

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОТРИМАННЯ І РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета роботи – дослідити закономірності електролітичного рафінування кольорових металів методом електролізу з водних розчинів їх солей.

1 Основні теоретичні відомості

Електролізом називається сукупність процесів, що відбуваються під час пропускання постійного електричного струму через електрохімічну систему, яка складається з двох електродів і розчину або розплаву електроліту, і призводять до розрядження відповідних іонів металів на катоді (рис. 3.1) за реакцією $Me^{z+} + ze \rightarrow Me^0$.

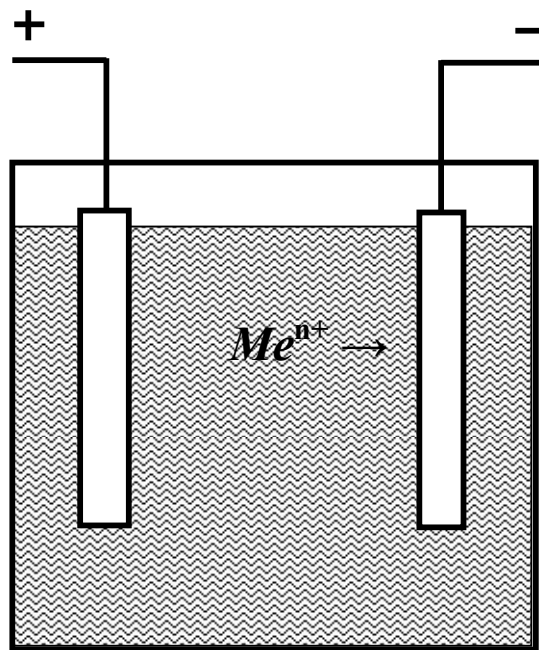


Рисунок 3.1 – Схема процесу електролізу

Дуже важливе застосування має електроліз у металургійній промисловості, у якій електролізом водних розчинів і розплавлених сполук добувають метали, а також проводять їх електролітичне рафінування – очищення металів від шкідливих домішок і вилучення цінних компонентів. Зараз цим методом отримують понад 50 металів, серед яких мідь, нікель, алюміній, магній тощо.

Електроліз – один з найскладніших фізико-хімічних процесів отримання металів. У найзагальнішому вигляді йому властиві такі процеси: дифузія твердого у твердому, газу в твердому тілі і рідини в твердому, яка відбувається на електродах; дифузія і масопередача електроліту в об'ємі електродів, якщо вони пористі; масопередача електроліту між частинками насичених або суспендованих анодних матеріалів; масопередача у міжелектродному просторі; електроміграція в електроліті; кристалохімічні перетворення у матеріалах аноду і катоду; теплоперенос в матеріалах електродів, електроліті та матеріалах футеровки електролізера.

Водні або розплавлені електроліти відносяться до провідників другого роду, передача електричного струму в яких відбувається за рахунок руху позитивних та негативних іонів, що утворюються в результаті дисоціації молекул хімічних сполук металів.

Джерелом іонів металу, що виділяються, є анод та електроліт або лише електроліт (у випадку нерозчинного аноду). Так як відновлення іону металу на катоді пов'язане з витратою деякої кількості енергії, то в першу чергу відбуватиметься той процес розрядки, який вимагає менших енерговитрат. Тому електроліз завжди є одночасно і рафінуванням, оскільки за певної напруги не усі наявні в електроліті катіони різних металів можуть виділитись. Метал, який розташований у ряду напружень нижче (табл. 3.1), є більш електронегативним (або менш благородним), більш активним, і на катоді необхідно більше напруження для його виділення.

Таблиця 3.1 – Стандартні потенціали для деяких металів

Електрод	Електродна реакція	Стандартний потенціал E_{298}^0 , В
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+ 1,5
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+ 0,798
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+ 0,34
H ⁺ /H ₂ , Pt	2H ⁺ + e = H ₂	0,00
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	- 0,126
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	- 0,136
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	- 0,230
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	- 0,270
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	- 0,440
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	- 0,74
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	- 0,763

За рівноважних умов, поки за певної напруги виділяється певний метал, іони інших більш електронегативних елементів не будуть розряджатись на катоді. Але завжди можна створити таку густину електричного струму на катоді, яка не може бути забезпечена переносом зарядів іонів металу, що виділяється. У такому випадку в електропереносі будуть задіяні іони більш електронегативних елементів, які є в електроліті, і на катоді відбувається сумісне виділення декількох елементів, що треба приймати до уваги.

Відповідно до закону Фарадея (вперше вивчив у 30-х роках XIX ст. процес електролізу) під час електролітичного виділення металу кількість катодного осаду прямо пропорційна силі струму, часу проходження його через електроліт та електрохімічному еквіваленту. Але реально отримана кількість осаду на катоді під час електролізу завжди менша за розраховану: відбувається сумісна розрядка декількох (двох-трьох елементів, а не одного), відбуваються побочні процеси (наприклад, виділений метал розчиняється в електроліті), відбувається витік струму в системі електроживлення електролізера.

Степінь розбіжності розрахованої і реально отриманої кількості осаду виражається показником, який називається вихід за струмом:

$$\eta = (q_p/q_T) \cdot 100 \%, \quad (3.1)$$

де η – вихід за струмом, %;

q_p – реально отримана маса речовини на катоді;

q_T – маса речовини, яка повинна виділитись на катоді теоретично.

Перенесення іонів до катода відбувається за допомогою низки механізмів – дифузії, конвекції та міграції. Перебіг цих процесів залежить від багатьох факторів. Швидкість дифузії, яка є результатом теплового руху іонів, залежить від температури електроліту, його в'язкості, розміру іонів; механічне перемішування електроліту, неоднорідністю складу і температури розчину впливають на швидкість конвекції; на швидкість міграція – рух іонів під дією електричного поля – впливають електричні характеристики.

Чим більша спорідненість металу до кисню, тим важче його виділити на катоді з водного розчину.

Метали, що мають сильно негативні електродні потенціали, і деякі їхні сплави добувають електролізом розплавів. Електролітом звичайно є не індивідуальні розплавлені сполуки, а їхні суміші. Найважливішою перевагою цих сумішей є відносна їх легкоплавкість, що дає змогу проводити електроліз за температур нижчих температур плавлення окремих складових, як, наприклад, у виробництві алюмінію.

Найчастіше електроліз використовують для рафінування чорнових металів. Так, наприклад, 80 % нікелю сульфідних руд, який виробляється, і більша частина кобальту очищують електролізом, що дозволяє отримувати нікель чистотою 99,99 % і кобальт – 99,6 %. Повторне рафінування дозволяє підвищити чистоту металу до 99,9999 %. Натепер цей метод застосовують для очищення більшості кольорових металів (мідь, нікель, алюміній, свинець, титан тощо).

Високі електропровідність та чистота електроліту є основні вимоги, які пред'являють розчину електроліту. Але реальні електроліти у своєму складі в процесі електролізу накопичують домішки, які за електрохімічними властивостями можна поділити на чотири групи:

I група – метали більш електровід'ємні ніж метал, що виділять;

II група – метали, які стоять близько у ряду напруг до метала, що виділяють;

III – метали більш електрододатні, ніж метал, що виділяють;

IV – сполуки, які в умовах рафінування є електрохімічно нейтральними.

Домішки першої групи практично повністю переходять у електроліт і поступово накопичуються у ньому, змінюючи умови електролізу, так як посилюють концентраційні поляризацію біля катоду. Тому електроліт час від часу відправляють на регенерацію.

Найбільш небажаними є домішки другої групи, які розподіляються між розчином, шламом та катодним осадом, забруднюючи його.

Домішки третьої групи, як правило, переходять у шлам, але незначна кількість їх може потрапляти у результаті механічного захоплення скаламученого шламу у катодний осад. На механічне перенесення шламу на катод впливає застосована густина струму і пов'язана з нею швидкість циркуляції електроліту.

Остання група домішок в електродних процесах участі не приймає і по мірі розчинення аноду осипається на дно ванни.

На електроліз і властивості катодного осада впливає відстань між електродами, тривалість нарощування шару порошку на катоді, кислотність і швидкість циркуляції електроліту, форма і стан поверхні електродів, взаємодія електроліту з навколишнім середовищем.

Зі збільшенням *відстані між електродами* збільшується опір шару електроліту в електролізері, а сила струму падає, у результаті чого зменшується катодна густина струму і при цьому зростає вихід за струмом, через те що зменшується відносна кількість катодного осаду, що розчиняється у електроліті.

Але надмірне збільшення міжелектродної відстані за сталої сили струму спричиняє до збільшення теплоти, що виділяється, і можливий перегрів електроліту, що зменшує вихід за струмом. За надто малої відстані між електродами може статись коротке замикання, і процес електровиділення взагалі зупиниться.

Тривалість нарощування шару металу на катоді впливає на катодну густину струму, так як збільшує поверхню катоду і відповідно знижується густина струму.

Кислотність електроліту визначає концентрацію в ньому іонів водню, і під час її підвищення в процесі електролізу відбувається бурхливе виділення водню на катоді. Це призводить до суттєвого зменшення виходу за струмом і збільшенню витрат електроенергії. Підвищення кислотності електроліту викликає і більшу розчинність в ньому металу, який виділяється на катоді.

Циркуляція електроліту необхідна для вирівнювання складу електроліту в об'ємі, протидії розшаруванню електроліту в наслідок різниці у густинах його складових і підтримання заданої температури електроліту в електролізері.

Присутність в електроліті розчиненого кисню, перекису водню або інших окислювачів викликає окислювальні процеси на поверхні катоду, в результаті чого він стає неоднорідним, що спричиняє утворенню рихлих осадів.

Характер катодних осадів залежить як від індивідуальних особливостей металів, так і від складу розчину і умов електролізу. Деякі метали, наприклад нікель, цинк або кобальт, утворюють рівномірні щільні дрібнозернисті осад майже незалежно від природи електроліту. Інші, наприклад, срібло або кадмій, ростуть у вигляді окремих кристалів з електроліту простих солей, у той же час як з розчинів комплексних ціаністих солей ці метали виділяються у вигляді абсолютно рівного гладкого шару. Найбільше на якість отримуваних осадів впливають катодна густина струму, концентрація, температура і спосіб перемішування електроліту.

Електролізом водних розчинів добувають багато кольорових металів таких як цинк, кадмій, мідь, свинець, олово, нікель, срібло, золото, а також їх сплави.

Гідрометалургійний метод отримання цинку у наш час є основним. Частка цинку, що виробляється пірометалургійним методом поступово скорочується і натеper складає лише 20 %.

Цинк відповідно до гідрометалургійної технології отримують безпосередньо з електроліту, який є водним розчином сульфату цинку і сірчаної кислоти. Щоб цинк, який є електровід'ємним по відношенню до водню, відновлювався на катоді застосовують низку заходів:

- глибоке очищення електроліту від домішок, особливо від домішок металів, які є більш електрододатні, ніж цинк;
- підвищена густина струму;
- підтримання низької температури електроліту;
- наявність поверхнево-активних речовин.

Сучасним промисловим методом виробництва алюмінію є метод електролізу кріоліт-глиноземних розплавів. Електроліт, що використовують у цьому методі відноситься до системи кріоліт – глинозем ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$), складові якого плавляться відповідно за температур 1100 та 2050 °C. Але за температури 968 °C в системі визначена евтектика складу 90 % Na_3AlF_6 – 10 % Al_2O_3 , що дозволяє проводити процес електролізу за температури 950-970 °C. Крім кріоліту та глинозему у розплав додають низку добавок, серед яких CaF_2 , LiF , MgF_2 та NaCl , які дозволяють збільшити електропровідність розплаву, покращити змочування аноду електролітом тощо. Вміст таких добавок не перевищує 6-8 %. Концентрацію глинозему в електроліті необхідно увесь час підтримувати на необхідному рівні, щоб не порушувати технологічний режим процесу електролізу, бо зменшення вмісту глинозему призводить до зниження в'язкості розплаву, збільшенню його густини та погіршенню змочування аноду розплавом.

Густина розплавленого алюмінію складає 2300 кг/м^3 , що усього на 10 % більше ніж густина криоліт-глиноземного розплаву, але це забезпечує утримання алюмінію, що утворюється в процесі електролізу, на дні електролізера під шаром електроліту. Алюміній-сирець у своєму складі має металеві, неметалеві та газоподібні домішки. Металеві домішки потрапляють у алюміній головним чином із сировини. Це залізо, силіцій, натрій, кальцій, титан та магній. Неметалеві домішки – механічно захоплені частинки глинозему, електроліту тощо. Газоподібні – розчинені в алюмінії гази.

Другим продуктом, який виділяється у процесі електролізу є атомарний кисень, який взаємодіє з вугільним анодом і спалює його з утворенням суміші $\text{CO} + \text{CO}_2$.

Окрім алюмінію, методом розплавлених солей одержують лужні метали, магній, кальцій, берилій, титан тощо.

Так для одержання магнію електролізом розплавлених солей використовують хлориди лужних металів і другим продуктом процесу, окрім металевого магнію, є хлор, тому електролізер повинен бути герметизований, а газ підлягає утилізації. Найраціональніше і найпростіше утилізувати хлор для отримання хлориду магнію шляхом хлорування оксиду магнію. Окрім того споживачем газоподібного хлору є титанове виробництво, яке разом з виробництвом магнію проводять на титано-магнієвих комбінатах. Титанове виробництво також використовує магній для металотермічного відновлення титану.

Підбираючи відповідні режими електролізом також можна отримувати такі первинні продукту як фольги та порошки різної крупності.

2 Експериментальна частина

2.1 Обладнання, прилади і матеріали

Ванна для електролізу, амперметр, вольтметр, джерело постійного струму, сушильна шафа, аналітичні ваги, термометр, фільтрувальний папір, аноди із чорнової (забрудненої домішками) міді (нікелю), катода тонкі пластинки з чистої міді (нікелю), мідний купорос, сірчана кислота, дистильована вода, сірчаноокислий нікель, натрій хлористий, хлористий амоній.

2.2 Заходи безпеки

1. Роботу проводити під наглядом викладача або лаборанта.
2. Дотримуватись правил безпеки під час роботи з електрообладнанням.
3. Перед початком збирання електричної схеми впевнитись, що прилади є справними та вимкненими з електромережі.
4. Підготовку електроліту проводити в боксі обережно змішуючи його складові.

2.3 Порядок виконання роботи

Перед початком роботи зібрати електричну схему установки для електролізу і перевірити її роботу (рис. 3.2). Катод з міді (алюмінію або титану) та анод з чорнової міді (нікелю) зважити на аналітичних вагах, виміряти їх розміри і розрахувати площу.

За даними таблиці 3.2 підготувати електроліт. Наприклад, для міді електроліт повинен складатись з 32-42 г/л мідного купоросу і 150-220 г/л сірчаної кислоти.

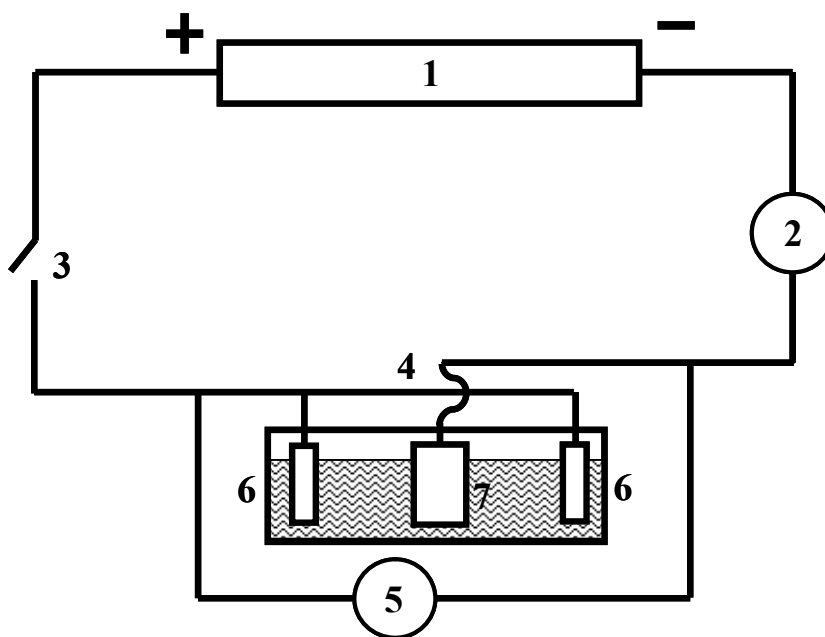
Розрахувати силу струму, яку треба підтримувати упродовж досліду за формулою

$$I = i_k \cdot S_k,$$

де I – сила струму, А;

i_k – катодна густина струму, А/м²;

S_k – площа усіх електродів, занурених у електроліт, м².



1 – джерело струму; 2 – амперметр; 3 – електричний ключ; 4 – електролізер;
5 – вольтметр; 6 – мідні аноди; 7 – катод

Рисунок 3.2 – Електрична схема електролізу

Процес електролізу провести за 3-4 режимами, які вкаже викладач. При цьому густина струму може змінюватись у межах 0,024-0,03 А/см², напруга на електродах – 0,3-0,35 В, температура електроліту – 50-65 °С, час електролізу – 30-60 хв.

Таблиця 3.2 – Режими отримання кольорових металів

Метал	Склад електроліту, г/л	Густина струму, А/м ²	Температура, °С	Катод	Анод
Мідь	CuSO ₄ – 32-42, H ₂ SO ₄ – 150-220	150-250	50-65	Мідь, алюміній, титан	Мідь
Нікель	NiCl ₂ – 50-60, H ₃ BO ₃ – 20, NaCl – 50	130-160	45-55	Мідь, алюміній титан	Нікель

Під час електролізу треба обережно перемішувати електроліт скляною паличкою, не торкаючись електродів, і контролювати режим електролізу (температуру, напругу, силу струму). Після закінчення процесу вимкнути електричний струм, витягти катод, промити його водою і висушити в сушильній шафі за температури 100-110 °С (10-15 хв.).

Зважити катод на аналітичних вагах і розрахувати практичний вихід міді (нікелю) осадженої на ньому ($q_{\text{пр}}$) за формулою

$$q_{\text{пр}} = m - M,$$

m – маса катода після дослід, г;

M – маса катода перед дослідом, г.

За формулою Фарадея визначити теоретичний вихід металу ($q_{\text{т}}$)

$$q_{\text{т}} = \mu K / (n \cdot F),$$

де μ – молярна маса міді 63,55 (нікелю 58,69), г/моль;

K – кількість електрики $K = I \cdot \tau$, Кл;

I – сила електричного струму, А;

τ – тривалість електролізу, год.;

n – валентність іонів металу;

F – число Фарадея ($F=96500$), Кл·моль⁻¹.

Розрахувати вихід металу за струмом η , або коефіцієнт використання струму, за формулою (3.1).

Отримані результати занести до таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Режими отримання і характеристики порошку міді (нікелю), отриманого електролізом

№ п/п	Густина струму, А/см ²	Концентрація електроліту, г/л	Напруга, в	Час, хв.	Вихід		Коефіцієнт η , %
					практичний	теоретичний	
1.							
2.							

Результати обговорити в розділі “Обговорення результатів” з точки зору впливу технологічних факторів (густина струму, температури, тривалості процесу) на кількість та вигляд отриманого осаду.

Остаточні висновки щодо впливу технологічних факторів на процес електролізу і виду отриманого осаду записати у розділі «Висновки».

2.4 Контрольні питання

1. У чому полягає сутність методу електролізу?
2. У чому переваги застосування методу електролізу для отримання порошків металів?

3. Які фактори впливають на кількість та вид осаду (твердий, рихлий, губчастий)?

4. Як впливає густина струму і концентрація електроліту на кількість та вид осаду?

5. Що таке вихід за струмом і що він характеризує?

6. Як змінюється склад електроліту під час електролізу і до чого це приводить?

Література: [1-5], [7].