

Федеральное агенство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»

Андреев И.Н.

**Введение
в электрохимические технологии**

*Краткий конспект лекций для студентов химико-
технологических специальностей*

Казань
2006

УДК 541.13(076.5)

Андреев И.Н. Введение в электрохимические технологии. Краткий конспект лекций для студентов химико-технологических специальностей /Казан. гос. технол. ун-т; И.Н. Андреев. Казань, 2006. 78 с.

ISBN 0-0000-0000-8

Дано краткое описание процессов, лежащих в основе электрохимических технологий в машиностроительных и приборостроительных производствах, в производстве товарных химических продуктов, в электрохимической энергетике, в электрохимической металлургии. Кратко описаны электрохимические технологии защиты от коррозии крупных технических объектов.

Предназначен для студентов химико-технологических специальностей вузов.

Подготовлен на кафедре технологии электрохимических производств.

Печатается по решению методической комиссии специальности 240302 – технология электрохимических производств.

Рецензенты: проф. Ахметов Т.Г.,

проф. Сайфуллин Р.С.

Электронная версия пособия: <http://andreevin.narod.ru/>

© Андреев И.Н.

© Казанский государственный технологический университет

Предисловие

Задачей данного краткого учебного курса является ознакомление студентов с предпочтительными областями использования электрохимических технологий в современных производствах, с теми товарами и услугами, при производстве которых применяют электрохимические технологии. Курс не предусматривает подробного ответа на вопрос, как это делается, и ограничивается самыми общими представлениями об этом. Подробное рассмотрение ответов на такой вопрос предстоит тем студентам, которые в дальнейшем будут специализироваться в области электрохимических технологий. Тогда же им предстоит и изучение фундаментальных законов, которые позволяют ответить на вопрос, почему происходит тот или иной процесс, лежащий в основе рассматриваемой электрохимической технологии.

Содержание учебного курса и распределение отведенного учебного времени по темам показано в таблице.

	Тема	Объем
1	Электрохимические процессы – основа электрохимических технологий.	2 часа
2	Электрохимические технологии в производстве изделий в машиностроении и приборостроении	2 часа
3	Электрохимические технологии в производстве товарных химических продуктов	2 часа
4	Электрохимические технологии защиты от коррозии крупных технических объектов	2 часа
5	Электрохимическая металлургия.	2 часа
6	Электрохимическая энергетика.	2 часа

При подготовке издания использованы статьи, на которые сделаны соответствующие ссылки, а также материалы сайта <http://electrochem.cwru.edu/encycl/>

Тема 1.

Электрохимические процессы – основа электрохимических технологий

Общие понятия

Технология – наука о ремеслах, о производстве. Электрохимические технологии (ЭХТ) многообразны и могут быть для облегчения ознакомления с ними разбиты на ряд разделов в соответствии с выбранным классификационным признаком. Например, в соответствии с природой производимых продуктов или услуг. По мере развития электрохимических технологий изменялись содержание и масштабы использования ее разделов. В основе всех электрохимических технологий лежат электрохимические процессы в электрохимических системах на границах электрод-электролит (межфазных границах). Они характеризуются, как и другие химические процессы термодинамическими и кинетическими параметрами.

Современный этап развития электрохимии межфазных границ как науки характеризуется, как отмечают специалисты¹ как переход от феноменологических к молекулярным подходам. При этом детализация феноменологических подходов играет важную роль в «состыковке» расчетов и теоретических прогнозов молекулярного уровня с экспериментом. Выделяют следующие центральные проблемы.

→ Разработка молекулярных моделей строения межфазных границ и адсорбционных слоев.

→ Теоретическое описание и молекулярное моделирование элементарных стадий переноса заряженных частиц через межфазные границы.

→ Установление кинетики и механизмов электрокаталитических процессов и создание моделей, учитывающих молекулярное строение адсорбционных слоев.

¹ Петрий О.А., Цирлина Г.А.

→ Развитие феноменологических и микроскопических представлений о механизмах образования и роста новых фаз и коррозионно-электрохимических явлений.

→ Создание теоретических основ электрохимических методов получения материалов с заданными (нано)структурой и свойствами и определение принципов функционирования таких материалов. Выявление специфических особенностей электрохимических явлений в наноразмерных системах.

→ Совершенствование представлений о сложных стадийных электродных процессах на основе прямого наблюдения их интермедиатов и новых решений макрокинетических задач.

Большинство сформулированных выше фундаментальных проблем существовало в электрохимии межфазных границ на протяжении последних 30-50 лет, и современный этап характеризуется лишь смещением некоторых акцентов. В то же время формулировкой наноэлектрохимических проблем и задач наука полностью обязана прогрессу последнего десятилетия.

Достижения электрохимической науки определяют современное состояние и направления совершенствования ЭХТ. Электрохимические технологии² – это технологические процессы, используемые в производстве товаров и услуг, в основе которых лежат электрохимические процессы.

К основным группам ЭХТ относятся:

- электрохимическая энергетика;
- электрохимическая металлургия;
- электрохимические технологии химических товарных продуктов;
- электрохимические технологии в производстве изделий и инструмента в машиностроении и приборостроении;

² D. J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam (1979); T. Z. Fahidy, *Principles of Electrochemical Reactor Analysis*, Elsevier, Amsterdam (1985); K. Scott, *Electrochemical Reaction Engineering*, Academic Press, London (1991); D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic and Professional, 1993.

- электрохимические технологии, используемые для защиты от коррозии объектов техники;
- электрохимическая сенсорика;
- электрохимические технологии в здравоохранении;
- электрохимические технологии пищевой воды.

Некоторые из классов современных электрохимических технологий в наиболее общих чертах рассмотрены в этом пособии.

Сильные и слабые стороны электрохимических технологий

Преимущества.

1. При производстве химических продуктов с помощью электрохимической технологии достигается высокая селективность электрохимических процессов, так как процессы окисления и восстановления на электродах протекают с участием электронов (а не сложных химических соединений в качестве реагентов).

2. В электрохимических процессах легко изменяется потенциал изменением тока, протекающего через электрод, достигая таких значений окислительно-восстановительного потенциала, которые создают уникальные возможности для процессов окисления и восстановления.

3. С использованием диафрагм или ионообменных мембран в электролизерах оказывается возможным одновременно получать несколько чистых продуктов (например, при электролизе раствора $NaCl$ получают Cl_2 , H_2 и щелочь).

Недостатки.

1. Большой расход электроэнергии, которая затрачивается на электрохимические превращения.

2. Относительно невысокая производительность электрохимических процессов (гетерогенных процессов, протекающих на границе электрод-раствор). В результате имеют место относительно высокие капитальные затраты на оборудование, здания.

В настоящее время нашли широкое применение пористые электроды, позволяющие значительно увеличить удельные поверхности, на которых осуществляются электрохимические

реакции. Это позволяет повысить производительность электрохимических устройств за счет повышения плотности тока, в общем случае, путем повышения «амперной нагрузки» на единицу производственной площади.

При общей оценке вклада в экономику ЭХТ следует отметить, что только стоимость хлора и щелочи, производимых электролизом, составляет около 10 % общей стоимости продукции химической промышленности. Общая мощность ХИТов, находящихся одновременно в эксплуатации, превышает мощность всех электростанций мира.

С экологической точки зрения электрохимические производства характеризуются весьма токсичными продуктами (Cl_2 и F_2) и использованием в производстве сильно токсичных веществ: ртуть в качестве электрода, асбест в качестве диафрагменного материала и т.д.. Поэтому вопросы охраны труда и техника безопасности очень важны!

Электрохимический объект - это основной элемент электрохимической технологии. Объект может принадлежать к классу искусственных или естественных электрохимических объектов. Могут быть объекты, являющиеся промежуточными. Искусственные объекты – это электрохимические устройства, естественные – коррозионные процессы.

К промежуточным можно отнести безэлектролизные объекты (функционирующие без внешнего тока), в которых проходящие на поверхности технических объектов самопроизвольные окислительно-восстановительные процессы.

Сюда относят процессы химической металлизации, травления, оксидирования, фосфатирования, хроматирования, пассивирования, активирования металлов и другие подобные технологические приемы. Они протекают самопроизвольно без внешнего тока, но условия оптимального протекания создаются искусственно.

Схема электрохимического устройства (ЭХУ) приведена на рис.1.1. Электроды 1 и 2 являются электронными проводниками (или полупроводниками), электролиты 3 и 4 – ионные проводники, корпус 6 – изолятор.

В некоторых случаях герметичность ЭХУ нужна для того, чтобы электролиты не взаимодействовали с внешней средой. С помощью штуцеров 13 и 14 устройство может включаться в гидравлическую схему (постоянно или временно).

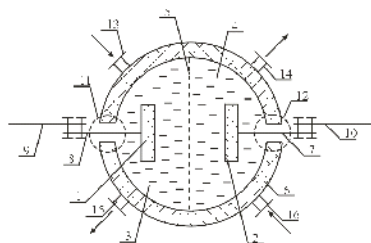


Рис. 1.1- Обобщенная схема электрохимического устройства-1, 2 – электроды (анод, катод); 3, 4 – электролиты,

находящиеся в анодном и катодном пространствах (анод – анолит, катод - католит); 5 – разделитель (сепаратор, диафрагма, мембрана), предназначен для формирования анодного и катодного пространств; 6 – корпус; 7, 8 – токоотводы от электродов (электронные проводники); 9, 10 – токоотводы от внешней цепи (элементы внешней электрической цепи); 11, 12 – узлы герметичного вывода токоотводов из корпуса электрохимического устройства.

Электроды ЭХУ могут быть твердыми, но могут быть и жидкими, например, таким является расплавленный катод в электролизере для получения алюминия или ртутный катод в хлорном электролизере. По геометрической характеристике они могут быть гладкими или пористыми. Поверхности электродов могут быть покрыты каталитическими слоями, природа которых может быть разнообразна, и определяется спецификой реакций на электроде.

Электроды могут быть газовыделяющими или газопоглощающими (газодиффузионными). Пористая структура электродов обеспечивает увеличение реакционной поверхности и увеличение интенсивности процесса в электрохимических устройствах. Важное место в электрохимических технологиях принадлежит электродам, при формировании которых используются явления гидридообразования и интеркаляции, а также электродам с полупроводниковыми, алмазными, каталитическими (в том числе, биокаталитическими) слоями.

Электролиты могут быть жидкими (водные или неводные растворы, расплавы), а также твердыми (в частности, твердый полимерный электролит в мембранно-электродных блоках топливных элементов или в электролизерах, например, хлорных или для получения водорода и кислорода).

Разделитель 5 выполняет функцию иногда очень простую: он предотвращает прямой контакт (электронный) анода и катода. Для этого может быть использована система стержней (эбонитовые палочки в щелочных аккумуляторах, или полимерная сетка в свинцовых аккумуляторах). Разделитель может выполнять функцию проточной диафрагмы, представляющий собой слой асбестового волокна или синтетического полимерного волокнистого материала на каком-либо носителе. Такой слой должен обладать достаточной пористостью для протока электролита из одного пространства в другое. Но пористость должна быть такой, чтобы исключалось проникновение пузырьков газа из одного электродного пространства в другое. Наиболее совершенными разделителями в электрохимических устройствах являются полимерные ионообменные мембраны. Они полностью гидравлически разделяют анодное и катодное пространства, и обеспечивают селективный ионный перенос анионов или катионов электролита из одного электродного пространства в другое.

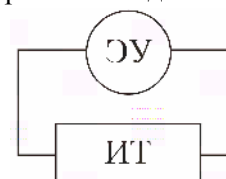


Рис.1.2 Электрохимическое устройство, работающее в качестве электролизера: ИГ – источник тока; ЭУ – электрохимическое устройство

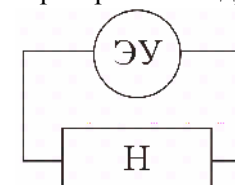


Рис.1.3 Электрохимическое устройство, работающее в качестве источника тока: ЭУ – электрохимическое устройство (гальванический элемент, топливный элемент), Н-нагрузка

Все перечисленные элементы с помощью корпуса (6) объединяют в единую конструкцию. Электроды с помощью контактов (7, 8) соединяют с проводниками (шинами). В

результате ЭХУ становятся элементами электрической цепи. Проводники, с помощью которых осуществляется подвод или отвод электрического тока от электрохимического объекта.

На рис.2 показаны примеры включения электрохимических объектов в электрические схемы. На этих рисунках – (1) и (3) - однотипные объекты, (4) – источник тока или потребитель электрической энергии. Если электрохимические объекты соединить последовательно, то они будут представлять собой батарею.

Электрохимические объекты могут использоваться в двух режимах: как источники тока или как потребители электрической энергии. В первом случае в ЭХУ происходит превращение (преобразование) химической энергии в электрическую; во втором случае происходит обратный процесс – подводимая извне электрическая энергия превращается в химическую энергию производимых продуктов. В первом случае ЭХУ - источник тока, во втором случае электрохимический объект является электролизером. ЭХУ включают в электрические цепи последовательно или параллельно. Последовательно включенные электролизеры называют серией или батареей. Схема включения определяет параметры электрической цепи. Так, если в качестве электрохимического устройства выбран гальванический элемент МЦ-системы, с напряжением на клеммах отдельного элемента - 1,5 В, то включив последовательно три таких элемента получают батарею с напряжением 4,5 В. Если электрохимическое устройство - свинцовый аккумулятор, то на клеммах его батареи, включающей 6 элементов, будет напряжение 12 В, так как отдельные элементы такого электрохимического устройства имеют напряжение равное 2 В.

Схемы соединений электрохимических устройств в электрические цепи приведены на рис. 1.4. Электрохимические устройства могут быть включены в гидравлические цепи. Гидравлическая схема серии последовательно включенных электролизеров показана на рис.1.6. На этой схеме ЭХУ включены в электрическую цепь последовательно, а в гидравлическую цепь они включены параллельно. Такая схема реально может

использоваться при электролизе воды. Продукты электролиза отводят от электролизеров по трубопроводам (гидравлическая цепь).

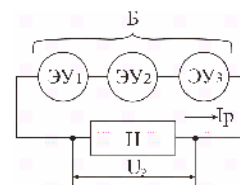


Рис.1.4 Схема последовательного включения однотипных электрохимических устройств, работающих в качестве источника тока на нагрузку: ЭУ₁₋₃ – электрические устройства; Н – нагрузка.

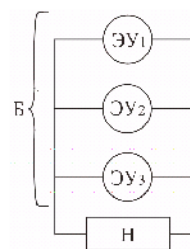


Рис.1.5 Схема параллельного включения однотипных электрохимических устройств, работающих в качестве источника тока на нагрузку: ЭУ₁₋₃ – электрические устройства; Н – нагрузка.

Отходящие продукты кислород-газ и водород-газ представляют собой эмульсии соответственно кислорода и водорода в электролите. Они отходят от электродов положительной и отрицательной полярности, подключенных в электрическую цепь. Левый электрод на этом рисунке – анод, правый – катод. В результате анодного процесса образуется при окислении воды кислород, а в результате катодного процесса при восстановлении воды – водород.

Электролизеры имеют разделители, назначение которых заключается в предотвращении смешения газообразных продуктов электролиза. Газы кислород и водород отправляются на стадию разделения. Электролит, который отделяется от газа, корректируется и возвращается в технологическую схему. Гидравлические и электрические цепи в совокупности представляют собой технологическую схему процесса.

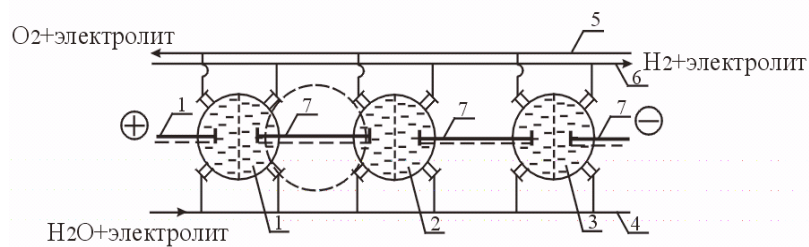


Рис.1.6. Схема электрического и гидравлического соединения объектов электрохимических объектов: 1,2,3 – элементы серии электролизеров, 4 – коллектор подачи электролита, 5,6 – коллектор сбора кислород-газа и водород-газа соответственно, 7- электрическое соединение электролизеров

Электроды, которые находятся в соседних электролизерах, удастся превратить в единую конструкцию, которая называется биполярным электродом. Одна сторона этого электрода работает в качестве катода, а другая часть – в качестве анода. Цепочку монополярных электролизеров удастся превратить в один биполярный электролизер.

Отдельную группу электрохимических объектов составляют объекты, «работающие» без подвода и отвода тока во внешнюю цепь. Одним из важнейших объектов такого типа является коррозионный процесс. На схеме рис.1.6 представлены наиболее существенные атрибуты, отмечаемые при рассмотрении коррозионного процесса. Здесь коррозионная среда – это чаще всего водный раствор или пленка влаги на поверхности металла. Между электродами 1 и 2 разделителя обычно нет, а электроды 1 и 2 замкнуты накоротко. Штриховая линия условно обозначает место контакта электродов электрохимического объекта.

В качестве коррозионной среды могут выступать и вещества в других состояниях. Это могут быть расплавы солей, твердые электролиты.

Коррозионные процессы при контакте металлов с естественными коррозионными средами протекают так, что окислителями в них являются ион водорода коррозионной среды или растворенный в ней кислород. Это дало основание назвать их

условно коррозионными процессами с водородной или кислородной деполяризацией. В некоторых случаях в качестве окислителей могут выступать как кислород, так и ион водорода. Тогда такие коррозионные процессы называют процессами со смешанной кислородно-водородной деполяризацией.

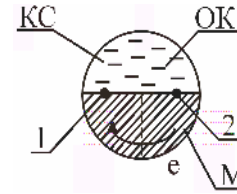


Рис.1.7. Схема коррозионного объекта – явления: М – корродирующий металл; КС – коррозионная среда; ОК – окислитель; 1,2 – участки поверхности, на которых могут протекать процессы окисления металла и восстановления окислителя, 1- анодный участок, 2 – катодный участок

Электрохимические объекты - явления могут быть также основой технологических операций, в частности, в гальванотехнике. Короткозамкнутость анодного и катодного пространств приводит к тому, что технологические операции являются бестоковыми. К таковым относятся процессы нанесения конверсионных покрытий. Примерами являются оксидные, фосфатные, хроматные, оксалатные и другие покрытия.

Под термином электрохимическая сенсорика³ можно понимать мир сенсоров, действие которых основано на электрохимических явлениях. Сенсоры – это чувствительные элементы (датчики - преобразователи неэлектрических величин в электрические). Электрохимические сенсоры могут входить в состав аналитических систем, позволяющих распознавать вещества в совокупности, одновременно оценивая их концентрации. Такие системы принято называть «электронный нос» и «электронный язык» по аналогии с органами чувств человека.

³ *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) S11-S16

Известны электрохимические сенсоры для измерения концентрации веществ в разных состояниях, находящихся в разных средах. Датчик для измерения pH является примером потенциометрического электрохимического сенсора. При этом измеряется потенциал индикаторного электрода, который по некоторому закону связан с концентрацией ионов водорода. С помощью электрохимических сенсоров измеряют концентрации веществ в жидких средах, в газах, расплавленных средах, например, измеряют концентрацию кислорода в расплавленном металле. С помощью электрохимических сенсоров измеряют, в частности, концентрации наркотических веществ, решают важные задачи в криминалистике.

Электрохимические сенсоры с жидким электролитом. – Существует два основных типа сенсоров, в которых используется жидкие электролиты: амперометрические и потенциометрические. Самым ранним примером амперометрического газового сенсора является кислородный сенсор Кларка, который использовался для измерения концентрации кислорода в крови. Амперометрические сенсоры производят сигнал, который связан с концентрацией аналита по закону Фарадея.

Схема амперометрического сенсора показана на рис. 1.1.

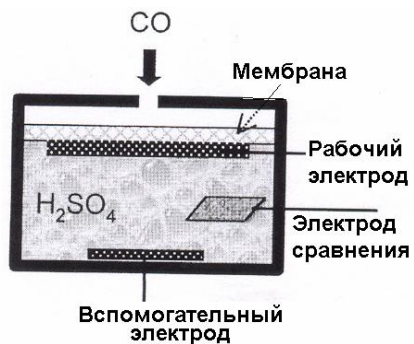


Рис. 1.8 Амперометрический газовый сенсор с жидким электролитом



Рис.1.9 Ионоселективный электрод (потенциометрический сенсор)

Он используется в условиях, когда массоперенос ограничен и поэтому ток линейно зависит от концентрации аналита. Этот тип сенсоров к настоящему времени разработан во многих различных модификациях и используется для широкого диапазона аналитов, таких как CO, оксид азота, H₂S, O₂, глюкоза, уникальные газы типа гидразина и многие другие.

Амперометрические газовые сенсоры обладают преимуществом перед другими видами сенсоров, так как их отличают небольшие размеры, низкая потребляемая мощность, высокая чувствительность. При этом они относительно дешевы. Благодаря этому амперометрические газовые сенсоры идеальны в виде портативных приборов контроля токсичных и взрывчатых газов.

Ионоселективные электроды. – Ионоселективные электроды (ИСЭ) принадлежат к группе потенциометрических химических сенсоров. Они основываются на измерении потенциала на поверхности индикаторного электрода, находящегося в контакте с анализируемой средой.

Хорошо известный стеклянный pH-электрод – типичный представитель ИСЭ. Он показан на рис.1.2. Разработка ионоселективных мембран обеспечивает развитие этого типа сенсоров.

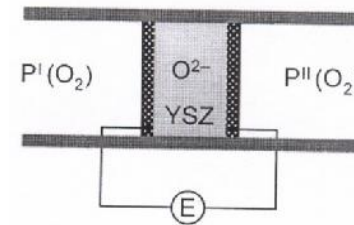


Рис. 1.10 Потенциометрический O₂ сенсор с твердым электролитом (концентрационная ячейка)

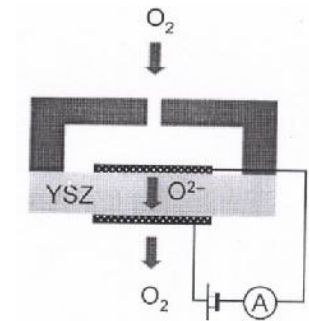


Рис. 1.11 Амперометрический O₂ сенсор с твердым электролитом

В отличие от амперометрического сенсора потенциометрический дает сигнал (разность потенциалов) при нулевом токе. Эта разность потенциалов является типичным параметром равновесия в электрохимической системе. Произведенный сенсором сигнал – это электродвижущая сила, которая зависит от активности аналита и описывается уравнением Нернста. Время ответа зависит, главным образом, от того насколько быстро может устанавливаться равновесие.

Таблица 1.1

Примеры областей использования электрохимических сенсоров

Область применения	Примеры обнаруживаемых химических веществ
Экология	SO _x , CO ₂ , NO _x , NH ₃ , H ₂ S, pH, ионы тяжелых металлов
Металлургия	O ₂ , H ₂ , CO, обычные загрязнители
Сельское хозяйство	NH ₃ , влажность, амины, CO ₂ , пестициды, гербициды
Продовольствие	Бактерии, биохимикаты, химикалии, грибковые токсины, влажность, pH, CO ₂
Предприятия коммунального обслуживания (газ, электричество)	O ₂ , CO, HC _x , NO _x , SO _x , CO ₂
Подготовка воды	pH, Cl ₂ , CO ₂ , O ₂ , O ₃ , H ₂ S
Нефтехимия	Обычные загрязнители, HC _x
Медицина	O ₂ , глюкоза, мочевины, CO ₂ , pH, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺ , Cl ⁻ , биомолекулы, H ₂ S, инфекционные заболевания, кетоны, газы анестезии
Космос	H ₂ , O ₂ , CO ₂ , влажность
КВП	CO, CH ₄ , CO ₂ , влажность
Промышленная безопасность	КВП, токсичные газы, горючие газы, O ₂
Вооруженные силы	Агенты, взрывчатые вещества, топливо
Автомобильный	O ₂ , H ₂ , CO, NO _x .

Сенсоры с твердыми электролитами. – Использование твердого электролита, вместо жидкого, позволяет конструировать электрохимические сенсоры для использования при высокой

температуре. Они могут работать и по потенциметрическому и по амперометрическому принципам (рис.1.2 и 1.4).

Примером потенциметрического сенсора является кислородный сенсор, основой которого является оксид циркония, стабилизированный иттрием. Он используется для контроля выхлопных газов в двигателях внутреннего сгорания. В состоянии равновесия сигнал сенсора описывается уравнением Нернста. Важное преимущество сенсором этого типа в том, что они работают в жестких условиях, которым сенсоры с жидкими электролитами не соответствуют. К электрохимической сенсорике относят и электрохимические аналоговые электрические преобразователи. В их числе могут быть интегрирующие и дифференцирующие устройства, в т.ч. и осуществляющие интегрирование или дифференцирование дробного порядка.

*Таблица 1.2
Принцип действия и некоторые особенности электрохимических сенсоров*

Тип сенсора	Принцип	Материалы	Аналит
Электрохимический сенсор (жидкий электролит)	Амперометрический	Соединения Pt, катализатор Au	H ₂ , O ₂ , O ₃ , CO, H ₂ S, SO ₂ , NO _x , NH ₃ , глюкоза, гидразин
Ионоселективный электрод	Потенциметрический	Стекло, LaF ₃ , CaF ₂	pH, K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , F ⁻ , Ag ⁺
Сенсор с твердым электролитом	Амперометрический	ЦСИ, Н ⁺ -проводник	O ₂ , H ₂ , CO
	Потенциметрический	ЦСИ, β-глинозем, Nafion	O ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO _x , H ₂ S, Cl ₂ , H ₂ O

Российское приборостроительное предприятие «ОПТЭК» поставляет электрохимические сенсоры для определения кислорода (O₂), оксида углерода (CO), сероводорода (H₂S),

диоксида серы (SO₂), оксида азота (NO), диоксида азота (NO₂), хлора (Cl₂), хлороводорода (HCl)⁴.

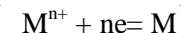
Электрохимические технологии широко используют в здравоохранении. В терапии применяют ряд электрохимических приемов, которые основаны на действии электрического тока на органы, подверженные патологии. Электрохимические технологии используются для очистки крови с помощью аппаратов, обеспечивающих электродиализ (искусственная почка). Некоторые технологии позволяют выводить из организма яды, разрушая их в катодном или анодном процессах (искусственная печень). Электрохимические методы (технологии) применяются также для диагностики патологического состояния. Развиваются электрохимические технологии пищевой воды.

⁴ <http://www.optec.ru/about.html>

Тема 2.

Электрохимические технологии, используемые для производства изделий и инструмента в машиностроении и приборостроении

В основе технологий, используемых в производстве металлических изделий и инструмента, лежат две электрохимические реакции. Первая – катодная реакция:



позволяет получать в результате электрохимического процесса металл M , который формируется в виде тонкого слоя (покрытия на поверхности детали) или в виде достаточно массивного образования – изделия. Эти две технологические разновидности полезного использования катодной электрохимической реакции называют гальваностегией и гальванопластикой (электроформованием).

Если на поверхности заготовки проводят анодную электрохимическую реакцию $M = M^{n+} + ne$, геометрические параметры заготовки изменяются в нужном направлении.

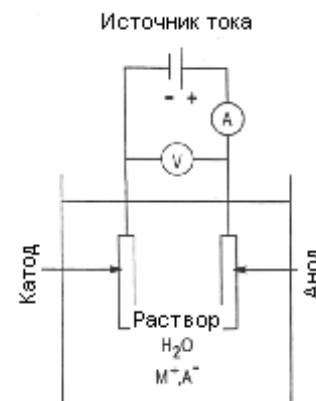


Рис.2.1. Схема ванны для нанесения гальванического покрытия или проведения гальванопластических работ

Процессы, основанные на анодном формообразовании, могут быть основой многих технологических процессов, используемых при изготовлении металлических изделий. При анодной

поляризации на многих металлах можно также получать оксидные или солевые слои, образующие конверсионные покрытия.

Таким образом, электролиз используют для получения покрытий и производства изделий (рис.2.1). Покрытия наносят на заготовки, а изделия формируют с помощью катодного осаждения металла с использованием форм или путем анодного растворения металлических заготовок в камерах специальных станков для электрохимической размерной обработки.

Известные примеры применения катодного осаждения и анодной обработки охватывают очень широкий размерный диапазон, как заготовок, так и формируемых при электролизе субстанций. Так, гальванические слои наносят на лист в металлургическом производстве (оцинкованный лист для кузовов автомобилей), а многослойные покрытия применяют для автомобильных бамперов. В то же время в приборостроении нашла применение микрогальваника, когда процессы контролируются размерами в микрометровом и наноразмерном диапазонах. Примером может служить процесс производства электроосажденных матриц для тиражирования голографических изображений. В этом случае параметры микрорельефа, получаемого электроосаждением металла, измеряются десятками нанометров.

Анодные процессы формообразования используются для изготовления изделий, в основном, из высокопрочных материалов, механическая обработка которых затруднена или сопряжена с большим износом инструмента. Существуют также прецеденты, когда аналоги электрохимической обработки неизвестны. Это, в частности, может иметь место при весьма сложных геометрических характеристиках изделий. Анодное растворение металлов в технологии машиностроения и в приборостроении применяют также для удаления дефектов механической обработки - снятия грата (заусенцев), возникающих в процессе механической обработки резанием (сверлении, фрезеровании, точении, протягивании и т.д.).

Важную роль играют электрохимические технологии при финишной обработке заготовок, в частности, обеспечивающей

создание оптимального профиля внутренних напряжений в поверхностных слоях обрабатываемых заготовок. Для обеспечения требуемого микрорельефа поверхностей обрабатываемых деталей применяют процессы электрохимического шлифования или электрохимического полирования. При этом режимы процессов и составы электролитов подбираются таким образом, чтобы параметры микрорельефа поверхности существенно улучшались после проведения процесса анодной обработки. Возможности регулирования микрорельефа разработаны также и для катодных процессов. При введении в электролит выравнивающих и блескообразующих добавок удается получать покрытия с достаточно гладкой поверхностью даже на шероховатых исходных поверхностях.

В приборостроении с помощью катодных процессов удается формировать микрогеометрию проводников на микрочипах и печатных платах. Специалисты в области электроосаждения металлов подчеркивают особую роль гальванотехники, которая оказала решающее воздействие на развитие компьютерной технологии, и продолжает развиваться в захватывающую область высокой технологии с многочисленными новыми применениями и вливаниями в микро - и нанотехнологию⁵.



Рис.2.2. Крыльчатое колесо, изготовленное методом микрогальваники (метод ЛИГА)⁶

⁵ J. Electrochem.Soc., **149** (3) S9-S20 (2002)

Примеры использования электроосаждения для изготовления изделий микромеханики приведены на рис.2.2 и рис.2.3. Они показывают уникальные возможности изготовления миниатюрных изделий в результате формирования их из электроосаждаемого металла. Такие тонкие процессы изготовления изделий микромеханики стали возможны благодаря разработке средств управления микрорельефом электроосажденных поверхностей.

Возможности такого управления демонстрирует рис.2.4, на котором показаны этапы последовательного заполнения электроосаждаемым металлом полукруговой канавки диаметром около 10 мкм. На рис.2.4 видно, что при относительно небольшой толщине слоя электроосажденного металла микрорельеф внешней поверхности оказывается выровненным.

О хорошей управляемости процесса электроосаждения свидетельствует сопоставление морфологии осадков на рис.2.4 и рис.2.5. В первом случае осадки являются нанокристаллическими, а во втором случае можно наблюдать причудливой формы дендриты с размерами в микрометровом диапазоне.

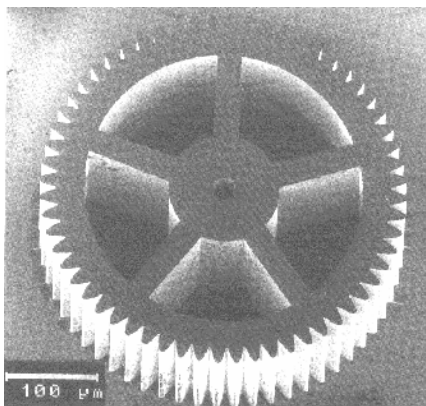


Рис.2.3. Зубчатое колесо, изготовленное методом микрогальваники (метод ЛИГА)⁷

⁶ *J. Electrochem.Soc.*, **149** (3) S9-S20 (2002)

⁷ *J. Micromech. Microeng.* 2 (1992) 225-228

Гальванопластика позволяет получать изделия из электроосажденного металла. В этом процессе для получения изделий применяют катодную электрохимическую реакцию

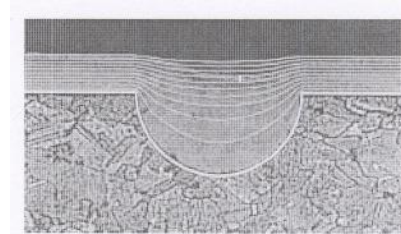


Рис.2.4. Схема процесса электрохимического выравнивания поверхности с микроуглублением вследствие действия выравнивающих добавок при электроосаждении никеля⁸

Особенностью и преимуществом этого процесса является очень точное воспроизведение геометрических форм катодов – основ, на которых формируются изделия. Это свойство гальванопластики позволяет применять ее для изготовления инструментов в машиностроении и приборостроении.

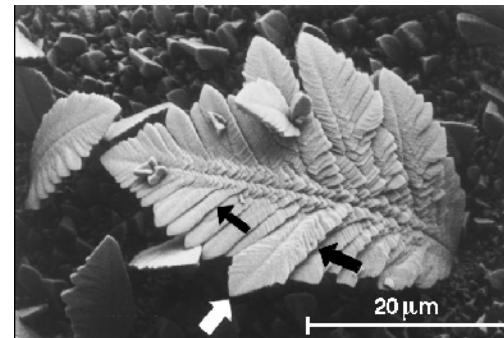


Рис.2.5. Морфология осадка цинка, осажденного на поверхности алюминия в результате контактного обмена (цинкатная обработка)⁹

. Используя гальванопластику, изготавливают формы для отливки металлических изделий, для производства изделий из пластмасс, особенно, когда очень важно выполнить инструмент

⁸ J. Electrochem.Soc., **149** (3) (2002)S9-S20

сложной формы. Гальванопластика позволяет очень точно воспроизводить микрорельеф поверхности оригинальных изделий, что также является важным качеством способа.

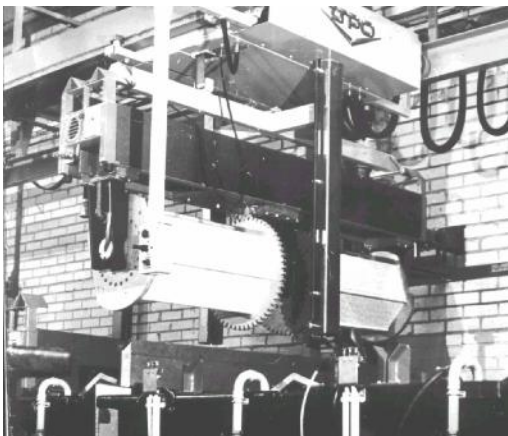


Рис. 2.6. Фрагмент линии гальванических покрытий массового производства

Одной из областей использования гальванопластики является производство компонентов электронной техники. Проводники микрочипов и печатных плат формируют катодным осаждением металлов. Новые возможности электрохимических технологий создаются при сочетании с разнообразными физическими воздействиями. Так возникла лазерная микрогальваника. Лазерный луч определяет локализацию процесса электроосаждения.

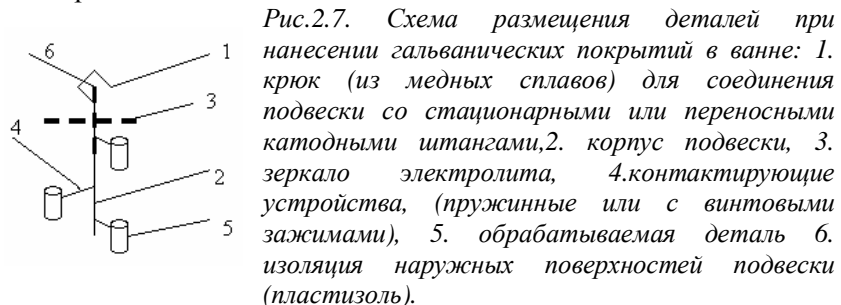


Рис.2.7. Схема размещения деталей при нанесении гальванических покрытий в ванне: 1. крюк (из медных сплавов) для соединения подвески со стационарными или переносными катодными штангами, 2. корпус подвески, 3. зеркало электролита, 4. контактирующие устройства, (пружинные или с винтовыми зажимами), 5. обрабатываемая деталь 6. изоляция наружных поверхностей подвески (пластизоль).

⁹ *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 799-804

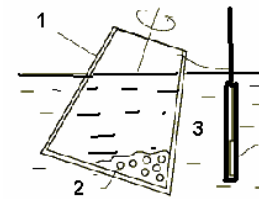
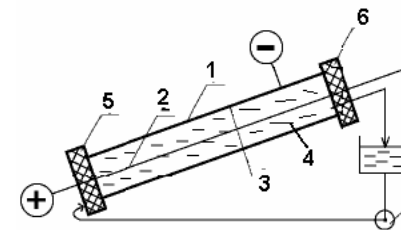


Рис.2.8.Схема гальванического покрытия деталей с использованием погружного колокола: 1. емкость, погружаемая в электролит, имеющая перфорированные стенки, для загрузки обрабатываемых деталей насыпью, 2. загрузка обрабатываемых деталей, 3. электролит, 4. анод.



1-обрабатываемая деталь, 2-анод,3-поверхность, на которую нужно нанести покрытие,5,6 - крышки, в которых есть отверстия для потока электролита, 7-емкость, в которой происходит разделение электролита и газов,8-насос, обеспечивающий проток

Рис.2.9. Схема нанесения локального гальванического покрытия на внутреннюю поверхность трубчатой детали.

Целенаправленное воздействие внешних магнитных полей на электрохимические процессы позволяет тонко регулировать процесс путем оптимального сочетания напряженностей электрического и магнитного полей в реакционной зоне. Эта новая область электрохимической технологии, используемая для изготовления изделий, именуется магнитоэлектролизом¹⁰. Электрохимические покрытия получают в машиностроении, приборостроении путем электроосаждения металлов обычно из их соединений в водных растворах. В редких случаях, например, при получении алюминиевых покрытий используют неводные растворы.

¹⁰ J. Appl. Electrochem. 29.(1999) 577-584,.

Принципиальная схема процесса электролиза при катодной или анодной обработке достаточно крупных заготовок приведена на рис. 2.1, а на рис.2.6 показан фрагмент производственной линии для нанесения гальванических покрытий в массовом производстве. Операционные схемы обработки деталей, используемые в традиционной гальванотехнике, показаны на рис 2.7-2.9. Здесь приведены схема нанесения покрытий на подвеске, когда детали закрепляют в определенном положении в гальванической ванне. Показан пример технологического оснащения для нанесения покрытий на детали, загружаемые в ванну насыпью, например, внутрь перфорированного колокола - рис 2.4 (или барабана), и схема нанесения локальных покрытий на некоторый тем или иным способом выделенный участок поверхности детали. На рис 2.5 приведен пример нанесения покрытия на внутреннюю поверхность трубчатой детали.

Важной характеристикой получаемых покрытий является их коррозионная устойчивость и защитная способность. Для характеристики защитной способности применяют понятие полярности нанесенного покрытия. С этой точки зрения различают катодные и анодные покрытия. В качестве анодных покрытий используются более активные, т.е. более электроотрицательные металлы, чем основной металл. Примером анодного покрытия является цинк, осажденный на сталь. Покрытия металлами более благородными, чем основа - называют катодными. Примерами могут быть медь, никель, серебро, золото, платина на стальной основе. Все эти покрытия катодные.

Считается, что анодные покрытия в местах дефектов обеспечивают катодную поляризацию (электрохимическую защиту) металлов основы. Наоборот, катодное покрытие в местах дефектов вызывает анодную поляризацию металла основы, следствием чего является возникновение точечных - локальных разрушений. Кроме металлических покрытий, с помощью химических процессов получают и неметаллические покрытия. Наиболее распространены оксидные покрытия на алюминии, которые получают в результате электрохимического оксидирования (анодирования). В этом случае обрабатываемая

заготовка является анодом в электрохимическом процессе. Операция анодирования особенно широко применяется в авиастроении, вертолетостроении и других отраслях, связанных с применением алюминиевых сплавов, как в виде листа, так и в виде изделий сложной формы. Цветное анодирование, позволяющее получать необходимые цветовые решения, инициирует широкое применение алюминиевых сплавов в архитектурном дизайне, что используют при проектировании и строительстве зданий.

Электрохимические технологии, связанные с нанесением покрытий, объединяют термином *гальванотехника*. Чаще всего гальванотехнические работы производят в гальванических цехах. Таких цехов на российских предприятиях насчитывается около 10 тысяч. Но в последние годы гальванотехника стала также предметом частного, мелкого бизнеса. Мелкие гальванические участки возникли, например, в мастерских, занимающихся техническим обслуживанием автомобилей. Наибольшее распространение в технике получили операции цинкования, меднения, никелирования и хромирования. Эти операции осуществляют в гальванических ваннах, используя в качестве источника тока выпрямители. Ток, даваемый выпрямителем, может изменяться в диапазоне от десятков до тысяч Ампер в зависимости от размеров обрабатываемых поверхностей и режима электролиза. Специализированные предприятия в больших масштабах используют электроосаждение других металлов. Например, производства электрических контактов имеют крупномасштабные процессы серебрения, золочения, родирования или платинирования. Кроме чистых металлов, в виде сплавов и композиций осаждают комбинации из двух или большего числа металлов. Электроосаждаемые композиции могут включать неметаллические частицы в виде второй фазы, оказывающей значительное влияние на свойства покрытий.

Покрытия могут классифицироваться по назначению, т.е. по функциям, которые обеспечиваются этими покрытиями. С этой точки зрения выделяют защитные покрытия (например, цинковые), назначение которых – повышение коррозионной устойчивости металлических (стальных) изделий. Защитно –

декоративные покрытия обеспечивают и защиту от атмосферной коррозии, и одновременно придают изделию декоративный вид (это, например, никелевые покрытия на стали, чаще применяют многослойные покрытия, которые включают медный, никелевый и внешний хромовый слой). Толщины медного и никелевого слоев в таких многослойных системах могут быть порядка 10-20 мкм, а хромового слоя – 1-2 мкм. Примером износостойкого покрытия является хромовое. В таком применении оно обычно имеет значительно большую толщину. Например, на поршневом кольце автомобильного двигателя хромовый слой может иметь толщину около 200 мкм.

Покрытия с оптическими свойствами могут быть, в частности, отражающими (серебряные зеркала), или светопоглощающими («черный хром»), для поглотительных элементов преобразователей солнечной энергии.

Электропроводящие покрытия используют для обеспечения надежности электрических контактов. Их применяют в соединителях для бытовой техники и для ответственной электронной техники. Требования к надежности электрического контакта в бытовой технике обычно ниже. Поэтому часто для этих целей используют никелевые покрытия, а для ответственных соединителей применяют покрытия из серебра, золота и из других благородных металлов.

Кроме металлических покрытий в гальванических цехах и в мастерских производят также неметаллические покрытия. Их осуществляют в операциях без тока, путем применения соответствующих химических реакций (протекающих по электрохимическому механизму). Наиболее распространенными операциями этого класса являются фосфатирование и хроматирование (операцию хроматирования называют также пассивированием). Фосфатные покрытия – это наиболее дешевые защитные покрытия на стальных деталях. Фосфатные покрытия бывают пористыми. Их защитные свойства усиливают за счет наполнения гидрофобизирующими жидкостями или промасливанием. Но, кроме защиты от коррозии, назначение этих покрытий - придание поверхности обрабатываемого изделия

специфических свойств. Так в частности, фосфатное покрытие используют при штамповке и глубокой вытяжке изделий из черного металла из-за того, что оно обладая свойствами твердой смазки, снижает усилия, приходящиеся на обрабатывающий инструмент, что увеличивает его износостойкость.

Хроматирование – обязательный элемент современных технологий цинкования. Все гальванические цинковые покрытия подвергают хроматированию, которое позволяет усилить защитную способность комбинированного покрытия, состоящего из металлического цинкового и конверсионного хроматного слоев. Хроматные слои обеспечивают также решение задач дизайна, то есть позволяют придавать нужный цвет поверхностям деталей, так как хроматные пленки на цинковом покрытии могут быть оранжевыми, зелеными, голубыми или другого цвета.

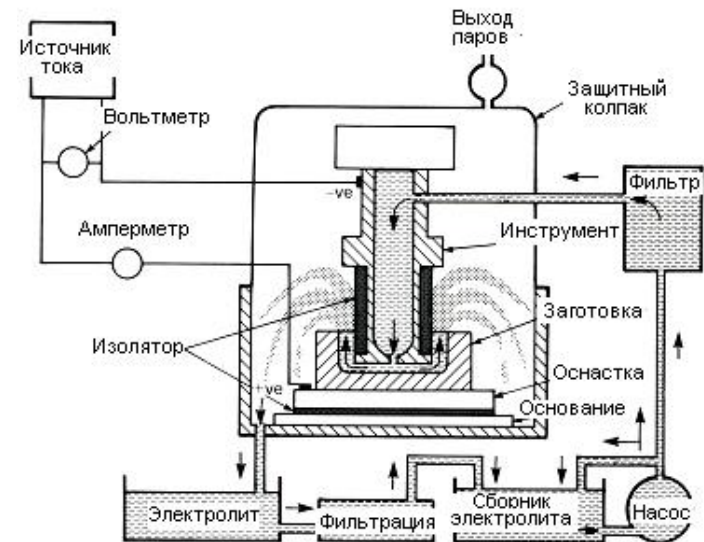


Рис.2.10. Схема устройства станка для анодной электрохимической обработки

По аналогии с фосфатированием используют оксидные покрытия на стальных деталях. У фосфатных слоев есть также особые свойства: они исключают смачивание поверхности жидким металлом, что находит применение в технике.

К бестоковым операциям в гальванотехнике относят также операции подготовки поверхности под нанесение покрытий: например, травление, активирование металла. Травление используют для удаления толстых слоев продуктов коррозии с поверхности.

При этом выявляется микроструктура металла, и создаются стандартные условия для формирования металлических или конверсионных покрытий. Активированием называют операцию легкого травления, которую производят непосредственно перед нанесением покрытия. Назначение ее – удаление тонких слоев продуктов окисления металла, которые формируются на предшествующих операциях обработки.

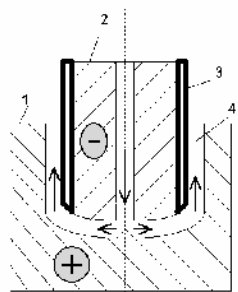


Рис.2.11. Схема процесса электрохимического «сверления» – 1- обрабатываемая деталь (анод), 2- электрод-инструмент, 3-изоляция на поверхности инструмента, 4- межэлектродный зазор

При травлении и активировании катодный процесс заключается обычно в восстановлении на поверхности ионов водорода, а анодной реакцией является растворение металла.

К бестоковым процессам относят и процессы химической металлизации: бестоковое меднение, бестоковое никелирование т.д. В этих процессах катодная реакция состоит в восстановлении ионов металла (медь, никель, золото и т.д.). В результате катодной реакции формируется слой металлического покрытия. Анодный процесс при этом состоит в окислении восстановителя, который вводят в раствор для химической металлизации. Такими

восстановителями при никелировании часто является гипофосфит, при меднении – формальдегид.

При электрохимической размерной обработке используется анодный процесс, т.е. обрабатываемая заготовка в электрохимической системе является анодом. Важной особенностью анодной электрохимической обработки является независимость процесса обработки от физико-механических свойств инструмента. Например, при обработке высокопрочных материалов используется катод - материал из меди. Названная особенность – это большое преимущество процесса, которое позволяет использовать этот способ, например, в двигателестроении, когда конструкционным материалом деталей являются высокопрочные сплавы.

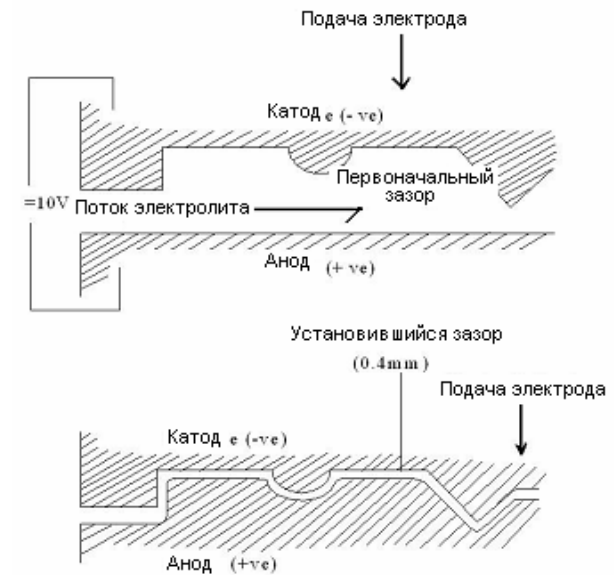


Рис.2.12. Схема процесса формирования рельефа в заготовке при анодной электрохимической обработке

Схема станка для электрохимической размерной обработки приведена на рис.2.10, на котором показано взаимное положение

обрабатываемой заготовки и инструмента, приведены гидравлическая схема движения электролита в межэлектродном зазоре и за его пределами, а также схема подачи тока к заготовке (анод) и инструменту (катод). Наиболее простой является операционная схема при прошивке отверстий в результате размерной электрохимической обработке (рис.2.11), которая показывает, что электролит через отверстие внутри инструмента подается в межэлектродный зазор, нижняя стенка которого (в заготовке) постепенно перемещается вследствие растворения металла.

Следящая система станка для электрохимической обработки поддерживает постоянный размер зазора между инструментом и заготовкой за счет подачи инструмента. Таким образом, в заготовке формируется глухое или сквозное отверстие, повторяющее геометрию инструмента.

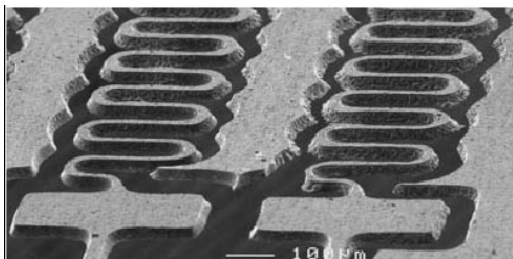


Рис.2.13. Схема формирования микроизделия путем анодного растворения через маски¹¹

Операционная схема при использовании электрохимической размерной обработки для формирования инструмента, например, гравюры штампа, приведены на рис.2.12. В начале процесса, как видно из рисунка, межэлектродный зазор может быть большим, но по мере удаления металла за счет растворения заготовки межэлектродный зазор стабилизируется. Особенностью режима традиционной анодной электрохимической обработки является большая скорость потока электролита в межэлектродном зазоре.

¹¹ J. Micromech. Microeng. 14, (2004) 76–80.

¹¹ J. Appl. Electrochem. 33, (2003), 135–142.

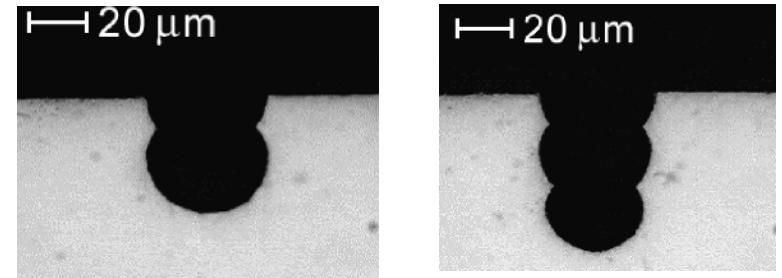


Рис.2.14. Поперечные микрошлифы титановой плиты с отверстиями, сформированными приемами микроразмерной обработки¹²

В отличие от этого, процессы формирования изделий микромеханики (микроразмерная электрохимическая обработка) происходят обычно в перемешиваемых электролитах. Такие процессы позволяют изготавливать изделия с размерами, измеряемыми в мкм. На рис. 2.13 приведена схема формирования изделия из листового материала, полученного, например, электроосаждением, а на рис.2.14 приведены микрошлифы заготовки из титана с сформированными отверстиями диаметром в несколько мкм.

Широкое применение в разных областях производства разнообразных изделий из непроводящих материалов находят технологии их электрохимической металлизации. Использование таких технологий сопровождается операциями подготовки поверхности, состоящими в нанесении нанослоев катализаторов (часто, палладия), на которые без применения тока осаждают слой металла небольшой толщины, например, как показано на рис. 2.14, медный слой толщиной 60 нм. Такой слой обычно служит основой для электролитического формирования более толстых слоев металла.

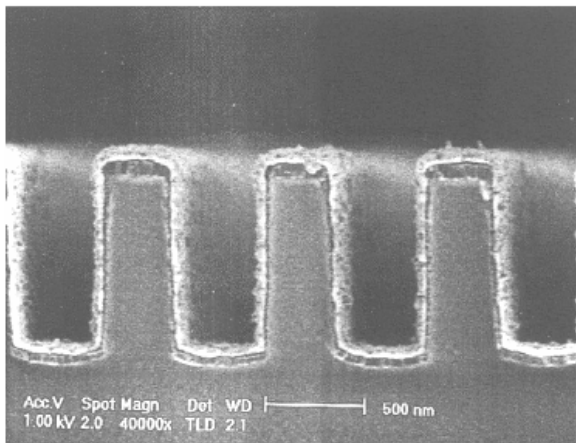


Рис.2.14. Вид образца с канавками, покрытыми 60-нанометровым слоем меди поверх барьерного слоя TiN. Полученный слой меди служит основой для электроосажденного слоя меди «большой» толщины¹³.

¹³ *Microelectronic Engineering 50 (2000) 441–447*

Тема 3.

Электрохимические технологии в производстве товарных химических продуктов

В настоящее время электролизом в больших объемах получают преимущественно неорганические химические продукты. Особо важное значение имеет производство хлора и щелочи. Однако наряду с этими химическими товарами с использованием электрохимических технологий производят наиболее активные восстановители (литий, натрий, кальций и т.д.) и окислители (фтор, хлораты, нитраты и т.д.), без которых не могут обходиться многие промышленные технологии.

При получении неорганических веществ используют электролиз водных растворов, при производстве органических веществ применяют электролиты на основе органических растворителей. Фтор, калий, натрий, литий и другие активные вещества получают электролизом расплавов. В этой области производства используются преимущества электрохимических технологий, обеспечивающих высокую селективность, которая основана на том, что электрохимическая технология позволяет получать чистые вещества и не требуются дополнительные затраты на разделение продуктов реакций. Селективность обеспечивается тем, что процессы окисления и восстановления происходят в отдельных реакционных зонах и продукты электролиза локализованы в катодном и анодном пространствах электрохимического аппарата. Возможность применения разделителей в электрохимическом аппарате в виде диафрагм и ион - селективных мембран обеспечивает возможность избирательного переноса катионов или анионов из одного пространства электрохимического аппарата в другое.

Многотоннажным продуктом химической промышленности, получаемым электролизом, является хлор. Его относят к стратегически важным химическим продуктам, и объем его производства в значительной мере определяет экономическую мощь государства.

Объемы производства и потребления хлора и щелочи в США характеризует рис. 3.1.

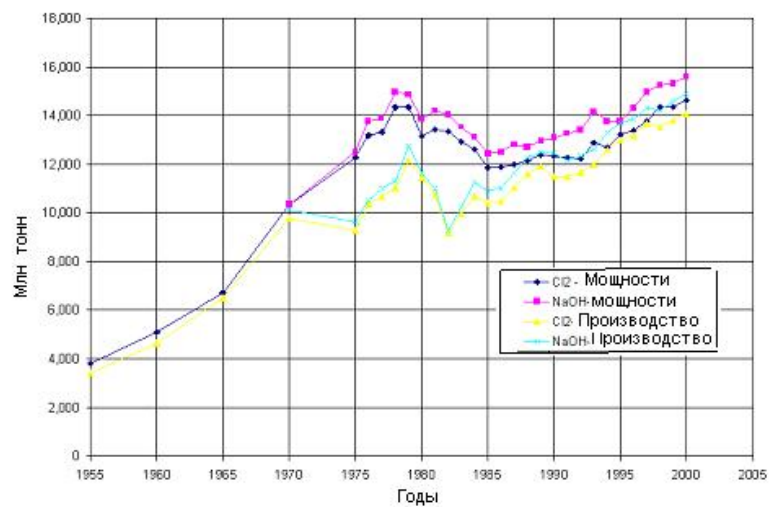


Рис. 3.1 Динамика производства и потребления Cl_2 и $NaOH$ в США

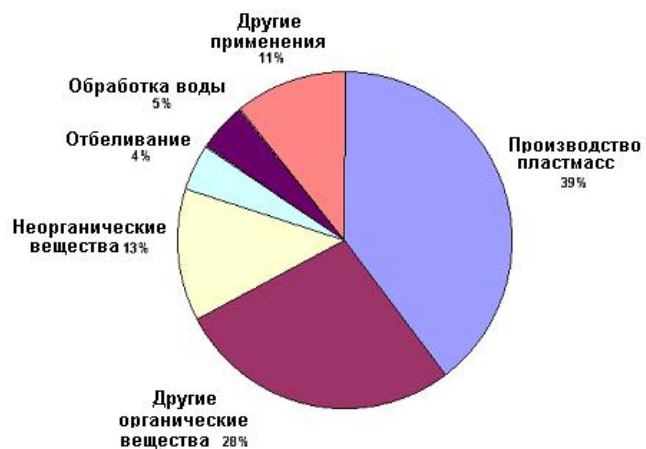


Рис. 3.2 Некоторые области использования Cl_2 в США

В настоящее время хлор в больших объемах используют в технологии пластмасс (винилхлорид), для отбеливания бумаги, а также для обеззараживания питьевой воды. Гидроксид натрия (NaOH) используют в целлюлозно – бумажной промышленности, в производстве металлов и дротраслях промышленности.

Распределение производимых хлора и щелочи между потребителями показано на диаграммах рис. 3.2 и 3.3.

В производстве хлора конкурентно существуют три способа: ртутный, диафрагменный и мембранный (рис.3.4-рис.3.6). Другая классификация способов производства хлора связана с природой катодов. Делят их на два класса - производство с жидким катодом и производство с твердым катодом.



Рис. 3.3 Некоторые области использования NaOH в США

Производство хлора и щелочи основано на использовании хлорида натрия и воды в качестве сырья, а продуктами этого производства являются хлор (Cl_2), каустик (NaOH) и водород (H_2).

Во всех трех способах хлор, щелочь и водород получают по следующей суммарной реакции:



Исходными веществами служат хлорид натрия и вода. При прохождении электрохимического процесса на аноде хлорид – ион окисляется до хлора, образуется газ - хлор; на катоде в первом и третьем способах производства выделяется водород в результате восстановления воды.

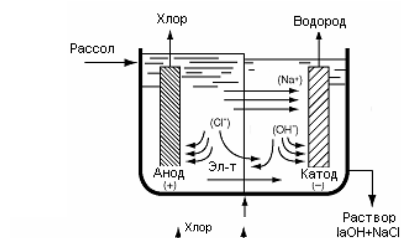


Рис. 3.4 Схема устройства хлорного электролизера с проточной диафрагмой

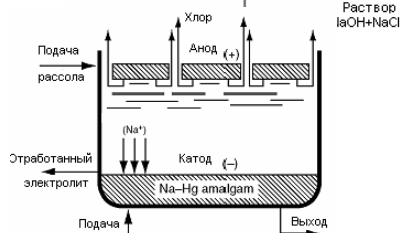


Рис. 3.5 Схема устройства хлорного электролизера с ртутным катодом

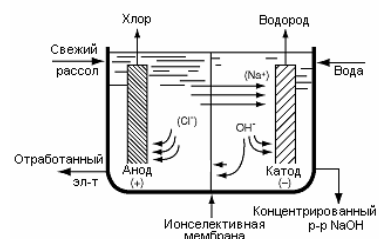


Рис. 3.6 Схема устройства мембранного хлорного электролизера

Соотношение объемов производств по этим трем способам в промышленности разных стран отличается (на рис. 3. 7 показано для США), но постепенно изменяется в пользу мембранного способа. Это связано с тем, что способ является экологически

чистым, тогда как ртутный связан с эмиссией ртути в окружающую среду.

Хлор в этих электролизёрах получают на анодах, изготовленных из стойких в этих условиях материалов. Современные электролизёры снабжены анодами ОРТА (окисно-рутениевый титановый анод). В старых конструкциях электролизёров использовались углеграфитовые аноды. Ещё раньше аноды изготавливали из платины. Электроды ОРТА: имеют в основе конструкции титан, на его поверхность нанесена плёнка оксида рутения¹⁴ с другими оксидами.



Рис. 3.7 Распределение объемов электролиза хлора и щелочи между основными способами производства в США

Катодная реакция в этих электролизёрах разная в зависимости от типа электрода. В первом случае в диафрагменном электролизёре на катоде выделяется водород. В результате в катодном пространстве образуется щёлочь. В ртутном электролизёре катодная реакция состоит в выделении Na, который образует с ртутью сплав – амальгаму натрия. Амальгама из

¹⁴ Напомним, что первооткрывателем рутения является К.Клаус - - проф. Казанского университета, наш земляк

электролизёра выносятся потоком и затем разлагается в разлагателе амальгамы при взаимодействии с чистой водой, образуя чистый раствор щёлочи и водород. В электролизёре третьего типа катодная реакция – выделение водорода на твердом электроде.

Второй и третий электролизёры позволяют получать чистую щёлочь, и такие производства развивались в связи с потребностями промышленности синтетических волокон. Первая схема (с твёрдым катодом) нуждается в большом количестве тепловой энергии, поскольку полупродуктом электролиза является раствор, содержащий NaOH и NaCl. (NaCl не полностью разлагается в электролизёре). Для отделения NaOH используют выпарку, для реализации которой необходимо большое количество тепла (пара). Свойства технологических схем повлияли на преимущественное использование их в разное время в разных странах. В тех местах, где было дешёвое тепло, развивалось преимущественно диафрагменное производство; где была дешёвая электроэнергия – с жидким катодом (ртутный электролиз). Мембранный электролиз возник относительно недавно. Его развитию способствовало движение за оздоровление окружающей среды. Правительства ряда стран под давлением общественности наложило ограничение на использование ртутного электролиза. В результате во многих странах ртутный электролиз был полностью вытеснен мембранным.

На рис. 3.8 представлено более подробное, чем на рис. 3.4 схематическое изображение диафрагменного электролизера для производства хлора и щелочи. На этом рисунке: 1 – корпус электролизера; 2 – анод, который подключен к положительному плюсу источника тока; катодом служит стальная сетка, на поверхности которой находится насосанная асбестовая диафрагма; электролит подается через штуцер 3 в анодное пространство. Он участвует в анодной реакции образования хлора, который выводится через штуцер 4. Электролит протекает через асбестовую диафрагму. Она является проточной.

На поверхности стальной сетки происходит восстановление молекул воды с выделением водорода, который удаляется из катодного пространства через штуцер 5.

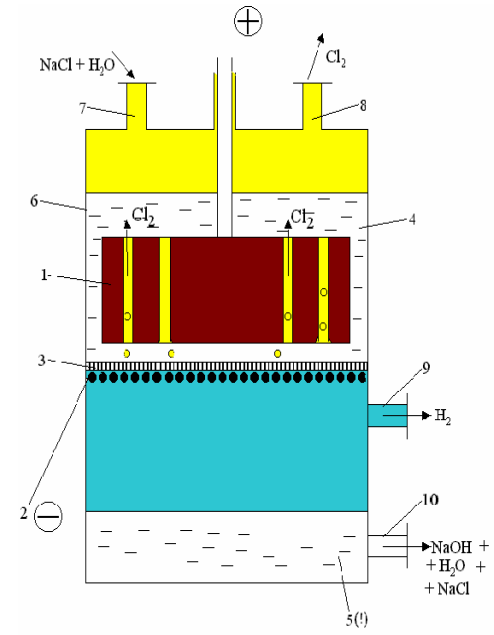


Рис. 3.8. Схема устройства электролизера для производства хлора и щелочи с твердым катодом и горизонтальной фильтрующей диафрагмой: 1-анод; 2-катод; 3- асбестовая фильтрующая диафрагма; 4- анолит; 5- католит; 7-10 –штуцеры для подачи рассола и удаления из электролизера продуктов электрохимических реакций.

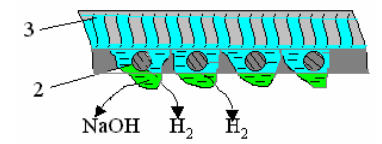


Рис. 3.9. Схема катодного процесса на сетчатом стальном катоде под проточной диафрагмой

Капли электролита, протекающего через сетку, собираются на дне электролизера и выводятся через штуцер 6. Здесь в

электролите преимущественно находятся все продукты катодного процесса, но вместе с ними из анодного пространства в катодное попадает хлорид натрия.

Для отделения щелочи от хлорида натрия используют выпарку. После разделения продуктов хлорид натрия может быть возвращен в начало процесса.

На рис.3.10 представлена более полная схема ртутного электролиза для производства хлора и щелочи. Отличительная особенность конструкции электролизера – это наклонное днище. Через штуцер 3 в электролизер подводится чистая ртуть, после прохождения электролиза в виде амальгамы удаляется через штуцер 4. Текущая по наклонному днищу ртуть является катодом, на котором ионы натрия восстанавливаются до металла и, растворяясь в ртути, образуют амальгаму.

На аноде, как и в первом случае, происходит окисление хлорид – иона до свободного хлора, который удаляется через штуцер 7. Рассол в электролизер (служащий электролитом) поступает через штуцер 1, отработанный обедненный электролит отводится через штуцер 2. Амальгама подается в разлагатель, который обычно расположен рядом. Разлагатель выполняет такую функцию: в нем амальгама взаимодействует с поступающей чистой водой. В результате этого процесса образуются чистый водород, щелочь и чистая ртуть. Главный продукт процесса – чистая щелочь.

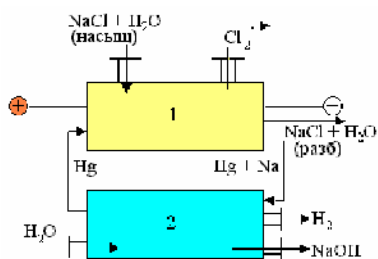


Рис.3.10. Схема ртутного электролизера (1) в комплекте с разлагателем (2) при производстве хлора, щелочи и водорода.

Таким образом, при ртутном методе на катоде происходит восстановление иона натрия (а не выделение водорода), который, растворяясь в жидком ртутном катоде, образует амальгаму. Катод в этом случае является проточным. В электролизер поступает чистая ртуть, а вытекает образовавшаяся амальгама. В следующем по технологической схеме аппарате, называемом *разлагателем*, происходит разложение амальгамы в результате взаимодействия с водой

В третьем способе в качестве разделителя межэлектродного пространства применяют мембрану, которая выполняет роль фильтра для селективного переноса ионов натрия из анодного пространства в катодное. В катодном пространстве мембранного электролизера происходит восстановление воды с выделением водорода и образованием гидроксид – иона OH^- . Перенесенные катионы натрия через мембрану из анодного пространства с гидроксид – ионами образуют щелочь NaOH по схеме:



Мембранный способ имеет значительные преимущества и перед диафрагменным, поскольку позволяет получать щелочь высокой чистоты. Концентрация щелочи в этом способе может быть столь высока, что позволяет потребителю использовать продукт без затрат на концентрирование путем выпаривания.

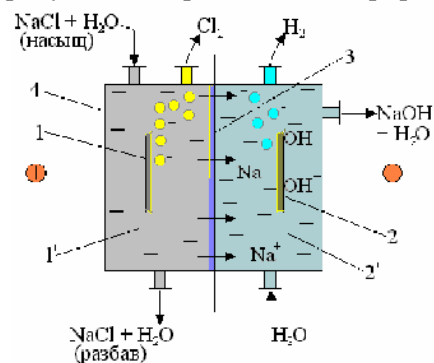


Рис.3.11. Схема устройства мембранного электролизера для производства хлора и щелочи: 1-анод; 2- катод; 3- полимерная мембрана; 1'-анолит; 2'-католит; 4 – корпус электролизера

Водород широко используется в химической промышленности для производства аммиака. Общемировой объём производства водорода порядка 24 - 30 млн.т/год. Основная часть

произведенного водорода расходуется в химической промышленности, на производство аммиака и метанола, а остальная в пищевой промышленности, металлургии, микроэлектронике, производстве стекла, синтетических волокон, технологии топлива. Существует множество других относительно мелких потребителей водорода. Треть мирового производства водорода приходится на водород, являющийся побочным продуктом различных технологических процессов. Например: производство хлора и щелочи сопровождается производством водорода. Остальная часть водорода получается из углеводородов. Доля электролитического водорода на мировом рынке составляет, примерно, 1%, что отражает не возможность, не объем доступного сырья, а высокую стоимость водорода, обусловленную высокими удельными затратами электроэнергии. Уменьшить затраты электроэнергии и повысить долю электролитического водорода можно за счет снижения перенапряжения электрохимических реакций, уменьшения омических потерь в электролите и диафрагме. Для этого должны быть разработаны новые катодные материалы, используемые в сборке анод – диафрагма - катод, с так называемым нулевым межэлектродным зазором. Это позволит снизить расход электроэнергии до 3,7 - 4,1 кВт· ч/ м³ водорода. В настоящее время практически достигнутые расходы находятся на уровне 4,5-6 кВт· ч/м³ водорода, при этом воды расходуется 805 г. Параллельно выделяется 0,5 м³ кислорода. Теоретический расход энергии 2,95 кВт· ч/ м³.

Существует множество областей потребления водорода, которые нуждаются в электролитическом водороде. Это связано с тем, что установки электролитического производства водорода могут быть изготовлены на самые разные мощности, поэтому электролизёры устанавливают в производствах нуждающихся в небольших объёмах водорода, например производства косметических средств, связанные с гидрогенизацией жиров. В этих производствах используют установки небольшой мощности.

В промышленном производстве используют две схемы электролиза воды. Первая основана на использовании биполярных электролизеров типа СЭУ и ФВ. Электроды в них называют

биполярными. Вторая нетрадиционная схема основана на применении твердых полимерных электролитов. Электролизеры этого типа собирают из мембранно - электродных блоков.

Электролитический водород отличается высокой чистотой, поэтому его применяют в области техники электронных компонентов. Водородно-кислородное пламя позволяет резать и сваривать тугоплавкие металлы; в небольших количествах его используют в производстве аккумуляторов, например для проведения сварочных работ при изготовлении свинцовых аккумуляторов; его используют и в антикоррозионной технике, например в качестве компонента так называемых защитных атмосфер (газовая смесь, используемая для безокислительного нагрева металлов), в этой защитной атмосфере на металле не образуется окалина.

При получении электролитического водорода с использованием водного раствора щёлочи (едкий натр) электроды (анод и катод изготавливают из стали, иногда из никелированной стали, ещё реже на поверхность электродов наносят катализатор. В межэлектродном пространстве находится электролит (раствор NaOH или KOH). Анодные и катодные пространства бывают разделены диафрагмой.

Во второй схеме в качестве электролита используется твёрдый полимерный электролит. Электролит – ионоселективная плёнка, толщина которой 50-100мкм. Плёнка селективно пропускает протоны (катион-проводящая пленка). С двух сторон на эту плёнку напылением наносят тонкие слои электродных материалов. В контакт с ними приводят токоотводящие сетки или токовые коллекторы. При работе такой системы в контакт с электродными материалами приводится чистая вода. При выделении кислорода на одной стороне мембранно-электродного блока и водорода на другой его стороне производятся газы кислород и водород. Они отводятся из электролизёра для разделения, кондиционирования, компремирования (сжатия) и подачи потребителю.

Две эти схемы имеют принципиальное отличие, состоящее в том, что перенос тока в первом случае происходит через водный

раствор NaOH, а во втором – через твёрдую полимерную плёнку. Поэтому она называется твёрдым полимерным электролитом (ТПЭ). Эта плёнка одновременно выполняет роль разделителя межэлектродного пространства. Толщина её очень мала, следовательно, межэлектродное расстояние уменьшается почти до нулевого. Проводимость материала плёнки очень высока, она на уровне проводимости однонормального раствора серной кислоты. Поэтому вторая схема позволяет получать водород с минимальными расходами электроэнергии и материалов, так как нужна только вода как сырьё, как реагент.

Принципиальное различие этих схем состоит в том, что по первой схеме используемый щелочной электролит находится в межэлектродном пространстве, разделенном диафрагмой. В случае второй схемы формирование межэлектродного пространства обеспечивается за счет твердой полимерной мембраны, выполняющей роль электролита в межэлектродном пространстве. В электролизер по второй схеме, в отличие от щелочного раствора, применяемого по первой схеме, подается чистая вода.

ТПЭ представляют собой мембрану (Nafion, МФ-4СК) из перфторированного полимера с функциональными сульфогруппами, обеспечивающими катионную проводимость. На мембрану из ТПЭ толщиной около 200 мкм с двух сторон наносят высокодисперсный электрокатализатор, контактирующий с пористыми коллекторами тока (толщина около 1 мм). Такая плотноупакованная конструкция, называемая мембранно-электродным блоком, является основным элементом электролизера и определяет его параметры (энергопотребление, массогабаритные характеристики, чистоту газов и т.д.).

Высокая степень развития поверхности электрокатализаторов, малое расстояние между электродами, низкое удельное сопротивление ТПЭ (менее 10 Ом·см при 90°C), отсутствие дополнительного сепаратора газов (диафрагмы) и уменьшение газонаполнения за счет организации отвода образующихся газов с “тыльной стороны” обеспечивают снижение массогабаритных характеристик практически на порядок и энергозатрат до 3,85-4,2 кВт·ч при плотности тока 1,0 А/см² при

температурах 80 - 140 °С и менее 4 кВт·ч при плотностях тока 0,5-0,8 А/см², что в несколько раз превосходит плотность тока в электролизерах типа СЭУ и ФВ при существенно меньших энергозатратах. Наряду с этим использование деионизированной воды и высокая газоразделительная способность ТПЭ обеспечивают чистоту получаемого водорода $\geq 99,99\%$. Процесс в целом отличается высокой экологической чистотой.

Как показывает анализ¹⁵, для России необходимо поэтапное наращивание производства водорода, уровень которого уже через 4 - 5 лет должен составлять 20 - 23 млн. т/год. Этот первый этап должен характеризоваться эффективным использованием водорода на транспорте, в металлургии, нефтехимии и т. д. В первые десятилетия нового тысячелетия объем производства водорода необходимо довести до 60 - 75 млн. т/год и широко использовать его во всех отраслях. Следующий этап - широкомасштабное применение водорода как основного и экологически чистого энергоносителя - отвечает уровню его производства в 200 млн. т/год.

¹⁵ Академик РАН Русанов В.Д.

Тема 4.

Электрохимические технологии защиты от коррозии крупных технических объектов

Большинство материалов, из которых изготовлены конструкции, включая металлы, постепенно деградируют в результате воздействия природных или техногенных факторов. В результате таких процессов конструкции выходят из строя. Иногда это сопровождается катастрофами с многочисленными человеческими жертвами. Изучение явления деградации металлов и выработка средств уменьшения скорости такой деградации, называемой коррозией, занимается наука – коррозиология. Средства повышения коррозионной устойчивости основаны на совершенствовании металлических материалов (создание коррозионностойкой стали и др.), разработка средств химзащиты материалов (покрытия, ингибиторы), совершенствовании условий эксплуатации конструкций (деаэрация и др.). Назначение этих технологий – повышение надежности эксплуатации объектов техники за счет уменьшения коррозионных потерь.

Коррозию определяют также как процесс разрушения металлических конструкций, различных объектов техники в результате физико – химического взаимодействия с внешней средой. Большая часть коррозионных процессов происходят по электрохимическому механизму. Это означает, что разрушение металла происходит в результате анодной электрохимической реакции. Причиной возникновения такой реакции является катодный процесс на поверхности металла. Обычно участниками катодных реакций являются кислород воздуха или ион водорода в кислых растворах, молекула воды в нейтральном растворе. Эти вещества по вышеупомянутой схеме катодного процесса принимают электроны, которые генерируются в анодной реакции: $M = M^{n+} + ne$. Именно эта реакция и выражает сущность процесса деградации конструкционного материала.

Природные среды обычно коррозионно активны (коррозивны). Это относится к морской, речной воде, влажным грунтам, охлаждающим водам в промышленных теплообменниках, теплоносителям.

В промышленности наряду с нанесением неметаллических защитных покрытий используют электрохимические технологии: анодную и катодную электрохимическую защиту. Например, в городах распределительные сети газа, воды обеспечиваются катодной электрохимической защитой. Все подземные магистральные трубопроводы транспорта газа и нефти, крупные продуктопроводы обязательно снабжаются катодной электрохимической защитой. Ее используют также для защиты корпусов судов, металлических элементов гидротехнических сооружений (шлюзовые стенки, створки, причальные стенки и др.)

Анодная электрохимическая защита применяется для защиты реакторов, емкостей для хранения и транспорта агрессивных жидкостей в химической промышленности.

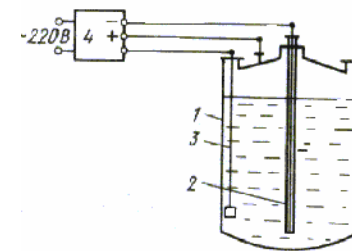


Рис. 4.1. Схема анодной защиты технического объекта: 1 - защищаемый технический объект (анод); 2 - катод; 3 - электрод сравнения; 4 - источник питания, регулируемый по потенциалу защищаемого объекта

Анодная электрохимическая защита (рис.4.1) имеет синоним *потенциостатическая защита*, так она называется в документах и инструкциях. Контролируемым параметром является потенциал объекта, при котором защищаемый металл находится в пассивном состоянии. Для его измерения используются специальные устройства – *датчики*, называемые *электродами сравнения*. Главное их свойство – постоянство значения их потенциала. Электроды эти конструктивно многообразны,

отметим для примера только более часто используемые на практике: медносульфатный электрод сравнения, имеющий потенциал $+0,25\text{В}$ по водородной шкале и хлоридсеребряный электрод сравнения, имеет потенциал $+0,2\text{В}$ по водородной шкале.

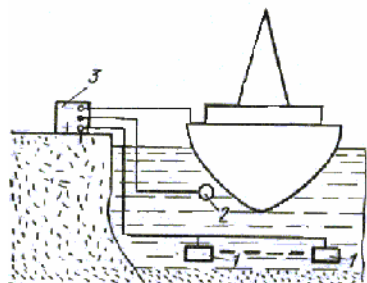


Рис. 4.2. Система катодной защиты от коррозии корпуса судна, находящегося у причальной стенки с питанием от постороннего источника, находящегося на берегу: 1 - аноды; 2 - электрод сравнения; 3 - источник защитного тока

На рис. 4.2 и 4.3 приведены схемы катодной электрохимической защиты в двух вариантах использования. В случае, показанном на рис. 4.2 катодная защита применяется для защиты от коррозии корпуса судна, находящегося у причальной стенки, а на рис.4.3 показано применение катодной защиты для подземного сооружения, например, трубопровода

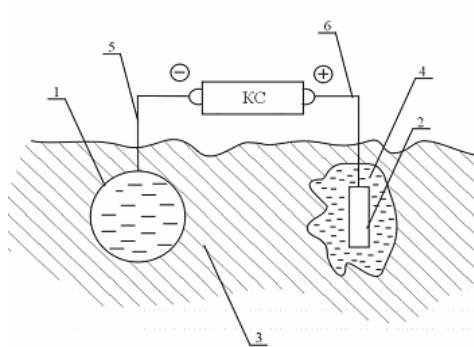


Рис.4.3. Схема катодной электрохимической защиты подземного сооружения: 1 - защищаемый объект-катод; 2 - анодный заземлитель; 3 - коррозионная среда; 4 - активизирующая засыпка; 5,6 - элементы внешней электрической цепи (кабели); КС - катодная станция

В соответствии с рис. 4.3 объектом катодной электрохимической защиты, например, может быть магистральный трубопровод из стали, имеющий некоторую толщину стенки δ . Трубопровод может использоваться для транспортировки некоторого продукта, например, газа, нефти, воды и т.п. Влажный грунт, с которым контактирует стенка трубопровода, является коррозионной средой, при взаимодействии с которой происходит коррозия трубопровода (коррозионный износ), толщина δ может изменяться до аварийного значения. На рис.4.2 и 4.3 приведены обязательные атрибуты катодной электрохимической защиты: анодный заземлитель, катодная станция – источник поляризующего тока, электрические кабели и активирующая засыпка. Источник тока обеспечивает поляризацию поверхности соприкосновения металлического сооружения с грунтом – коррозионной средой.

Анодную защиту применяют для повышения надежности и устойчивости работы оборудования предприятий химической промышленности. Это могут быть емкости для хранения или перевозки кислот, щелочей, хранилища для жидких химических удобрений, реакторы, например, для варки целлюлозы и др. Анодная защита применяется в тех случаях, когда металл может быть переведен за счет внешнего тока в пассивное состояние. Пассивность не всегда означает полное отсутствие растворения металла, но анодная защита позволяет на несколько порядков снизить скорость коррозии металла и увеличить продолжительность надежной эксплуатации оборудования. Анодная защита является одним из «продвинутых» способов антикоррозийной защиты, так как она предполагает, что процесс должен обязательно обеспечиваться автоматическим регулированием потенциала защищаемой конструкции. Поэтому синонимом анодной защиты является *потенциостатическая защита*.

Катодная электрохимическая защита используется для металлоконструкций, находящихся в контакте с естественными коррозионными средами, например, подземных городских водо-, тепло- газораспределительных трубопроводов, а также подземных

магистральных нефте-, газо-, продуктопроводов, скважин, подземных хранилищ, морских и речных судов, разнообразных гидротехнических сооружений.

На рис.4.3 КС – это катодная станция, представляющая собой источник постоянного тока, приспособленный для работы в системе катодной защиты. В основе КС может быть выпрямитель, когда система защиты находится в зоне доступности централизованных источников энергоснабжения. В труднодоступной местности КС может питаться электроэнергией от дизельных электростанций, солнечных батарей и т.д..

Источник тока катодной станции присоединяют к электродам так, чтобы обеспечить катодную поляризацию и за счет этого обеспечить защиту объекта. Принцип катодной электрохимической защиты состоит в том, что защищаемая конструкция включается в электрохимическую систему в качестве катода и происходит ее катодная поляризация, то есть смещение потенциала металла на границе с коррозионной средой. При этом скорость коррозии уменьшается, а продолжительность надежной эксплуатации увеличивается, снижается вероятность возникновения техногенных аварий. Современные правила эксплуатации многих типов сооружений и объектов техники предусматривают обязательное использование катодной электрохимической защиты. При этом на уровне государственного надзора обеспечивается проведение проектных, монтажных, пусконаладочных работ и устанавливаются строгие режимы эксплуатации.

Катодная и анодная электрохимическая защита имеют варианты, связанные с использованием источника поляризующего тока. Поляризация защищаемой конструкции может осуществляться от внешнего источника тока (выпрямитель, генератор, солнечная батарея, топливный элемент, аккумулятор и т.д.) или за счет тока, генерируемого протектором.

В зависимости от необходимой поляризации протекторы могут называться анодными или катодными.

Анодный протектор присоединяют кабелем или другим способом к защищаемой конструкции и в системе он работает в

качестве анода, обеспечивая катодную поляризацию защищаемой конструкции. Например, цинковый, алюминиевый, магниевый протекторы, или протекторы из сплавов этих металлов, в морской или речной воде обеспечивают катодную поляризацию стальных конструкций.

Катодный протектор обычно это такой электрод, который имеет более высокий электродный потенциал, чем потенциал защищаемой конструкции. Он должен генерировать такой ток анодной поляризации защищаемой конструкции, при котором металл защищаемой конструкции переходит в пассивное состояние. Для функционирования катодных протекторов применяют подвод к электродам и омывание их рабочих поверхностей газами, например, кислородом, восстановление которого обеспечивает генерирование требуемого поляризующего тока. Такие электроды – протекторы называют газопоглощающими (газодиффузионными). Для их эффективной работы обычно требуется высокоразвитая поверхность электродов, для этого они имеют пористую структуру и высокоразвитую поверхность, контактирующую с электролитом.

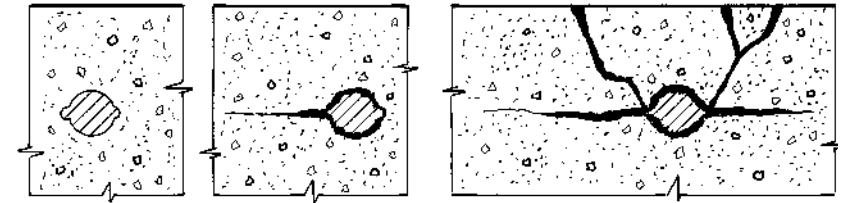


Рис. 4.4. Схема разрушения железобетона вследствие развития коррозии стальной арматуры

Катодная защита используется также для защиты арматурной стали от коррозии¹⁶. Связано это с тем, что в отсутствие защиты арматурная сталь может корродировать в контакте с бетоном. Возникающие продукты коррозии способны формировать в бетоне разрушающие внутренние напряжения, как

¹⁶ J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 1321-1331

показано на рис. 4.2. Одной из причин ускорения коррозии арматурной стали в железобетоне считается возникновение макропар вследствие различных неоднородностей, например, концентрационных (рис.4.3). Катодная защита арматурной стали может осуществляться за счет поляризации арматуры от внешнего источника тока, как показано на рис. 4.4. Анодом при этом является металлическая сетка, прижатая к поверхности железобетонного изделия. Еще одним примером применения катодной защиты является их использование для строительных конструкций со стальными каркасами. В местах контакта стальных элементов конструкций с цементным раствором (рис.4.5) происходит электрохимический коррозионный процесс вследствие увлажнения поверхности стали и подвода к ней кислорода воздуха и углекислоты.

Начиная с 1991 года (впервые в Ирландии) для уменьшения скорости коррозии таких металлоконструкций начали применять катодную защиту (рис. 4.6) с использованием анодов из титана, покрытого специальным каталитическим слоем, который продлевает срок их службы до 75 лет. Режим катодной защиты элементов металлоконструкций зданий обеспечивается регулированием тока, подаваемого от источника.

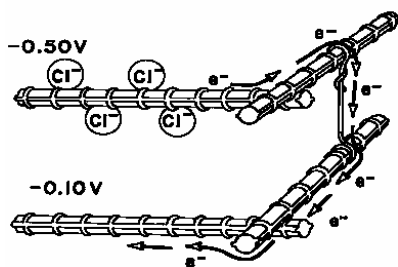


Рис. 4.3. Пример возникновения макропар в арматуре железобетона

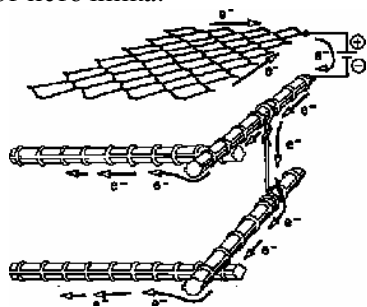


Рис. 4.4. Схема подачи тока катодной защиты для подавления деятельности макропар в железобетоне¹⁷

¹⁷ <http://corrpro.com>

Степень защищенности металла оценивают, измеряя потенциалы отдельных элементов стальной металлоконструкции с помощью (хлорсеребряных) электродов сравнения.

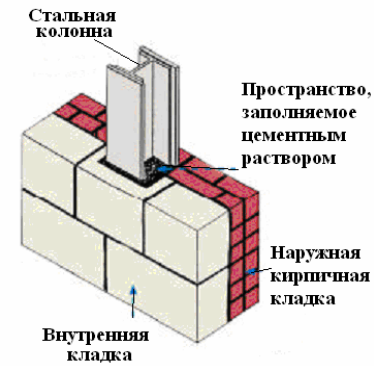


Рис. 4.5. Условия возникновения коррозионных процессов в металлоконструкциях зданий со стальным каркасом

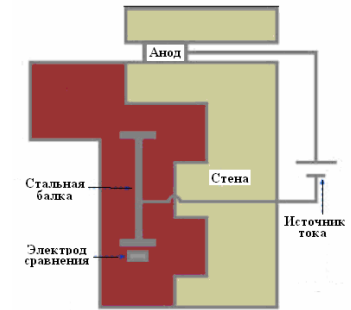


Рис. 4.6. Схема подачи тока катодной защиты для стальных элементов каркаса здания¹⁸

В настоящее время используются компьютеризированные системы, позволяющие проводить непрерывный мониторинг коррозионного состояния металлоконструкции во всех ее частях и одновременно контролировать работу элементов системы электрохимической защиты.

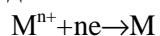
¹⁸ <http://www.corrpro.com>

Тема 5.

Электрохимическая металлургия

Металлургия – это область промышленного производства металлов. Большая часть производств металлов связана с использованием электрохимических технологий. Более того, можно считать, что практически все цветные металлы получают с использованием в той или иной степени электролиза.

Основная «рабочая» электрохимическая реакция проходит на катоде по схеме:



где M^{n+} - ион металла, находящийся в электролите, M – продукт электрохимической реакции. Он является целевым продуктом электрохимической технологии. Назначением технологий этого класса является получение товарных металлов. С использованием электролиза получают алюминий, магний, никель, медь, цинк, кадмий, серебро, золото и другие металлы. Электролит в таком электрохимическом процессе может быть водным или неводным раствором, или расплавом соответствующих солей. Электролизом расплавов получают электрохимически активные неблагородные металлы (алюминий, магний и др). Полублагородные и благородные металлы получают чаще всего электролизом водных растворов.

Электрохимическая металлургия позволяет получать товарные металлы в компактном виде или в виде металлических порошков. Можно считать, что все электрохимические металлургические технологии получения компактных металлов могут относиться к одному из видов технологий получения металлов: *электроэкстракции или электрорафинированию*. Электроэкстракция позволяет получать металлы из водных, неводных растворов и из расплавов, в которые на подготовительных операциях процесса вводят ионы экстрагируемых металлов. При электроэкстракции используют

нерастворимые аноды. Это означает, что вместо окисления металла на аноде происходит окисление какого-либо компонента электролита. При использовании водных растворов таким окисляющимся компонентом является молекула воды (H_2O). При использовании хлоридных растворов или расплавов на аноде может окисляться хлорид – ион с выделением хлора. При электролизе хлорид – содержащих расплавов также образуется хлор. Во втором случае (при электрорафинировании) аноды являются растворимыми, и они участвуют в анодной электрохимической реакции по схеме: $M \rightarrow M^{n+} + ne$, где M – металл растворимого анода, e – электроны уходят в электрическую цепь, так как в анодной электрохимической реакции электроны являются продуктом реакции.

1) Одним из металлов - продуктов электрохимической металлургии, является цинк. Он - один из важнейших цветных металлов после алюминия, никеля и меди.

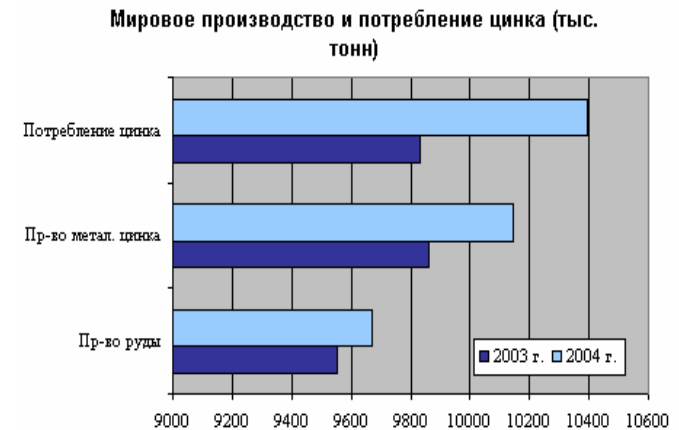


Рис. 5.1. Мировое производство и потребление цинка (тыс. тонн)

Отмечают следующие сферы использования цинка в мировой практике:

- 2) производство гальванических покрытий (46 % всего цинка) (анодный цинк в виде листов, отлитых шаров),
- 3) производство латуни (21 % всего цинка),

- 4) другие сплавы цинка (16 % всего цинка),
- 5) химические продукты: соли цинка (8,5 % всего цинка),

другие полуфабрикаты (7,5 % всего цинка): исходный материал для изготовления сухих элементов МЦ системы (для этого цинковый порошок – основа анода МЦ системы).

Цинковые покрытия - это и гальванические покрытия и горячие покрытия, которые получают погружением в расплав цинка или напылением цинка. Потребители оцинкованного стального листа: автомобильные производства (гальванические покрытия), строительство (покрытия, нанесённые горячим способом). В этом случае на 1 т оцинкованного стального листа расходуется примерно 35 кг цинка.

Мировое производство цинка в 2002 году характеризуют следующим образом (см. также рис.5.1):

всего	9081 тыс. т
Америка (континент)	1832 тыс. т
Европа	2712 тыс. т
Азия	3880 тыс. т
Австралия	500 тыс. т
Африка	149 тыс. т
Российская Федерация	около 250 тыс. т

Крупнейший производитель цинка в Российской Федерации – Челябинский цинк-электролитный завод (около 150 тыс. т).

На рис.5.2 показаны основные стадии производства цинка с использованием электролиза. На первых двух стадиях обозначены процессы добычи рудного сырья для производства основных компонентов электролита, на третьей стадии получают электролит, который в дальнейшем поступает на электролиз.

3.4 – стадии переработки первичного рудного сырья

В результате электролиза можно получить товарный продукт, который можно поставить на рынок, а также кислый раствор, который используется на предшествующей стадии приготовления электролита. Кислота в электролите накапливается

благодаря тому, что электролиз проводят с использованием нерастворимых анодов (основа – свинец).

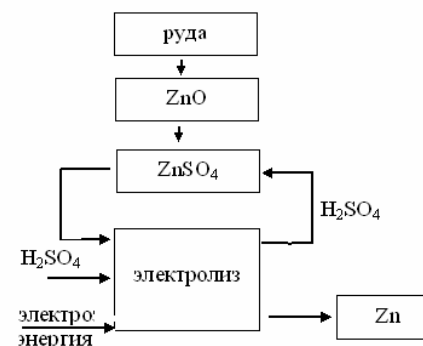


Рис.5.2 Основные этапы электроэкстракционного производства цинка

На катоде выделяется будущий товарный продукт – цинк, а на аноде – кислород (так как окисляется вода). В результате происходит образование серной кислоты, она возвращается на предыдущую стадию. Концентрация ее достаточна для растворения цинкового огарка (ZnO), который является продуктом переработки исходной цинксодержащей руды.

Взаимодействие огарка с кислым раствором позволяет получать электролит, содержащий оптимальную концентрацию ионов цинка. Этот электролит и подается в электролизер для получения цинка. Катодный металл (морфологию его характеризует рис.5.3) извлекается из электролизёра вместе с пластинами, на которых металл осаждается (общий вид цеха электролиза показан на рис.5.4), катодный осадок превращается в товарный металл в результате сдирки с катодных пластин и переплавки в чушки (склад готовой продукции показан на рис.5.5).

Процесс электроэкстракции цинка проводят в электролизерах с плоскими электродами. На катоде происходит восстановление ионов металла, на аноде - окисление воды. Так как раствор, содержащий цинк, сульфатный, то образуется серная кислота. Полученный раствор возвращается на начало технологической схемы для обогащения его по цинку.



Рис.5.3. Рельеф внешней поверхности осадка цинка, полученного из стандартного электролита без регуляторов роста (сканирующая электронная микроскопия, x 1200)¹⁹

Так как насыщение раствора цинком происходит при растворении оксида цинка, раствор нейтрализуется. Процесс растворения осадка (оксид цинка) называют выщелачиванием.

Катоды извлекают и производят сдирку с них цинка. Катоды имеют специальную конструкцию, поверхность их смазывают для уменьшения адгезии электроосажденного металла и облегчения сдирки. Аноды изготавливают из свинцовых сплавов также плоскими. Расстояние между пластинами определяется скоростью роста осадка.

За счет неидеальности геометрии растущего осадка, возникновения дендритов, шишек могут происходить короткие замыкания. В электролит вводят добавки, благодаря которым металлический осадок растет ровным слоем (см. рис. 5.3), без образования дендритов или бугристых наростов.

Электрорафинирование - это процесс получения чистого металла, пригодного для технических целей из подготовленного обычно пирометаллургическим способом так называемого *чернового металла*. *Пиро* - означает технологию высокотемпературной переработки исходного сырья, в результате которой не удается получить металл достаточной чистоты с допустимыми удельными финансовыми затратами.

¹⁹ *J.Appl. Electrochem.* 27, 673-678 (1997)



Рис. 5.4. Вид цеха электрохимического производства металла



Рис. 5.5. Готовая товарная продукция цинкового производства

Поэтому используют операцию доочистки такого металла, основанную на электрохимической технологии. Пирометаллургическая медь может содержать до 200 г. золота, до 2 кг. серебра на тонну меди. Электролиз позволяет выделить эти благородные металлы в виде шламов. Шлам – это порошкообразный твердый металл, который может перерабатываться для дальнейшего разделения и получения чистых серебра и золота. Стоимость получаемых серебра и золота в процессе рафинирования меди полностью компенсирует затраты на проведение электролиза.

Схема этого процесса сводится к следующему: в анодном процессе происходит растворение меди с переходом ее в электролит по схеме: $M \rightarrow M^{n+} + ne$. Из электролита в результате катодной реакции получается чистый катодный осадок меди ($M^{n+} + ne \rightarrow M$). Как следует из рис. 5.6, растущий на катоде осадок меди имеет столбчатую структуру, на которую могут влиять вводимые в электролит специальные вещества – регуляторы роста, а также другие параметры режима электролиза.

Присутствующие в черновом анодном металле атомы серебра, золота не окисляются при выбранном режиме, формируют собственную кристаллическую структуру и образуют шлам. Частишки шлама оседают на дно электролизера, собираются специальными приемами и передаются на другие стадии процесса.

По такой же схеме рафинируют и никель. Вместе с чистым твердым никелем получают также шламы, содержащие палладий, платину и другие металлы. Ионы электроотрицательных металлов при анодном растворении анодов рафинируемых металлов переходят в электролит, накапливаются там, а затем удаляются каким либо способом.

Электрохимическая технология позволяет получать более дорогой на рынке товар. К тому же при рафинировании из исходного металла в шлам переходят более благородные компоненты, не растворяющиеся при том же токе. Часто стоимость полученного шлама полностью окупает затраты электроэнергии на процесс рафинирования.

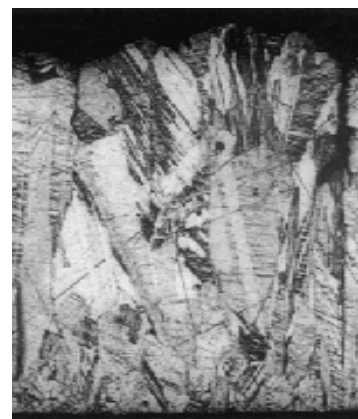


Рис.5.6. Металлографический поперечный шлиф осадка меди, полученного из кислого электролита в присутствии типичных регуляторов роста (оптическая металлография)²⁰

Например, при рафинировании черновой меди получают на одну тонну исходного металла до 1 кг серебра и до 200 золота. Рафинирование чернового никеля позволяет извлекать из него палладий, платину и другие ценные металлы. Поэтому предприятие Горно-металлургический комбинат “Норильский никель” является одним из важных бюджетформирующих предприятий.

Другим важным примером электрохимической металлургии является процесс получения алюминия. Алюминий – один из лёгких металлов, элемент один из наиболее распространённых в земной коре. В 19 в. в связи с появлением мощных источников электроэнергии появилась возможность использовать электролиз для производства алюминия. Алюминий в настоящее время является в технике одним из важнейших конструкционных материалов: его широко используют в современной технике и в быту.

Корпуса многих машин, например, вертолётов, самолётов, наземных транспортных средств изготавливают с использованием алюминиевого листа. Детали многих машин изготавливают из

²⁰ *J.Appl. Electrochem. 31, 1017 (2001)*

литейных алюминиевых сплавов (например, из сплавов алюминия с кремнием).

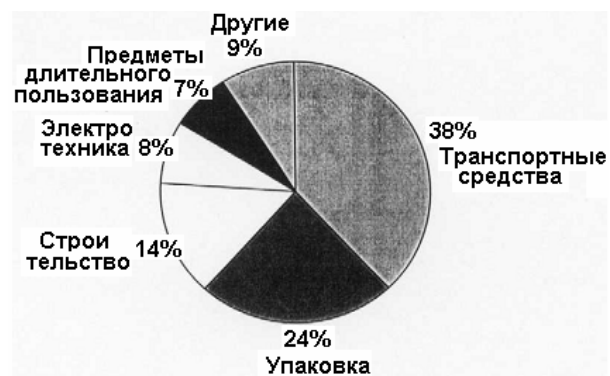


Рис.5.7. Распределение производимого алюминия между различными потребителями

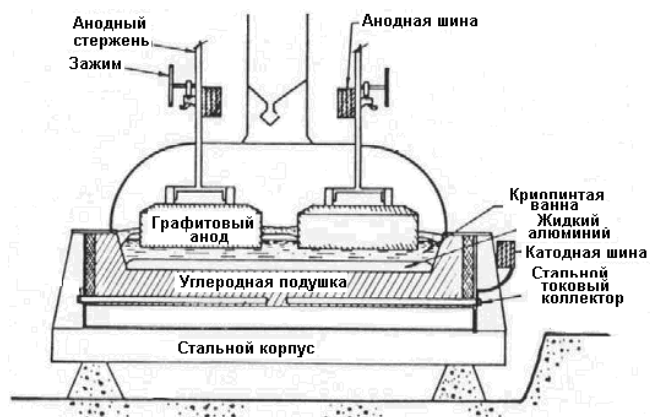


Рис.5.8. Схема электролизера для производства алюминия.

Материалом для изготовления изделий на основе алюминия давлением, например прокаткой, ковкой и так далее, а также механической обработкой являются сплавы алюминия с медью, цинком, магнием и другими компонентами.

Деформируемые алюминиевые сплавы часто называют дюралюминием, а сплавы с кремнием – силуминами. Легирующие добавки в сплавах обеспечивают им механические и технологические свойства. Для электрохимических применений имеют значение сплавы алюминия с магнием и цинком. Их используют как протекторные материалы (анодные протекторы в системе катодной защиты). Алюминий является также перспективным материалом в производстве гальванических элементов, например для замены цинка в элементах МЦ-системы. На рис. 5.7 приведена диаграмма, показывающая распределение производимого алюминия между различными потребителями.



Рис. 5.9 Одно из зданий г. Казани, в оформлении фасада которого использованы детали из алюминия

Основой современного производства алюминия является использование электролиза. При этом также применяется электроэкстракция, но при этом извлечение металла восстановлением его в катодном процессе происходит из

расплавленной среды. Используется расплав в качестве электролита (обычно имеет два компонента: оксид алюминия и криолит). Электролит работает при температуре около 900 °С. При получении алюминия (см.рис.5.8) на катоде выделяется металл, а на аноде – кислород. Катод и анод в электролизёре обычно графитовые. Выделяющийся алюминий собирается на дне электролизёра, поскольку жидкий алюминий оказывается плотнее, чем электролит. Таким образом, в электролизёре возникает два слоя: нижний слой – жидкий металл, а верхний слой – электролит. Выделяющийся кислород взаимодействует с угольно-графитовым анодом, образуя при этом СО и СО₂ - газы, которые должны из электролизёра удаляться. Накапливающийся алюминий с помощью вакуум-ковша периодически из электролизёра отсасывается. Получаемый в электролизёре алюминий нуждается в очистке от примесей, влияющих на его свойства. Используют химическую очистку, состоящую в продувке жидкого металла хлором, или производят электрохимическое рафинирование. Полученный таким образом металл и разлитый в транспортируемые отливки (например, в чушки) называется обычно первичным алюминием. Вторичный алюминий – разнообразные изделия, которые производят предприятия, входящие в систему холдингов производителей алюминия (кабельная продукция, прокат, трубы, профили, лист). Для автомобильной промышленности производители алюминиевой промышленности изготавливают колёсные диски. Такие предприятия готовят также фольгу для пищевой и медицинской промышленности. При хлорном рафинировании многие компоненты в расплавленном алюминии окисляются в результате продувки хлором и переходят в шлаки, которые всплывают на поверхность жидкого металла. Их удаляют шумовкой. При электролитическом рафинировании используют электролизёр, работающий также при высокой температуре, в котором последовательно расположены три жидких слоя: нижний – расплав алюминия, который подлежит рафинированию; средний – слой расплавленного электролита; верхний – слой чистого расплавленного алюминия (рафинированный металл). Такое

разделение слоёв возможно благодаря различной плотности расплавов. В нижний слой для увеличения плотности вводят некоторое количество меди. Расплавленный электролит состоит из AlF_3 , NaF , BaCl_2 . Плотности слоёв: нижнего – $3,5 \text{ г/см}^3$, промежуточного – $2,7 \text{ г/см}^3$, верхнего – $2,3 \text{ г/см}^3$.

Верхний слой является катодом и на границе с электролитом при оптимальной плотности тока происходит только выделение алюминия, а натрия и бария, которые содержатся в расплаве, не восстанавливаются. Таким образом, происходит превращение рафинируемого металла в чистый алюминий. Все примеси остаются в нижнем слое и периодически удаляются. Жидкий металл из рафинировочного электролизёра выгружают с помощью вакуумного ковша, используя сифон. Пространство внутри ковша подсоединено к вакуумирующей системе. В нижнюю часть электролизёра заливают жидкий алюминий с предыдущей стадии производства.

Схема, демонстрирующая основные элементы электролизера, приведена на рис. 5.8. На рисунке обозначены: расплавленный алюминий – продукт электрохимической реакции, расплавленный электролит, представляющий собой глинозём, растворённый в криолите, угольно-графитовый анод, гарнисаж – застывшая межэлектродная масса, застывший расплав, а также угольно-графитовые блоки, обеспечивающие формирование зоны электролиза. Снаружи электролизёр имеет корпус из чугунных блоков и катодный токоподвод.

Анод постепенно обгорает в результате взаимодействия с кислородом, который выделяется на границе анода и электролита. Поэтому анод имеет механическую систему, позволяющую опускать анод его рабочей поверхностью в электролит и поддерживать постоянно межэлектродный зазор примерно около 10 мм. Расходуемый материал (глинозём) загружают сверху.

В России производством алюминия занимается частная фирма «РУСАЛ». Российские предприятия производят примерно 4 млн. т. алюминия в год, что составляет около 15-20 % мирового производства.

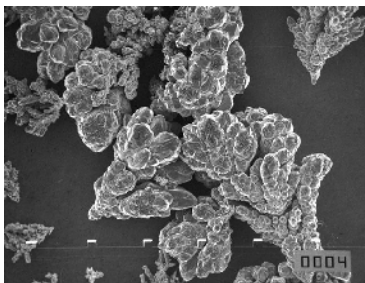


Рис.5.10.. Частички медного порошка, полученного при постоянном токе $0,16 \text{ A/cm}^2$ (проточный электролит 15 г/л Cu^{2+} и $140 \text{ г/л CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$, сканирующий электронный микроскоп)

Одной из сфер электрохимической металлургии является производство металлических порошков. Электролиз водных растворов для этих целей производят при специальных режимах, позволяющих получать осадки в виде дендритов, легко отделяющихся от катода. Такие осадки (см. рис.5.9) используют в промышленности для разных целей. Одна из важных сфер их применения – получение композиционных материалов методом порошковой металлургии.

Тема 6.

Электрохимическая энергетика

Эта область электрохимических технологий используется для обеспечения потребителей электроэнергией путем преобразования энергии, запасенной в химических веществах, в электрическую.

Примером электрохимического источника электрической энергии может быть гальванический элемент, например МЦ системы (часто используется неудачное название «батарейка»), имеющий на выходных клеммах напряжение около 1,5 В. Electroдами в таком элементе являются: в качестве анода – цинк, а катодным материалом служит диоксид марганца MnO_2 . В процессе работы элемента на аноде происходит окисление цинка, и электроны через внешний контакт элемента идут во внешнюю электрическую цепь и приходят по ней к другому электроду элемента. Здесь диоксид марганца восстанавливается. Между электродами внутри гальванического элемента ток проходит по электролиту – проводнику второго рода. Electroлитом в этих источниках тока служит солевой раствор или раствор щелочи. Но эти растворы настолько загущены, что элементы называют сухими.

Другой пример: аккумулятор автомобильный. Чаще всего он свинцовый (кислотный). Он может быть обслуживаемым или необслуживаемым. Необслуживаемые аккумуляторы построены так, что в них используется загущенный электролит. Автомобильный аккумулятор представляет собой батарею, состоящую из электрохимических объектов, имеющих на выходных клеммах 2 В. Таких элементов в стандартном аккумуляторе устанавливают 6, следовательно, у обычной автомобильной аккумуляторной батареи на выходных клеммах 12 В. Такие аккумуляторные батареи используют и на других транспортных средствах. Например, на танках, тракторах, вертолетах, самолетах, катерах, яхтах и др.

Еще одним примером может быть кардиостимулятор, питаемый топливным элементом. Электрохимическим объектом в

этом случае является топливный элемент. Он вживляется в организм, к электродам его подводится кровь человека или животного.

Таблица 6.1

Типы и области использования химических источников тока

Тип ХИТа	Энергия ХИТа, Вт-ч	Применения
Миниатюрные (кнопочные)	0.1-5	Часы, калькуляторы, кардиостимуляторы
Портативные	2-100	Мобильные телефоны, ноутбуки
Внутренние использования	2-100	Портативное радиоприемники и телевизоры, игрушки, лампы-вспышки, видео камеры, электроинструмент
Автомобильные	10^2 - 10^3	Стартовые батареи для автомобилей, грузовиков, автобусов, судов и т.д. Батареи для газонокосилок, инвалидных кресел и т.д
Автономные силовые устройства	10^3 - 10^5	Освещение, очистка воды, телесвязь и т.д
Тяговые	10^4 - 10^6	Электрические транспортные средства, грузовые автокары, тракторы, торпеды
Стационарные	10^4 - 10^6	Резервные батареи, системы бесперебойного питания
Субмаринные	10^6 - 10^7	Подводные аппараты
Средства выравнивания нагрузки	10^7 - 10^8	В сетях промышленного энергоснабжения, выравнивание нагрузки, работа при пиковых нагрузках, создание запаса электроэнергии

Генерирование электрической энергии происходит в результате окисления на одном электроде веществ, содержащихся

в крови, а на другом электроде происходит восстановление кислорода, приносимого потоком крови. Таким образом генерируется электрическая энергия для питания кардиостимулятора.



Рис.6.1 Коммерческие гальванические элементы МЦ-системы

Водородно – кислородный топливный элемент используется для питания электроэнергией приводного блока какой либо машины (например, автомобиля, мотоцикла и т. п.). В этом элементе на электродах происходят следующие электрохимические процессы: на аноде окисляется водород, на катоде восстанавливается кислород. Продуктом такого процесса в топливном элементе является чистая вода.

Топливные элементы нашли широкое применение для питания карманных компьютеров, ноутбуков, в средствах мобильной связи и в другой бытовой технике. Они обеспечивают непрерывную автономную работу названных устройств в течение длительного времени (сутки и более).

Электрохимическую энергетику можно условно делить на *малую, среднюю и крупную* в зависимости от объемов производимой электроэнергии. Такое деление в некоторой степени характеризует табл.6.1, в которой приведены примеры ХИТ, энергия которых изменяется в очень широком диапазоне.

Примерами электрохимических устройств малой энергетики, предназначенных для питания электроэнергией разнообразных устройств, приборов малой и сверхмалой мощности могут быть источники энергии для фото и киноаппараты, устройств сотовой связи, приборов,

обеспечивающих действие средств здравоохранения (кардиостимуляторы, слуховые аппараты и т.п.). Часто для таких приборов и устройств применяют элементы МЦ-системы. Это такие системы, в которых MnO_2 используется в качестве окислителя, а Zn – является восстановителем.

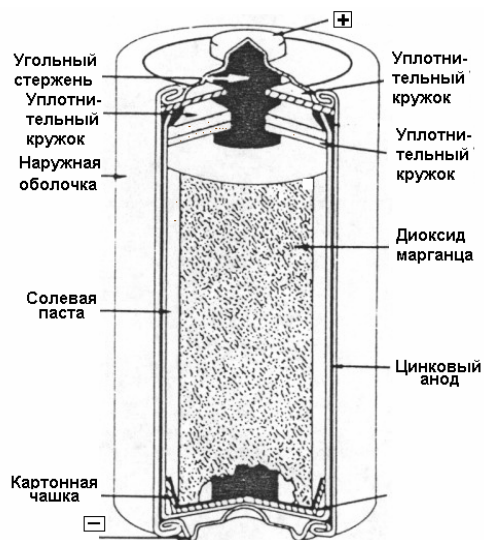


Рис.6.2 Устройство коммерческого гальванического элемента МЦ-системы стаканчиковой конструкции

Такие элементы составляют около 95% всего объема производимых для этих целей средств. ХИТы этого типа могут иметь «пальчиковую» (рис.6.1), «стаканчиковую» (рис.6.2) или «таблеточную» (рис.6.3), конструкцию. Важное значение для развития портативной бытовой техники имеют литиевые элементы (рис.6.4). Считается, что именно их изобретение сделало возможным появление сотовой связи.

К устройствам средней электрохимической энергетики относятся источники тока, которые позволяют обеспечивать энергией крупные агрегаты. Например, свинцовые аккумуляторы применяют на всех грузовых и легковых автомобилях. Электроэнергия, производимая в этом случае, используется для

старта двигателя внутреннего сгорания или дизеля, а также для питания электрических приборов всех бортовых систем этих транспортных средств. Элементы систем средней энергетики используются также в качестве средств аварийного питания. В таких средствах нуждаются госпитали, в которых операционные должны быть обеспечены бесперебойным снабжением электроэнергией, системы жизнеобеспечения, компьютерные сети и другие технические системы.



Рис.6.1 Коммерческая свинцовая сухозаряженная аккумуляторная батарея, имеющая параметры: напряжение 12 В, емкость 9 А·ч, ток короткого замыкания 27 А при 18 °С, масса 3,5 кг

Такие системы обычно включают в себя батареи свинцовых аккумуляторов. Электроэнергия, которая запасена в

них, используется для того, чтобы обеспечить питание всех систем в такой промежуток времени, которого достаточно для включения в работу систем электропитания более длительного действия. Например, после отключения централизованной подачи электроэнергии включается питание от аккумуляторных батарей, параллельно начинаются работы по запуску, например, дизельных или бензиновых электростанций. После того, как эти станции будут запущены, они могут использоваться также и для заряда аккумуляторов.

Назначение систем крупной электрохимической энергетики – производство электроэнергии для подачи в централизованные системы электроснабжения или обеспечение электроэнергией больших предприятий, районов города или целых городов. Системы крупной энергетики основаны на использовании топливных элементов (электрохимических генераторов). Крупная энергетика в будущем может быть представлена водородной энергетикой²¹. Название связано с тем, что в качестве топлива в электрохимических преобразователях будет использоваться водород, а в качестве окислителя чистый кислород или кислород воздуха.

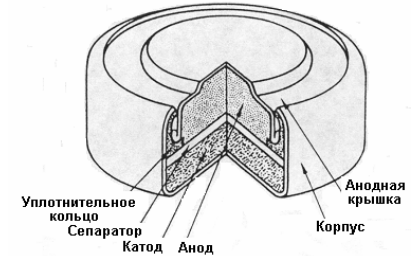
Предполагается, что водородная энергетика будет основана на производстве водорода и кислорода, в частности электролизом в таких точках на земном шаре, в которых электроэнергия будет дешевой. Например, в местах водопадов, в местах, где могут быть построены приливные электростанции, ветроэлектростанции, геотермоэлектростанции и др. В этих местах производимый водород (или кислород) будут закачиваться в трубопроводы и распределяться по местам потребления. Химическую энергию водорода и кислорода будут превращать в электрическую с помощью топливных элементов. Благодаря этому все устройства, традиционно приводимые в действие электрической энергией, будут пригодны для использования.

В энергетике применяют: гальванические элементы - преобразователи одностороннего действия, аккумуляторы – это

²¹ Эта область энергетики имеет глобальное значение в связи с приближением эры исчерпания ископаемых энергетических ресурсов.

преобразователи многоразового действия, и топливные элементы (электрохимические генераторы), которые являются устройствами, позволяющими производить электроэнергию в течение длительного времени, пока в них подаются топливо и окислитель.

Рис.6.3 Схема устройства коммерческого гальванического элемента МЦ-системы «таблеточной» конструкции



Из перечисленных электрохимических устройств аккумулятор может быть назван обратимым электрохимическим устройством, так как при разряде он отдает электроэнергию во внешнюю электрическую цепь, а при заряде электрическая энергия извне подается в электрохимическое устройство. Процесс заряда – это процесс превращения электрической энергии в химическую энергию веществ в отличие от разряда, при котором происходит обратный процесс.

Не стоит ассоциировать гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы с малой, средней и крупной энергетикой соответственно.

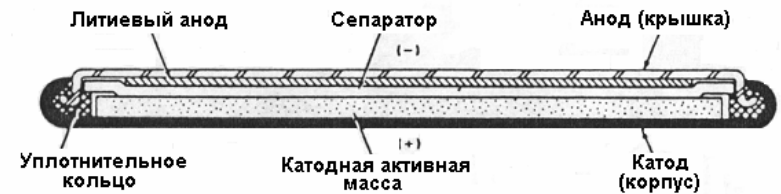


Рис.6.4 Устройство коммерческого литиевого гальванического элемента плоской конструкции

Аккумуляторы, например, используются в малой энергетике для питания карманных персональных компьютеров, аппаратов сотовой связи, для других бытовых цифровых аппаратов, цифровых фото и кинокамер. Гальванические элементы резервного типа могут применяться для запуска агрегатов большой мощности, а топливные элементы могут вживляться в организм человека и обеспечивать энергией кардиостимуляторы. При этом на электродах топливного элемента будут использоваться вещества окислитель – восстановитель, которые подаются к ним с потоком крови.

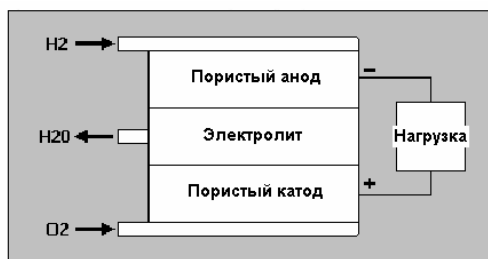


Рис. 6.5 Схема функциональных элементов ячейки топливного элемента

Важный признак, с помощью которого различают объекты электрохимической энергетики – это принцип организации процессов в источнике тока. С этой точки зрения выделяют первичные, вторичные и топливные элементы. Первичные источники тока – это гальванические элементы. Отличительная особенность их в том, что внутри корпуса заложены электрохимически активные вещества. Количество их определяют электрическую емкость в $A \cdot ч$ и общее количество энергии, которую от гальванического элемента можно получить. Гальванический элемент работает одноразово. За этот промежуток времени полностью преобразуется химическая энергия заложенных в нем веществ в электрическую энергию.

Вторичные источники тока – это аккумуляторы. Они отличаются от гальванических элементов тем, что после разряда их можно зарядить.

Топливные элементы (рис.6.5-6.8) характеризуются тем, что электрохимически активные вещества подаются к электродам извне и такие источники тока будут работать непрерывно пока к электродам будут поступать топливо и окислитель.

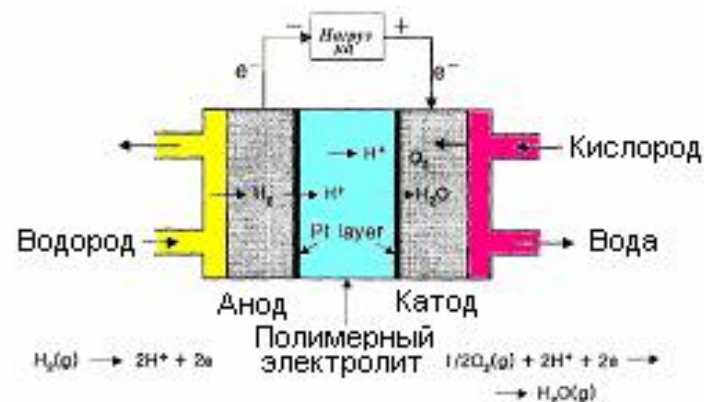


Рис. 6.6. Схема функционирования ячейки топливного элемента²²

Производство водорода имеет самостоятельное значение, хотя в настоящее время основную массу водорода производят не электролитическими методами. Приблизительно только 1-2 % современного производства его приходится на электролиз. Но производство водорода имеет большую перспективу в связи с тем, что водород считается энергоносителем будущего. Для характеристики этой области техники часто используют два важных термина: *водородная энергетика* и *водородная экономика*.

²² J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 1413-1418

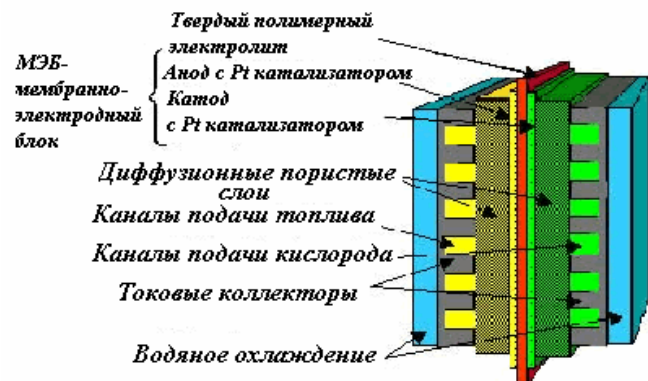


Рис. 6.7 Схема устройства ячейки топливного элемента

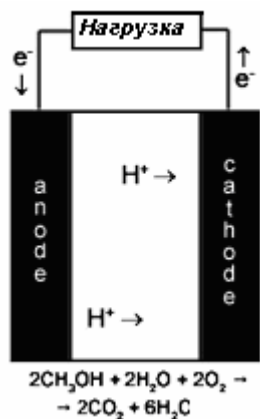


Рис. 6.8 Схема устройства ячейки метанольного топливного элемента²³

Первая означает, что водород используется для производства электрической энергии с применением топливных элементов, вторая (водородная экономика) означает, что и другие области электрохимии будут связаны с применением водорода.

²³ J. Micromech. Microeng. 14 (2004) S59–S63

Содержание

<i>Предисловие</i>	3
<i>Тема 1.</i>	4
<i>Электрохимические процессы – основа электрохимических технологий</i>	4
<i>Тема 2.</i>	19
<i>Электрохимические технологии, используемые для производства изделий и инструмента в машиностроении и приборостроении</i>	19
<i>Тема 3.</i>	35
<i>Электрохимические технологии в производстве товарных химических продуктов</i>	35
<i>Тема 4.</i>	48
<i>Электрохимические технологии защиты от коррозии крупных технических объектов</i>	48
<i>Тема 5.</i>	56
<i>Электрохимическая металлургия</i>	56
<i>Тема 6.</i>	69
<i>Электрохимическая энергетика</i>	69