

*к.т.н. Семирягин С.В.,
к.х.н. Смирнова И.В.,
Божанова Е.С.,
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Даний огляд присвячено деяким питанням електролізу, його механізму і застосуванню при вилученні металів з відходів металургійних виробництв. Наведені результати експерименту з використанням амальгамних електродів обмеженого об'єму.

Ключові слова: *амальгамні електроди обмеженого об'єму, електроліз, відходи металургійних виробництв.*

Данный обзор посвящен некоторым вопросам электролиза, его механизму и применению при извлечении металлов из отходов металлургических производств. Приведены результаты эксперимента с использованием амальгамных электродов ограниченного объема.

Ключевые слова: *амальгамные электроды ограниченного объема, электролиз, отходы металлургических производств.*

Проблемы извлечения ценных компонентов из металлосодержащих отходов решаются с применением различных методов. Наиболее перспективными для практического применения являются электрохимические методы.

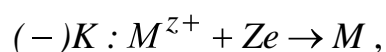
Электролиз известен человечеству давно. Основы теории электролиза заложил Т.Гротгус в начале XIX века. В 1800 г. английский ученый Дэви выдвинул электрохимическую теорию взаимодействия веществ и применил электролиз для химических исследований. Ученик Дэви, Майкл Фарадей, в 1833–1834 г.г. сформулировал количественные законы электролиза. Русский ученый, Б.С. Якоби, решая вопросы практического использования электролиза, открыл в 1836 г. гальванопластику [1].

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, который протекает в растворе или расплаве электролита при подаче постоянного электрического тока от внешнего источника. При этом энергия постоянного электрического тока превращается в химическую. Обычно электролиз проводят в ячейке (электролизере). В ячейку помещены два электрода, соединенные с внешним источником тока. Чтобы

исключить взаимодействие продуктов электролиза, используют диафрагмы или мембраны. Для обеспечения высокой чистоты продуктов электролиза применяют ионообменные мембраны, проницаемые только для ионов одного знака. Обычно корпуса электролизеров изготавливают из стали, пластмассы, стекла, керамики. Конструкция электролизера должна обеспечивать равномерное распределение тока по поверхности электродов и малые омические потери на всех участках электрической цепи. В качестве материала катода используют графит, сталь, ртуть, платину, никель. Аноды изготавливают из платины, никеля, нержавеющей стали, графита, а также из титана, покрытого оксидами металлов [2]. В настоящее время применяются электроды с большой удельной поверхностью, которые повышают производительность электрохимических устройств за счет плотности тока [3].

Электролиз широко используется в различных областях промышленности и техники, и, прежде всего, в металлургии. Получение металлов с применением электролиза называют **электрометаллургией**. Различают **гидроэлектрометаллургию** (электролиз водных растворов) и **пироэлектрометаллургию** (электролиз расплавов солей и оксидов металлов при высокой температуре). Электрометаллургическими методами можно выделить металл любой активности, но только из соединений ионного типа.

Гидроэлектрометаллургически получают медь, цинк, никель, кобальт, хром, серебро, золото, олово, свинец, кадмий и др. При этом на катоде осаждается металл:



а на нерастворимом аноде выделяется галоген или кислород. Электролиз с нерастворимыми анодами осуществляется как в электролизерах без диафрагм (получение цинка), так и с диафрагмами (получение марганца, хрома и др.) [2].

Выход по току и структура осадка металла зависят от плотности тока, концентрации ионов металла, состава электролита, электродных материалов, температуры и гидродинамического режима. Удельный расход электроэнергии определяется величиной выхода по току и напряжением на электролизере, которое зависит от природы электролита, состава и концентрации раствора, межэлектродного расстояния, плотности тока, гидродинамического режима, температуры и особенностей конструкции электролизера.

Одной из наиболее важных величин при электрохимическом выделении металлов является предельная плотность тока, т.е., когда на ка-

тоде разряжается столько ионов металла, сколько их диффундирует к поверхности катода. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к резкому росту потенциала и протеканию побочных реакций. Структура катодного осадка при этом изменяется: из компактного он становится дендритоподобным, а при дальнейшем увеличении плотности тока металл выделяется в виде порошков различной дисперсности. Основным параметром при выборе типа и конструкции электролизера является величина рабочей плотности тока. Она существенно влияет на габаритные размеры оборудования и определяется из значения предельной плотности тока, полноты извлечения металла, минимальных энергозатрат, наличия производственных площадей, условий обслуживания и др. [4].

Пироэлектрометаллургией получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций, а также сплавы некоторых металлов. Электролиз расплавов протекает как с растворимыми, так и с нерастворимыми анодами. Растворимые аноды применяют при рафинировании и получении чистых металлов (алюминий, магний). Основные процессы электролиза расплавов осуществляются с нерастворимыми анодами.

Электролитическое рафинирование черного металла (меди, серебра, золота, свинца, олова и др.) от вредных примесей осуществляют электролизом с растворимым анодом. Этот способ используется и для извлечения ценных компонентов из очищаемого металла. При электрорафинировании применяют электролизеры без диафрагм. Анодом служит подвергаемый очистке металл. После подачи тока катионы основного металла и примесей, имеющих более отрицательный потенциал, практически не растворяются, а оседают в виде шлама [2].

При электролизе только часть электричества затрачивается на образование необходимого вещества. Остальное расходуется на протекание сопутствующих электролизу процессов, на преодоление сопротивления электролита и контактов. Поэтому в техническом электролизе большое значение имеет величина выхода по току η , которая характеризует коэффициент полезного действия электрического тока при электролизе [5]:

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{m}{It\mathcal{E}} \cdot 100\%,$$

где m – масса полученного полезного продукта;

$m_{\text{теор}}$ – масса продукта, рассчитанная по закону Фарадея;

\mathcal{E} – электрохимический эквивалент образующегося вещества;

t – время электролиза;

I – сила тока.

Одним из основных преимуществ электролитического метода получения металлов является образование минимального количества продуктов электролиза, нуждающихся в утилизации [6].

Наиболее широкое применение электролиз находит при переработке металлосодержащих отходов. Электролитический метод переработки шламов имеет ряд достоинств [7] :

- он позволяет извлекать практически любые компоненты из раствора или расплава;

- ценные вещества выделяются в чистом виде и легко отделяются от электрода;

- после проведения соответствующих исследований и определения оптимальных условий электролиза можно достичь 90%–ного извлечения металлов.

Наиболее интересным в этом отношении является амальгамный электрохимический метод. Особенность амальгамного извлечения металлов заключается в их катодном восстановлении на ртутном электроде с последующим анодным растворением из амальгамы в растворах соответствующих солей. Амальгамные электроды обладают идеально гладкой и однородной поверхностью с постоянной площадью контакта с электролитом, что исключает побочные реакции (адсорбцию, пассивацию и др.).

Несколько слов об условиях амальгамного извлечения различных металлов. Щелочные и щелочноземельные металлы выделяются на ртутном электроде только из нейтральных и щелочных сред. Металлы подгрупп титана и ванадия осаждаются только из неводных растворов. Амальгамы этих металлов неустойчивы в нейтральных и кислых водных растворах и разлагаются с образованием гидроксидов. Остальные металлы, в том числе медь, цинк, хром, марганец, выделяются на ртутном электроде из растворов любой кислотности.

В 70-е годы в промышленности использовался амальгамный метод с применением больших объемов «донной» ртути. В данной работе представляют интерес амальгамные электроды ограниченного объема.

Совместно с сотрудниками НИПКИ «Параметр» были проведены исследования отходов Запорожского титано-магниевого комбината – отработанного расплава солевого хлоратора, состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав отработанного расплава солевого хлоратора

Вещество	TiCl ₄	AlCl ₃	CrCl ₃	NaCl	CaCl ₂	FeCl ₂	KCl	MnCl ₂	MgCl ₂	C	SiO ₂
Содержание %	7,13	8,09	5,79	8,14	2,86	19,4	24,63	3,30	15,44	2,26	2,96

Целью исследования было извлечение из этой смеси ценных компонентов. Для эксперимента смесь растворяли в воде. Значение рН полученного раствора составляло примерно 2-3.

При таком рН хлорид титана $TiCl_4$ гидролизировался и выпадал в осадок в виде гидроксида титана $Ti(OH)_4$, который после прокаливании в муфельной печи переходил в диоксид титана [8]. Диоксид титана TiO_2 является сырьем для производства титана и краски. Как видно из таблицы 1, в состав этой многокомпонентной смеси, помимо Ti , входят металлы, которые можно получать электрохимически. Эти металлы расположились в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов (таблица 2).

Таблица 2 – Значения стандартных электродных потенциалов катионов металлов в смеси хлоридов

Металл	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Cr^{3+}
Стандартный электродный потенциал E, В	-2,92	-2,79	-2,713	-2,37	-1,65	-1,17	-0,74

На основании этого ряда была составлена схема поочередного извлечения металлов методом электролиза. Процесс электролитического извлечения металлов состоит из двух этапов.

I этап. Катодное накопление металлов при потенциале $E = -3,20$ В.

II этап. Поочередное анодное растворение металлов из амальгамы при линейной развертке потенциалов:

- **K**, интервал развертки потенциала, В (-3,20...-2,85);
- **Ca**, интервал развертки потенциала, В (-2,85...-2,75);
- **Na**, интервал развертки потенциала, В (-2,75...-2,50);
- **Mg**, интервал развертки потенциала, В (-2,50...-2,00);
- **Al**, интервал развертки потенциала, В (-2,0...-1,50);
- **Mn**, интервал развертки потенциала, В (-1,50...-1,00);
- **Cr**, интервал развертки потенциала, В (-1,00...-0,50).

Интервалы развертки потенциала выбраны с таким расчетом, чтобы стандартный электродный потенциал металла входил в этот интервал.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Концентрированный раствор многокомпонентной смеси помещался в электролизер с двумя электродами. В качестве рабочего электрода использовался ртутно-пленочный электрод на графитовой подложке. А второй электрод был просто графитовый. Электролиз проводился при постоянном токе и определенном значении потенциала накопления. Концентрации металлов мы определяли методом инверсионной вольтамперометрии. Зная

разницу концентраций до и после электролиза, легко рассчитать массу полученного металла.

Известно, что в производстве легированных сталей часто используют хром и марганец. Поэтому было интересно выделить именно эти металлы из смеси.

Эксперимент проводился при следующих условиях: потенциал накопления $E = -1,5$ В; значение тока $I \sim 0,5$ А; время электролиза $\tau = 2$ часа. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты эксперимента

Металл	Электрохимический эквивалент k , г/(А·с)	Масса выделенного металла m , г
Cr	$1,796 \cdot 10^{-4}$	0,486
Mn	$2,846 \cdot 10^{-4}$	0,382

Кроме того, была рассчитана масса металлов, которые можно извлечь из 1 т отработанного расплава солевого хлоратора.

Как показали расчеты, энергозатраты на получение этих металлов небольшие, поэтому использование электролиза в данном случае целесообразно. Помимо этого, при электролизе смеси хлоридов металлов на аноде выделяется хлор, который может в дальнейшем использоваться предприятиями органического синтеза.

И, хотя с экологической точки зрения электрохимическое производство характеризуется образованием токсичных продуктов, электролиз как технология получения ценных компонентов из отходов металлургических производств является достаточно перспективным и экономически привлекательным.

Библиографический список

1. Стромберг А.Г. Семченко Д.П. *Физическая химия. Под ред. А.Г.Стромберга. Учеб. пособие для вузов. М., «Высш. Школа», 1973.480с.*

2. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. *Теоретические основы общей химии: Учебник для студентов технических университетов и вузов //Под ред. А.И. Горбунова. – М.:Изд-во МГТУ им.Баумана, 2001.– 720с.*

3. Андреев И.Н. *Введение в электрохимические технологии. Краткий конспект лекций для студентов химико-технологических специальностей / Казан.гос.технол.ун-т; И.Н. Андреев. Казань, 2006.78с.*

4. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.:Тэхника, 1989. – 199с.

5. Делимарский Ю.К. Электролиз. – К.:Техника, 1982. – 167 с., ил.– Библиогр.:с.156 – 163.

6. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. – М., 1990. –382с.

7. Каплан Г.Е. Электролиз в металлургии редких металлов / Г.Е. Каплан.– М., 1963.–167с.

8. Виявлення закономірностей впливу хімічних та фізико-хімічних параметрів на кінетику багатостадійних електродних процесів : звіт про НДР (проміжний) / НДПКІ «Параметр» ДонДТУ; кер. Смирнова І.В. ; викон.: Попович З.П. [та ін.]. – Алчевськ, 2006. – 71с.

Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Луценко В.А.