	11
1.1.4. Углеродистые катоды	13
1.1.5. Газодиффузионные катоды	14
1.1.6. Катоды, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов	15
1.1.7. Катоды, применяемые в гидроэлектрометаллургии	16
1.2. Анодные материалы	17
1.2.1. Нерастворимые аноды	19
1.2.2. Аноды на основе платины и ее сплавов	21
1.2.3. Аноды на основе Fe и Ni	23
1.2.4. Углеродсодержащие материалы	23
1.2.5. Аноды на основе оксидов металлов	24
1.3. Диафрагмы и мембраны	30
1.4. Электролиты	38
1.5. Растворители	40
2. ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ	42
2.1. Характеристика основных методов гидроэлектрометаллургии	42
2.1.1. Механизм процессов электрохимического рафинирования с твердыми электродами	43
2.1.2. Влияние электроположительных примесей	47
2.1.3. Влияние электроотрицательных примесей	48
2.1.4. Механизм процессов электроэкстракции с твердыми электродами	50

2.1.5. Механизм процессов электрорафинирования и электроэкстракции с жидкими электродами (амальгамная металлургия)	50
2.1.6. Условия осуществления процесса электролиза ...	52
2.1.7. Контактное вытеснение металлов или цементация	54
2.2. Электролитическое производство цинка	57
2.2.1. Способы производства цинка	57
2.2.2. Электрохимические свойства цинка	59
2.2.3. Процесс электролиза в электроэкстракции цинка	62
2.3. Электролитическое производство кадмия	65
2.4. Электролитическое производство марганца	66
2.5. Электролитическое производство меди	70
2.5.1. Способы производства меди	70
2.5.2. Электрохимические свойства меди	70
2.5.3. Электрорафинирование меди	73
2.5.4. Электроэкстракция меди	78
2.6. Электролитическое получение металлических порошков	80
2.6.1. Условия электролитического получения металлических порошков	82
2.6.2. Электродные материалы для получения металлических порошков	84
2.6.3. Электрохимическое получение губчатых осадков меди и цинка	86
2.7. Электролитическое получение Fe, Co, Ni	89
2.7.1. Способы производства Fe, Co, Ni	89
2.7.2. Электрохимические свойства Fe, Co, Ni	90
2.7.3. Процесс электролиза в электрорафинировании никеля	93
2.7.4. Электрорафинирование кобальта и железа	96
2.7.5. Получение металлов высокой чистоты	97
2.8. Электролитическое производство олова и свинца	97
2.8.1. Электрорафинирование свинца	98
2.8.2. Электрорафинирование олова	99
2.8.3. Регенерирование олова из белой жести	100
2.9. Благородные металлы	101
2.9.1. Общие сведения	102
2.9.2. Электролиз в металлургии благородных металлов	103
2.10. Электролитическое получение других металлов	107
2.11. Использование гидроэлектрометаллургических процессов в Республике Беларусь	109

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ	116
3.1. Электрохимическое производство водорода	116
3.1.1. Применение и хранение водорода	116
3.1.2. Химические методы получения водорода	118
3.1.3. Получение водорода электролизом воды	121
3.1.4. Баланс напряжения на электролизере	122
3.1.5. Выход по току водорода	127
3.1.6. Конструкции электролизеров	127
3.1.7. Утечки тока	128
3.1.8. Электролиз воды под давлением	129
3.1.9. Новые направления в электрохимическом получении водорода	130
3.2. Производство хлора	134
3.2.1. Электрохимические способы получения хлора ...	135
3.2.2. Электролиз с твердым катодом	137
3.2.3. Электролиз с ртутным катодом	140
3.2.4. Метод с ионообменной мембраной	143
3.3. Электрохимическое производство гипохлорита натрия	151
3.4. Электрохимическое получение хлоратов	153
3.5. Электрохимическое производство хлорной кислоты и перхлоратов	156
3.5.1. Получение перхлоратов	156
3.5.2. Получение хлорной кислоты	158
3.6. Производство пероксида водорода, пероксодвусерной кислоты и ее солей	159
3.6.1. Непосредственное электрохимическое получение пероксида водорода	159
3.6.2. Электрохимическое получение пероксодвусерной кислоты	160
3.6.3. Электролитическое получение персульфата аммония	164
3.7. Электросинтез диоксида марганца	165
3.8. Электросинтез перманганата калия	168
3.9. Электросинтез органических соединений	170
3.9.1. Процессы электрохимического восстановления органических соединений	171
3.9.2. Электрохимическое окисление органических веществ	174
3.9.3. Электрохимическое получение иодоформа	177
ЛИТЕРАТУРА	178

Учебное издание

Великанова Ирина Алексеевна
Иванова Наталья Петровна
Кубрак Павел Борисович
Жарский Иван Михайлович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Пособие

Редактор *А. С. Аристова*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *А. С. Аристова*

Подписано в печать 04.11.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10,7. Уч.-изд. л. 11,0.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.