ББК 24.5
З-34
УДК 541.13

Рецензенты: проф. М. Я. Фиошин (МХТИ им. Менделеева) и преподаватель Н. А. Яичук (Московский химико-технологический техникум)

Под редакцией докт. техн. наук С. А. ЗАРЕЦКОГО

Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Животинский П. Б.
З-34 Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов. — М.: Высш. школа, 1980. — 423 с., ил.

В пер.: 1 р. 20 к.

В учебнике рассматриваются процессы получения продуктов электролитическим разложением исходного сырья на составные элементы, а также процессы электросинтеза неорганических соединений электроокислением и электровосстановлением. Приводятся приемы использования процессов электрохимии для создания безотходных производств. Описаны процессы получения ряда продуктов электролизом расплавленных сред. Рассматривается производство химических источников тока. Приведены краткие сведения по процессам гидроэлектрометаллургии и о преобразовании переменного тока в постоянный. К каждому процессу даны теоретические основы, технология и аппаратура.

Учебник предназначен для химико-технологических специальностей техникумов.

З $\frac{31403—122}{001(01)—80}$ 221—80 2802010000 541 ББК 24.5

© ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1970 г. вышел учебник для химических техникумов «Технология электрохимических производств», в котором были освещены главным образом технологические процессы, используемые в химической промышленности, и совсем кратко было изложено производство химических источников тока. После выхода учебника появилось много новых данных по усовершенствованию технологии электрохимических производств; кроме того, давно уже возникла необходимость создания учебника для учащихся техникумов по специальности «Производство химических источников тока».

Учебно-методическое управление по средним специальным заведениям Минвуза СССР предложило авторам создать единый учебник для химико-технологических техникумов по специализациям «Электрохимическая технология неорганических веществ» и «Производство химических источников тока». Материал учебника соответствует программам, утвержденным Министерством высшего и среднего специального образования СССР по обеим специализациям.

В соответствии с программами разделы книги по гидроэлектрометаллургии, по получению алюминия и магния даны в кратком изложении для общего ознакомления учащихся.

При описании процессов сокращенно излагаются свойства продуктов (кроме производств хлора и каустической соды, водорода и кислорода), так как с ними учащиеся подробно знакомились в курсе «Общая химия».

В данном учебнике отсутствуют вопросы контроля производства, так как эти вопросы рассмотрены в учебном пособии «Технический анализ и контроль электрохимических производств иеорганических веществ» Бородулина Е. К., Ильичева И. А. и Шрайбман С. С.

При написании книги принималось во внимание, что учащиеся предварительно изучили физическую и коллоидную химию, основы электрохимии, общую химическую технологию, процессы и аппараты химической промышленности.

В учебнике приводятся сведения по вопросам техники безопасности, охраны окружающей среды и автоматизации применительно к конкретным условиям рассматриваемого производства, так как подробно эти вопросы рассмотреиы в специальных курсах.

Принята следующая схема изложения материала. Вначале даются общие сведения о продукте, затем теоретические основы его получения, технология и технологическая схема производства и, наконец, аппаратура, применяемая в производстве. При изложении

материала использована система СИ, а также принята номенклатура неорганических соединений, термииология и обозначения, рекомендованные Международным союзом по чистой и прикладной химии и Комиссией по электрохимии этого союза.

Авторы выражают благодарность рецензентам М. Я. Фиошину и Н. А. Янчуку, замечания которых были учтены при работе над рукописью, а также Г. А. Серышову, В. Л. Кубасову, Е. И. Адаеву, В. М. Марковой и Х. Г. Пурцеладзе за помощь в подборе материалов, А. Ф. Алабышеву за ряд замечаний, высказанных при обсуждеиии плана книги.

Главы I, II и XXXIII написаиы В. Н. Сучковым; введение и главы III—XXIV и § 16 гл. II — С. А. Зарецким и главы XXV—XXXII — П. Б. Животинским.

Авторы будут признательны всем, кто выскажет свои замечания и пожелания по материалу учебиика.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

В химической технологии для получения необходимых народному хозяйству продуктов достойное место принадлежит электрохимической технологии. Так, электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов получают едкие щелочи, водород и хлор; электролизом щелочного раствора воды получают водород, кислород и тяжелую воду.

Электролиз используется не только для разложения соединений на составляющие их части, но и для электросинтеза как неорганических, так и органических соединений, используя процессы электроокисления на аноде и электровосстановления на катоде. Так, в результате электросинтеза получают в промышлениости кислородные соединения хлора (гипохлориты, хлораты, перхлораты и хлорную кислоту); кислородные соединения маргаица (активный диоксид марганца, перманганаты); пероксодвусерную (надсерную) кислоту и ее соли и из них пероксид водорода; при электролизе карбонатных растворов буры — пероксобораты, а при электроокислении гексациано-(II)феррата калия (желтой кровяной соли) — гексациано-(III)феррат калия (красную кровяиую соль).

Используя процессы электровосстановления, на катоде можно получать, например, такие продукты, как гидросульфит натрия и гидроксиламин.

Путем электросинтеза в промышленности осуществлеио получение таких органических продуктов, как тетраэтилсвинец, окись пропилена, себациновая кислота и дииитриладипиновая кислота (ДАК) и др.

Электролиз водных растворов используется для получения таких металлов, как медь, цинк, никель, кобальт, олово, свинец, сурьма, марганец, хром, железо, кадмий, золото, серебро. Электрический метод используют для получения металлических порошков.

Очеиь широкое распространение электрохимический метод получил в так называемых процессах гальванотехники для покрытия металлических изделий другими металлами с целью предохранения их от коррозии или придания им декоративного вида, твердости и других качеств.

Электролиз используется для покрытия металлов сплавами, оксидирования и электрохимической размерной обработки металлов.

Отдельные металлы и элементы (алюминий, магний, кальций, натрий, калий, тугоплавкие и редкие металлы), которые ие могут быть получены электролизом водных растворов, получают элект-

ролизом расплавленных соединений. В отдельных случаях, например при получении фтора, электролиз является единственным путем его получения.

Процессы электролиза используются для осуществления электрохимических методов анализа. Электрохимические методы начали использоваться в полупроводниковой технике, в хемотронике, разрабатывающей электрохимические системы, используемые в радиоэлектронных и кибернетических схемах.

Широкое распространение электрохимические приемы получили при изготовлении источников электроэнергии. По некоторым данным, суммарная мощность химических источников тока на земном шаре превышает мощность всех электростанций. Значение электрохимических методов в системе химической технологии может быть проиллюстрировано хотя бы следующими двумя примерами. Мировое производство хлора в 1974 г. составляло около 24 млн. т. Если производство хлора будет продолжать возрастать на 7% в год, как в последние годы, и эта тенденция будет продолжаться, то к 1980 г. выпуск его достигнет 35 млн. т, к 1990 г. — 70 млн. т и к 2000 г. возрастет до 140 млн. т *. Производство хлората натрия составило в 1977 г. около 700 тыс. т в год **.

В СССР в текущей пятилетке объем производства хлора должен превысить 3 млн. т в год при соответствующем увеличении выпуска всех хлорсодержащих продуктов. Развитие этих производств будет возрастать так, что доля хлорной промышленности составит 10% от общей стоимости продукции, выпускаемой предприятиями Министерства химической промышленности ***.

Используя электрохимическую технологию, можно выполнять очень важную функцию по охране окружающей среды. Например, осуществлять процессы по электрохимической регенерации отходов производства и, возвращая их обратно в цикл производства, создавать безотходные процессы. В последние годы разработан так называемый процесс электролиза на развитой поверхности. Так, при прохождении потока жидкости через пористые электроды в виде слоев содержание примесей тяжелых металлов в сточных водах уменьшается более, чем на 90%.

Достижения и развитие новой техники и, в частности, разработка новых кремниевых выпрямителей тока, разработка новых малоизнашиваемых металлоокисных анодов и других технических новшеств позволили создать мощные агрегаты — электролизеры большой единичной мощности. Так, для производства хлора по методу электролиза с твердым катодом разработаны электролизеры

---

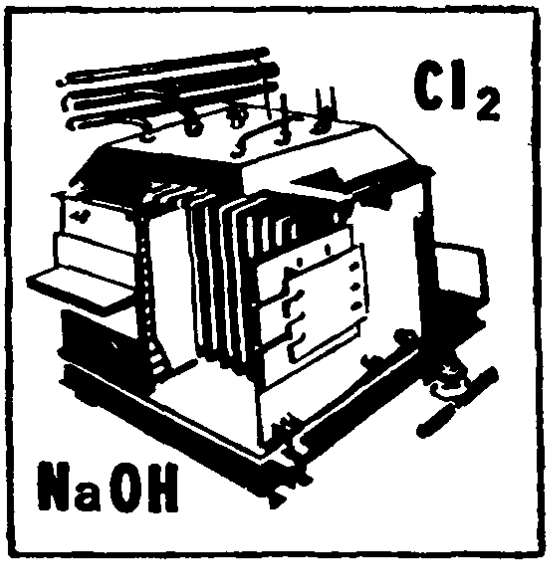
* **U. de Nora.** Chlorine Bicentennial Sumposium Сан-Франциско, США, 12—17/V—1974. The Electrochem. Soc. JNC. post office, Box 2071, princeton, New Jerses, 08546.

** **Андре Жадо.** Электрохимический способ производства хлората натрия. Доклад, представленный в рамках выставки «Химия-77».

*** **Лисицин Е. А., Зимин В. М., Антонов В. Н.** Развитие хлорной промышленности СССР. Химическая промышленность, 1977, 11, 839.

на 150 кА и разрабатываются еще более мощные аппараты — до 1000 кА.

Создание в СССР крупных электростанций, таких, как Саяно-Шушенская, где себестоимость электроэнергии будет составлять несколько сотых копейки, вызовет развитие новых электрохимических производств с более интеисифицированными электролизерами, работающими при повышенных плотностях тока, что явится одной из важных ступеней в развитии материально-технической базы страны.



ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

ГЛАВА I

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ. ПОЛУЧЕНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ [1, 2]

§ 1. Способы получения водорода и кислорода

Водород и кислород получают электролизом воды по следующему уравнению реакции:

$$H_2O = H_2 + 1/2O_2$$

При других электрохимических процессах, например, таких, как электрохимическое получение хлора и каустика, пероксодвусерной кислоты, хлората иатрия также образуется водород, но уже в качестве побочного продукта. Водород и кислород, полученные электрохимическим путем, содержат мало примесей.

Кроме электролиза водород вырабатывают еще и химическими способами. В настоящее время основными являются методы каталитической конверсии природного газа (парокислородный, паровой и пароуглекислотный). Водород, полученный химическими методами, содержит примеси диоксида углерода (IV), азота, метана.

Водород используется в следующих производствах: синтезе аммиака (около 37% от общей выработки водорода), синтезе метанола и процессах гидрирования, например, при получении высших жирных спиртов, гидрогенизации жиров (19%); нефтепереработке, например при гидрокрекинге, гидроочистке (30%); в металлургии при восстановлении поверхностных оксидов (7%); в производстве синтетического топлива гидрированием углей (7%); в сварочном производстве, а также в электростанциях, где водород, имеющий высокую теплопроводность, применяется для охлаждения генераторов большой мощности.

Большое количество кислорода потребляется в металлургии, где он используется для дутья в бессемеровском и доменном процессах, и машиностроении — для резки и сварки металлов. Часть кислорода используется и в химической промышленности (производство азотной, серной, уксусной кислот, формальдегида и др.). Чистый кислород нужеи как источиик дыхания, например в медицине, при водолазных работах и др.

Процесс электролиза воды как источник получения водорода и кислорода в общем объеме их производства занимает незначительное место. Но он не потерял значения и до настоящего времени и в ряде случаев незаменим, благодаря чистоте вырабатываемых продуктов. В последние годы в связи с разработкой проблемы «водородной энергетики» вновь дискутируется вопрос о разработке экономичной технологии получения водорода электролизом воды.

§ 2. Свойства водорода и кислорода и требование к сырью

Водород, входящий в молекулу воды, является смесью трех изотопов: протия H с атомной массой 1, дейтерия D с атомной массой 2 и трития T с атомной массой 3. Дейтерия в водороде содержится около 0,014—0,015%, трития — 10^{-15}—10^{-16}%, остальное — протия. Кислород, входящий в молекулу воды, также является смесью изотопов.

Водород и кислород растворяются в воде и водных растворах в небольших количествах. Водород при повышеиных температурах диффундирует в металлы, образуя адсорбционные комплексы или твердые растворы. При этом металл в слое у поверхности становится хрупким, его электрическое сопротивление увеличивается. Некоторые физические свойства водорода и кислорода приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства водорода и кислорода

Газ	Молекулярная масса	Относительная плотность по воздуху	Теплопроводность при 0°С и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость при 0° С и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па, Дж/(кг·К)	Число объемов газов, растворяющихся в 1 объеме воды при 10°С и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па
Кислород	31,999	1,1053	0,0233	$0{,}913 \cdot 10^3$	0,038
Водород	2,016	0,0695	0,162	$14{,}27 \cdot 10^3$	0,019

Смеси водорода с кислородом или воздухом взрывоопасны в широких пределах концентрации (табл. 2).

Таблица 2

Пределы взрываемости водорода

Смеси водорода	Пределы взрываемости, % водорода		Температура самовоспламеиения, °С	Максимальная скорость распространения пламени, м/с
	нижний	верхний		
С кислородом	4,5	95	450	890
С воздухом	4,1	74,2	510	267

Самовоспламенение газовой смеси может произойти не только в результате нагрева, но и при облучении ее светом (инициирует взрыв ультрафиолетовая часть спектра) под действием электрической искры, тихого разряда, радиоактивного излучения, в присутствии катализаторов (металлов).

Получаемые при электролизе воды водород и кислород имеют достаточно высокую чистоту. Их состав нормируется ГОСТами. На водород действует ГОСТ 3022—70. Марка А предусматривает следующий состав электролитического водорода (%): водорода не менее 99,8; кислорода не более 0,2; влажность газа не более (для иесжатого газа) 25 г/м^3, для сжатого — 0,5 г/м^3. На кислород действует ГОСТ 5580—58, предусматривающий следующий состав электролитического кислорода, не менее (%): для высшего сорта 99,5, для первого сорта 99,2, для второго сорта 98,5; содержание влаги для всех сортов не более 0,07 г/м^3.

Основным сырьем для процесса электролиза воды является сама вода. Чистая вода имеет большое электрическое сопротивление — порядка 10^6 Ом·м. Чтобы электролиз шел при достаточно низком напряжеиии, нужно в составе электролита иметь сильно диссоциированные соединения. Их ионный состав должен быть таким, чтобы иа катоде выделялся только водород, а на аноде — кислород. Эти соединения не должны вызывать в водном растворе коррозию стали и других металлов, из которых изготавливаются электролизеры и аппаратура. Всем этим требованиям удовлетворяют едкие щелочи, которые, кроме того, дешевы. Из иих и приготавливают электролит.

Электрическое сопротивление растворов едких щелочей зависит от их концеитрации и температуры. С ростом температуры оно падает. Растворы щелочей, служащие электролитом, готовят такой коицентрации, которая обеспечивает минимум электрического сопротивления. Электролит иа основе гидроксида натрия содержит около 22,5% NaOH и имеет электрическое сопротивление, при 80° С равное $9{,}3 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Электролит на основе КОН содержит щелочи около 32,5—35% и имеет сопротивлеиие при 80° С $7{,}3 \cdot 10^{-3}$ Ом·м.

В едких щелочах и воде, идущих на приготовление электролита, ие должно быть соединений, вступающих в электродиые реакции. Из числа обычных примесей особенно нежелательиы соединения железа и хлориды. Поэтому воду, которую берут для приготовления электролита, очищают от примесей так, чтобы ее электропроводность была бы ие выше 10^{-3} См/м, а содержание сухого остатка ие превышало 10 мг/л. Очистить воду до этого уровия можно на иоиообменных смолах. Можио использовать и паровой конденсат, который в среднем имеет электропроводность 10^{-3} См/м.

Для приготовления электролита применяются едкие щелочи с минимальным количеством примесей. Этому требованию удовлетворяют щелочи, полученные в электролизерах с жидким катодом.

§ 3. Теоретические основы процесса

На катоде электролизера выделяется водород, на аноде — кислород. Механизмы выделения водорода из кислых и щелочных электролитов различны. В кислых электролитах происходит разряд иона гидроксония (H_3O^+), в щелочных — непосредственное присоединение электронов к молекуле воды. Как в том, так и в другом случаях результатом первичного электрохимического процесса является образование атомарного водорода, адсорбированного на поверхности электрода

$$H_3O^+ + e^- = H + H_2O \text{ (из кислых электролитов)}$$

$$H_2O + e^- = H + OH^- \text{ (из щелочных электролитов)}$$

Следующей стадией катодного процесса является переход водорода из атомарной в молекуляриую форму.

В зависимости от материала электрода и состава электролита процесс проходит следующим путем:

1. Рекомбинацией адсорбированных атомов в молекулы при каталитическом воздействии металла электрода. В этом процессе два атома водорода, адсорбированных на поверхности катода, объединяются в молекулу водорода:

$$2H = H_2$$

2. Электрохимической десорбцией, под которой понимают разряд на участке электрода, уже занятого адсорбированным атомом водорода нового иона гидроксоиия с образованием молекулярного водорода.

Механизмы выделения кислорода из кислых и щелочных электролитов также различны. В кислых электролитах происходит непосредственный переход электрона от молекулы воды на электрод, а в щелочных — разряд иона гидроксила. Как в том, так и в другом случаях в результате первичного электрохимического процесса на аноде образуются промежуточные соединения. При их распаде выделяется молекуляриый кислород. Суммарный процесс иа аноде без учета образования промежуточных соединений можно записать следующими уравнениями:

$$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+ \text{ (в кислых электролитах)}$$

$$4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O \text{ (в щелочных электролитах)}$$

Равновесные потенциалы электрохимических реакций на катоде и аноде зависят от pH электролита и выражаются следующими уравнениями (для 25° С):

$$\varphi_к = -0{,}059 \text{ pH В};$$

$$\varphi_а = 1{,}23 - 0{,}059 \text{ pH В},$$

где $\varphi_к$, $\varphi_а$ — равновесные потенциалы катода и анода.

Учитывая, что pH промышленного электролита близко к 14, равновесные потенциалы катода и анода при 25° С соответственно равны —0,83 и 0,5 В. Разность равновесных потенциалов анода и катода, равная 1,23 В, дает значение теоретического напряжения разложения воды при 25° С:

$$U_{\text{теор}} = \varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}}.$$

Оно может быть также определено исходя из термодинамических соображений по величине свободной энергии процесса:

$$U_{\text{теор}} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237{,}35 \cdot 10^3}{2 \cdot 96\,500} = 1{,}23 \text{ В},$$

где ΔG — свободная энергия процесса, равная при нормальной температуре $237{,}35 \cdot 10^3$ Дж/моль; F — постоянная Фарадея (96 500 Кл/г-экв); n — число степеней окисления, изменяемых при реакции ($n=2$, так как в молекуле воды окислены два атома водорода).

С повышением температуры теоретическое напряжение разложения воды падает. Температурный коэффициент этой зависимости равен —0,0008 В/К.

При электролизе потенциал электрода смещается от равновесного значения на величину поляризации. Эту величину называют также перенапряжением. Таким образом, потенциал катода более отрицателен, чем равновесный, на величину перенапряжения водорода, а потенциал анода — более положителен на величину перенапряжения кислорода.

Перенапряжение водорода и кислорода следует рассматривать как меру необратимости электрохимических реакций, проходящих на электродах. В теоретической электрохимии исходя из энергии активации для процесса выделения водорода на катоде выводится формула расчета перенапряжения водорода (формула Тафеля):

$$\eta_{\text{к}} = a + b \lg j,$$

где $\eta_{\text{к}}$ — перенапряжение водорода, В; a и b — постоянные, рассчитываемые из теоретических соображений; j — плотность тока, А/м^2.

Постоянная a зависит главным образом от материала катода; постоянная b — от механизма реакции восстановления водорода.

Зависимость перенапряжения кислорода от плотности тока тоже может быть выражена уравнением Тафеля. Однако постоянные a и b в этом уравнении нужно определять экспериментально. Из-за наличия перенапряжения водорода на катоде и кислорода на аноде напряжение, при котором начинается электролиз (напряжение разложения), больше теоретического и составляет 1,65—1,69 В.

Все присутствующие в электролите катионы движутся в электрическом поле к катоду, а анионы к аноду. Поэтому, если не перемешивать электролит, прикатодный слой обогатится катионами, а прианодный — анионами, и с течением времени составы католита

и анолита станут разными и не будут уже оптимальными. Как следствие, возрастет сопротивление электролита и увеличится падение напряжения в электролитических ячейках. Во избежание этого современные электролизеры работают с протоком электролита через электролитические ячейки. При этом каждая порция электролита находится в межэлектродном пространстве лишь короткое время, и при выходе из ячейки католит и анолит смешиваются между собой, состав его усредняется, и он снова направляется в электролизер.

В процессе электролиза воды на реакцию расходуется сама вода и часть ее в виде пара уносится с газами. Убыль компенсируется добавлением свежей воды, а так как питательная вода всегда

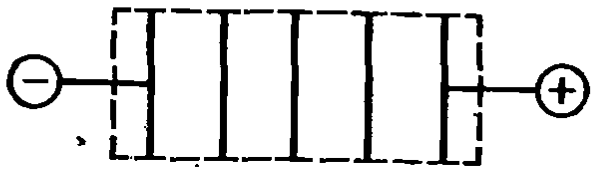


Рис. 1. Схема расположения электродов в биполярных электролизерах

содержит примеси, которые не расходуются в процессе, то они постепенно накапливаются в электролите. Накопление их вредит процессу. Так, при повышенной концентрации ионов железа на катоде выделяются губчатые металлические наросты и возникают условия для коротких замыканий катода на анод. Из-за этого возникает также загрязнение кислорода водородом. В электролите при контакте с воздухом, содержащим оксид углерода (IV), образуются карбонаты. Они, а также хлориды увеличивают сопротивление электролита и перенапряжение кислорода на аноде. Заметно также усиливается и коррозия оборудования. Чтобы избежать быстрого накопления примесей, электролизеры питают очищеной водой или конденсатом, электрическое сопротивление которой должно быть не меньше 10^{-5} Ом·м, содержание сухого остатка — не выше 10 мг/л, в том числе хлоридов не более 6 мг/л и железа не более 3 мг/л. Периодически проводят очистку электролита от накопившихся примесей.

Из-за растворимости газов в электролите на электродах идут следующие побочные процессы: на катоде — восстановление растворенного кислорода, на аноде — окисление растворенного водорода:

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$$

$$H_2 - 2e^- + 2OH^- = 2H_2O$$

Однако, поскольку растворимость газов в электролитах низка, потери выхода по току вследствие этих реакций невелики — не более 0,02%.

Все современные электролизеры для электролиза воды строятся с биполярными электродами и состоят из многих электролизных ячеек, соединенных между собой последовательно (рис. 1).

Биполярным называется электрод, у которого одна сторона (та, в которую входит ток) работает катодом, а противоположная (та, с которой ток переходит в электролит) — анодом. Биполярные электроды для электролиза воды изготавливаются из стали. Сталь в условиях катодной поляризации в щелочной среде имеет хорошую стойкость, но при анодной поляризации неустойчива и может раствориться. Во избежание этого анодная сторона электрода покрывается никелем. Никель в условиях анодной поляризации термодинамически устойчив (не переходит по электрохимическому механизму в раствор), химически стоек, так как в щелочной среде на его поверхности образуется стойкая, нерастворимая оксидная пленка.

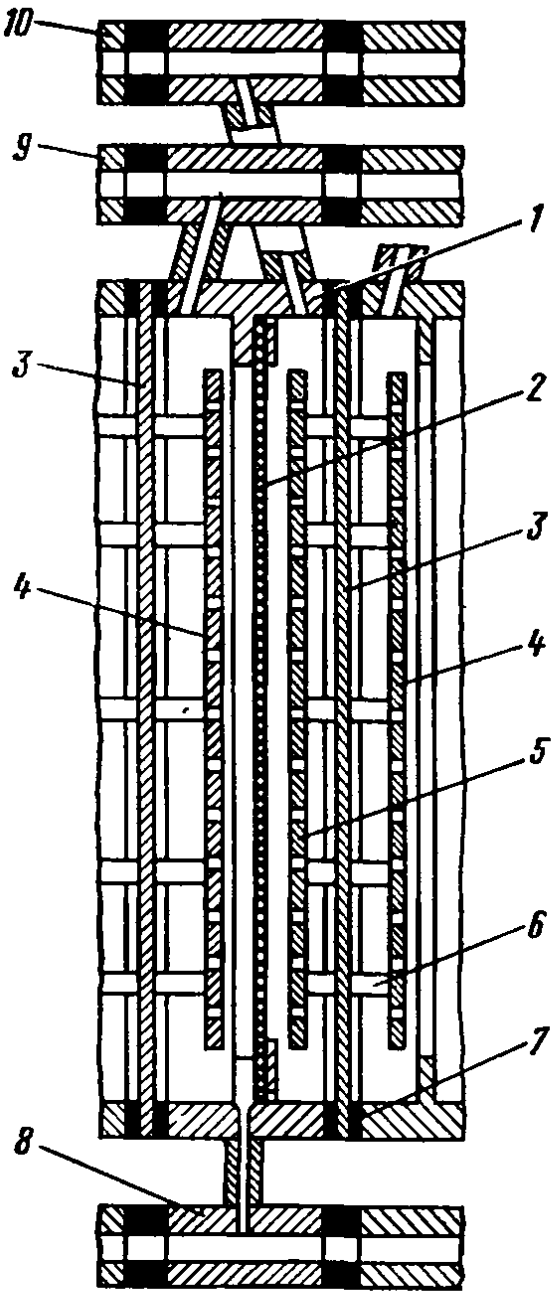


Рис. 2 Принципиальная схема электролитической ячейки фильтр-прессного биполярного электролизера:

1 — рама; *2* — диафрагма; *3* — биполярный электрод из сплошного листа; *4* — выносной перфорированный катод; *5* — выносной перфорированный анод; *6* — стержни токоподводы; *7* — прокладки; *8* — канал для подачи электролита; *9* — канал для отвода эмульсии водорода в электролите; *10* — канал для отвода эмульсии кислорода в электролите

В электролитической ячейке (рис. 2) пространство между анодом и катодом разделено диафрагмой. Она препятствует смешению газов, а также проникновению газонаполненного электролита к противоположному электроду. Диафрагма должна иметь малое электрическое сопротивление, хорошо смачиваться электролитом (иначе в ее порах будут накапливаться пузырьки газов и электрическое сопротивление ее увеличится), быть прочной в щелочном электролите при температуре около 100° С. В настоящее время во всех известных электролизерах применяют диафрагмы из асбестовой ткани (хризотиловый асбест). Используют также комбинированные диафрагмы, в которых нити утка усилены металлической проволокой.

Материальный баланс. По закону Фарадея в результате прохождения через электролит двух фарадеев электричества на катоде выделится 2 г-экв водорода (1 моль, занимающий при нормальном давлении и температуре объем 0,0224 м^3) и 2 г-экв кислорода (0,5 моля — объем 0,0112 м^3) и израсходован 1 моль воды. Фактически водорода

и кислорода выделяется меньше, так как выход по току в этом процессе ниже 100% и составляет 95—98%, а воды расходуется больше из-за уноса ее паров с газами. Паров уносится тем больше, чем выше температура, при которой идет электролиз. Основными причинами потери тока являются следующие.

1. Утечка тока. Потери за ее счет составляют 1,5—4%.

2. Загрязнение водорода кислородом и кислорода водородом, что вынуждает в дальнейшем выжигать примесный газ, связывая его в воду с эквивалентным количеством основного газа. (Теряются при этом оба газа от 0,5 до 1% от их выработки.)

Токи утечки проходят в электролизере по каналам для отвода газов и подачи электролита в обход биполярных электродов и не совершают полезной работы. При плохой изоляции токи утечки могут уходить в землю.

Взаимное разбавление газов происходит главным образом за счет их проникновения через диафрагму, особенно в тех случаях, когда она неполностью закрыта электролитом. Влияние других потерь на материальный баланс невелико и может не учитываться. Материальный баланс для данного случая дается в табл. 3.

Таблица 3

Материальный баланс электролиза воды

Наименование	Единица измерения	Количество вещества или электричества				
		подается в электролизер	выходит из электролизера	расходуется на получение конечных продуктов	образуется в процессе	теряется в процессе
Электрический заряд	Фарадей	2,105	—	2	—	0,105
	%	100	—	95	—	5
Вода	Моль	1,07	—	1	—	0,07
	%	100	—	93	—	7
Водород	Моль	—	0,993	—	1	0,007
	%	—	99,3	—	100	0,7
Кислород	Моль	—	0,496	—	0,5	0,0035
	%	—	99,3	—	100	0,7

Баланс напряжения. Падение напряжения в электролитической ячейке можно представить как сумму следующих составляющих:

$$U = \varphi_a - \varphi_к + \eta_a - \eta_к + U_э + U_д + U_п,$$

где φ_a, $\varphi_к$ — равновесный потенциал на катоде и аноде, В; η_a, $\eta_к$ — перенапряжение кислорода и водорода, В; $U_э$ — падение напряжения в электролите В; $U_д$ — падение напряжения в диафрагме, В; $U_п$ — падение напряжения в проводниках I рода и контактах, В.

Разность значений равновесного потенциала на катоде и аноде составляет, как уже указано, теоретическое напряжение разложения. Оно рассчитывается для различных температур по следующей формуле:

$$U_т = 1{,}23 - 0{,}0008\,(t - 25),$$

где t — температура электролита, °С.

Перенапряжение кислорода и водорода для практических целей определяют экспериментально. В табл. 4 приведены опытные данные о перенапряжении $\eta_а$ и $\eta_к$ в электролите, содержащем 16% NaOH при 80° С, для различной плотности тока.

Таблица 4

Перенапряжение кислорода и водорода на различных электродах, В

Электрод	Материал	Плотность тока, А/м²		
		500	1000	2000
Катод	Никель с серой (гальванопокрытие)	—0,060	—0,080	—0,100
»	Сталь никелистая пескоструйная	—0,150	—0,180	—0,230
»	Никель катаный	—0,390	—0,430	—0,470
»	Железо пескоструйное	—0,180	—0,220	—0,270
»	Железо никелированное	—0,240	—0,260	—0,300
Анод	Никель с серой (гальванопокрытие)	0,220	0,240	0,265
»	Сталь никелистая пескоструйная	0,275	0,290	0,310
»	Никель катаный	—	0,400	0,430

Падение напряжения в электролите и диафрагме определяется по следующим однотипным формулам:

$$U_э = \frac{Il_1k_1}{\sigma S} = j\rho l_1 k_1;$$

$$U_д = \frac{Il_2k_2}{\sigma S} = j\rho l_2 k_2,$$

где I — сила тока, А; j — плотность тока, А/м²; σ — удельная электропроводность электролита, См/м; ρ — электрическое сопротивление электролита, Ом·м; S — поверхность электродов, м²; l_1 — путь тока в электролите, м; l_2 — путь тока в диафрагме, м; k_1 — коэффициент, учитывающий газонаполнение электролита; k_2 — коэффициент, учитывающий дополнительное сопротивление диафрагмы.

Для современных промышленных электролизеров величины k_1 и k_2 близки между собой и равны 2—2,5. Для этого случая предыдущие выражения целесообразно сложить:

$$U_э + U_д = j\rho(k_1l_1 + k_2l_2) = j\rho k_1 l_0,$$

где l_0 — расстояние между электродами, м. Падение напряжения в проводниках I рода и контактах современных электролизеров составляет 0,1 В. Примерный баланс напряжения в отечественном электролизере ФВ-500 приведен в табл. 5 (электролит — 27,2%-ный раствор КОН).

По величине напряжения может быть вычислен удельный расход электроэнергии постоянного тока на 1 м³ H_2 и 0,5 м³ O_2 (объемы газов приведены к нормальным условиям):

$$w = 2{,}38U/B_т,$$

где w — удельный расход электроэнергии постоянного тока, кВт·ч/м³; U — напряжение электролиза, В; $B_т$ — выход по току, %.

Таблица 5

Баланс напряжении электролиза воды

Составляющие баланса, В	Температура электролита, °С			
	80*	90**	95**	100**
Теоретическое напряжение разложения	1,19	1,172	1,168	1,164
Перенапряжение на аноде и катоде	0,700	0,888	0,818	0,798
Падение напряжения в электролите и диафрагме	0,280	0,286	0,283	0,292
Прочие	0,1	0,1	0,1	0,1
Общее напряжение на ячейке	2,27	2,446	2,369	2,354

* Для плотности тока 2000 А/м².
** Для плотности тока 4250 А/м².

Тепловой баланс электролизера. При электролизе в химическую энергию переходит часть энергии электрического тока, равная тепловому эффекту реакции образования воды ($287 \cdot 10^3$ Дж/моль). Эта энергия пропорциональна напряжению, называемому напряжением по Томсону. Оно рассчитывается по следующей формуле:

$$U_т = \frac{Q}{nF} = \frac{287 \cdot 10^3}{2 \cdot 96\,500} = 1{,}48 \text{ В},$$

где $U_т$ — напряжение по Томсону, В; Q — тепловой эффект реакции, Дж/моль (при нормальной температуре); F — постоянная Фарадея; n — изменение степеней окисления при реакции.

Оставшаяся часть электроэнергии переходит в теплоту. Степень полезного использования энергии K при электролизе воды рассчитывается по следующей формуле:

$$K = \frac{U_т}{U} B_т.$$

Величина K практически колеблется в пределах 0,55—0,63.

Количество энергии, переходящей в теплоту, рассчитывается по следующей формуле:

$$Q = 3{,}6 \cdot 10^3 I\,(U - 1{,}48),$$

где I — сила тока, кА; U — напряжение на ячейке, В; Q — теплота, выделенная в электролитической ячейке, Дж/ч.

Эта теплота частично рассеивается в окружающую среду, расходуется на нагрев электролизных газов и затрачивается на испарение воды, уходящей в виде паров вместе с газами. Однако основная доля выделяющейся теплоты отводится при циркуляции электролита охлаждающей водой, подаваемой в таком количестве, чтобы температура электролизера была не выше заданной предельной температуры. Этот предел выбирается исходя из температурной стойкости паранитовых прокладок, разделяющих рамы и биполярные электроды, и для отечественных электролизеров составляет 95° С.

Количество теплоты $Q_{пар}$, расходуемой на испарение воды (Дж/ч), может быть определено по следующей формуле:

$$Q_{пар} = 2{,}15 \cdot 10^6 \frac{\pi}{P - \pi} (V_{O_2} + V_{H_2}),$$

где π — упругость паров воды при температуре уходящих газов, Па; P — давление в электролизере, Па; V_{O_2} — объем выделяющегося в час кислорода, м³/ч; V_{H_2} — объем водорода, м³/ч.

Потери теплоты в окружающую среду для отечественных электролизеров ФВ-500 равны около $0{,}168 \cdot 10^9$ Дж/ч.

Примерный тепловой баланс для электролизера ФВ-500 дан ниже (нагрузка 8 кА, напряжение на ячейке 2,21 В, число ячеек 164, выработка водорода 537,6 м³/ч, выработка кислорода 268,8 м³/ч).

Приход теплоты, Дж/ч		Расход теплоты, Дж/ч	
Тепло Джоуля — Ленца	$3{,}448 \cdot 10^9$	С охлаждающей водой	$3{,}194 \cdot 10^9$
С питательной водой	$0{,}035 \cdot 10^9$	С парами воды	$0{,}085 \cdot 10^9$
		С кислородом	$0{,}012 \cdot 10^9$
		С водородом	$0{,}024 \cdot 10^9$
		Потери теплоты	$0{,}168 \cdot 10^9$
	$3{,}483 \cdot 10^9$		$3{,}483 \cdot 10^9$

§ 4. Электролиз под давлением

Процесс электролиза воды может проходить в широких диапазонах давления. Для этого необходимо только сделать электролизер достаточно прочным и снабдить его запорными устройствами для отвода газов с нужным давлением. Такой электролизер наряду с разложением воды выполняет как бы функцию компрессора для сжатия газов.

Применение электролизеров, работающих под давлением, дает ряд преимуществ: упрощается технологическая схема получения компримированных газов; отпадают затраты энергии на их сжатие в компрессорах. Так, при электролизе воды под давлением в 10^6 Па

затраты энергии на 0,11 кВт·ч/м³ меньше, чем при электролизе под нормальным давлением с дальнейшим компримированием газов в компрессорах.

Повышение давления электролиза отражается на его показателях, на первый взгляд, неожиданно. Именно с ростом давления в пределах от 10^6 до $3 \cdot 10^6$ Па напряжение электролиза падает. При дальнейшем повышении давления оно снижается, но в меньшей мере. Этот эффект возникает по следующей причине. Хотя разность равновесных потенциалов увеличивается при работе под повышенным давлением ($U_т$ при 10^6 Па увеличивается при 80° С на 0,052 В, при 18° С на 0,044 В), но в большей мере уменьшаются другие статьи баланса напряжения. Так, из-за уменьшения газонаполнения (так как чем выше давление, тем меньше объем занимает газ) напряжение в электролите падает. Кроме того, с ростом давления снижается перенапряжение на электродах. Работа под давлением позволяет повысить температуру электролиза выше 100° С, что снижает напряжение из-за увеличения электропроводности электролита. Наиболее выгодно работать под давлением $3 \cdot 10^6$—$4 \cdot 10^6$ Па.

Современные электролизеры и аппараты, которые входят в технологическую схему электролиза воды и рассчитанные на работу при давлении $3 \cdot 10^6$—$4 \cdot 10^6$ Па, мало отличаются по сложности и затратам металла от электролизеров, работающих при нормальном давлении (10^5 Па).

§ 5. Технологическая схема электролиза воды

Для электролиза воды нужеи набор аппаратов. Их соединяют в технологическую схему. Основной аппарат схемы — это электролизер. В нем под действием постоянного электрического тока часть воды разлагается на водород и кислород; а электролит непрерывно циркулирует, проходя через электролитические ячейки, а затем через холодильник. Циркулирующий электролит увлекает с собой выделившийся водород и кислород. Газы отделяются от него и собираются раздельно. Далее газы проходят через аппараты для отделения брызг электролита, промыватели и холодильники (конденсаторы).

В технологическую схему входят расходные ресиверы и регуляторы давления — устройства для выравнивания давления между кислородом и водородом, заполняющих полости электролизера. На рис. 3 изображена схема электролиза с крупным отечественным электролизером ФВ-500, работающим при избыточном давлении: 10^4 Па. На схеме аппараты, входящие в конструкцию электролизера, ограничены пунктирной рамкой.

Электролизер питается очищенной водой. Она поступает из питательного бака *10* в водородный газосборник *16*, а оттуда самотеком в среднюю камеру *13* электролизера.

Электролизер ФВ-500 состоит из набора электролитических ячеек *12*, образованных чередующимися рамами и электродами; охлаждаемой средней камеры *13*, разделенной перегородкой

на кислородную и водородную части; фильтра для электролита *11*; водородного и кислородного брызгоулавливателей *14*; охлаждаемых водородного и кислородного конденсаторов *15*; охлаждаемого газосборника *16*, снабженного устройством для выравнивания давлений водорода и кислорода в полостях электролитических ячеек.

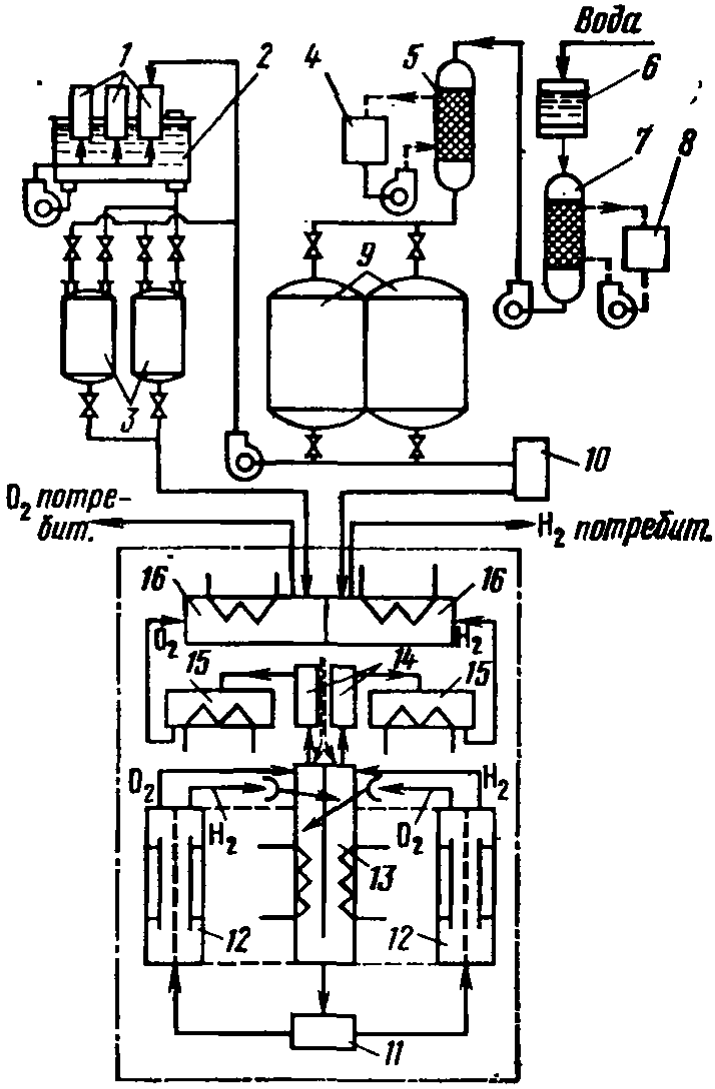


Рис. 3. Технологическая схема электролиза воды:

1 — барабаны с щелочью; *2* — растворитель; *3* — баки для электролита; *4, 8* — емкости для регенерационных растворов; *5, 7* — катионный и анионный фильтры; *6* — фильтр для воды; *9* — баки для очищенной воды; *10* — питательный бак; *11* — фильтр; *12* — электролитические ячейки; *13* — средняя камера; *14* — брызгоуловители; *15* — конденсаторы; *16* — газосборники с регулятором давления

Эти аппараты смонтированы в виде одного агрегата и взаимодействуют в следующем порядке. Из кислородной и водородной частей каждой электролитической ячейки газонаполненный электролит выносится в газосборные каналы электролизера отдельно в кислородный и водородный. Эти каналы заканчиваются в отсеках средней камеры соответственно в водородном и кислородном. В средней камере происходит отделение газов от электролита и охлаждение его. Вследствие разности в весе столба газонаполненного электролита (в электролитической ячейке) и свободного от газа (в средней камере) электролит циркулирует. В средней камере он движется вниз, омывая трубки, через которые прокачивается охлаждающая вода. В нижней части средней камеры электролит из обоих ее отсеков (водородного и кислородного) смешивается, проходит через фильтр и поступает в канал для распределения электролита по электролитическим ячейкам.

Принципиальная схема устройства для выравнивания давления газов представлена на рис. 4. Регуляторы действуют как промежуточные гидравлические затворы между ресиверами и полостями электролизера. Давление водорода и кислорода во всех полостях электролизера до этих затворов одинаково и выше, чем в ресиверах на вес столбов воды, через которую барботируют газы в кислородном и водородном отсеках регулятора. Высота столбов самоустанавливается в зависимости от разницы давления газов в реси-

верах. В электролизерах, работающих под давлением значительно выше атмосферного, не удается создать нужных по высоте гидравлических регуляторов. Тогда гидравлические регуляторы дополняют поплавковыми клапанными затворами. При необходимости газы из электролизера подвергают дополнительной очистке от тумана электролита, кислорода — от примеси водорода, водорода — от примеси кислорода. Очистку газов от тумана электролита про-

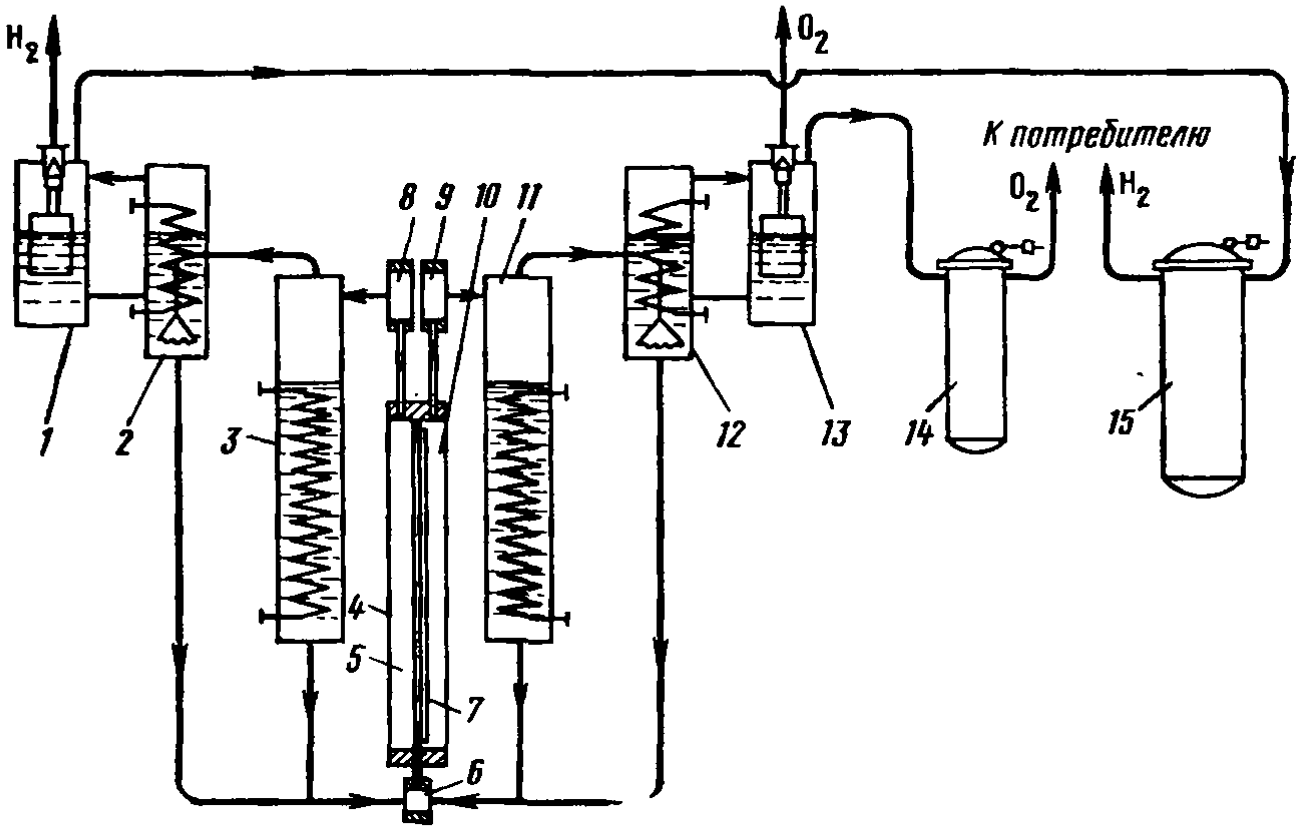


Рис. 4. Схема устройства регулятора давлеиня (гидравлического и поплавкового):

1, 13 — поплавковые регуляторы; *2, 12* — гидравлические регуляторы-промыватели (у электролизеров ФВ встроены в газосборники); *3, 11* — фазоразделители-конденсаторы (у электролизеров ФВ ими служат средняя камера, ловушка, кондеисатор); *4* — электролитическая ячейка; *5* — катодное пространство; *6* — питательный канал; *7* — диафрагма; *8, 9* — газоотводные каналы; *14, 15* — ресиверы; *10* — анодное пространство

нзводят в насадочных фильтрах, заполненных стеклянной ватой. Капли тумана улавливаются ватой, жидкость стекает в нижнюю часть фильтра, откуда периодически отводится.

Водород от примеси кислорода очищают дожиганием кислорода в контактных аппаратах. После этого водород охлаждают в холодильнике и сушат в колонне, наполненной силикагелем. Очистку кислорода от примеси водорода проводят также дожиганием, после этого газ охлаждают и сушат.

Производство водорода и кислорода полностью автоматизировано. Силу тока регулируют в зависимости от заданной производительности за счет соответствующего изменения напряжения. Напряжение непрерывно контролируют вольтметром. Периодически проверяются перепады напряжения между катодом и рамой, а также анодом и рамой с целью контроля за замыканиями и утечками тока. Применяют регулирование количества подаваемой воды по уровню жидкости в газосборнике. Измеряют температуру в раз-

личиых точках электролизера и по ней автоматически регулируют подачу охлаждающей воды. Чистоту газов определяют непрерывно стациоиарными приборами ТХГ-5А, ТХГ-5Б, ДПГ-5. Первые два — термохимические приборы, в которых дожигаются примеси газа, а его концентрация определяется по тепловому эффекту. Прибор ДПГ-5 служит для непрерывного определения примеси кислорода в водороде электрохимическим методом.

§ 6. Техника безопасности

При проектировании и строительстве производственных установок для электролиза воды принимаются все меры предосторожности обслуживающего персоиала. Персоиал обучается безопасным методам работы и систематически инструктируется. Строгое соблюдеиие инструкции в высокой степени обеспечивает как личиую, так и коллективиую безопасность работающих.

При иарушениях технологического режима и авариях в аппаратуре может образоваться взрывоопасиая смесь газов, а в помещение может проникнуть водород. При неправильиом обслуживании возможны поражения персонала электрическим током и химические ожоги щелочью.

Для предупреждения образования в аппаратуре и помещении взрыво- и пожароопасиых газовых смесей состав выходящих из электролизера газов непрерывно и автоматически фиксируется приборами и, когда чистота водорода становится ниже 98,5%, а кислорода ииже 98%, подаются световой и звуковой аварийные сигналы; не меиее одного раза в смену производится контрольный анализ газов переносными газоаиализаторами в различных местах технологической схемы; контролируется уровень жидкости в газосборниках, ие допуская работу электролизера при отсутствии в мерием стекле видимого уровня столба жидкости; систематически производится тщательная очистка опорных изоляторов электролизера для предотвращения токов утечки в землю; электролизеры после остаиовки и перед пуском продуваются азотом. Для контроля за содержаиием водорода в помещении имеются автоматически действующие газоанализаторы, включающие аварийный сигнал, когда содержаиие водорода в воздухе более 0,4%. При содержании водорода выше 1% технологическое оборудование цеха автоматически останавливается. При загораиии водород тушат CO_2, азотом или хладонами.

Во избежаиие поражения персонала электрическим током электролизеры ограждаются сетчатой перегородкой, а вокруг корпуса должиа быть уложена резиновая дорожка. Прикасаться к корпусу электролизера во время его работы запрещается. Лишь при отборе газовых проб это разрешено, но оператор должеи быть защищен резиновыми перчатками, резиновыми ботами или же резиновым ковриком.

От химического ожога персоиал защищается хлопчатобумажной спецодеждой. При попадании щелочи важио быстро смыть щелоч-

ной раствор с кожи и особенно с глаз. Для этого в цехе устанавливаются непрерывно действующие водяные фонтанчики, а для промывки глаз имеется 3%-ный раствор борной кислоты.

§ 7. Конструкции электролизеров

Для электролиза воды существует много различных конструкций электролизеров. Они различаются способом включения электродов, устройством корпуса, разделением газов, давлением, устройством электродов. По способу *включения* электродов можно выделить монополяриые и биполяриые электролизеры. Первые состоят из большого числа анодов и катодов, электрически соединенных параллельио; вторые — из большого числа биполяриых электродов, включенных последовательно.

По *устройству корпуса* различают ящичные электролизеры, в которых комплект электродов размещается в емкости, и фильтрпрессные (иапомииающие конструкцию фильтр-пресса), состоящие из набора рам и биполярных электродов, стянутых болтами.

По способу *разделения газов* — на колокольные и диафрагменные. У первых — каждый электрод имеет колокол для сбора выделившегося на нем газа; у вторых электролитическая ячейка разделеиа пористой перегородкой — диафрагмой — на анодное и катодное пространства с соответствующими электродами.

По *давлению* продуцируемых газов различают электролизеры, предназначенные для работы при давлении, близком к атмосферному, и электролизеры, рассчитанные на работу при $1 \cdot 10^6$—$4 \cdot 10^6$ Па.

Для снижения падения иапряжения в электролите за счет уменьшения газоиаполиения создано несколько коиструкций электродов. Это выносиые электроды, сетчатые или перфорированные, двойные электроды, жалюзийные, пластинчатые и др. В настоящее время в промышлеиности преобладают электролизеры фильтрпрессного типа с биполярными выносиыми электродами и диафрагмой. Электролизеры строят как на нормальное, так и на повышеиное давление. В отечественной промышленности эксплуатируются биполярные фильтр-прессиые электролизеры следующих типов: ФВ-500, СЭУ-4М, СЭВ-8М, СЭУ-20, СЭУ-40, ЭФ-12/6—10, ЭФ-24/12—10. Характеристика некоторых из ннх дана в табл. 6.

Электролизер ФВ-500 предиазначеи для производства больших объемов водорода и кислорода — главиым образом для синтеза аммиака и процессов гидрирования. Другие марки электролизеров специально разработаны для выработки водорода, нужиого для охлаждения электрических машии, но могут быть использоваиы во всех случаях, когда потребность в водороде относительно невелика.

В качестве типового будет рассмотрен электролизер ФВ-500. Он имеет биполярные выносные электроды. Каждый из них состоит из сплошного стального листа прямоугольной формы 1,65×
×2,3 м, толщиной 5 мм, к которому с обеих сторои на небольшом расстоянии приклепаны через распорные стержни стальные перфо-

Таблица 6

Характеристика современных отечественных промышленных электролизеров

Марка электролизера	Производительность, м³/ч		Давление, Па	Среднее напряжение на ячейке, В	Номинальный ток, А	Количество ячеек	Плотность тока, кА/м²	Температура электролита, °С	Масса без электролита, кг
	по водороду	по кислороду							
ФВ-500	500	250	$1{,}1 \cdot 10^5$	2,18	7500	160	2,5	95	$9{,}7 \cdot 10^3$
ЭФ-24/12—10	24	12	10^6	2,3	610	100	1,56	75	$7{,}0 \cdot 10^3$
ЭФ-12/6—10	12	6	10^6	2,3	610	50	1,56	75	$4{,}6 \cdot 10^3$
СЭУ-20	20	10	10^6	2,1	1000	50	1,3	75	$4{,}05 \cdot 10^3$
СЭУ-8	8	4	10^6	2,3	610	34	1,56	75	$3{,}2 \cdot 10^3$

рированные листы — выносные электроды. Анодная сторона основного листа и анодный выносиой электрод с обеих сторои гальванически покрыты никелем толщиной 60—70 мкм. Катодиая сторона остается стальной, но обрабатывается пескоструйными аппаратами.

В электролитической ячейке электролизера расстояние между выносными катодом и анодом двух смежных электродов 9,5 мм. В этом пространстве размещается диафрагма. Крайиие электроды электролизера—монополяриые, изготовляются из стальиого листа толщиной 20 мм. Рамы электролизера сварены из тавровой профильиой стали полкой внутрь и имеют ширину 50 мм. К полке при помощи заклепок и иакладок крепится диафрагма из асбестового полотна. Боковые и внутренние стороны рам покрывают слоем никеля толщииой 100 мкм. К верхней полке рамы присоединены на шпильках два патрубка, один для отвода кислорода, другой для водорода. К коицам патрубков привареиы кольца, являющиеся звеньями газовых каналов. С боку к раме приболчивается звено питательиого канала.

Все электролитические ячейки и средняя камера стягиваются между собой через пароиитовые прокладки четырьмя болтами («стяжными»). Весь комплект удерживается двумя плитами («стяжными» плитами). Стягивание должно обеспечить полную герметичность электролизера. Для компеисации температурных напряжений под гайки болтов устанавливаются тарельчатые пружины. Болты изолированы от плит фарфоровыми или капроновыми втулками и шайбами.

Все рамы, электроды и средняя камера опираются иа два нижиих стяжных болта. Между иими и указаииыми деталями устанавливаются 20 фарфоровых изоляторов. Общий вид электролизера ФВ-500 представлеи на рис. 5.

Электролизеры для работы под давлением (ЭФ и СЭУ) близки между собой по конструкции. Электроды и рамы у них круглой формы. Устройство рамы, биполярных электродов, коицевых плит и системы соединения между собой этих деталей такие же, как у электролизеров ФВ-500.

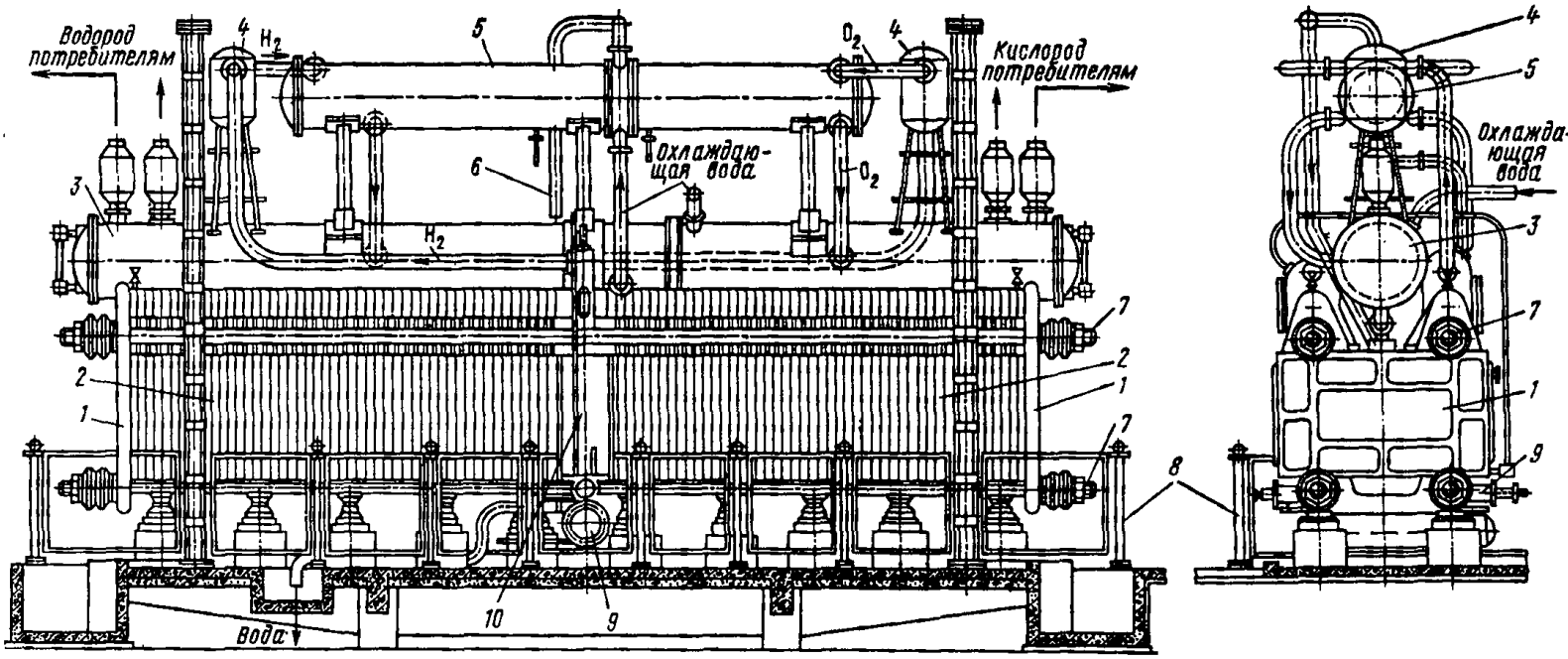


Рис. 5. Электролизер ФВ-500:

1 — стяжные плиты; *2* — комплект электролизных ячеек; *3* — газосборники; *4* — ловушки брызг; *5* — холодильники-конденсаторы газов; *6* — линия подвода охлаждающей воды; *7* — стяжные болты; *8* — ограждения; *9* — фильтр электролита; *10* — средняя камера

§ 8. Получение тяжелой воды

Тяжелая вода D_2O применяется в качестве замедлителя нейтронов в атомных реакторах. Приведем некоторые ее свойства: молекулярная масса 20,09, т. кип. 101,43° С (при $9{,}81 \cdot 10^4$ Па), т. пл. 3,81° С, плотиость жидкой фазы (d_4^{25}) 1,104 г/см³, теплота испарения при 25° С $45{,}46 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Основной стадией получеиия тяжелой воды является электролиз воды. При электролизе H_2O и D_2O разлагаются с разными скоростями, в результате чего электролит обогащается тяжелой водой. Это происходит потому, что равиовесные потенциалы при выделении дейтерия более электроотрицательны, чем для протия, а перенапряжеиие выше. В водороде, получаемом при электролизе, содержание дейтерия меньше, чем в исходной воде. Распределеиие дейтерия между газом и электролитом характеризуется коэффициентом разделения α.

На стальном катоде с электролитом, содержащим 15—85% КОН, коэффициеит разделеиия измеияется в зависимости от температуры следующим образом:

t, °С	—19	1	6	15	25	50	75	97
α	17,5	14,4	13,2	12,7	10,6	8,6	7,1	5,8

Если вести электролиз в периодическом процессе, загрузив порцию природной воды, то можио получить в электролите тяжелую воду любой концентрации. На выработку 1 г тяжелой воды с концентрацией основного вещества 99,8% необходимо затратить 100 кг природной воды. При этом в готовый продукт перейдет лишь 5% дейтерия, содержавшегося в исходной воде. Остальной дейтерий будет унесен с водородом.

В периодическом процессе содержание тяжелой воды в электролите, а дейтерия в водороде, уходящем из электролизера, постепенно растет, и иаступает момент, когда относительиое содержание дейтерия в водороде стаиовится уже более высоким, чем в природиой воде. Тогда экономически выгодно вернуть обогащеииый водород в электролиз.

При промышленном производстве применяется иепрерывный процесс, в котором энергетические затраты на получение тяжелой воды зиачительно ниже, чем в периодическом. Разработаны различиые варианты непрерывного процесса. В них в дополиеиие к электролизу используются следующие физико-химические явления, дающие возможность вернуть водород, обогащенный дейтерием, в процесс, обогатив одну из фаз тяжелой водой. Для этого применяются:

1. Каталитический изотопный обмен. В этом явлении при контакте паров воды с водородом, содержащим повышеииое количество дейтерия, последовательно проходят следующие реакции:

$$H_2O + HD = HDO + H_2$$

$$HDO + D_2 = D_2O + HD$$

Равиовесие в этих реакциях смещено в правую сторону. Пар, обогащенный тяжелой водой, коидеисируется, а конденсат отделяется от паровой фазы. В результате дейтерий из газовой фазы переходит в жидкую. Процесс изотопного обмена идет медлеино. Для его ускорения применяют никелевые катализаторы.

2. Фазовый изотопиый обмен. В этом случае при контакте жидкой воды с водородом, содержащим повышеиное количество газообразного дейтерия, проходит следующая реакция:

$$H_2O + HD = HDO + H_2$$

Равиовесие в этом процессе сдвииуто вправо. На основе изотопных обменов может быть построеи противоточный процесс, в котором дейтерий из газовой фазы систематически передается в жидкую.

3. Для той же цели применяют процесс рекуперации водорода. При этом водород, содержащий повышенное количество дейтерия, сжигается в рекуперационной печи в стехиометрическом количестве кислорода, а вода, обогащенная дейтерием, подается на более раннюю ступень электролиза.

Современные иепрерывные технологические схемы для получения тяжелой воды проектируются с применением всех указанных процессов: электролиза, рекуперации, каталитического изотопного обмеиа, фазового изотопиого обмена. В простейшей из иих используется каскад электролизеров и печей для рекуперации газов. По этой схеме в каждом последующем электролизере каскада в электролите поддерживается постоянная концентрация тяжелой воды, но более высокая, чем в предыдущем электролизере. Первый электролизер каскада питается природиой водой. Следующий за иим — водой, обогащенной дейтерием в первой ступени каскада, и т. д. Так как объемы электролита в электролизерах по мере удаления их от начала каскада убывают, то передавать сам электролит из электролизера в электролизер нельзя. Обогащенная вода поступает в следующий электролизер в виде конденсата паров воды, уносимых с электролизными газами из предыдущего электролизера. Степень обогащения воды дейтерием в каждом электролизере каскада зависит от соотношения между силой электролизного тока и подачей воды иа электролиз. Она выбирается меньше, чем коэффициент разделения. Вода, полученная после рекуперации водорода и обогащеииая дейтерием, направляется иа питание предыдущего электролизера каскада.

Применяя эту схему, удается перевести в тяжелую воду 25—40% дейтерия, содержащегося в исходной воде.

Сочетая электролиз с процессами изотопного обмена, можно получить различные технологические схемы, с энергетической стороны более выгодиые, чем электролиз в каскаде электролизеров с рекуперацией водорода.

Во всех этих схемах стадия конечного коицеитрироваиия тяжелой воды проходит в электролизере, с которым обычно связан каскад аппаратов для каталитического изотопного обмеиа. Тогда для питания электролизера в иего подается вода с высоким содер-

жанием дейтерия из последнего аппарата каскада. Водород из электролизера последовательно проходит через все аппараты для изотопиого обмена, входящие в каскад, и в каждом из них отдает часть содержащегося в нем дейтерия парам воды, которые после

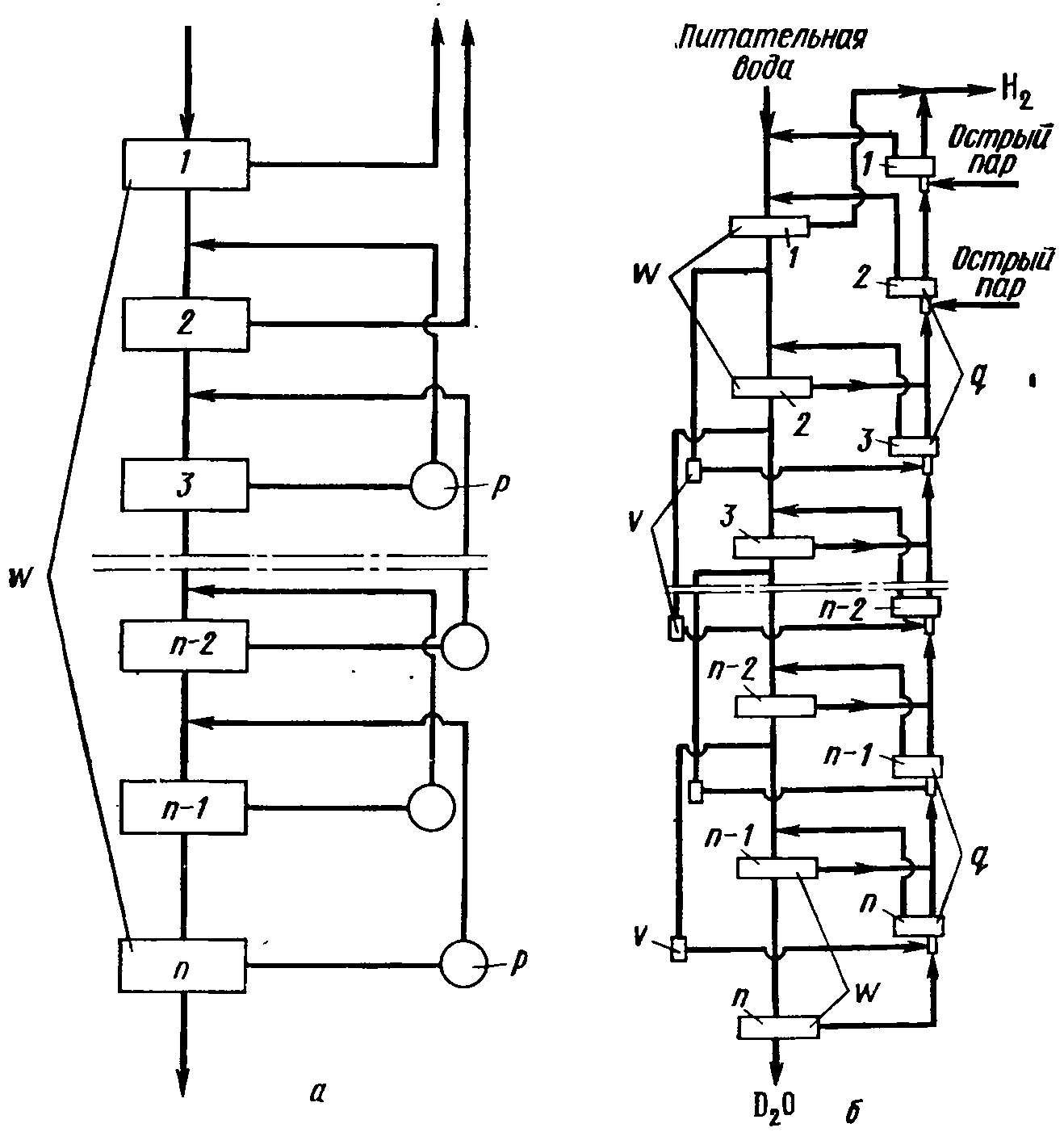


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения тяжелой воды:

а — электролитический каскад с рекуперацией; *б* — электролитический каскад с ступенями каталитического изотопного обмена; *1, 2, 3, . . . , n—1, n* — ступени каскада; *w* — электролизеры; *p* — ступени рекуперации; *q* — ступени каталитического изотопного обмена с конденсаторами; *v* — испарители

этого коиденсируются и идут для питания следующего аппарата каскада. Если дополиить техиологическую схему аппаратами для фазового обмена, то можно сократить расход теплоты на испарение воды.

Прииципиальио весь процесс обогащения воды дейтерием можио осуществить, используя один электролизер и каскад обменных аппаратов, но это нецелесообразно, так как в этом случае приходится оперировать очень большим количеством жидкости и затра-

чивать теплоту на ее многократное испарение. Поэтому применяют несколько последовательных ступеней, каждая из которых состоит из электролизера и каскада обменных аппаратов.

Для получения тяжелой воды применяются электролизеры, рекуперационные печи, аппараты для каталитического изотопного обмена (КИО), комбинированные аппараты для фазового и каталитического изотопного обменов (ФКИО).

На начальной стадии электролиза применяются обычные фильтр-прессные биполярные электролизеры для получения водорода и кислорода. На стадии коиечного концентрирования применяются малогабаритные электролизеры специальной конструкции.

Водород сжигают в газовых горелках обычных конструкций, применяемых в промышленности. На каждую ступень каталитического изотопного обмеиа нужны два аппарата: испаритель и конденсатор. Они изготавливаются в виде трубчатых теплообменников. Комбинированный процесс фазового и каталитического изотопного обмена проходит в тарельчатых колоннах с колпачками. Один из вариантов принципиальной технологической схемы получения тяжелой воды приведен иа рис. 6.

ГЛАВА II

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА, ЕДКИХ ЩЕЛОЧЕЙ (ГИДРОКСИДОВ) И ВОДОРОДА [4—20]

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

§ 1. Производство продуктов хлора и их применение

В настоящее время хлор и гидроксид натрия, так же как и гидроксид калия, производят главным образом электролизом водных растворов хлоридов. Производство это быстро развивается и в СССР этим методом вырабатывается около 97% хлора. Электролиз протекает по схеме

$$MeCl + H_2O = MeOH + \frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}H_2$$

где Me — щелочной металл.

Ранее было распространено производство хлора химическим путем по способам Вельдона и Дикона. В этих процессах хлор получали окислением хлористого водорода, образовывающегося в качестве побочного продукта в производстве сульфата натрия из поваренной соли действием серной кислоты.

Гидроксид натрия в сравнительно малом количестве производится также химическим способом (каустификацией) из кальцинированной соды и гидроксида кальция.

Важным продуктом переработки хлора является соляная кислота. Получая ее, водород сжигают в хлоре:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Хлористый водород абсорбируют водой. Соляиая кислота, полученная таким способом, называется синтетической.

Особенно широко используется хлор в синтезе хлорорганических продуктов: в процессах присоединиения хлора (присоединительиое хлорироваиие) к молекуле исходиого вещества или замещения атома водорода на атом хлора (заместительное хлорирование). В ряде случаев хлорсодержащие вещества являются товариыми продуктами. В других случаях оии используются как полупродукты для дальнейших синтезов.

В процессах заместительиого хлорирования часть хлора выделяется в виде хлористого водорода.

Газообразный хлористый водород и соляная кислота, полученные таким образом, называются абгазными. После очистки и, если необходимо, концентрирования они используются так же, как и синтетическая соляная кислота.

Хлористый водород и соляная кислота служат сырьем в ряде хлорорганических синтезов. Это процессы гидрохлорирования, например получение хлористого винила из ацетилена и хлористого водорода, процессы окислительного хлорирования, например получение хлорбензола из бензола и хлористого водорода и др.

Из числа хлорсодержащих продуктов особо важное иародиохозяйственное значение имеют полимерные материалы, растворители, пестициды. Например, поливинилхлорид $(—CH_2—CHCl—)_n$ — пластическая масса, получаемая полимеризацией хлористого винила; найрит $(—CH_2—CCl=CH—CH_2—)_n$ — каучук, получаемый полимеризацией хлоропреиа; перхлорвиииловаяя смола — полимер, получаемый глубоким хлорированием поливинилхлорида; растворители — хлорированные углеводороды с одним или двумя атомами углерода в молекуле; пестициды — средства для борьбы с сорняками и вредителями растений.

Из полупродуктов, содержащих хлор, получают глицерин, кремнийоргаиические соединеиия, поверхностно-активные вещества и др.

В большом количестве в народном хозяйстве используют неорганические хлорпродукты.

Каустическая сода наряду с хлором — важнейший продукт химической промышленности. Оиа применяется во многих отраслях. Значительное ее количество расходуют в производстве искусствениого шелка. Важный потребитель каустической соды — мыловареиная промышлениость.

§ 2. Физические и химические свойства хлора, гидроксида натрия и водорода

Хлор — элемент VII группы периодической системы. Молекулярная масса 70,91, атомная масса 35,46. При атмосферном давлении хлор — газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Ядовит и вызывает удушье. Вдыхание воздуха, содержащего 0,1—0,2 мг/л хлора, за полчаса вызывает смерть. По существующим санитарным

нормам содержание хлора в воздухе не должно превышать 0,001 мг/л.

Сжатый газообразный хлор при атмосферном давлении превращается в жидкость при —34° С. С повышением температуры увеличивается давление, необходимое для сжижения. Так, при 0° С для сжижения хлора необходимо $35{,}51 \cdot 10^4$ Па, а при 25° $74{,}85 \cdot 10^4$ Па.

Хлор образует с водородом взрывоопасные смеси. Область взрывоопасных концентраций находится в пределах 5,8—88,5%. Смесь хлора и водорода может взорваться от действия света, электрической искры, нагревания, от присутствия некоторых веществ, например оксидов железа.

Хлор растворяется в воде и частично взаимодействует с ней по уравнению

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

Этот процесс называется гидролизом хлора. Он обратим. Таким образом, в воде, имеющей растворенный хлор, содержатся одновременно хлор и продукты его гидролиза. Кроме того, растворенный хлор образует с водой гидраты. Шестиводный гидрат хлора $Cl_2 \cdot 6H_2O$ выпадает в виде кристаллов из насыщенного раствора хлора при его охлаждении ниже 9,6° С (при нормальном давлении). Гидрат хлора так же, как и гидраты некоторых других газов, — это своеобразная кристаллическая система, в которой хлор как бы заключен в кристаллы воды не будучи с ней связан. Растворимость хлора в воде снижается с повышением температуры. В водных растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов растворимость хлора снижается с увеличением концентрации раствора и температуры.

Соотношение между хлором в растворе и продуктами его гидролиза определяется константой равновесия, которая зависит от температуры. При 25° С и парциальном давлении хлора 10^5 Па лишь 13% хлора в растворе гидролизовано.

С аммиаком, его солями и аминами хлор и хлорноватистая кислота образуют треххлористый азот NCl_3. Это соединение мало летуче, растворимо в воде и взрывается при соприкосновении с эфирами. В производстве хлора оно может получиться в тех случаях, когда вводимая в процесс вода загрязнена аммиаком или его солями. Из-за этого были случаи взрывов в испарителях жидкого хлора.

Чистый гидроксид натрия — белое или слегка окрашенное примесями непрозрачное вещество. Хорошо растворяется в воде. Попадая на кожу, он дает химические ожоги, а при постоянном воздействии на нее — язвы и экземы. Опасно попадание NaOH на слизистую оболочку глаз. Предельно допустимая концентрация в воздухе распыленного в виде аэрозоля раствора NaOH (в пересчете на 100%-ное вещество) 0,5 мг/м³. Обращаться с твердым NaOH и его растворами нужно с осторожностью, защищая кожу, глаза и органы дыхания.

При охлаждении водных растворов NaOH выпадают его твердые гидратные соединения.

Соединения каустика и воды существуют не только в твердой фазе, но и в жидкой. Об этом свидетельствует большая теплота разбавления растворов. Приведем теплоту образования раствора гидроксида натрия из безводного NaOH:

Концентрация раствора, %	5	15	25	35	45
Теплота образования растворов, Дж/кг . . .	1,249·10⁶	1,232·10⁶	1,173·10⁶	1,056·10⁶	0,901·10⁶
Концентрация раствора, %	55	65	75	85	95
Теплота образования растворов, Дж/кг . . .	0,733·10⁶	0,570·10⁶	0,377·10⁶	0,243·10⁶	0,084·10

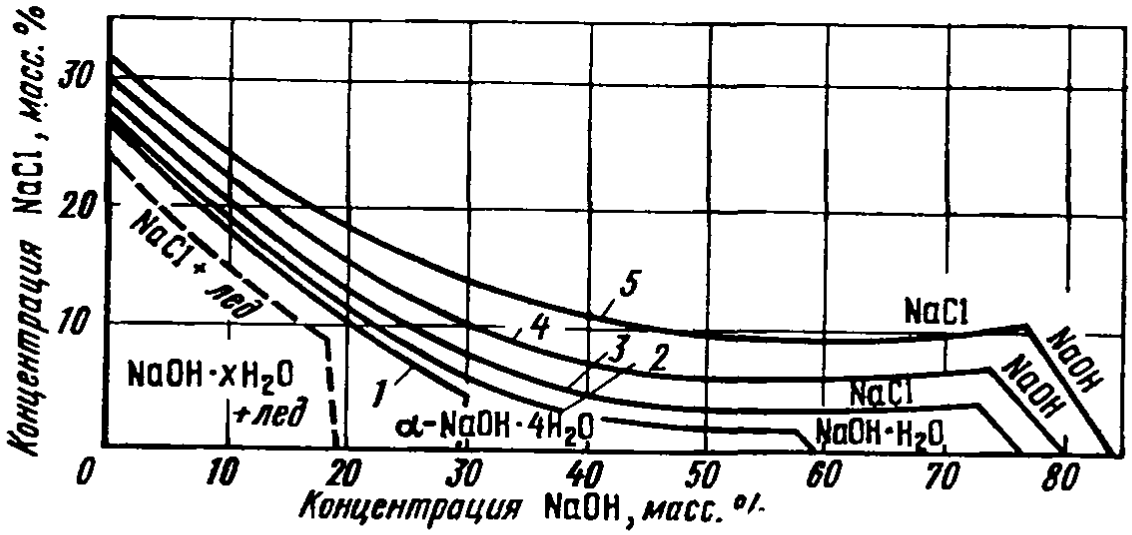


Рис. 7. Изотермы растворимости системы NaCl—NaOH—H_2O:
1 — при 0° С; *2* — при 50° С; *3* — при 100° С; *4* — при 150° С; *5* — при 200° С

Теплота разбавления или теплота концентрирования растворов определяется как разность теплот образования растворов заданных начальной и конечной концентраций.

В электролизерах с диафрагмой получают совместные растворы едкого натра и поварениой соли. Совместная их растворимость представлена на рис. 7. В прнсутствии сульфата натрия растворимость поваренной соли в растворах каустика снижается. Аналогичны свойства гидроксида калия.

§ 3. Продукты электролиза и их качество

Основные продукты электролиза — газообразный хлор, водород и гидроксид натрия или гидроксид калия — в зависимости от того, какой из хлоридов щелочных металлов взят в качестве сырья. Заводы, производящие и одновременно потребляющие газообразный хлор, устанавливают для своих нужд требования к его качеству, отражаемые в заводских стандартах на газообразный хлор. Если же хлор перерабатывают на других заводах, не имеющих цехов электролиза, то его сжижают и перевозят в жидком виде. Тогда к

качеству жидкого хлора предъявляются требования в соответствии с Государственным стандартом. Так же действуют Государственные стандарты на едкие щелочи и водород.

Некоторые заводские стандарты на газообразный хлор-газ предусматривают следующий его состав: содержание хлора (об. %) не ниже 96; водорода не выше 1; оксида углерода (IV) не выше 1,2; воздуха не выше 2%; влажность не выше 0,04% или не выше 1280 мг/м³. На жидкий хлор действует ГОСТ 6718—68, а на жидкий хлор, имеющий зиак качества, — ГОСТ 5-1288—72 (табл. 7).

Таблица 7

Показатели ГОСТ 6718—68 и 5-1288—72

Содержание	ГОСТ 6718—68	ГОСТ 5-128872
Хлора, об.%, ие менее	99,6	99,8
Влаги, %, ие более	0,05	0,02
Треххлористого азота, %, ие более	0,005	0,002
Нелетучего осадка, %, ие более	—	0,2

По ГОСТ 2263—71 гидроксид натрия выпускается следующих сортов:

1. Гидроксид натрия в твердом виде — плавленый (в барабанах) и чешуированный. Выпускается он следующих марок: ТР, ТД, ТХ-1 и ТХ-2, которые получаются соответственно в электролизерах с жидким катодом, с твердым катодом и химическими методами.

2. Раствор гидроксида иатрия. Выпускается следующих марок: РР, выработаиный электролизом с жидким катодом; РДУ, РД-1, РД-2, выработанные электролизом с твердым катодом; РХ-1, РХ-2 — химическим методом.

По ГОСТ 11078—78 гидроксид натрия выпускается в виде раствора и вырабатывается в электролизерах с жидким катодом.

Из выпускаемых по ГОСТ 2263—71 марок твердого гидроксида натрия лучшая по качеству марка ТР. Для нее ГОСТ определяет, что содержаиие основного вещества в техническом NaOH должно быть не менее 98,5%; соды — не более 0,8%; повареиной соли — ие более 0,05%; сульфата натрия — не более 0,03%. Всего в этой марке нормируется содержаиие 10 примесей.

Для марки ТД ГОСТ определяет содержание осиовного вещества не менее 94%, соды не более 1,8%, поваренной соли не более 3,5%, сульфата иатрия ие более 0,9%. Всего в этой марке нормируется содержание 5 примесей.

Марки ТХ-1 и ТХ-2 содержат несколько меньшее количество примесей, чем марки ТД, ио уступают каустику, полученному в электролизерах с жидким катодом (марка ТР).

Различные растворы NaOH, выпускаемые по ГОСТ 2263—71, содержат от 42 до 50% осиовного вещества. Для продукта, выработанного в электролизерах с жидким катодом (марка РР), норми-

руется содержание гидроксида натрия 42%. Выпускаются также 3 марки раствора NaOH, полученного в электролизерах с твердым катодом, содержащие 50, 44 и 42% NaOH (марки РДУ, РД-1 и РД-2). Наиболее чистым является раствор каустика марки РР: поваренной соли в нем должно быть не более 0,05%, сульфата натрия — не более 0,03%. В нем ограничивается содержание 10 различных примесей.

В растворах каустика РДУ, РД-1 и РД-2 содержание соли, в зависимости от марки, ограничивается пределами 2,2, 3,8 и 4%. Содержание сульфата натрия для этих растворов ГОСТом не нормируется. ГОСТ ограничивает содержание в них пяти видов примесей (для марки РД-2 — четырех видов).

Наиболее чистым является раствор NaOH, вырабатываемый по ГОСТ 11078—78 (в электролизерах с жидким катодом). ГОСТом предусмотрен выпуск 3 сортов: высшего, первого и второго с содержанием основного вещества в растворе соответственно не меньше 46, 45 и 43%. ГОСТ ограничивает содержание в нем 16 видов примесей.

ГОСТ 9285—69 и 5-1665—72 регламентируют качество КОН, вырабатываемого в электролизерах с твердым катодом. По первому из них предусмотрено выпускать 4 марки КОН: две в твердом виде (марки А и Б) и две в виде раствора (марки В и Г), по второму выпускается продукт повышенного качества.

На технический водород действует ГОСТ 3022—70 (см. гл. I). По нему вырабатывают также водород марки В, полученный электролизом хлоридов. Водород этой марки выпускается двух сортов: первого и второго. Содержание основного вещества в нем 98,5 и 97,5 об. % соответственно. Общее содержание газовых примесей (по сухому газу, об.%) 1,5 и 2,5, а водяных паров при 10^5 Па 25 г/м³.

§ 4. Сырье

Сырьем для электролитического производства хлора и каустика служат растворы поваренной соли. Чистая соль — бесцветные кристаллы. Ее растворимость сравнительно мало изменяется с температурой (табл. 8).

Таблица 8

Зависимость растворимости поваренной соли от температуры

t, °С	Растворимость		t, °С	Растворимость	
	%	кг/м³		%	кг/м³
—14	24,41	290,3	50	26,89	319,2
—6	25,48	305,4	60	27,09	320,5
0	26,34	316,2	70	27,30	321,8
10	26,35	316,7	80	27,53	323,3
20	26,43	317,2	90	27,80	325,3
30	26,56	317,6	100	28,12	328,0
40	26,71	318,1			

Раствор повареиной соли, как и растворы других солей, кипит при температуре выше, чем чистая вода. Превышение температуры кипения раствора над температурой кипения воды, называемое депрессией, составляет при атмосферием давлении для иасыщенных растворов около 10° С.

Имеются три типа месторождеиий соли: ископаемая соль (около 99% запасов); соляные озера с донными отложеними самосадочной соли (0,77%); остальное — подземные рассолы. В действующих производствах на электролиз подают растворы, приготовленные из привозной каменной или самосадочной соли, либо растворы, полученные выщелачиванием подземных залежей каменной соли вблизи от предприятий хлорной промышленности. Некоторые примеси в повареиной соли ухудшают процесс электролиза. Особо неблагоприятное влияние при электролизе с твердым катодом оказывают катионы кальция, магния и анионы SO_4^{2-}, а при электролизе с жидким катодом — примеси соединений, содержащих тяжелые металлы, например хром, ванадий, германий и молибден.

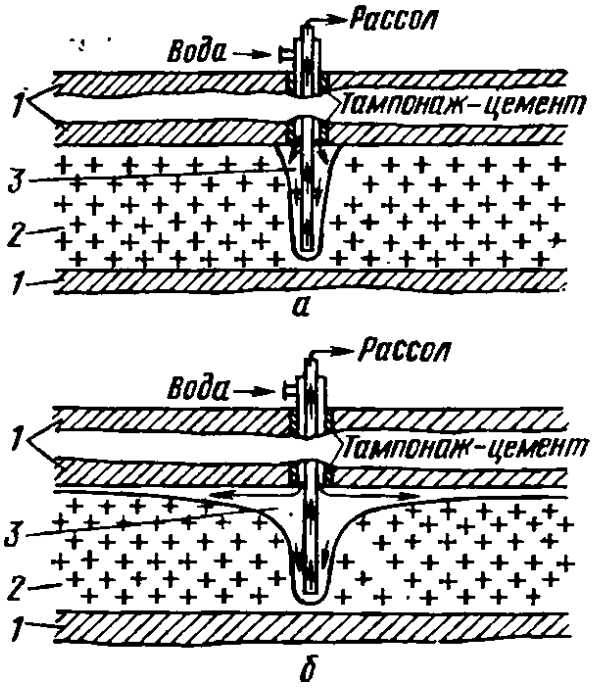


Рис. 8. Скважииа для подземного растворсиия соли:
1 — порода; *2* — пласт кристаллической соли; *3* — раствор соли в воде

Кристаллическая соль для хлорного электролиза должна иметь следующий состав (%): хлорида натрия не менее 97,5; Mg^{2+} ие более 0,05; нерастворимого осадка не более 0,5; Ca^{2+} не более 0,4; K^+ не более 0,02; SO_4^{2-} не более 0,84; влажность ие более 5; примесь тяжелых металлов (определяемая амальгамной пробой $см^3$ H_2) не более 0,3.

Основной поставщик каменной соли для хлорной промышленности — Артемовское месторождение. Соль добывают здесь в штольнях и шахтах. Для соли Артемовского месторождения характереи следующий состав (%): хлорид натрия 97,5—99; сульфат кальция 0,3—0,4; сульфат магиия 0,05—0,3; нерастворимый осадок 0,1—0,3. Самосадочная соль в основном поступает с разработок Баскунчакского озера. Ее добывают открытым способом: экскаваторами или солесосами, установленными на понтонах. Ее состав (%): хлорид натрия 97,5—99; сульфат кальция 0,1—0,7; хлорид кальция 0,05—0,2; сульфат магния 0,05—0,3; нерастворимый осадок 0,1—0,6.

Чтобы получить искусственный подземный рассол, залежи камениой соли вскрывают буровой скважиной, армированной обсадными трубами диаметром 150—200 мм (рис. 8). В цеитре обсад-

ной трубы располагается отводная труба диаметром 75—100 мм, доходящая до дна скважиины. По кольцевому простраиству между обсадной и отводной трубами в скважину нагиетают воду или смесь воды с воздухом. Вода выщелачивает соль из пласта, и насыщенный раствор выдавливается по отводной трубе. В искусственных подземных рассолах содержание примесей, как правило, выше, чем в рассолах, получаемых от растворения артемовской или баскуичакской соли.

Сырьем для производства хлора и гидроксида калия служат растворы хлорида калия, получаемые растворением твердого хлорида в воде. В СССР твердый хлорид калия вырабатывают из минералов сильвинита или кариалита Верхнекамского или Солигорского месторождений. В сильвините содержится 20—40% хлорида калия, 58—78% повареиной соли; в карналите — 20—25% хлорида калия, 20—25% поваренной соли и 25—30% хлорида магния. Хлорид калия извлекают из этих мииералов в основном галургическим процессом, основанном на различии в растворимости солей в воде при изменении температуры. Так, при извлечении хлорида калия из сильвинита используют то обстоятельство, что растворимость повареиной соли мало изменяется с повышением температуры, а растворимость хлорида калия при этом резко растет. Этот процесс проводят следующим образом. Сильвинит растворяют при температуре около 100° С, получая насыщенный раствор; очищают полученый рассол от нерастворимых примесей и охлаждают его. При этом из раствора выделяется достаточно чистый кристаллический хлорид калия, который отфильтровывают, промывают и сушат. В хлориде калия так же, как и в хлориде натрия, ограничиваются примеси кальция, магния и сульфатов.

§ 5. Электрохимические способы производства хлора и каустической соды

В иастоящее время хлор и едкие щелочи вырабатываются двумя электрохимическими методами. Один из них — электролиз с с твердым катодом (диафрагмениый метод производства), другой — электролиз с жидким ртутным катодом (ртутный метод производства). Оба метода дают хлор приблизительно одной и той же чистоты.

Едкие щелочи, полученые при электролизе с жидким катодом, значительно чище. Для некоторых производств это важио. Так, в производстве искусственных волокон можно применять только каустик, полученый при электролизе с жидким ртутиым катодом. В то же время его стоимость выше стоимости каустика, полученного при электролизе с твердым катодом. Зиачительно выше и капитальные затраты. Кроме того, это производство загрязняет окружающую среду ртутью.

В мировой практике используются оба метода получения хлора и каустика. В Советском Союзе приблизительно 35% от всего выпускаемого каустика вырабатывается электролизом с ртутным

катодом, а 65% — электролизом с твердым катодом. Технологические схемы производства по обоим методам хотя и различны между собой, но имеют одинаковые стадии по аппаратурному оформлению и режиму работы.

Технологическая схема электролиза с твердым катодом. Основной технологической стадией здесь является электролиз. Полость электролизера с твердым катодом (рис. 9) разделена пористой

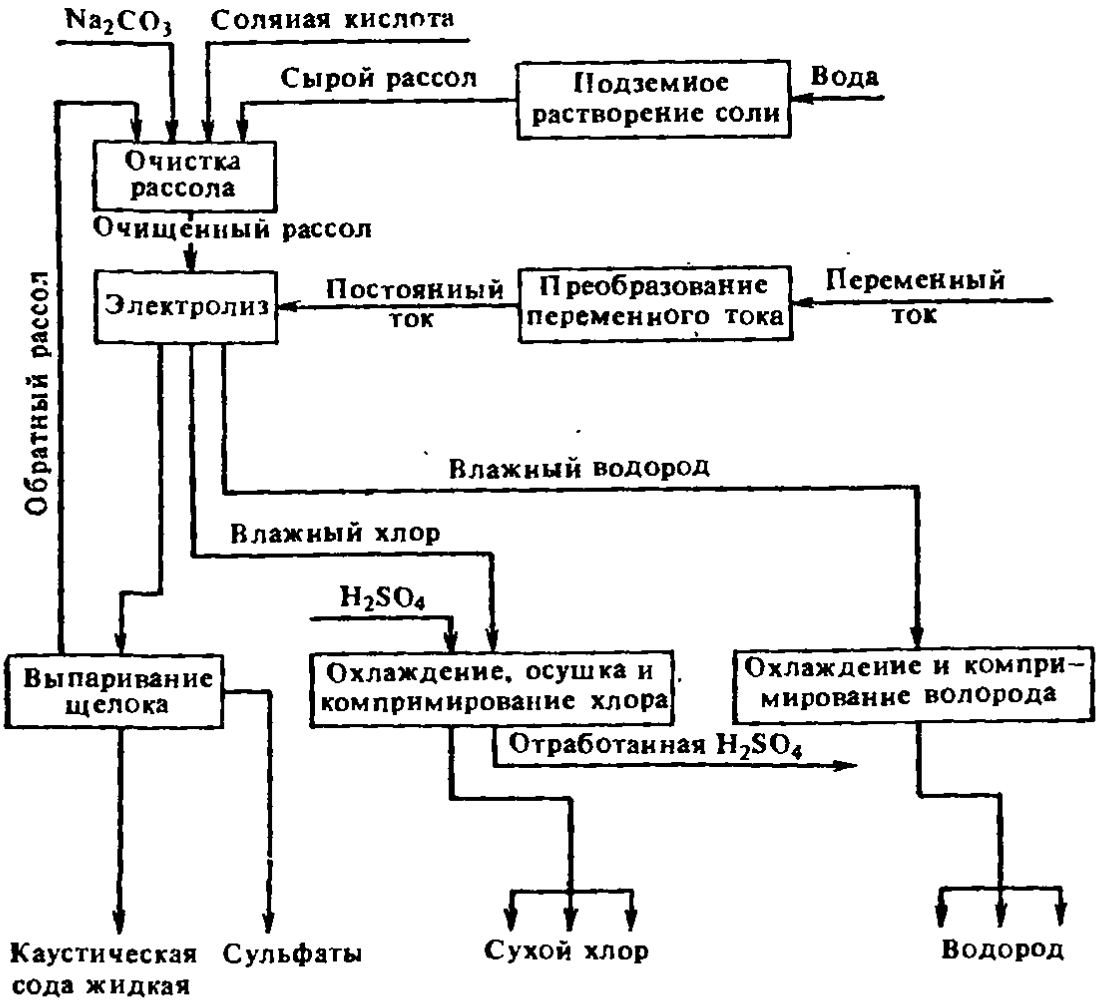


Рис. 9. Принципиальная схема производства хлора и каустической соды диафрагменным методом

перегородкой — диафрагмой — на катодное и анодное пространство, в которых соответственно размещены катод и анод электролизера. Поэтому электролизер часто называют «диафрагменным», а метод получения — диафрагменным электролизом. В анодное пространство диафрагменного электролизера непрерывно поступает поток насыщенного раствора поваренной соли (очищенного рассола). В результате электрохимического процесса на аноде за счет разложения поваренной соли выделяется хлор, а на катоде за счет разложения воды — водород. Хлор и водород выводятся из электролизера, не смешиваясь, раздельно. При этом прикатодная зона обогащается гидроксидом натрия. Раствор из прикатодной зоны, называемый электролитическим щелоком, содержащий неразложившуюся поваренную соль (приблизительно половину от поданного с рассолом количества) и гидроксид натрия, непрерывно выводится из электролизера. На следующей стадии электролитиче-

ский щелок упаривают и доводят содержание в ием NaOH до 42—50% в соответствии со стандартом. Поваренная соль и сульфат натрия при повышении концентрации гидроксида натрия выпадают в осадок.

Раствор NaOH декантируют от кристаллов и передают в качестве готового продукта на склад или на стадию плавки каустика для получения твердого продукта. Кристаллическую поваренную соль (обратную соль) возвращают на электролиз, приготавливая

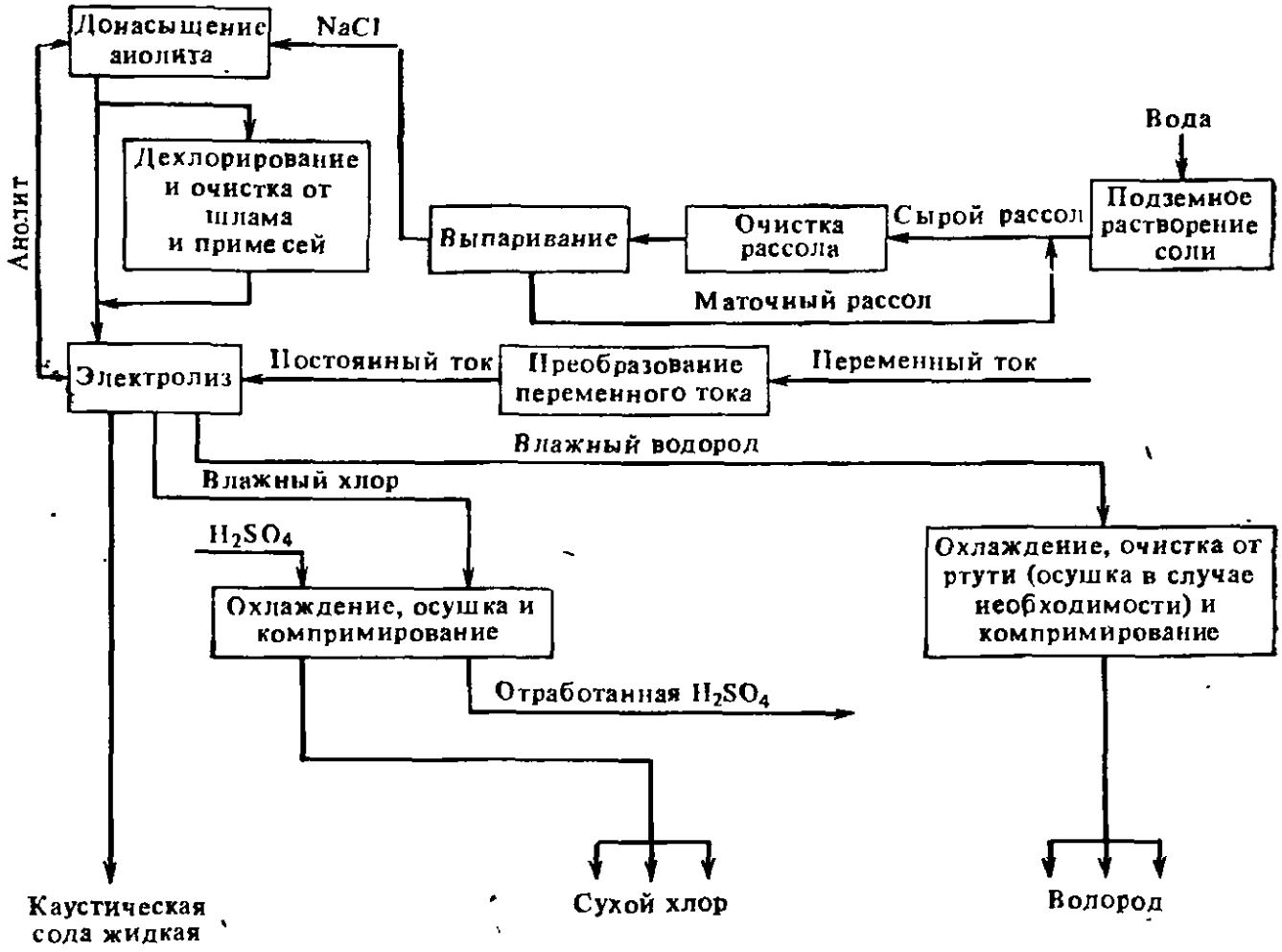


Рис. 10. Принципиальная схема производства хлора и каустической соды ртутным методом

из нее так называемый обратный рассол. Из него во избежание накапливания сульфата в растворах перед приготовлением обратного рассола извлекают сульфат. Убыль поваренной соли возмещают добавкой свежего рассола, полученного подземным выщелачиванием соляных пластов или растворением твердой поваренной соли. Свежий рассол перед смешиванием его с обратным рассолом очищают от механических взвесей и значительной части ионов кальция и магния. Полученный хлор отделяется от паров воды, компримируется и передается либо непосредственно потребителям, либо на сжижение хлора. Водород отделяется от воды, компримируется и передается потребителям.

Технологическая схема ртутного электролиза. Основная технологическая стадия — электролиз, основной аппарат — электроли

тическая ванна, которая состоит из электролизера, разлагателя и ртутного насоса, объединенных между собой коммуникациями (рис. 10). В электролитической ванне под действием ртутного насоса циркулирует ртуть, проходя через электролизер и разлагатель. Катодом электролизера служит поток ртути. Аноды — графитовые или малоизнашивающиеся.

Вместе со ртутью через электролизер непрерывно течет поток анолита — раствор поваренной соли. В результате электрохимического разложения поваренной соли на аноде выделяется хлор, который отводится из электролизера, а на ртутном катоде образуется слабый раствор амальгамы натрия в ртути, так называемая амальгама. Амальгама непрерывно перетекает из электролизера в разлагатель.

В разлагатель так же непрерывно подается хорошо очищенная от примесей вода. В нем амальгама натрия в результате самопроизвольного электрохимического процесса почти полностью разлагается водой с образованием ртути, раствора каустика и водорода. Полученный таким образом раствор каустика, являющийся готовым продуктом, передаваемым на склад, не содержит примеси поваренной соли, вредной в производстве вискозы. Ртуть почти полностью освобождается от амальгамы натрия, возвращается в электролизер. Водород отводится на очистку. Анолит, выходящий из электролизера, донасыщают свежей солью и извлекают из него примеси, внесенные с ней, а также вымываемые из анодов и конструктивных материалов, и возвращают на электролиз. Перед донасыщением из анолита извлекают двух- или трехступенчатым процессом растворенный в нем хлор.

Примеси из анолита уходят также вместе с амальгамным маслом — это пенистая смесь ртути и амальгам различных металлов. Оно легче ртути, образуется и плавает на поверхности катода и удаляется из электролизера ручным вычерпыванием. Ртуть из амальгамного масла и осадков регенерируется. Хлор, входящий из электролизера, осушается и, если нужно, сжижается. Количество и состав примесей в продукте определяются наличием примесей в воде, подаваемой в разлагатель. Гидроксид калия производят электролизом из растворов хлорида калия как в электролизерах с жидким ртутным катодом, так и в электролизерах с твердым катодом. Технологическая схема, аппаратура, режим аналогичны с производством гидроксида натрия. Однако основные технические показатели в производстве гидроксида калия ниже, чем в производстве гидроксида натрия. Так, выход по току на 10—15% меньше, а срок службы графитовых анодов короче. Это определяется свойствами раствора хлорида калия — исходного сырья для получения гидроксида калия. Его растворимость в воде в противоположность растворимости хлорида натрия с изменением температуры заметно увеличивается. Поэтому, чтобы исключить кристаллизацию хлорида калия при охлаждении растворов, работают с ненасыщенными растворами. С этой же целью температуру электролиза поддерживают сравнительно низкой на уровне 70° С.

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРА И ЕДКИХ ЩЕЛОЧЕЙ (ГИДРОКСИДОВ) В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ С ТВЕРДЫМ КАТОДОМ

§ 6. Теоретические осиовы электролиза поваренной соли с твердым катодом

Основные закономерности процесса. При электрохимическом разложении поваренной соли на электродах и в электролите проходят следующие основные, обратимые и необратимые ионные реакции:

диссоциация молекул поваренной соли и воды (идет в электролите)

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

окисление иона хлора (на аноде)

$$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$$

восстановление иона водорода и молекул воды (на катоде)

$$2H^+ - 2e^- = H_2$$

$$2H_2O - 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

ассоциация ионов в молекулу гидроксида натрия (в электролите)

$$Na^+ + OH^- \rightleftarrows NaOH$$

Полезными продуктами являются гидроксид натрия, хлор и водород. Все они выводятся из электролизера раздельно.

На рис. 11 представлена принципиальная схема электролизера. Корпус *9*, перекрытый крышкой *8*, разделен пористой перегородкой на две полости: аиодное *4* и катодное *5* пространства. В первом установлены аноды *1*. В электролизерах более старых конструкций аноды графитовые; у новейших электролизеров аноды малоизнашивающиеся из титана с покрытием из оксида рутения. Стальная сетчатая перегородка, разделяющая катодиое и анодиое пространства, служит катодом *3*. На катодную сетку со стороны, обращеиной к аноду, наиесена пористая диафрагма *2*. Свежий рассол, поступающий в анодное пространство, перетекает через диафрагму в катодное пространство. Его подачу регулируют так, чтобы электролит в анодиом пространстве (анолит) полностью закрывал аноды и диафрагму. Над зеркалами анолита и католита имеются объемы для сбора выделившихся газов. Из них по отдельным трубопроводам отводятся в сборные коллекторы хлор и водород, католит через трубопровод *6* и капельницу *7*.

Электрический щелок из электролизеров (у него тот же состав, что и у католита) содержит 80—140 кг/м³ гидроксида натрия; 120—200 кг/м³ повареииой соли и примеси: около 0,2 кг/м³ хлора-

та натрия (образовавшегося в результате побочных реакций в анодном пространстве и на аноде), около 0,3 кг/м³ сульфата натрия, хлоридов кальция и магния (вносимые вместе с повареиной солью). Побочные процессы в анолите и на аноде снижают выход по току на хлор. Оии же вызывают снижение выхода по току на гидроксид натрия. У электролизеров лучших конструкций выход по току на гидроксид натрия составляет около 96%. Но при нарушениях технологического режима он может существенно снизиться.

Рассмотрим осиовные причины потерь электрического тока в диафрагменных электролизерах.

1. Выделившийся на аиоде газообразный хлор частично растворяется в анолите. При этом проходит обратимый процесс гидролиза хлора, равновесие в котором сдвинуто влево:

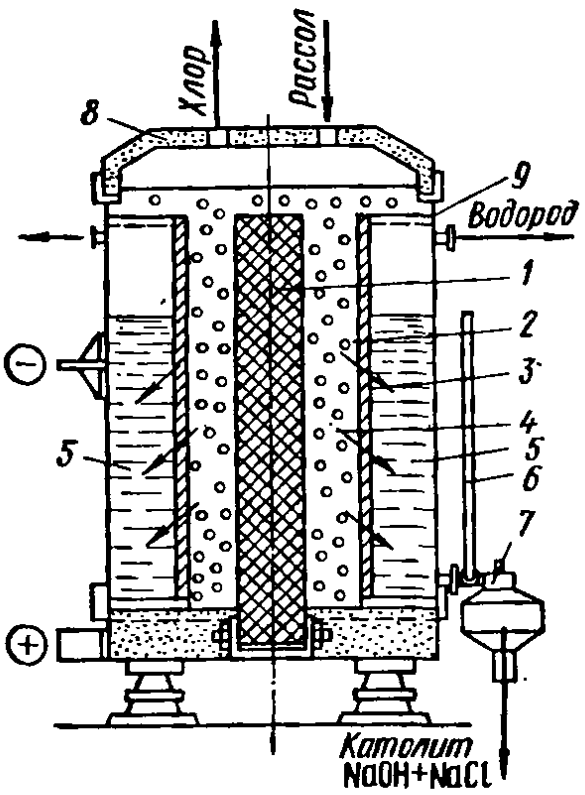


Рис. 11. Прииципиальиая схема диафрагменного электролизера с графитовыми электродами

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

При переходе анолита в катодиое пространство кислоты до конца нейтрализуются щелочью и вследствие этого растворенный хлор, постепенно гидролизуясь, полиостью теряется. Также теряется щелочь, идущая на нейтрализацию кислот. Суммарно потери хлора и щелочи описываются следующим уравнением:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$$

На величину потерь тока по этой причине неблагоприятно влияет сиижение концентрации хлорида в рассоле, так как при этом увеличивается растворимость хлора.

2. Хлорноватистая кислота, образовавшаяся в анолите при растворении и гидролизе хлора, хотя и мало диссоциирована, но все же дает в растворе иоиы ClO^-. Их число тем выше, чем больше pH анолита, что соответствует реакции

$$HClO + OH^- \rightleftarrows ClO^- + H_2O$$

Из-за наличия ионов гипохлорита в анолите возникают два параллельных побочных необратимых процесса, вследствие которых снижается выход по току. Первый — это электрохимическое окисление

иона ClO^- на аноде до иона хлората. Суммарная реакция может быть записана так:

$$6ClO^- + 3H_2O - 6e^- = 2ClO_3^- + 4Cl^- + 1{,}5O_2 + 6H^+$$

Второй — это химическое окисление иона гипохлорита натрия в массе анолита тоже до иона хлората:

$$2HClO + ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+$$

3. Наиболее существенной причиной потерь тока в диафрагменном электролизе является процесс анодного выделения кислорода или оксида углерода (IV). Разряд кислорода происходит по следующим реакциям:

$$H_2O - 2e^- = {}^1/_2O_2 + 2H^+ \quad (1)$$

$$2OH^- - 2e^- = {}^1/_2O_2 + H_2O \quad (2)$$

Реакция (2) проходит тем быстрее, чем выше pH анолита. На графитовых анодах наряду с выделением кислорода проходит реакция окисления углерода:

$$C + O_2 \rightarrow CO + O \rightarrow CO_2$$

На анодах с покрытием из оксида рутения выделяется только кислород. Присутствие в анолите некоторых ионов, не участвующих непосредственно в указанных реакциях, иногда способствует их развитию. Так, ион сульфата ускоряет реакции (1) и (2) в тем большей степени, чем выше его концентрация в анолите. Скорость побочных процессов относительно скорости выделения хлора практически мала, во-первых, из-за высокого перенапряжения кислорода на графите, оксиде рутения и некоторых других анодных материалах, во-вторых, из-за низкой концентрации в анолите иона гипохлорита, хотя в стандартных условиях электродные потенциалы перечисленных побочных реакций менее электроположительны, чем потенциал выделения хлора. Так, стандартный потенциал для реакции выделения хлора равен +1,36 В, для кислорода +1,23 В, для окисления иона гипохлорита до хлората +0,51 В.

Анодное выделение кислорода и оксида углерода (IV), растворение и гидролиз хлора, образование хлората натрия проходят тем интенсивнее, чем выше pH анолита. В современных электролизерах pH стабилизируется при нормальном режиме работы на уровне 3+0,5. Постоянство pH возникает в результате динамического равновесия между процессами, повышающими кислотность (упомянутые побочные реакции), и процессом проникновения ионов гидроксила в результате электролитического переноса из катодной зоны в анодную.

Влияние материала электрода, pH электролита и температуры процесса на ход электролиза можно проследить по графикам (рис. 12). Главное, что из них следует:

потенциал выделения хлора на анодах с оксидно-рутениевым покрытием при прочих равных условиях ниже, чем на графитовых

анодах, и выход по току на хлор у них, следовательно, должен быть выше;

практически у всех промышленных анодов с ростом pH снижается скорость выделения хлора и падает выход по току;

с ростом температуры снижается потенциал выделения хлора, а выход по току увеличивается; вследствие увеличения электро-

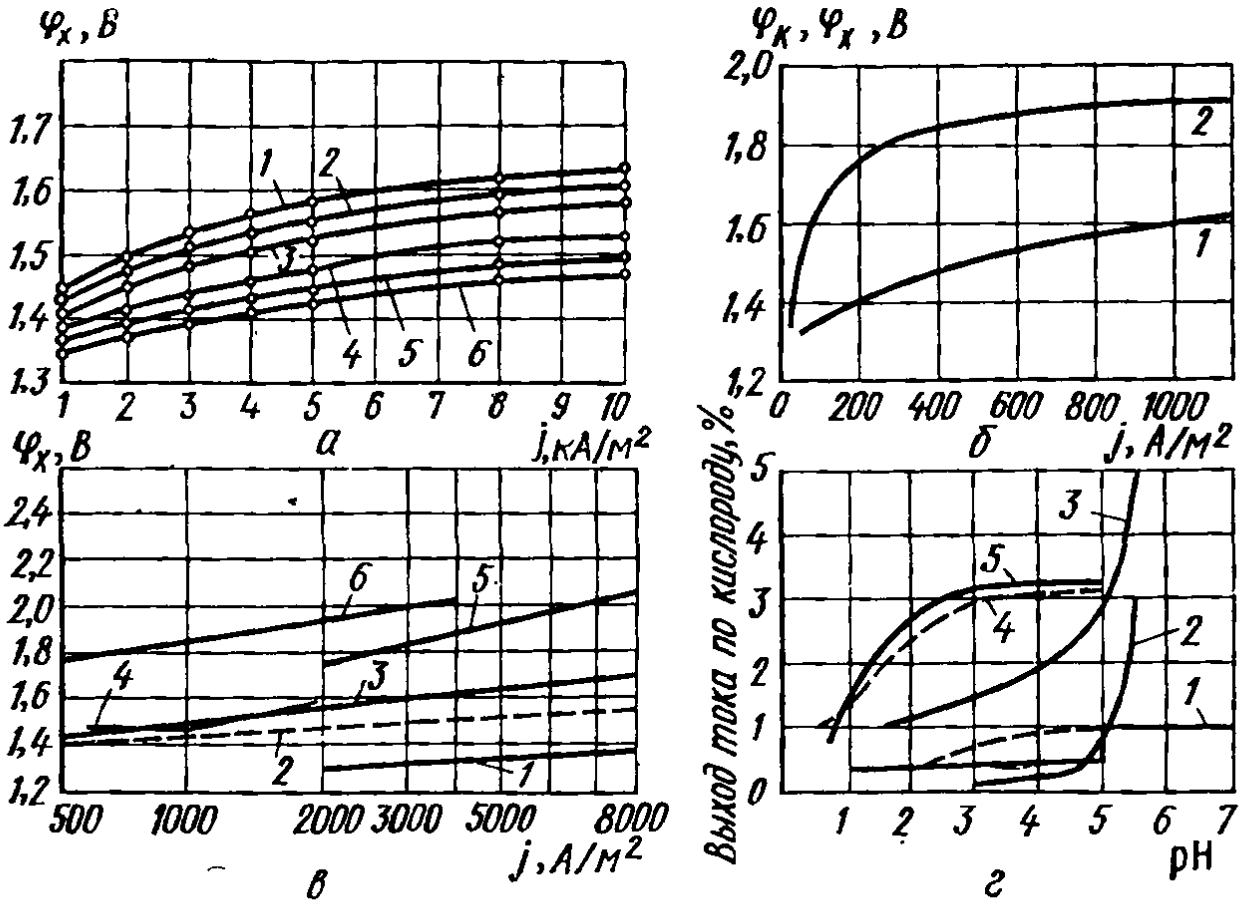


Рис. 12. Влияние условий электролизера на процессы выделения хлора и кислорода:

графики *а*, *б*, *в*: потенциалы выделения хлора ($\varphi_х$) и кислорода ($\varphi_к$) на аноде в зависимости от плотности тока в различных условиях; электролит — раствор NaCl 300 г/л;
график *а*: $\varphi_х$ в зависимости от *t*; кривые: *1* — 40° С; *2* — 50° С; *3* — 60° С; *4* — 70° С; *5* — 80° С; *6* — 90° С; анод—графит;
график *б*: $\varphi_х$ и $\varphi_к$ при 25° С на графитовом аноде; кривые: *1* — $\varphi_х$; *2* — $\varphi_к$;
график *в*: $\varphi_х$ на различных анодах при 80° С; кривые: *1* — для оксидно-рутениевого анода; *2* — для графитового; *3* — для оксидно-марганцевого; *4* — для оксидно-свинцового; *5* — для платино-титанового; *6* — для магнетитового;
график *г*: выход по току на кислород в зависимости от pH электролита и материала анода; электролит — NaCl 300 г/л; кривые: *1* — анод платино-титановый t=80° С, j=2 кА/м²; *2* — оксидно-рутениевый анод, t=80° С, j=10 кА/м²; *3* — оксидно-свинцовый анод, t=80° С, j=2 кА/м²; *4* — оксидно-марганцевый анод, t=90° С, j=1 кА/м²; *5* — оксидно-марганцевый анод, t=90° С, j=2 кА/м²

проводности электролита снижается также напряжение электролиза.

Аноды с покрытиями из оксида рутения являются новым шагом в развитии технологии производства хлора. Конструктивной основой анодов и их токопроводящей частью является титан. На титан наносится покрытие из смеси оксидов рутения и титана. Титан при электролизе образует на своей поверхности защитный слой оксидов, предотвращающий коррозию и снижающий плотность тока на открытых поверхностях титана до очень малой величины. Слой этот может быть электрически пробит лишь в том случае, когда

напряжение между электродом и электролитом станет выше напряжения пробоя, т. е. выше 6 В. Активный слой у этих анодов (слой оксидов рутения и титана) изнашивается медленно. Срок их работы — несколько лет. Они имеют перед графитовыми анодами то преимущество, что не меняют габаритных размеров при электролизе. Аноды этого типа имеют специальное обозначение (ОРТА— оксидно-рутениевые титановые аноды) и относятся к группе малоизнашивающихся анодов (МИА). В МИА входят и платино-титановые аноды (ПТА). ПТА изготавливаются из титана с покрытием из платины или смеси платины и иридия. Потенциал на них зависит от метода нанесения покрытия и может быть не хуже потенциала графитовых анодов в равных условиях. Однако поскольку платина в процессе электролиза изнашивается и является редким и дорогим металлом, применение их в хлорном электролизе пока не имеет перспективы.

Рассмотрим побочные реакции на катоде и катодной зоне. Помимо нейтрализации кислотности анолита на катоде происходит восстановление ионов гипохлорита, в которые переходит в щелочной среде хлорноватистая кислота, и ионов хлората. Они проходят на катоде по следующим реакциям:

$$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$$

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$$

Катодное восстановление хлороксидных ионов — полезный процесс, очищающий электролитические щелока от вредных соединений. Однако разрушение хлората в католите при этом происходит не полностью.

Из рассмотренного следуют условия проведения процесса, позволяющие достигнуть хороших технологических и экономических показателей: поддерживать концентрацию поваренной соли в рассоле наиболее высокой — близкой к насыщению; поддерживать высокую температуру процесса; применять аноды из материала, обеспечивающего низкий потенциал выделения хлора и высокое перенапряжение для выделения кислорода; работать с рассолами, максимально освобожденными от примесей, в частности от примеси сульфата натрия; поддерживать низкий pH электролита.

Рассмотрим некоторые соотношения, складывающиеся в диафрагменных электролизерах. Важным понятием является степень превращения ζ поваренной соли при электролизе. Так называют отношение числа молей NaCl, превратившихся в NaOH, к числу молей NaCl, поступивших на электролиз. Величина степени превращения, с которой работает производство, определяет материальные потоки в цикле и в конечном итоге оказывает существенное влияние на экономику производства. Согласно данному определению степень превращения выражается следующей формулой:

$$\zeta = \frac{m_1}{m_0} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \qquad (3)$$

где m_0 — число молей поваренной соли, поданных на электролиз; m_1 — число молей гидроксида натрия, полученных в католите; m_2 — число молей поваренной соли, непревратившихся в гидроксид натрия, которые содержатся в католите.

Преобразуя выражение (3), имеем:

$$\zeta = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{G_1/40}{\frac{G_1}{40} + \frac{G_2}{58,5}} = \frac{1,46 V_к C^к_{NaOH}}{1,46 V_к C^к_{NaOH} + V_к C^к_{NaCl}} =$$

$$= \frac{1,46 C^к_{NaOH}}{1,46 (C^к_{NaOH} + C^к_{NaCl})}, \qquad (4)$$

где G_1 и G_2 — количества гидроксида натрия и поваренной соли в католите, кг; 40 и 58,5 — молекулярные массы гидроксида натрия и поваренной соли; $V_к$ — объем католита, м³; $C^к_{NaOH}$, $C^к_{NaCl}$ — концентрации гидроксида натрия и поваренной соли в католите, кг/м³.

С другой стороны, формула (3) может быть преобразована следующим образом:

$$\zeta = \frac{m_1}{m_0} = \frac{G_1/40}{G_0/58,5} = \frac{1460}{10^3 V_р C^р_{NaCl}}, \qquad (5)$$

где G_0 — количество поваренной соли (кг), подаваемое для выработки G_1 (кг) гидроксида натрия; $V_р$ — объем рассола (м³) на 1 кг выработанного гидроксида натрия (расходный коэффициент по рассолу); $C^р_{NaCl}$ — концентрация поваренной соли в рассоле, кг/м³.

Используя формулу (4), по анализу католита можно определить степень превращения, с которой работает электролиз.

Пример 1. По анализу содержание гидроксида натрия и поваренной соли в католите соответственно равно 120 и 200 кг/м³. Определить степень превращения поваренной соли.

Решение. По формуле (4) степень превращения, с которой работает электролиз, равна:

$$\zeta = \frac{1,46 \cdot 120}{1,46 \cdot 120 + 200} = 0,465.$$

Степень превращения, с которой работает электролиз, в первую очередь зависит от расходного коэффициента по рассолу. Используя формулу (5), можно определить величину расходного коэффициента для того, чтобы получить желаемую степень превращения.

Пример 2. На электролиз подается рассол, содержащий 302 кг/м³ поваренной соли. Определить расходный коэффициент по рассолу, при котором степень превращения будет равной 0,42.

Решение.

$$V_р = \frac{1460}{10^3 \zeta C^р_{NaCl}} = \frac{1460}{10^3 \cdot 0,42 \cdot 302} = 0,011 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Экспериментально найдено, что выход по току на хлор и гидроксид натрия вначале повышается с увеличением степени превращения примерно до 0,5, а затем снижается по сравнению с пределом, достигнутым при $\zeta=0{,}5$ (рис. 13).

Введем понятие *протекаемость диафрагмы по рассолу* q [м³/ч·м²], обозначив им количество рассола, проходящее в час через поверхность диафрагмы. Эта величина рассчитывается по формуле

$$q=G_1V_p, \qquad (6)$$

где G_1 — количество гидроксида натрия (кг), выработанного за час на катоде площадью в 1 м²; V_p — расходный коэффициент рассола на гидроксид натрия, м³/кг.

По закону Фарадея величина G_1 может быть определена из следующего соотношения:

$$G_1=10^{-3}\cdot 1{,}49j, \qquad (7)$$

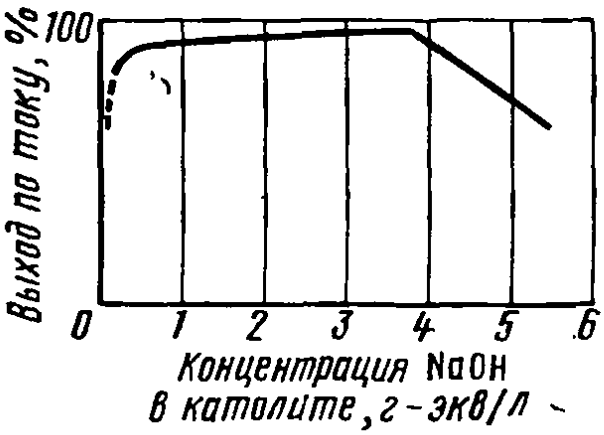


Рис. 13. Зависимость выхода по току от концентрации NaOH в католите в электролизерах с вертикальной диафрагмой

где $10^{-3}\cdot 1{,}49$ — электрохимический эквивалент гидроксида натрия, кг/(А·ч); j — плотность тока, А/м².

Подставив формулу (6) в выражение (7), имеем

$$q=10^{-3}\cdot 1{,}49j\,\frac{1460}{10^3\zeta C^p_{NaCl}}=\frac{2{,}17\cdot 10^{-3}}{\zeta C^p_{NaCl}}j. \qquad (8)$$

Если теперь в формулу (8) ввести значение предельно допустимой степени превращения ($\zeta=0{,}5$) и величину содержания поваренной соли в рабочих рассолах (300—315 кг/м³), то получим соотношение, определяющее в зависимости от плотности тока минимально допустимый предел протекаемости, ниже которого выход по току будет снижаться. Этот предел лежит в границах

$$\text{от } q=\frac{j10^{-3}}{69} \text{ до } q=\frac{j10^{-3}}{72} \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2). \qquad (9)$$

Выход снижается, потому что средняя скорость жидкости (анолита), перетекающей из анодного пространства в катодное по порам диафрагмы, становится недостаточной для оттеснения ионов гидроксила, движущихся в электрическом поле от катода к аноду.

Материальный балаис. Он служит для расчета материальных потоков в производственном цикле, а также для расчета концентраций продуктов, выходящих из электролизера. Удобно баланс составлять на 1 моль конечного продукта: гидроксида натрия. Тогда на 1 моль NaOH — поваренной соли — подается $1/\zeta$ молей; воды — $\frac{58{,}5}{18\zeta}\left(\frac{\gamma_p}{C^p_{NaCl}}-1\right)$ молей или $\frac{3{,}25}{\zeta}\left(\frac{\gamma_p}{C^p_{NaCl}}-1\right)$ молей. Уходит

с католитом 1 моль гидроксида натрия; $\frac{1}{\zeta} - 1$ молей поваренной соли; $\frac{3{,}25}{\zeta}\left(\frac{\gamma_р}{C^р_{NaCl}} - 1\right) - 1 - 2p$ молей воды (p — число молей воды, испаренной при электролизе из анолита). С хлор-газом уходят 0,5 моля хлора (приблизительно, пренебрегая потерями) и p молей воды. С водород-газом уходят 0,5 моля водорода и p_1 молей воды, испаренной из католита. В расчетах принимается, что $p_1 = p$. Величина p определяется из теплового баланса.

Примерный материальный баланс электролизера с твердым катодом в расчете на 10^3 кг готового продукта дается в табл. 9.

Таблица 9

Материальный баланс электролизера с твердым катодом

Материалы	Приход с рассолом	Расход с		
		католитом	хлор-газом	водород-газом
1. Рассол, м³	10,45	—	—	—
В его составе:				
NaCl, кг	$3{,}24 \cdot 10^3$	—	—	—
вода, кг	$9{,}28 \cdot 10^3$	—	—	—
2. Электролитических щелоков, м³	—	9,7	—	—
В его составе:				
NaOH, кг	—	$1 \cdot 10^3$	—	—
NaCl, кг	—	$1{,}78 \cdot 10^3$	—	—
вода, кг	—	$8{,}08 \cdot 10^3$	—	—
3. Хлор-газ, м³	—	—	747	—
В его составе:				
Cl_2, м³	—	—	281	—
пары воды, м³	—	—	466	—
4. Водород-газ, м³	—	—	—	747
В его составе:				
H_2, м³	—	—	—	281
пары воды, м³	—	—	—	466

Примечание. Для условий: плотность рассола 1195 кг/м³; плотность католита 1224 кг/м³; концентрация рассола 310 кг/м³; степень превращения 0,45; температура электролиза 96,5° С; объемы газов даются при 0° С и давлении $9{,}81 \cdot 10^4$ Па.

Формулы для определения концентрации веществ, входящих в состав католита, могут быть составлены на основе данных материального баланса. Расчеты приводят к следующим формулам:

$$C^к_{NaCl} = \frac{100(1-\zeta)C^р_{NaCl}}{\gamma_р - 0{,}62C^р_{NaCl}\zeta(1+p)}; \qquad (10)$$

$$C^к_{NaOH} = \frac{68{,}5\zeta C^р_{NaCl}}{\gamma_р - 0{,}62C^р_{NaCl}\zeta(1+p)}. \qquad (11)$$

Подобным путем может быть определена концентрация поваренной соли в анолите:

$$C^{a}_{NaCl} = \frac{100(1-\zeta)C^{p}_{NaCl}}{\gamma_p - \zeta C^{p}_{NaCl}(1+0{,}31p)}, \qquad (12)$$

где $C^{к}_{NaCl}$ и C^{a}_{NaCl} — концентрации поваренной соли в католите и анолите, кг/м³; $C^{к}_{NaOH}$ — концентрация гидроксида натрия в католите, кг/м³.

Концентрации хлора и водорода в газах (об.%), выходящих из электролизеров, определяются по формуле

$$C_{Cl_2} = C_{H_2} = 100\frac{0{,}5}{0{,}5+p}, \qquad (13)$$

где C_{Cl_2} и C_{H_2} — концентрации хлора и водорода в газах.

Баланс тока. Баланс тока выявляет, какая часть ампер-часов постоянного тока расходуется на основной процесс. Как уже указывалось, эта величина характеризуется выходом по току. Основной метод контроля выхода по току в производстве хлора и едких щелочей — это прямое измерение весовым методом выхода по току на едкие щелочи. При этом сопоставляется теоретическое количество щелочи, которое может быть получено в результате фактического расхода ампер-часов электрического тока, с количеством фактически выработанной щелочи. Выход по току определяют по формуле

$$B_т = \frac{G_ф}{G_т}100\%, \qquad (14)$$

где $G_ф$ — фактически выработанное количество щелочи; $G_т$ — теоретическая выработка щелочи в соответствии с законом Фарадея.

Описанный метод недостаточно удобен, так как нужна специальная крупная установка для измерения, и поэтому нельзя практически измерить выход по току одновременно на нескольких электролизерах. Поэтому применяют приближенный метод определения выхода по току. Этим методом можно определить выход по току расчетно, используя результаты анализов электролизных газов и растворов, которые можно провести на каждом электролизе без подключения к специальным измерительным установкам.

В этом случае выход по току определяется по следующей формуле:

$$B_т = 100\left[1 - 2\frac{C_{CO_2}}{C_{Cl_2}} - 2\frac{C_{O_2}}{C_{Cl_2}} + 1{,}5\frac{C^{к}_{Na_2CO_3}}{C^{p}_{Na_2CO_3}} + \left(\frac{C^{к}_{NaCl}}{C^{к}_{NaOH}} + 1{,}46\right)\left(\frac{C^{p}_{NaOH}}{C^{p}_{NaCl}} + 1{,}5\frac{C^{p}_{NaCl_3}}{C^{p}_{NaCl}}\right)\right], \qquad (15)$$

где C_{O_2}, C_{CO_2}, C_{Cl_2} — концентрация в анодных газах (относительно сухой части) соответственно кислорода, оксида углерода

(IV) и хлора, об.%; $C^{к}_{NaCl}$, $C^{р}_{NaCl}$ — концентрация поваренной соли в католите и рассоле, кг/м³; $C^{к}_{Na_2CO_3}$, $C^{р}_{Na_2CO_3}$ — концентрация соды в католите и рассоле, кг/м³; $C^{к}_{NaOH}$, $C^{р}_{NaOH}$ — концентрация NaOH в католите и рассоле, кг/м³.

Электрический ток теряется в основном за счет следующих двух побочных процессов: выделения на аноде кислородсодержащих газов (кислорода и оксида углерода (IV)); растворения хлора в анолите. Оценим величину этих потерь. Так как кислородсодержащих газов содержится в сухой части анодных газов при нормальном ходе электролиза около 1,2%, то потеря выхода по току в соответствии с формулой (15) составит 2,4%. Потерю выхода по току за счет нейтрализации хлора, растворенного в анолите, можно определить исходя из следующего; задаваясь плотностью тока, например 1000 А/м², определяем по формуле (9) протекаемость анолита через диафрагму (минимальное значение). При выбранной плотности тока она равна 0,014 м³/(м²·ч). В анолите при повышенной температуре и парциальном давлении хлора в анодных газах около $0{,}35 \cdot 10^5$ Па растворяется около 0,35 кг/м³ хлора. Весь он теряется. Таким образом при заданной протекаемости теряется $0{,}35 \cdot 0{,}014 = 0{,}005$ кг/(м²·ч) хлора. Соответственно будет потеряно 0,0056 кг/(м²·ч) каустика. В то же время при выбранной плотности тока выработка каустика составит 1,49 кг/(м²·ч). Таким образом, потери выхода по току по этой причине приблизительно равны 0,4%.

Баланс напряжения. Удельный расход электроэнергии на тонну 100%-ной щелочи, имеющий решающее влияние на ее себестоимость, зависит от напряжения электролиза и выхода по току:

$$w = 670 \frac{U}{B_т},$$

где w — удельный расход электроэнергии на тонну каустика, кВт·ч/т; U — напряжение электролиза (разность потенциалов между клеммами электролизера), В; $B_т$ — выход по току (в долях).

Напряжение электролиза следует рассматривать как сумму отдельных слагаемых, а баланс напряжения позволяет выявить их величину и рассмотреть пути к снижению напряжения:

$$U = (\varphi_а - \varphi_к) + (\eta_а - \eta_к) + \Delta U_э + \Delta U_д + \Delta U_н + \Delta U_к,$$

где $\varphi_а$ и $\varphi_к$ — равновесные потенциалы анода и катода, В; $\eta_а$ и $\eta_к$ — перенапряжение хлора и водорода соответственно на аноде и катоде, В; $\Delta U_э$, $\Delta U_д$, $\Delta U_п$, $\Delta U_к$ — падение напряжения в электролите, диафрагме, проводниках первого рода и контактах соответственно, В.

Определяют равновесные потенциалы на аноде и катоде по следующим уравнениям:

$$\varphi_а = 1{,}359 - 0{,}059 \lg a_{Cl^-},$$

$$\varphi_к = 0{,}059 \lg a_{H^+},$$

где a_{Cl^-} и a_{H^+} — моляльная активность ионов хлора и водорода соответственно в анолите и католите; приближенно может быть заменена моляльной концентрацией.

Величина $E_0=\varphi_a-\varphi_к$ — напряжение разложения (напряжение начала электролиза, т. е. момента, когда на электродах появляются первые пузырьки газа). Напряжение разложения может быть также рассчитано по уравнению Гельмгольца — Гиббса:

$$E_0=-\Delta G/(nF),$$

где ΔG — изменение изобарно-изотермического потенциала при реакции разложения поваренной соли и воды с образованием хлора и каустика (для стандартных условий $\Delta G=-202\,369$ Дж/моль); n — число электронов, участвующих в реакции ($n=1$); F — постоянная Фарадея.

Для обычных условий электролиза, но при 20° С напряжение разложения равно 2,17 В. Температурный коэффициент напряжения разложения равен —0,0004 В. Для любой температуры напряжение разложения может быть определено по следующей формуле:

$$E_0=2{,}17-0{,}0004\,(t-20),$$

где t — температура электролиза, °С.

Перенапряжение хлора η_a и перенапряжение водорода $\eta_к$ определяются экспериментально. Они зависят от материала электрода, состояния его поверхности, плотности тока, температуры процесса, состава электролита и других причин. Перенапряжение хлора на графитовых анодах отечественного производства при 80° С в электролите, содержащем 270 кг/м³ поваренной соли, и плотностях тока 600 и 900 А/м² составит соответственно 0,11 и 0,16 В. С ростом плотности тока перенапряжение увеличивается. На оксидно-рутениевых анодах перенапряжение ниже, чем на графитовых. Так, имеются данные о величине перенапряжения на графитовом аноде при плотности тока 10 000 А/м² и 25° С. Оно равно 0,495 В. При тех же условиях на оксидно-рутениевом аноде перенапряжение равно 0,05 В. Повышение температуры снижает перенапряжение. Имеются данные, что температурный коэффициент снижения перенапряжения при работе на отечественных графитовых анодах с плотностью тока 1000 А/м² составляет 0,004 В/°С.

Значения перенапряжения водорода см. в табл. 4.

Падение напряжения в электролите зависит от взаимного расположения катода и анода. В случае плоских параллельных электродов, имеющих приблизительно одинаковые площади, можно применить формулу

$$\Delta U_э=\frac{j}{\sigma}kl,$$

где j — средняя плотность тока в межэлектродном пространстве, А/м²; σ — электропроводность электролита, См/м; l — расстояние между электродами, м; k — коэффициент, учитывающий газонаполнение электролита (больше единицы).

Электропроводность электролита растет с увеличением его концентрации и температуры. Так, при 100° С и увеличении концентрации с 246 до 295 кг/м³ электропроводность растет с 56,5 до 60,6 См/м; при повышении температуры с 80 до 100° С электропроводность электролита, содержащего 246 кг/м³ поваренной соли, увеличивается с 51,1 до 59,3 См/м.

Падение напряжения в диафрагме $\Delta U_д$ слагается из двух величин: электрокинетического потенциала и падения напряжения при прохождении тока через электролит в порах диафрагмы. Первая величина мала, и ею обычно пренебрегают. Вторую удобнее всего определить по эмпирической формуле следующего вида:

$$\Delta U_д = \frac{j}{\sigma} lk,$$

где j — плотность тока в межэлектродном пространстве, А/м²; σ — электропроводность электролита, См/м; l — толщина диафрагмы (в современных диафрагменных электролизерах толщина набухшей диафрагмы составляет 5—7 мм), м; k — коэффициент для свежей диафрагмы около 1,5; для диафрагмы в конце тура ее работы 2,5—3.

Падение напряжения в контактах зависит от материала проводников, давления сжатия в контакте и температуры. При нормальной работе суммарное падение напряжения во всех контактах составляет около 0,05 В.

Падение напряжения $\Delta U_п$ в проводниках 1-го рода, к которым относятся стальные элементы конструкции электролизера, медные и алюминиевые шины, стальные катоды, графитовые или титановые аноды, рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta U_п = j\rho l,$$

где j — плотность тока в проводнике 1-го рода, А/м²;

ρ — удельное сопротивление проводника 1-го рода, Ом·м;

l — длина пути тока в проводнике 1-го рода, м.

Нужно отметить, что удельное сопротивление металлов уменьшается с ростом температуры, а удельное сопротивление графита и угля растет.

Представляет некоторую сложность определение падения напряжения в анодах электролизеров современной конструкции. Они выполняются в виде длинных и узких плит, подсоединенных к токоподводу с краю по одной из сторон. С любого участка поверхности анода в электролит переходит электрический ток, и поэтому по мере удаления от токоподвода через поперечное сечение анода проходит все меньшая и меньшая сила тока.

При расчете падения напряжения в графитовых анодах принимают плотность тока такой же, какая имеется у начала анода у его токоподвода, а расчетную длину пути тока принимают равной

$$l_р = l\,(0{,}5 - \alpha),$$

где l — истинная длина анода, м; α — коэффициент, равный приблизительно 0,04 для начала тура и 0,09 для конца тура анодов.

Ниже дается баланс напряжения (в вольтах) отечественного промышленного электролизера с графитовыми анодами, работающего при плотности тока 910 А/м².

Напряжение разложения при +95° С .	2,14	Падение напряжения в аноде	0,35
Перенапряжение на катоде и аноде . .	0,38	То же, в металлических частях	0,16
Падение напряжения в электролите . . .	0,23	То же, в контактах .	0,05
То же, в диафрагме	0,19	Общее напряжение электролиза	3,54

Тепловой баланс. Часть электрической энергии, затрачиваемой при электролизе, переходит во внутреннюю энергию образующихся новых веществ. Другая часть переходит в теплоту, которая расходуется на подогрев подаваемого рассола, испарение воды из состава анолита и католита и компенсацию потерь в окружающую среду. Из теплового баланса можно определить количество воды, выпариваемой в электролизере на единицу массы выработанной продукции, а также температуру электролиза.

Уравнение баланса теплоты в расчете на 1 кг NaOH, преобразованное для определения количества выпаренной воды, записывается следующим образом:

$$q_5 = q_1 - q_3 - q_4 - q_6 + q_2,$$

где q_1 — удельная теплота, выделяемая электрическим током, Дж/кг; q_2 — теплота, вносимая рассолом; q_3 — теплота католита; q_4 — потери теплоты в окружающую среду; q_5 — теплота, уносимая с парами воды; q_6 — теплота водорода и хлора, Дж/кг.

Удельная теплота q_1 равна:

$$q_1 = q_э - q_{т.э} = 2409 \cdot 10^3 U - 5673 \cdot 10^3,$$

где U — напряжение электролиза; $q_э$ — удельный расход электроэнергии на выработку 1 кг NaOH; $q_{т.э}$ — тепловой эффект реакции, отнесенный на 1 кг NaOH.

Теплота масс, поступающих и уходящих из электролизера (q_2, q_3, q_6), определяется как произведение величин этих масс на теплоемкость и температуру входа или выхода.

Для определения количества испаренной воды (S, кг), приходящегося на 1 кг выработанного NaOH при работе с рассолом, содержащим 312 кг/м³ NaCl, формула приобретает следующий вид:

$$S = 1{,}11U - 2{,}58 - \Delta t \frac{0{,}082 \cdot 10^{-2}}{\zeta} - q_4',$$

где Δt — разность температур электролиза и подаваемого рассола, °С; q_4' — эмпирический коэффициент, характеризующий потери теплоты, определяемый по табл. 10 в зависимости от плотности тока и нагрузки электролизера.

Для определения количества воды в молях (p), испаряемой в анодной (и катодной) зоне электролизера в расчете на один моль гидроксида натрия, что нужно для расчетов по формулам 10—13, служит формула

$$p=2{,}2S.$$

Ниже приводятся данные о величине тепловых потоков в электролизере с твердым катодом (электролизер БГК-17 на нагрузку 20 кА с плотностью тока 910 А/м^2), Дж/кг.

Приход теплоты		Расход теплоты	
С рассолом	$91342\cdot10^3$	С католитом	$92\,180\cdot10^3$
Тепло Джоуля—Ленца	$97\,208\cdot10^3$	На упаривание воды .	$84\,638\cdot10^3$
		С отходящими газами	$2\,179\cdot10^3$
		Потери в окружающую среду	$9\,092\cdot10^3$
		Невязка	$461\cdot10^3$
Итого	$188\,550\cdot10^3$	Итого . . .	$188\,550\cdot10^3$

Температуру электролиза и другие показатели рассчитывают по тепловой диаграмме, приведенной на рис. 14. На ней с помощью особого графического приема отображены все возможные (в известных пределах) состояния электролиза: точками на плоскости графика, приведенного в верхнем левом поле диаграммы.

Положение каждой точки на плоскости определяют численную величину показателей электролиза (температуру, концентрацию, количество испаренной воды и др.). Для определения их на графике проведены линии равных значений концентраций гидроксида натрия и поваренной соли в католите, плотности католита, температуры электролиза и количества выпаренной воды на 1 кг гидроксида натрия. Для любой выбранной точки на плоскости этого графика можно определить соответствующие ей показатели электролиза, прочтя цифры у линий равных значений, проходящих через нее, применяя, при необходимости, интерполирование.

Другие поля графика задают показатели режима — напряжение, подачу рассола, температуру рассола, величину теплопотерь, которые и определяют состояние электролиза.

Для расчета величин теплопотерь q_4', нужных для пользования тепловой диаграммой, служит табл. 10, составленная для отечественных электролизеров в зависимости от силы тока нагрузки и плотности тока.

Пользование диаграммой поясняется следующим примером.

Пример 3. Температура подогрева рассола 70° С; удельные теплопотери $q_4'=0{,}3$; напряжение электролиза 3,3 В; расход рассола $V=9{,}4$ м^3/т (степень превращения 0,5). Найти концентрацию и плотность католита, температуру процесса, количество испаренной воды.

Решение. На шкале степени превращения от точки, соответствующей заданной степени превращения, проводим вертикаль вверх и вниз до пересечения с линией заданной температуры рассола (точка b_1). От этой точки проводим горизонталь до пересечения с линией удельных теплопотерь (точка c_1). От точки c_1 проводим вертикаль до линии заданного напряжения (точка d_1) и отсюда —

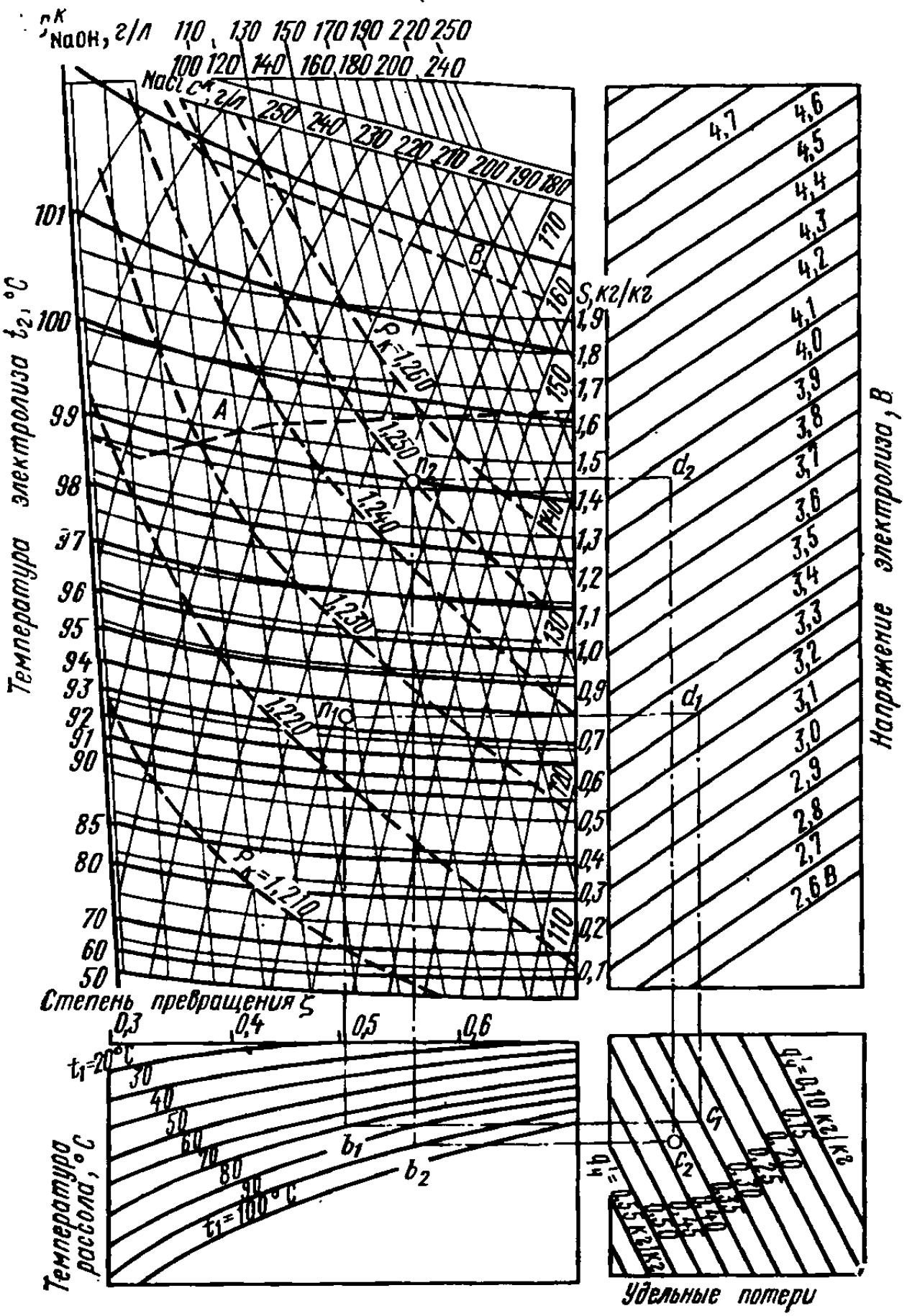


Рис. 14. Тепловая диаграмма диафрагменного электролизера:

A — граница области выпадения кристаллов NaCl при 20° С; *B* — то же, при 100° С; *S* — колнчество упаренной воды на 1 кг гидроксида натрия; $\rho_к$ — плотность католита; $C^к_{NaOH}$ — концентрация гидроксида натрия в католите; $C^к_{NaCl}$ — то же, поваренной соли; ζ — степень превращения (по данным В. Н. Сучкова)

Таблица 10

Вспомогательная таблица для расчета удельных теплопотерь q_4'

Нагрузка на электролизер, кА	Плотность тока, А/м²					
	1500	1200	1000	900	700	600
15	0,19	0,22	0,25	0,27	0,32	0,36
20	0,17	0,20	0,23	0,24	0,29	0,33
25	0,16	0,18	0,21	0,23	0,27	0,31
30	0,15	0,17	0,21	0,21	0,26	0,29
40	0,13	0,16	0,18	0,19	0,23	0,27
50	0,12	0,15	0,17	0,18	0,22	0,25

горизонталь до пересечения с первоначально проведенной вертикальной прямой из точки заданной степени превращения. Точка пересечения двух последних линий характеризует состояние электролиза. Искомые значения отсчитываем по близлежащим к этой точке линиям равных величин. В рассматриваемом случае концентрация NaOH в католите равна 127,6 кг/м³, а поваренной соли 187,5 кг/м³. Плотность католита 1,224. Температура электролиза 96,5° С. На 1 кг NaOH испаряется 0,75 кг воды.

Диафрагма. В настоящее время в промышленном электролизе употребляют осажденную асбестовую диафрагму. Сначала готовят пульпу из асбестовых волокон. Она должна содержать 6—8 кг/м³ асбестового волокна, 200—240 кг/м³ NaCl и 50—60 кг/м³ NaOH. Готовят диафрагму из асбестового волокна мягкой или полужесткой текстуры III и IV сортов марок М-3-55 и М-4-10 или П-3-50 и П-4-20. Асбестовое волокно III и IV сортов берется в соотношении от 3 : 2 до 1 : 1 и предварительно расщепляется на более тонкие волоконца в ролле. Пульпу фильтруют через катодную сетку электролизера в течение 13—15 мин при переменном вакууме, который изменяется от 10^3 до $0{,}5 \cdot 10^5$ Па. После осаждения диафрагму сушат при 100—120° С, просасывая через нее воздух. Осажденная диафрагма покрывает без швов всю поверхность катода. Ее толщина 2,5—3 мм. Работа диафрагмы начинается сразу после того, как в электролизер залит рассол и включен ток. Можно проследить два периода работы диафрагмы: периоды формирования и старения.

При формировании, начинающемся с момента включения тока, происходит, в результате физико-химических изменений асбеста, набухание диафрагмы. При этом толщина диафрагмы увеличивается до 6—7 мм. Продолжительность этого периода 1—7 дней, в зависимости от плотности тока. В начале периода формирования протекаемость диафрагмы велика, и каустик имеет низкую концентрацию.

Период старения или нормальной работы диафрагмы продолжается 3—4 месяца. В этот период протекаемость диафрагмы постепенно падает. Вместе с этим растет и концентрация едкого натра в католите. При небольшой разнице уровней католита и анолита протекаемость диафрагмы приблизительно пропорциональна

гидростатическому напору. Если же разность уровней анолита и католита более 300—400 мм, то дальнейшее увеличение перепада давлений уже не сказывается на протекаемость, и она остается постоянной, именно такой, какая была достигнута при предельном значении перепада давлений. Когда концентрация NaOH в католите достигнет 135—145 кг/м³, процесс во избежание снижения выхода по току останавливают (при уровне анолита 400—450 мм над катодом) и диафрагму либо промывают, либо меняют на свежую. При смене диафрагмы целиком заменяют корпус катода с отработанной диафрагмой и на его место устанавливают заранее подготовленный новый корпус со свежей диафрагмой.

Современные электролизеры могут работать как с заполненным, так и с незаполненным катодным пространством. В первом случае уровень католита в катодном пространстве держат достаточно высоко, однако так, чтобы в верхней части был свободный объем для сбора водорода. Анолит полностью закрывает диафрагму, и зеркало анолита стоит выше зеркала католита. Участки диафрагмы выше зеркала католита находятся под переменным гидростатическим давлением столба анолита. На них там, где давление меньше 300—400 мм, протекаемость диафрагмы переменна и увеличивается от верха к низу. Эти участки называют зоной переменной протекаемости. В такой зоне создается положение, когда соотношение между протекаемостью и плотностью тока, необходимое для получения высокого выхода по току (см. формулу 8), не выдерживается. Зоны с переменной протекаемостью в электролизерах с заполненным катодным пространством составляют в среднем 5—10% от общей площади диафрагмы. Ниже зеркала католита протекаемость постоянна и, если разность между уровнями католита и анолита не достигла предела, регулируется за счет подъема уровня анолита.

В электролизерах с незаполненным катодным пространством (католита в нем нет вовсе) гидростатическое давление на диафрагму в любой ее точке равно давлению столба анолита. Зона переменной протекаемости в этих электролизерах в среднем составляет 15—20% от площади диафрагмы. Из-за этого выход по току в электролизерах с незаполненным катодным пространством хуже, а время продолжительности работы диафрагмы меньше, чем в электролизерах с заполненным катодным пространством.

Асбестовые диафрагмы не могут служить длительное время и их приходится часто заменять.

Для увеличения срока службы асбестовой диафрагмы предложено в ее состав вводить в качестве покрытия или связи некоторые синтетические материалы. Предложено также диафрагмы целиком изготовлять из новых синтетических материалов. Имеются данные, что такие комбинированные асбосинтетические или специально изготовленные синтетические диафрагмы имеют срок сложбы до 500 сут. Разрабатываются также специальные ионообменные диафрагмы, которые позволяют получать чистую каустическую соду с очень малым содержанием хлорида натрия. Действие таких диафрагм

основано на использовании их селективных свойств для прохождения различных ионов.

Аноды. Графитовые аноды изготавливаются из искусственного графита. Вначале готовят смесь нефтяного кокса, антрацита и каменноугольной смолы, прессуют из нее аноды нужной формы и обжигают в печах при 1000—1200° С. После обжига аноды графитируют при 2500—2700° С, предварительно некоторые сорта пропитывают маслопеком. В процессе графитации уголь переходит в графит.

На графитовые аноды распространяется ГОСТ 11256—73. Для диафрагменного электролизера поставляются аноды марки А. Наиболее употребительный размер — это плиты высотой 1000 мм, шириной 250 мм, толщиной 50 мм. Для анодов марки А ГОСТом предусмотрены следующие показатели качества: удельное сопротивление не более $10 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, содержание золы не более 0,5%; механическая прочность на сжатие не менее $21 \cdot 10^6$ Н/м^2; износ при ускоренном испытании не более 95 г на 1000 А·ч. Ускоренное испытание проводят путем электролиза раствора, содержащего 5 г/л соляной кислоты. Пористость графитовых анодов составляет 24%.

Аноды должны поставляться потребителям механически обработанными, пропитанными составами для уменьшения износа, с чистой и гладкой поверхностью, без трещин.

При электролизе графит изнашивается не в результате основного электрохимического процесса — процесса окисления хлориона, а вследствие анодного выделения кислорода. Кислород в момент выделения окисляет графит до CO_2. Износ анодов возникает не только как следствие выгорания углерода, но и из-за осыпания графитовой массы после того, как ослаблена в результате выгорания механическая связь поверхностного слоя графита с телом анодов. Различают поэтому химический и механический износ анодов. Часть графита анодов уходит также в огарки.

Процесс разрушения анодов развивается главным образом в глубине пор. В них из-за развитой поверхности и низкой плотности тока создаются благоприятные условия для выделения кислорода. Углубляющиеся поры увеличивают кажущееся удельное сопротивление массы анода. Все обстоятельства, которые влияют на интенсивность выделения кислорода при электролизе, влияют в той же степени и на износ анодов. Считают, что при понижении выхода по току приблизительно на 1% увеличивается и расход графита в количестве 0,5—0,8 кг/т выработанного каустика.

Особо неблагоприятное влияние на износ анодов оказывает ион SO_4^{2-} или содержание сульфата натрия в рассоле. Нормальное содержание сульфата натрия в рассоле принимают 5 кг/м^3. Если его будет больше, то на каждые 10 кг/м^3 прироста концентрация сульфата износ графита увеличивается на 2—2,5 кг/т.

На износ графита влияет и рост pH анолита, начиная со значений pH 2.

Чтобы замедлить процесс выгорания углерода в порах графито-

вого анода, его пропитывают составами, предохраняющими от окисления. Эти пропитки существенно увеличивают срок службы анодов, хотя и повышают приблизительно на 0,1 В первоначальное напряжение электролиза.

Аноды современных отечественных диафрагменных электролизеров пропитывают 15%-ным раствором льняного масла в четыреххлористом углероде или раствором таловой олифы в четыреххлористом углероде. После дальнейшей обработки — хлорирования и окисления масло переходит в твердые продукты, обволакивающие пленками часть внутренней поверхности пор.

Участки анодов, к которым присоединяются металлические шины, пропитывают более глубоко, стремясь полностью заполнить поры и закрыть анолиту доступ по ним к контактам. Для этого так называемые головки анодов пропитывают чистым льняным маслом.

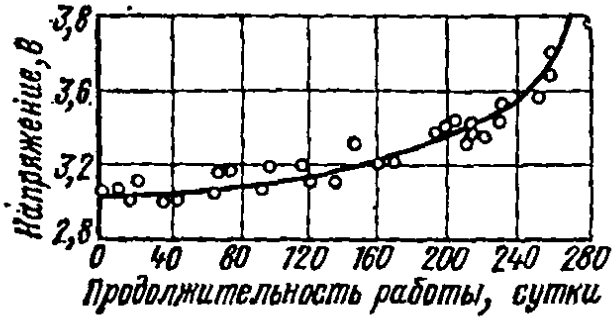


Рис. 15. Изменение напряжения на электролизере БГК-17 за тур работы электродов при плотности тока 520 А/м²

Износ анодов существенно влияет на техноэкономические показатели электролиза. Чем интенсивнее износ, тем больше удельные расходы электроэнергии и графита, тем чаще надо ремонтировать электролизеры, меняя аноды. Нормальный уровень износа анодов принимается такой, когда расход графитовых анодов на тонну NaOH составляет 3—3,5 кг. У непропитанных анодов износ выше, и их расход на тонну составляет 7—9 кг. Наиболее существенно износ анодов отражается на среднем напряжении электролиза и, как следствие, на расходе электроэнергии на тонну продукции (рис. 15).

Уже указывалось, что основой анодов нового типа — ОРТА — является титан. При их изготовлении на специально подготовленную поверхность титана наносятся растворы хлоридов рутения и титана. После термохимической обработки поверхность титана получается покрытой смесью оксидов рутения и титана.

Слой покрытия нужной толщины получают путем многократного повторения указанных выше операций.

В СССР разработана технология получения ОРТА и зарегистрирован торговый знак на них. Они изготавливаются в виде просечных сеток прямоугольной формы из титанового листа, покрытых тонким слоем активной массы.

Для придания жесткости и в целях лучшего распределения тока по поверхности анода сетка армирована деталями из титана. Ширина и высота ОРТА для некоторых электролизеров (БГК-50) близки к размерам графитовых анодов. В этом случае ОРТА при-

соединяются к токораспределительным деталям электролизера так же, как и графитовые аноды. ОРТА электролизера БГК-100 (более крупного) присоединяются по боковой стороне анода и имеют другие размеры. Габариты электролизера с ОРТА на нагрузку 50 кА такие же, как и у электролизера с графитовыми анодами на нагрузку 25 кА.

ОРТА служат 4—6 лет. За все время своей работы они практически не меняют габаритов, что обеспечивает постоянство напряжения электролиза и, как следствие, постоянство температурного режима. Среднее напряжение за срок службы ОРТА значительно ниже среднего напряжения электролиза за тур графитовых анодов. Мало влияет на их работу присутствие иона SO_4^{2-} в анолите, и это позволяет менее тщательно очищать от него обратный рассол.

§ 7. Конструкция диафрагменных электролизеров с твердым катодом

Первые промышленные электролизеры работали в периодическом режиме. Продукты электролиза в них разделялись цементной диафрагмой. В дальнейшем были созданы электролизеры, в которых для разделения продуктов электролиза служили перегородки в виде колокола. На следующем этапе появились электролизеры с проточной диафрагмой. В них принцип противотока объединялся с использованием разделительной диафрагмы, которую изготавливали из асбестового картона. Далее был открыт способ получения диафрагмы из асбестовой пульпы, заимствованный из технологии бумажной промышленности. Этот способ позволил разработать конструкции электролизеров на большую токовую нагрузку с неразборным компактным пальцевым катодом.

Места контактов токоподводов к графитовым анодам в ранних конструкциях выносили из полости электролизера наружу. В дальнейшем были разработаны способы защиты контактных частей анодов, погруженных в электролит. С использованием этих технических приемов были созданы промышленные электролизеры с нижним токоподводом, в которых анодные контакты располагаются в полости электролизера. Они и применяются повсеместно в настоящее время для производства хлора и каустика на твердом катоде. Разработан в ГДР электролизер ДА-60 и с верхним токоподводом. Уже наметился дальнейший этап развития конструкции этих электролизеров: замена графитовых анодов на ОРТА.

Основой конструкции современного диафрагменного электролизера является стальной корпус — катод в виде прямоугольной обечайки без дна и крышки. По его периметру у стенок (внутри корпуса) расположено катодное пространство, отделенное от центральной части, где находится анодное пространство, стальной сетчатой перегородкой, служащей катодом. Большинство современных конструкций имеют гребенчатые или, иначе, пальцевые катоды. У них к двум противоположным стенкам корпуса с внутренней стороны приваривают (у отечественных электролизеров) или

прибалчивают (например, у электролизеров фирмы «Хукер» — США) металлические каркасы с большим вылетом от стенки. Всю систему каркасов обтягивают сеткой, в результате чего образуется гребенчатая сетчатая перегородка в виде ряда полых катодных пальцев. Пальцы отдалены один от другого так, чтобы поместить между ними аноды и оставить еще расстояние, нужное для циркуляции электролита и размещения диафрагмы.

Полости внутри катодных пальцев соединены с полостью по внутреннему периметру корпуса и образуют общее катодное пространство. Для вывода католита и водорода из катодного пространства в стенки корпуса врезаны штуцера: нижний для католита, верхний для водорода. Верх электролизера перекрыт крышкой: в более старых конструкциях из бетона, в современных — из стеклопластика или же из гуммированной стали. На верхнем обрезе корпуса укреплены детали для ее уплотнения. В крышке есть отверстия для отвода хлора, подачи рассола, установки приборов. Снизу корпус соединен через электроизоляционную прокладку с анодной частью электролизера—анодным комплектом. Аноды в анодном комплекте установлены рядами в полном соответствии с расположением катодных пальцев в корпусе и закреплены в нем. В ряде зарубежных электролизеров графитовые аноды устанавливаются в чаше (бетонной или чугунной) и концы анодов в ней заливаются свинцом. В свинец закладывается конец медной шины, у которой другой конец выведен наружу и служит для присоединения внешней ошиновки. В отечественных конструкциях электролизеров не применяется свинцовая заливка анодов. Они крепятся с помощью механических устройств в стальном анодном корыте. Место крепления анодов заливается особой битумной композицией и поверх ее слоем бетона.

В электролизерах с малоизнашивающимися анодами типа БГК-50 концы ОРТА закрепляют с помощью механического устройства в стальном днище, покрытом для защиты от коррозии титановым листом.

ОРТА электродов БГК-100 имеют боковой токоподвод и крепятся к промежуточным токораспределительным деталям, расположенным внутри электролизера.

В Советском Союзе используются электролизеры БГК-13, БГК-17, БГК-25 и БГК-50. Разработан электролизер БГК-100 и БГК-150. БГК-13 — маломощный электролизер с верхним токоподводом для оборудования установок небольшой производительности; номинальная нагрузка 5 кА; БГК-17, БГК-25 выпускаются для работы с плотностями тока 750 А/м² и 900 А/м². Имеют нижний токоподвод; номинальная нагрузка 25 кА (рис. 16). БГК-50 — мощный электролизер, рассчитанный на работу при плотности тока 1000 А/м². Имеет нижний токоподвод. Номинальная нагрузка 50 кА. Имеются конструкции для работы с графитовыми анодами и ОРТА (рис. 17). Выпускаются также модернизированные электролизеры БГК-17 и БГК-50. Первый на нагрузку 32 кА, второй на нагрузку 65 кА. Буквенный индекс в названии электролизеров при-

своен авторскому коллективу разработчиков; цифры характеризуют тип электролизеров и у более поздних моделей корреспондируются с силой тока (в кА), на который он рассчитан.

В США, где развито производство хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом, наибольшее распространение получили

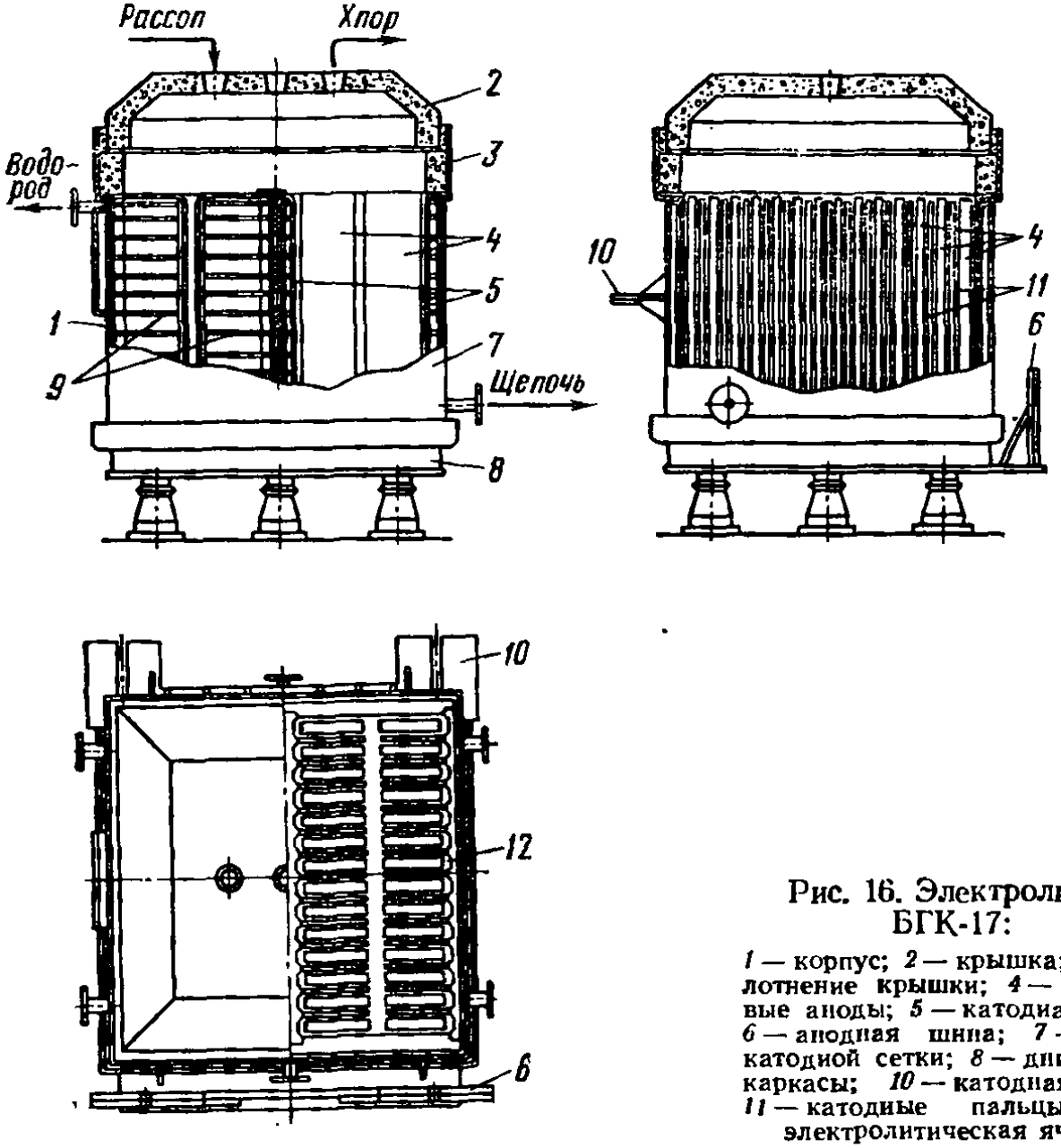


Рис. 16. Электролизер БГК-17:

1 — корпус; *2* — крышка; *3* — уплотнение крышки; *4* — графитовые аноды; *5* — катодная сетка; *6* — анодная шина; *7* — каркас катодной сетки; *8* — днище; *9* — каркасы; *10* — катодная шина; *11* — катодные пальцы; *12* — электролитическая ячейка

электролизеры фирм «Хукер» и «Даймонд» различных марок. Имеются конструкции для работы с графитовыми анодами и ОРТА. Предполагается, что в дальнейшем электролизеры (фирм «Хукер» и «Даймонд») будут полностью переведены на ОРТА. Известны, например, электролизер «Эрлинкер-46» с ОРТА (фирмы «Даймонд» и «де Нора») на нагрузку 80 кА и электролизеры фирмы «Хукер» на нагрузку 90—100 кА (рис. 18).

Как в СССР, так и за рубежом ведутся работы по созданию электролизеров еще большей производительности, так как с ростом мощности агрегатов снижаются капитальные и некоторые эксплуатационные затраты. В этом отношении перспективны биполярные электролизеры, состоящие из последовательно включенных электрохимических ячеек, объединенных в одном агрегате. Би-

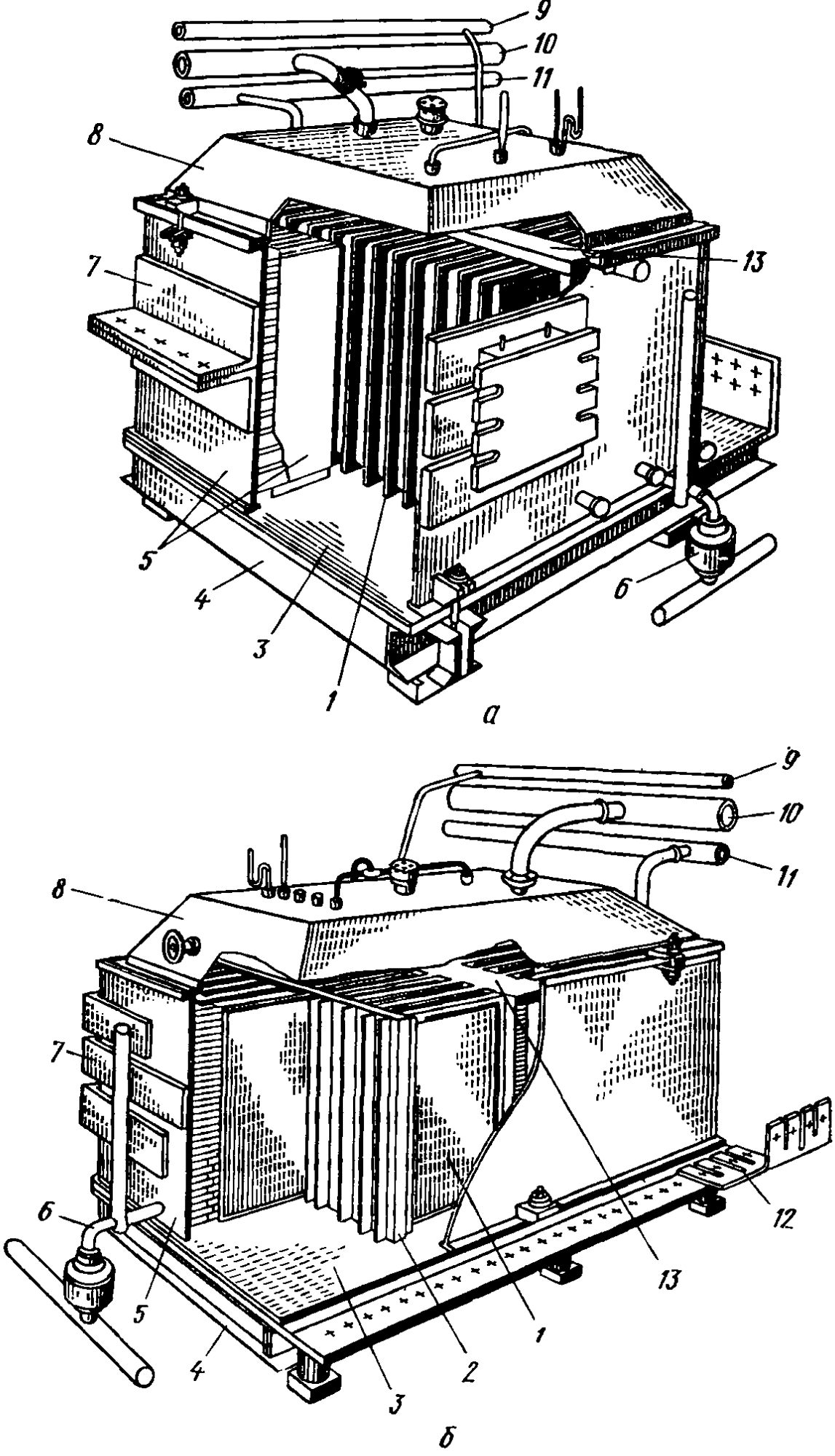


Рис. 17. Современные отечественные электролизеры с твердым катодом:

а — электролизер БГК-50; *б* — электролизер БГК-100: *1* — анод; *2* — вертикальная анодная токонесущая перегородка; *3* — днище; *4* — рама днища; *5* — катодный комплект; *6* — устройство для слива щелочи; *7* — шины катодного комплекта; *8* — крышка; *9* — трубопровод для рассола; *10* — трубопровод для хлора; *11* — трубопровод для водопровода; *12* — межванная ошиновка; *13* — перегородка катодного комплекта

полярный электрод этого электролизера имеет с одной стороны гребенчатый сетчатый стальной катод (подобный катоду монополярного электролизера) с нанесенной диафрагмой, а с другой стороны ряд анодных пластин из титана с активным покрытием. Имеются сообщения, что фирмы «ППЖ-индастриз» и «де Нора» разработали биполярный диафрагменный электролизер, так называемый электролизер «Гланор», состоящий из 11 последовательно

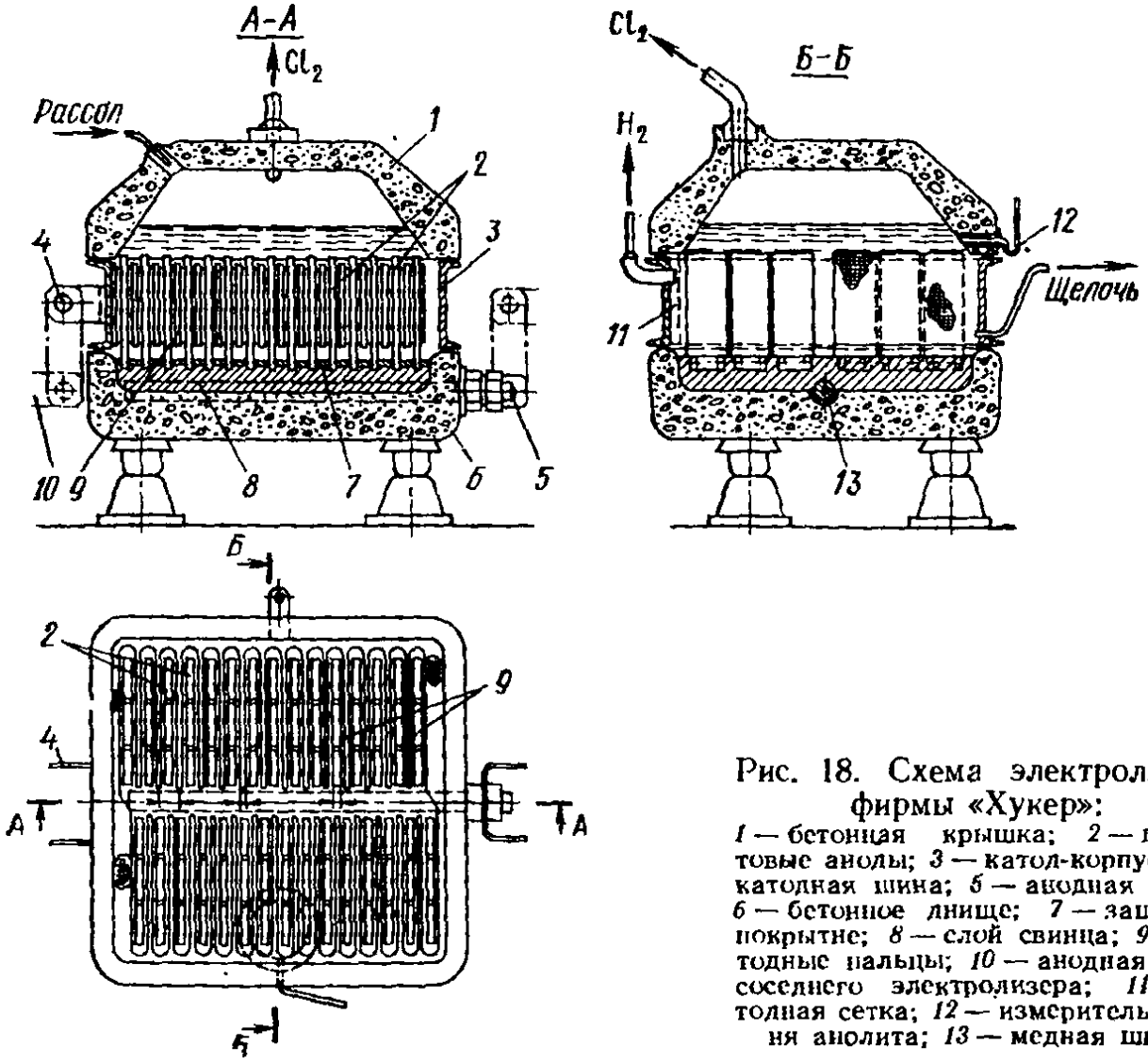


Рис. 18. Схема электролизера фирмы «Хукер»:
1 — бетонная крышка; *2* — графитовые аноды; *3* — катод-корпус; *4* — катодная шина; *5* — анодная шина; *6* — бетонное днище; *7* — защитное покрытие; *8* — слой свинца; *9* — катодные пальцы; *10* — анодная шина соседнего электролизера; *11* — катодная сетка; *12* — измеритель уровня анолита; *13* — медная шина

включенных ячеек на эквивалентную нагрузку в 880 кА (эквивалентная нагрузка биполярного электролизера — это произведение силы тока нагрузки на число последовательно включенных биполярных электрохимических ячеек). Имеются указания, что разрабатываются биполярные электролизеры типа «Гланор» с ОРТА на еще большую эквивалентную нагрузку; при этом разрабатываются биполярные электролизеры как с вертикальным, так и с горизонтальным расположением электродов.

Характеристика некоторых электролизеров представлена в табл. 11.

Монтаж и эксплуатация электролизеров. В цехе отдельные электролизеры соединяются электрически последовательно, образуя так называемые серии. Число последовательно соединенных электролизеров в серии определяется напряжением, имеющимся

Таблица 11

Техническая характеристика различных отечественных и зарубежных электролизеров

Показатели	Отечественные электролизеры					Зарубежные электролизеры с оксидно-рутениевыми анодами			
	БГК-25	БГК-50	БГК-50	БГК-100	БГК-150				
	с графитовыми анодами		с оксидно-рутениевыми анодами			Н-4 фирмы «Хукер» (США)	ДС-45 фирмы «Даймонд» (США)	Гланор V-1144 фирмы «ППЖ» (США) и «де Нора» (Италия)	ДА-60 ГДР
Нагрузка, кА	25	50	50	100	150	150	60	72	60
Напряжение на электрохимической ячейке, В	3,45	3,75	3,40	3,45	3,45	3,85	3,70	3,6	3,28
Катодная плотность тока, А/м^2	730	1000	1290	1350	1350	—	2007	1975	1294
Расход постоянного тока на 1 т Cl_2, кВт·ч	2720	2960	2680	2720	2720	3010	2930	2800	2600
Выход по току, %	96	96	96	96	96	96,6	96,5	97	95
Выработка хлора, т/сут	0,765	1,522	1,522	3,044	4,566	4,62	1,83	24,300	1,81
Порядок подсоединения электродов	Монополярное	Монополярное	Монополярное	Монополярное	Монополярное	Монополярное	Монополярное	Биполярное (последовательно 11 ячеек)	Монополярное

на шинах выпрямительной подстанции. У типовых подстанций входное напряжение составляет 450 В, что позволяет соединить в серию около 120 электролизеров типа БГК.

К шинам подстанции подсоединяются параллельно несколько серий. Предельное их число определяется номинальной токовой нагрузкой выпрямительного устройства. Важно, чтобы ток, проходящий через каждую серию, был близок к номинальной нагрузке и не менялся бы со временем. Трудность этой задачи заключается в том, что падение напряжения в каждом отдельном электролизере со временем увеличивается по мере износа анодов. Задачу эту решают, равномерно комплектуя серии «старыми» и «молодыми» электролизерами, производя замену электролизеров в серии по строгому графику так, что общее напряжение в серии при номинальной токовой нагрузке осталось бы неизменным. Другой важной задачей является снижение токов утечки, уходящих либо через землю к заземлению подстанции, либо от электролизера к электролизеру, минуя аноды и катоды.

Разработаны меры борьбы с токами утечки. Для защиты от токов утечки на землю электролизеры устанавливают на изоляторы. Для снижения токов утечки по коммуникациям стальные трубопроводы гуммируют изнутри, изолируют фланцы или применяют трубы из неэлектропроводного материала. Тогда токи утечки могут проходить лишь по струе жидкости, электропроводность которой значительно ниже металла.

С той же целью католит из электролизера сливают в приемный трубопровод не сплошной струей, а в виде отдельных капель, монтируя на каждом электролизере капельницы — разрыватели струи.

Чтобы устранить разрушающее действие токов утечки на трубопроводы, находящиеся под плюсовым потенциалом, в местах их заземления делают вставку из графита — материала, не подвергающегося анодному разрушению, и заземляют трубопровод именно на нее.

Электролизеры, шины, трубопроводы имеют высокий потенциал относительно земли или же друг относительно друга. Чтобы избежать поражения электрическим током обслуживающего персонала, применяются специальные меры: площадки, с которых производится обслуживание, изолируются от земли; электролизеры устанавливаются в цехе настолько свободно, чтобы нельзя было прикоснуться, разведя руки, к двум участкам цепи, находящимся под различными потенциалами; предусматривается обязательное для обслуживающего персонала применение резиновых сапог, перчаток, ковриков и деревянных трапов.

Как уже указывалось, в работающей серии электролизеры меняются поочередно. Для этого параллельно выключаемому электролизеру устанавливается шунтирующая тележка, которая присоединяется к электролизерам, стоящим в серии до и после него, и включается шунтирующий выключатель, установленный на тележке. Электролизер отсоединяют также от коллекторов хлора, водорода и рассола и сливают находящуюся в нем жидкость в прием-

ный трубопровод для щелочи. Разъединяют между собой крышку, корпус и анодный комплект, которые порознь переводят мостовым краном в цех ремонта. Взамен привозят готовые к работе анодный комплект, катод и крышку, соединяют их между собой, присоединяют электролизер шинами к соседним электролизерам и патрубками к коллекторам. После этого в электролизер подают рассол и, когда он закроет полностью диафрагму, выключают шунтирующий разъединитель. С этого момента через электролизер проходит ток. При пуске проверяют, не повреждена ли новая диафрагма. Для этого анализируют содержание водорода в хлоре и хлоратов в анолите.

В течение всего времени работы электролизера, особенно в начале тура диафрагмы и в конце его, контролируют содержание щелочи в католите. Когда она достигнет 140 г/л, либо меняют корпус катода с диафрагмой (оставляя на месте анодный комплект), либо промывают диафрагму. Свежая диафрагма служит несколько месяцев, промытая — до 1 месяца. Считают, что за время, когда графитовые аноды в анодном комплекте полностью износятся, у электролизеров, работающих с плотностью тока 700 А/м^2, диафрагму нужно менять 1 раз, у электролизеров с плотностью тока 1000 А/м^2 — два раза.

При промывке электролизер отключают с помощью шунт-тележки и подают в него вместо рассола воду, контролируя в сливной воде содержание ионов кальция и магния. Когда их содержание остановится на уровне 30—40 мг/л, промывку останавливают и электролизер включают в работу.

Для контроля за процессом на каждом электролизере установлены уровнемеры, ротаметры для рассола и термометры. По уровнемерам нужно следить за тем, чтобы анолит полностью закрывал бы диафрагму, а в конце тура диафрагмы, чтобы электролизер не был бы переполнен анолитом. Пользуясь ротаметром, нужно отрегулировать стабильную подачу рассола в количестве, обеспечивающем концентрацию щелочи в католите не выше 140 кг/м^3.

§ 8. Технологическая схема электролизного цеха

Каждая стадия технологического процесса получения хлора размещена в отдельном цехе. Здесь рассматривается основной цех процесса — электролизный цех. В него подается из баков хранилищ очищенный рассол. Выходят из него электролитический щелок, влажный хлор и осушенный водород (рис. 19).

Из рассольного цеха очищенный рассол непрерывно перекачивается через теплообменник *2* в напорный бак *1* и оттуда по рассольному трубопроводу в электролизеры *4*. В теплобменнике *2* рассол подогревается. Из электролизеров электролитический щелок стекает через разрыватели струи (капельницы) в трубопроводы и затем в приемник электролитических щелоков *5*. Рассольный трубопровод и трубопровод для сбора электролитического щелока заземлены вставками *3* и *6*. Хлор и водород от электролизеров

собираются в газовые коллекторы и передаются для дальнейшей осушки. На сборных коллекторах для хлора и водорода устанавливаются гидрозатворы *7* с уравнительными сосудами *8* для предохранения электролизеров от внезапного повышения давления при взрыве в коллекторах.

Часто отделение для осушки водорода входит в состав электролизного цеха. Через оборудование для осушки водород протягивается водокольцевым вакуумным насосом *13*, укомплектованным

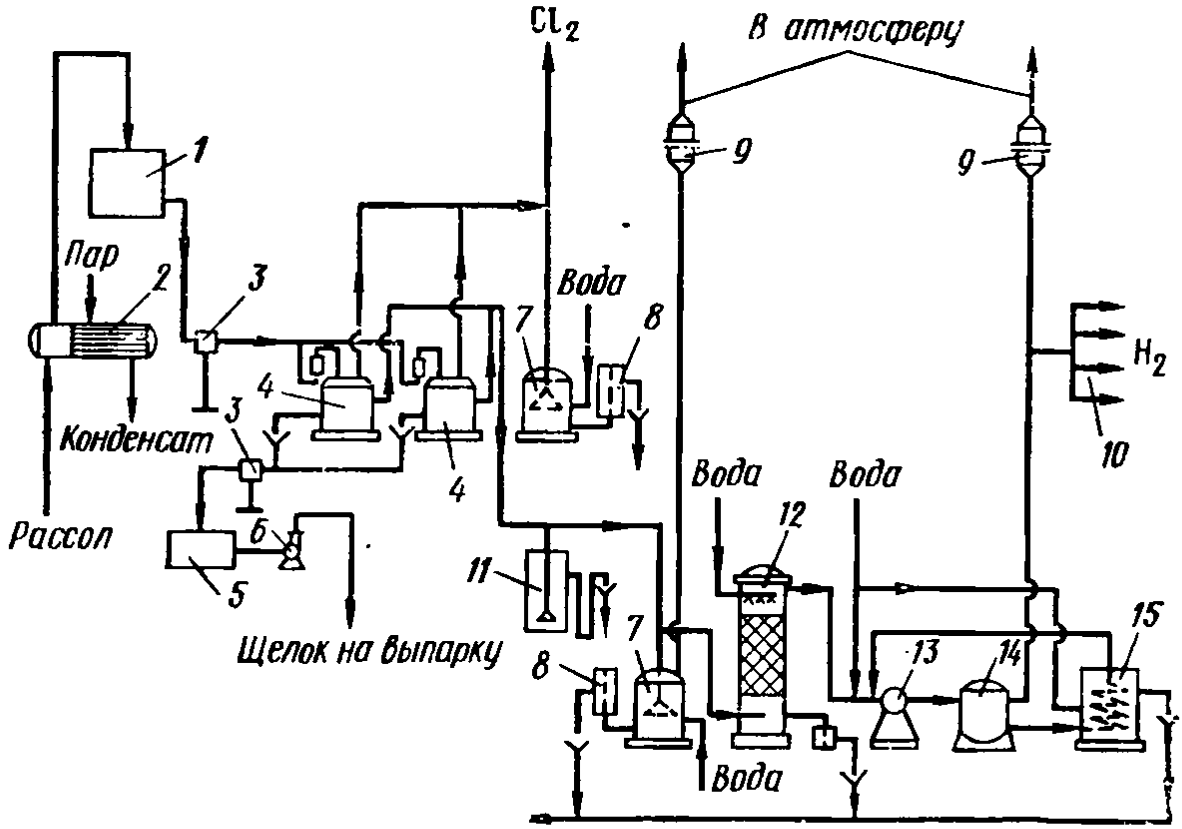


Рис. 19. Технологическая схема отделения диафрагменного электролиза

циркуляционным водяным бачком — брызгоуловителем *14* и холодильником для воды *15*. Эта система поддерживает температуру воды в водокольцевом насосе на заданном уровне.

Водород под действием разряжения, создаваемым этим насосом, откачивается из электролизеров и сборного коллектора и проходит через сборник конденсата *11*, куда собирается вода, сконденсировавшаяся в коллекторах, и далее через холодильник смешения *12*, орошаемый холодной водой. В холодильнике конденсируются пары воды, уносимые водородом. Вода из холодильника через гидрозатвор поступает в оборотный цикл воды.

Из насоса водород нагнетается в гребенку *10* для распределения по потребителям. В момент пуска электролизеров до того, как концентрация водорода в коллекторе не достигнет нормы, он сбрасывается через огнепреградитель *9* в атмосферу и поджигается.

§ 9. Выпаривание электролитических щелоков

Основы процесса. При упаривании из электролитического щелока удаляется лишняя вода в виде водяного пара и по мере того, как растет концентрация гидроксида натрия (в заданных пределах концентраций он еще не кристаллизуется), снижается растворимость поваренной соли и сульфата натрия, а избыток их выпадает в осадок в виде кристаллов. Их отделяют от раствора отстаиванием и фугованием. После того как концентрация NaOH достигла нормы и раствор освобожден от кристаллов соли и сульфата натрия, его передают на склад готовой продукции. Содержание соли в готовом продукте зависит, во-первых, от ее растворимости в каустике и, во-вторых, от количества кристаллов соли, увлеченных вместе с продуктом на склад.

Растворимость NaCl в растворе NaOH, в свою очередь, зависит от температуры (табл. 12).

Таблица 12

Растворимость NaCl в растворе NaOH

t, °С раствора	В 42%-ном каустике	В 50%-ном каустике
100	4,06	4,12
20	1,5	0,9

Таблица 13

Зависимость количества выпаренной воды и выделившейся соли от состава исходных щелоков и марки каустика, т/т NaOH

(концентрация исходного рассола 312 кг/м³)

Марка каустической соды по ГОСТ 2263—71	Компоненты, выделяемые при упаривании, т	Состав исходных электролитических щелоков, кг/м³							
		NaOH 80	NaCl 235	NaOH 100	NaCl 200	NaOH 120	NaCl 200	NaOH 140	NaCl 180
		Степень превращения при электролизе							
		ζ=0,33		ζ=0,40		ζ=0,47		ζ=0,53	
Количество выделяемых компонентов, т									
Раствор NaOH, 50% (марка РДУ)	Вода	10,5		8,3		6,75		5,72	
	Соль	2,96		2,18		1,63		1,28	
Раствор NaOH, 42% (марка РД-2)	Вода	10,20		7,96		6,42		5,41	
	Соль	2,90		2,14		1,58		1,21	
Твердый NaOH, 94% (марка ТД)	Вода	11,5		9,3		7,75		6,72	
	Соль	2,96		2,18		1,63		1,28	

Чтобы снизить растворимость NaCl, каустик охлаждают до возможно более низкой температуры, какую можно получить, применяя для охлаждения воду, с тем чтобы перевести в кристаллическое состояние бо́льшую долю растворенной соли.

В зависимости от степени превращения поваренной соли при электролизе на выпарку подаются электролитические щелока с различным содержанием гидроксида натрия. При этом меняется и количество воды, которое нужно выпарить, чтобы получить заданную концентрацию гидроксида натрия в готовой продукции. Данные об этом приведены в табл. 13.

Расход пара на выпаривание электролитических щелоков — вторая по значимости после электроэнергии составляющая в себестоимости каустика, и поэтому необходимо вести процесс так, чтобы расход пара на единицу продукции был бы минимальным. Для этого нужно проводить электролиз с максимально допустимой степенью превращения поваренной соли и применять многократное использование пара, проводя выпаривание в многокорпусных выпарных аппаратах. Чем больше корпусов в установке, тем экономичнее процесс.

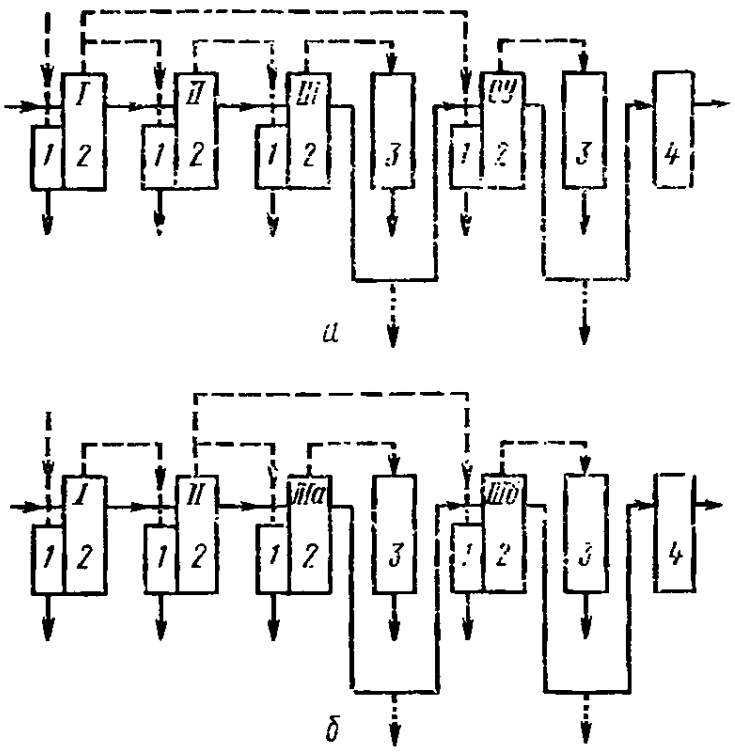


Рис. 20. Схема движения пара, щелоков и соли при упаривании электролитических щелоков:

а — двухстадийная схема упаривания; *б* — одностадийная схема упаривания; *I*, *II*, *III* — первый, второй и третий корпуса выпарных установок; ОУ — аппарат «окончательного упаривания» в двухстадийной схеме; *1* — греющие камеры выпарных аппаратов; *2* — сепараторы выпарных аппаратов; *3* — барометрические конденсаторы; *4* — установки для охлаждения каустика; ——— жидкость; — — — — пар; —. —. — соль

Количество корпусов n в многокорпусных выпарных установках определяется давлением свежего пара $P_{св}$, подаваемого на обогрев первого корпуса, и давлением (разрежением) в последнем корпусе установки $P_{посл}$. Тогда возможное число последовательно подключенных корпусов определяется по формуле

$$n = \frac{P_{св} - P_{посл}}{\Delta P_{ср}},$$

где $\Delta P_{ср}$ — средний перепад давления между греющим и соковым паром в одном корпусе, обеспечивающий между ними разность температур $\Delta t_р$° С. Эта разность равна:

$$\Delta t_р = \Delta t_д + \Delta t + \Delta t_г,$$

Таблица 14

Основные показатели работы выпарных установок, т/т 100%-ной NaOH

Показатели	Двухстадийная схема				Одностадийная схема			
	корпуса			окончательное упаривание	корпуса			
	1	2	3		1	2	3а	3б
Концентрация NaOH, %	13,6	18	26	42	12,5	19,6	27	42
Количество воды, испаренной в аппарате	2,6	1,16	1,15	1,20	2,12	2,0	1,0	1,00
Количество выпавшей в осадок соли	0,22	0,53	0,48	0,25	—	0,88	0,39	0,21
Температура греющего пара, °С	151,1	126	96	126	179,7	152,7	118,7	118,7
Давление в выпарном аппарате, Па	$2,5 \cdot 10^5$	$0,9 \cdot 10^5$	$0,2 \cdot 10^5$	$0,2 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$	$0,2 \cdot 10^5$	$0,2 \cdot 10^5$	$0,2 \cdot 10^5$
Температура сокового пара, °С	126	96,5	60,2	60,2	154	119	60,2	60,2

где $\Delta t_д$ — температурная депрессия раствора, кипящего в данном корпусе выпарной установки; Δt — разность температур между греющим паром и кипящим раствором (задается с расчетом получить наиболее экономичные показатели процесса); $\Delta t_г$ — гидростатическая депрессия (зависит от конструкции выпарных аппаратов и практически составляет 1—2° С).

Выпарные установки хлорных заводов рассчитаны на применение греющего пара в пределах от давления $10 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^5$ Па. В последнем корпусе давление меньше атмосферного — $0{,}2 \cdot 10^5$ Па (вакуум $0{,}8 \cdot 10^5$ Па). Применяются две схемы выпарных установок: первая называется одностадийной, рассчитана на $10 \cdot 10^5$ Па, вторая — двухстадийной, рассчитана на $5 \cdot 10^5$ Па. В обеих схемах упариваемый электролитический щелок проходит последовательно через четыре аппарата с постепенным, от аппарата к аппарату, повышением концентрации NaOH. Пар в одностадийной схеме используется троекратно, в двухстадийной схеме — приблизительно 2,5 раза. Схема движения пара и раствора в этих установках приведена на рис. 20, а основные показатели работы — в табл. 14.

Приводим характерный материальный баланс для выпарной установки в случае подачи на нее щелоков со степенью превращения NaCl, равной 0,47 т/т 100%-ной NaOH.

Приход		Расход	
Электролитического щелока .	9,97	1. Каустика с концентрацией 42%	2,38
В нем:		В нем:	
— гидроксида натрия . .	1,00	— гидроксида натрия . .	1,00
— поваренной соли	1,51	— поваренной соли	0,03
— воды	7,46	— воды	1,35
		2. Конденсата	6,11
		3. Поваренной соли кристаллической	1,48

Чтобы избежать инкрустации теплопередающих поверхностей кристаллизующейся поваренной солью, применяют выпаривание в аппаратах с внесенной зоной кипения, в которых зоны передачи теплоты от пара к жидкости и зона кипения пространственно разделены, и поэтому выпадение кристаллов происходит не на поверхности нагрева, а в объеме жидкости, удаленном от нее.

Современные аппараты с внесенной зоной кипения устроены так, что упариваемая жидкость циркулирует в них, обегая высокий вертикальный замкнутый контур, образованный корпусом выпарного аппарата (называемый сепаратором), теплообменником и изогнутой циркуляционной трубой, присоединенной снизу к теплообменнику и сбоку к сепаратору. Восходящий поток жидкости проходит через теплообменник, где жидкость нагревается выше температуры кипения, соответствующей давлению пара в сепараторе, но не кипит в теплообменнике, так как столб жидкости, стоящий над ним, создает дополнительное (гидростатическое) давление, а затем, поднимаясь выше в сепаратор, вскипает поблизости от поверхности жидкости.

В аппаратах с вынесенной зоной кипения нельзя увеличивать удельную тепловую нагрузку выше определенного предела во избежание инкрустации.

Нормальные удельные тепловые нагрузки для аппаратов различных типов принимаются следующими: для аппаратов с естественной циркуляцией до $134 \cdot 10^3$ Дж/(м^2·ч), для аппаратов с принудительной циркуляцией до $712 \cdot 10^3$ Дж/(м^2·ч). Принимается, что разность температур Δt в аппаратах с естественной циркуляцией при упаривании слабой щелочи должна лежать в интервале 12—15° С, при упаривании средней щелочи — в интервале 15—20° С. Для аппаратов с принудительной циркуляцией на последней стадии упаривания разность температур составляет 25—40° С. Коэффициент теплопередачи должен быть порядка 1700—2600 Вт/(м^2·К). Количество теплоты, израсходованное на выпаривание электролитических щелоков, принято учитывать на производстве в мегакалориях (Мкал) (1 Мкал — 1 млн. больших калорий или 4,19 млн. джоулей). В интервале давления, применяемом при выпаривании, 1 т пара несет с собой 0,63—0,66 Мкал.

Нормально в среднем по отрасли расходуется следующее количество теплоты на 1 т 92%-ной NaOH: в двухстадийной схеме 2,7—2,9, в одностадийной 1,9—2,1 Мкал/т. В расчете на 100%-ную NaOH расходные коэффициенты имеют следующее значение: в двухстадийной выпарке 2,9—3,2 Мкал/т, в одностадийной 2,1—2,3 Мкал/т.

Расход теплоты в каждом отдельном корпусе многокорпусной выпарной установки иллюстрирует следующий баланс в ккал/т 100%-ной NaOH, составленный для второго корпуса двухстадийной выпарной схемы. В скобках приведен расход теплоты в джоулях.

Приход теплоты		Расход теплоты	
С греющим паром (0,89 т пара; теплосодержание 647 ккал/кг)	$576 \cdot 10^3$ ($2413 \cdot 10^6$)	На концентрирование щелока (с 13,6% по NaOH до 18,0%)	$4{,}8 \cdot 10^3$ ($20 \cdot 10^6$)
От кристаллизации NaCl (530 кг)	$11{,}6 \cdot 10^3$ ($49 \cdot 10^6$)	С соковым паром (1,16 т пара; теплосодержание 638 ккал/кг)	$712 \cdot 10^3$ ($2983 \cdot 10^6$)
С щелоками из первого корпуса (щелоков — 7,37 т; их температура 138° С)	$820 \cdot 10^3$ ($3436 \cdot 10^6$)	С конденсатом греющего пара (0,89 т конденсата; с температурой 127° С)	$113 \cdot 13^3$ ($473 \cdot 10^6$)
Невязка	$2{,}2 \cdot 10^3$ ($9{,}0 \cdot 10^6$)	С щелоками (щелоков 6,21 т; их температура 110° С)	$550 \cdot 10^3$ ($2305 \cdot 10^6$)
		Потери в окружающую среду	$30 \cdot 10^3$ ($126 \cdot 10^6$)
Итого . . .	$1409{,}8 \cdot 10^3$ ($590{,}7 \cdot 10^6$)		

Кристаллические осадки поваренной соли и сульфата натрия выводятся из схемы в двух местах: после третьего аппарата по ходу щелоков в двухстадийной и одностадийной схемах и из последнего аппарата. Из третьего аппарата соли выводятся вместе с 26%-ным раствором (средней щелочью). Обычно осадок не содержит сульфата натрия. Осадок из последнего выпарного аппарата технологической схемы содержит около 15% сульфата натрия. В настоящее время разработан метод вывода кристаллического сульфата натрия в виде товарного продукта, соответствующего ГОСТу на сульфат натрия, из осадка, выпадающего в последнем выпарном аппарате. Метод этот основан на особенностях растворимости NaCl и Na_2SO_4 в воде. Политерма растворимости сульфата натрия и поваренной соли в присутствии гидроксида натрия представлена на рис. 21. Из нее следует, что если при 20°С поместить смешанный осадок сульфата и поваренной соли в насыщенный сульфатом хлоридный раствор, то сульфат натрия, имея бо́льшую растворимость, стремится перейти в раствор, вытесняя поваренную соль в осадок. Если же изменить температуру, нагревая или охлаждая раствор, то растворимость изменится, и в этих случаях сульфат переходит в осадок, а поваренная соль стремится перейти в раствор. При тех же условиях растворимость сульфата снижается с увеличением щелочности раствора. На этих явлениях и основан указанный метод: сперва в процессе экстракции при 20°С сульфат натрия извлекают в раствор из смеси кристаллов поваренной соли и сульфата натрия, получая максимально насыщенный сульфатом раствор. Затем, отфильтровав от него поваренную соль, освобожденную от сульфата, его нагревают или охлаждают, в результате чего выпадает осадок, содержащий при охлаждении десятиводный сульфат мирабилит, а если нагревать, то — тенардит. Он нужен народному хозяйству в бо́льшей степени, и поэтому кристаллизацию сульфата натрия ведут при нагреве.

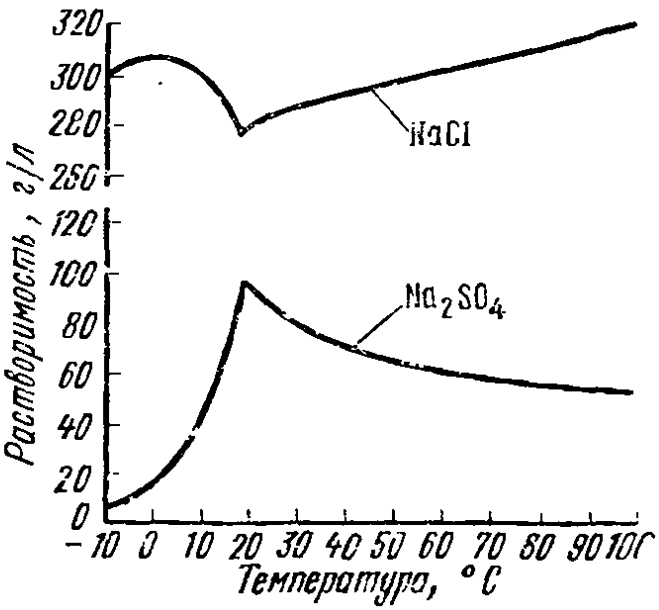


Рис. 21. Совместная растворимость сульфата натрия и поваренной соли при различных температурах

Технологическая схема упаривания электролитических щелоков. Рассмотрим более подробно двухстадийную схему выпаривания электролитических щелоков без установки для вывода сульфата натрия в виде товарного продукта (рис. 22). Электролитические щелока непрерывно перекачиваются в первый корпус выпарного аппарата *7* и по пути щелока подогреваются последовательно в четырех теплообменниках *2—5*. В греющую камеру первого корпуса *7* подается свежий пар под давлением $5 \cdot 10^5$—$5{,}5 \cdot 10^5$ Па. В его

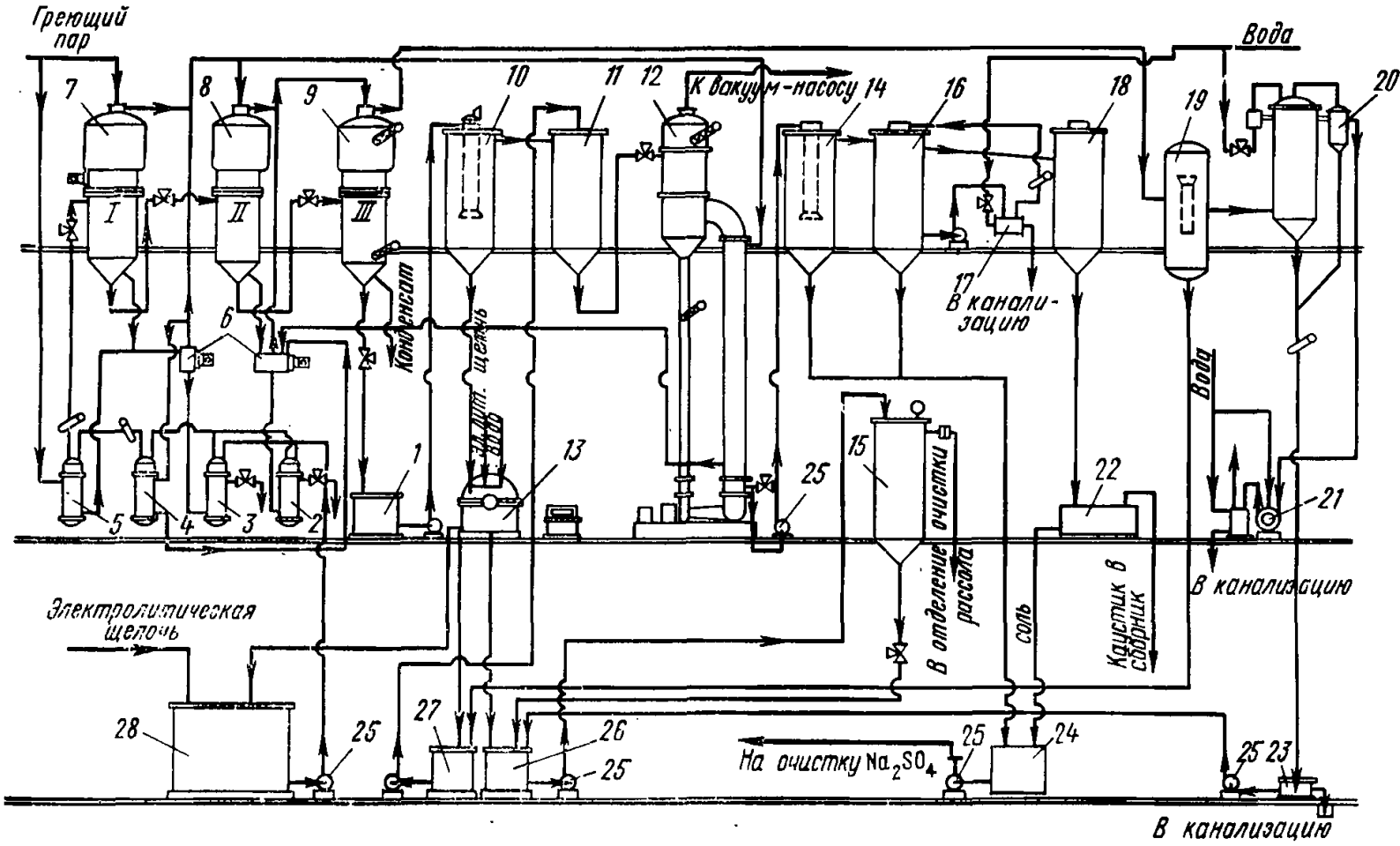


Рис. 22. Технологическая схема выпаривания электролитических щелоков:

1 — сборник средней щелочи; *2—5* — теплообменник; *6* — отводчик конденсата; *7—9* — выпарные аппараты первой стадии (*I* — первый корпус; *II* — второй корпус; *III* — третий); *10, 11, 14, 15* — отстойники; *12* — выпарной аппарат второй ступени; *13* — центрифуга; *16* — бак для охлаждения 42% каустика; *17* — спиральный теплообменник; *18* — сборник охлажденного каустика; *19* — ловушка брызг; *20* — барометрический конденсатор смешения; *21* — вакуумный насос; *22* — отстойная центрифуга; *23* — барометрический ящик; *24* — сборный бак; *25* — насосы; *26* — растворитель соли; *27* — сборник отфильтрованной щелочи; *28* — бак для электролитической щелочи

сепараторе кипит раствор, который содержит около 13% NaOH (состав, соответствующий концу упаривания). Из первого корпуса этот раствор вместе с выпавшей солью непрерывно перетекает за счет разности давлений в сепаратор второго корпуса *8*, а в его греющую камеру идет соковый пар первого корпуса. Здесь кипит раствор, содержащий около 18% NaOH. Точно в таком же порядке переходят пар и упаренная щелочь в третий корпус выпарной установки *9*. Пары из сепаратора третьего корпуса переходят в барометрический конденсатор смешения *20*, с помощью которого в сепараторе третьего корпуса поддерживается вакуум глубиной $0{,}8 \cdot 10^5$ Па (давление $0{,}2 \cdot 10^5$ Па). В третьем корпусе кипит раствор, содержащий около 26% NaOH. Это так называемая средняя щелочь, содержащая уже значительное количество кристаллической поваренной соли. Пульпа по барометрической трубе стекает в сборник *1*. Осветленный слой перетекает в отстойник *11*, из которого средняя щелочь непрерывно поступает в аппарат для окончательного упаривания *12*. Уплотненная часть пульпы из отстойника *10* с соотношением Т : Ж = 1 : 1 фильтруется на центрифуге *13*. Фильтрат — средняя щелочь — перекачивается в отстойник *11*. На барабане центрифуги обратная соль промывается дважды, а затем срезается с барабана центрифуги и падает в бак *26* для приготовления обратного рассола. Туда же подается и конденсат для растворения соли. В аппарате окончательного упаривания концентрация NaOH в каустике доводится до стандарта. В греющую камеру аппарата поступает соковый пар первого корпуса. Соковый пар из аппарата окончательного упаривания переходит в барометрический конденсатор, работающий так же, как и конденсатор третьего корпуса. Пульпа из аппарата окончательного упаривания поступает в отстойник *14*. Осветленная часть пульпы — горячий каустик стандартной концентрации — перетекает в холодильник *16*, а затем в отстойник *18*. Охлажденная и осветленная щелочь стандартной концентрации поступает на склад. Для вывода сульфата натрия в виде кристаллического продукта описанная схема дополнена особой установкой (рис. 23). В этом случае сгущенная пульпа из отстойника *14* (см. рис. 22) идет не в бак *1*, а в репульпатор *5* (см. рис. 23), т. е. по ходу технологического процесса установки для вывода сульфатов. В репульпатор подается охлажденный хлорид-сульфатный раствор с пониженной концентрацией сульфата. В результате контакта с горячей сильнощелочной пульпой сульфат из раствора переходит в осадок. Пульпу фильтруют на центрифуге *4*. Осадок промывают тем же раствором, и он в еще большей степени обогащается сульфатом натрия. Фильтрат, содержащий около 20% NaOH, поваренную соль и незначительное количество сульфата натрия, близкого по составу к средней щелочи, собирают в баке *1* и перекачивают в бак *11* (см. рис. 22). Соль, обогащенную сульфатом, срезают с барабана центрифуги, репульпируют в баке *3* в хлорид-сульфатном растворе с низким содержанием сульфата из бака *18*. Пульпу охлаждают до 20° С, прокачивая в замкнутом цикле через спиральный теплообменник *7* и экстрактор *6*. Охлаж-

денная пульпа поступает в отстойник *8*, в донной части которого оседает поваренная соль, содержащая мало сульфата натрия. Ее фугуют на центрифуге *9* и присоединяют к обратной соли. Осветленный раствор из отстойника, содержащий повышенное количество сульфата натрия, передают через питающий бак *20* в кристаллизатор *10*. В нем сульфат-хлоридный раствор нагревается до 80° С и несколько упаривается, в результате чего из раствора вы-

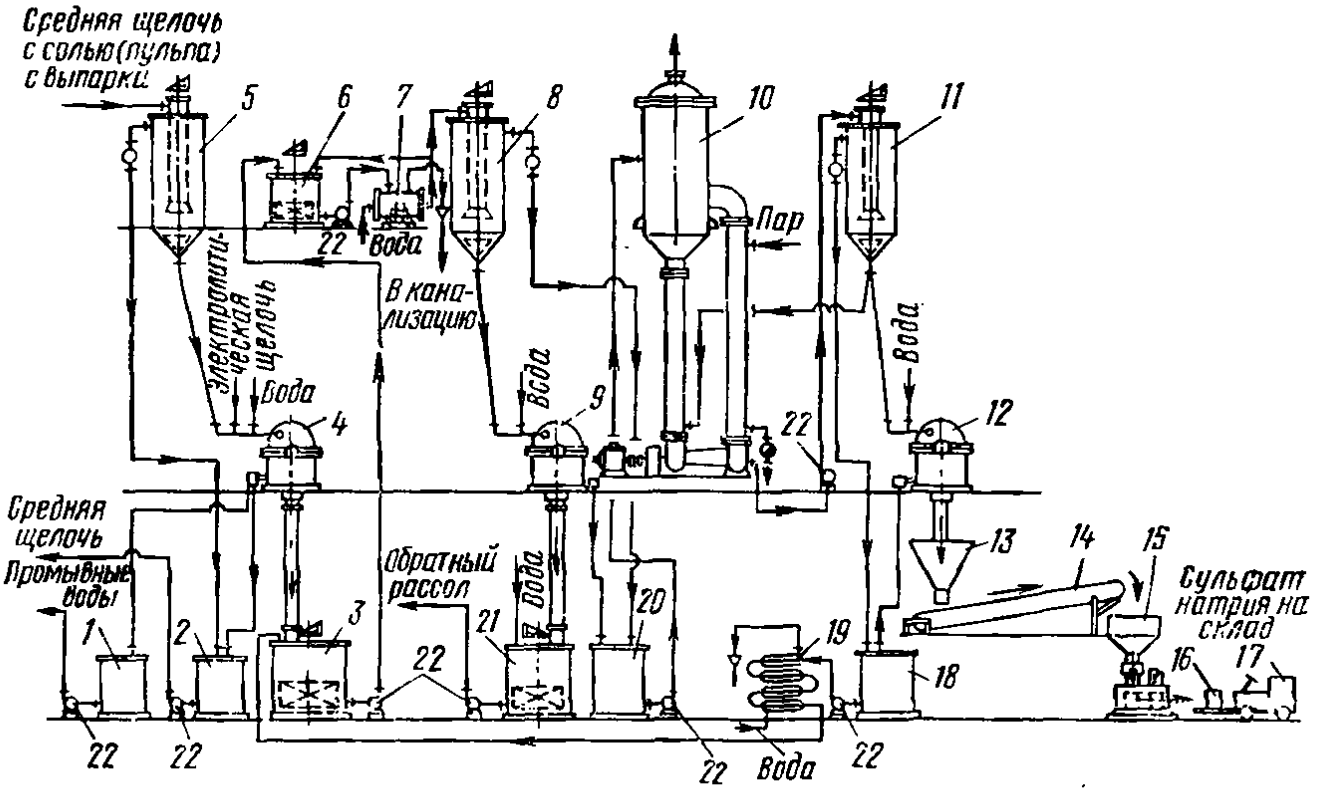


Рис. 23. Технологическая схема установки для вывода сульфата натрия из обратной соли:

1, 2, 3, 18 и *20* — баки; *4* — центрифуга для отделения соли, обогащенной сульфатом; *5* — репульпатор обратной соли; *6* — экстрактор сульфата; *7* — спиральный холодильник; *8* — отстойник; *9* — центрифуга для отделения соли, очищенной от сульфата; *10* — кристаллизатор сульфата натрия; *11* — отстойник сульфата; *12* — центрифуга для отделения сульфата; *13* и *15* — бункера; *14* — транспортер; *16* — весы и зашивочная машина; *17* — автопогрузчик; *19* — холодильник; *21* — растворитель обратной соли; *22* — насосы

падает почти чистый сульфат натрия. Пульпу передают в отстойник *11*. Осветленная часть — горячий сульфат-хлоридный раствор с низким содержанием сульфата перетекает в сборный бак *18*. Отсюда его передают для репульпирования соли, выпавшей в последнем выпарном аппарате. Сгущенную часть фугуют горячей на центрифуге *12*, промывая осадок водой. Срезанный с барабана сульфат является готовым продуктом, а фильтрат поступает в сборный бак *18*.

Аппаратура выпарных установок. Выпарные аппараты, установленные в цехах выпаривания электролитических щелоков и вывода сульфата, изготавливаются из нержавеющей стали 1Х18Н10Т (18% хрома, 10% никеля, 1% титана). Трубки в греющих камерах изготавливают из стали Х25 (25% хрома). Первый, второй и третий корпуса двухстадийной выпарной схемы — аппараты с естественной циркуляцией. Аппарат окончательного упаривания двух-

стадийной схемы и кристаллизатор сульфата натрия — аппараты с принудительной циркуляцией. Скорость движения жидкости в аппаратах с естественной циркуляцией 1—2 м/с, в аппаратах с прину-

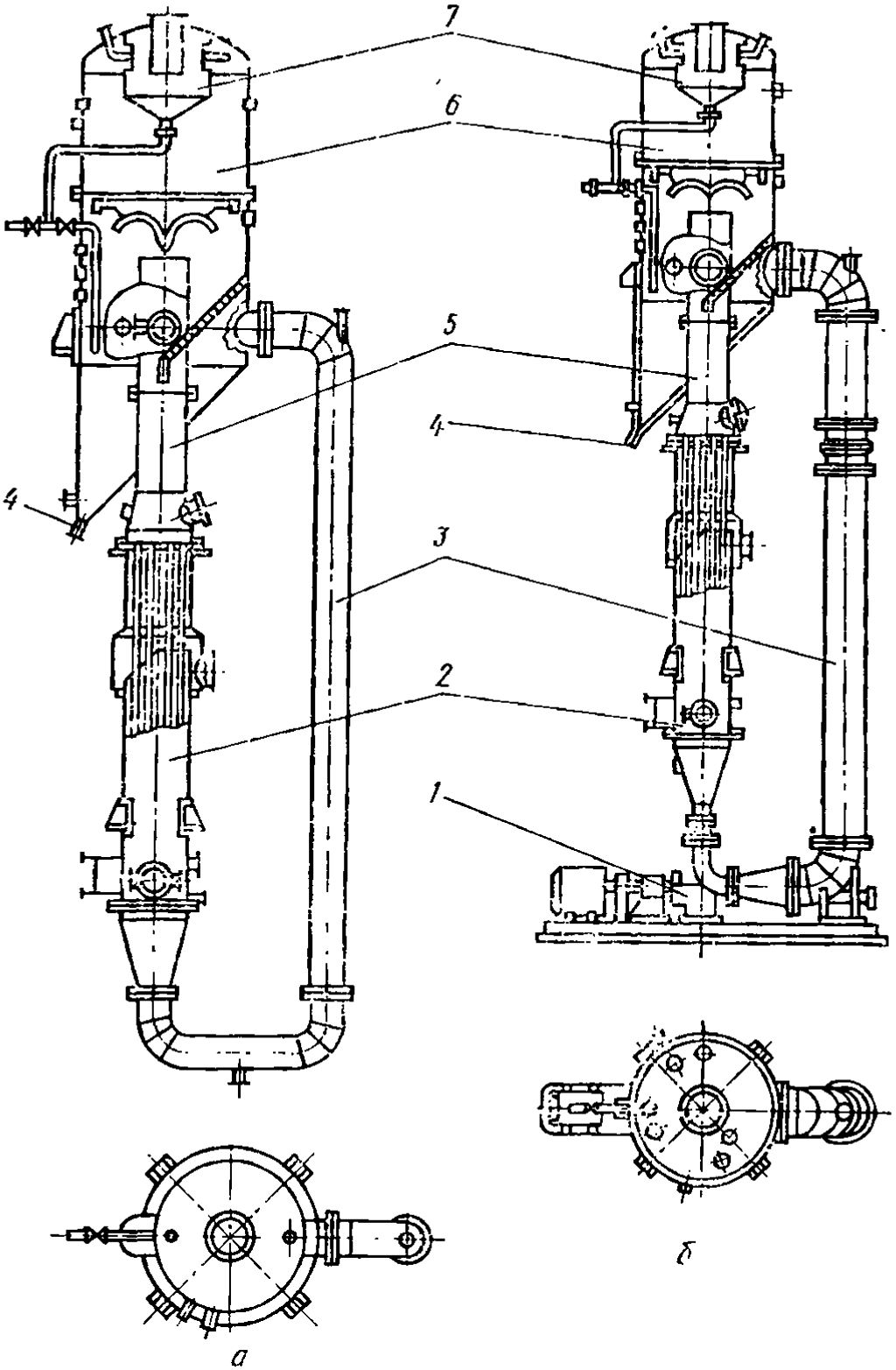


Рис. 24. Выпарные аппараты:

а — аппарат с естественной циркуляцией; *б* — аппарат с принудительной циркуляцией: *1* — циркуляционный насос; *2* - греющая камера; *3* — циркуляционная труба; *4* — отвод пульпы в следующий выпарной аппарат; *5* — труба вскипания; *6* — сепаратор; *7* — брызгоуловитель

дительной циркуляцией 2—2,5 м/с. На рис. 24, *а* показан аппарат с естественной циркуляцией. Греющая камера выполнена в виде трубчатого теплообменника, по трубкам которого идет раствор, а в межтрубное пространство подается пар. Сепаратор — это цилиндрический сосуд с днищем в виде одностороннего конуса. Внут-

ри сепаратора расположена труба вскипания, над которой имеется отбойник. Брызгоуловитель установлен в верхней части сепаратора на выходе сокового пара. Аппарат с принудительной циркуляцией представлен на рис. 24, *б* и отличается от первого наличием циркуляционного осевого насоса. В современных производствах хлора и каустика обычно устанавливаются крупные выпарные аппараты с поверхностью нагрева 386 м². Их полная высота 16—18 м, диаметр сепаратора 3 м. Для кристаллизации сульфата натрия используются аппараты с принудительной циркуляцией того же типа, но с поверхностью нагрева 65 м². Выпарные аппараты управляются автоматически с помощью регулирующих задвижек в зависимости от значения тех или иных показателей режима выпаривания, снимаемых датчиком. Автоматически поддерживается концентрация гидроксида натрия в среднем и крепком щелоке. Измеряется она по величине депрессии. Особый датчик сравнивает для этого температуры сокового пара и кипения раствора. Если концентрация отличается от нормы, регулирующая задвижка автоматически передвигается и увеличивает или уменьшает отбор упаренного щелока из аппарата. При этом может измениться уровень щелока во всех аппаратах схемы. Он измеряется мембранным или пьезометрическим уровнемерами. При отклонении от заданного уровня регулирующие задвижки автоматически изменяют подачу жидкости в аппараты, в которых изменился уровень. Регулируют вакуум в барометрическом конденсаторе: увеличивая или уменьшая подачу охлаждающей воды, давление в греющих камерах за счет изменения подачи пара, уровень конденсата в греющих камерах. Контролируется уровень растворов в баках и при необходимости автоматически включаются и выключаются насосы. Показатели режима, измеренные различными датчиками, дистанционно выносятся на центральный щит управления. Это приборы, контролирующие и регистрирующие температуру в различных точках управления схемы, уровни растворов, расход пара, его давление, расход растворов и другие показатели. Для фильтрования кристаллов от растворов в современных выпарных установках применяются центрифуги типов АГ (автоматическая, горизонтальная) и НГП (непрерывная, горизонтальная, пульсирующая). Пока наиболее распространены первые. На центрифуге типа АГ последовательно в автоматическом режиме производят следующие операции: центрофугование пульпы, промывку осадка (одна или две), срез осадка с поверхности фильтрации и выгрузку его в бункер. Этот набор последовательных операций называется циклом. Управления операциями в пределах цикла, их смена, а также чередование циклов друг за другом автоматизированы и производятся без участия оператора. Устройство центрифуги следующее (рис. 25): в ее корпусе вращается со скоростью 500—700 об/мин горизонтальный барабан, обтянутый фильтрующей сеткой из никеля, закрепленный в подшипниках. С открытой торцевой стороны барабана в него введены, не принимающие участия во вращении, распределительная трубка для подачи на стенки барабана пульпы и промывных

вод, нож для срезания осадка и указатель уровня или толщины слоя осадка на барабане. При запуске центрифуги открывается клапан для подачи пульпы. Под действием центробежной силы она распределяется по стенкам барабана. Одновременно происходит фильтрация. Когда нарастающий слой осадка на барабане сдвигает указатель уровня, питательный клапан закрывается и некоторое время происходит отжим жидкости от осадка без подачи пульпы.

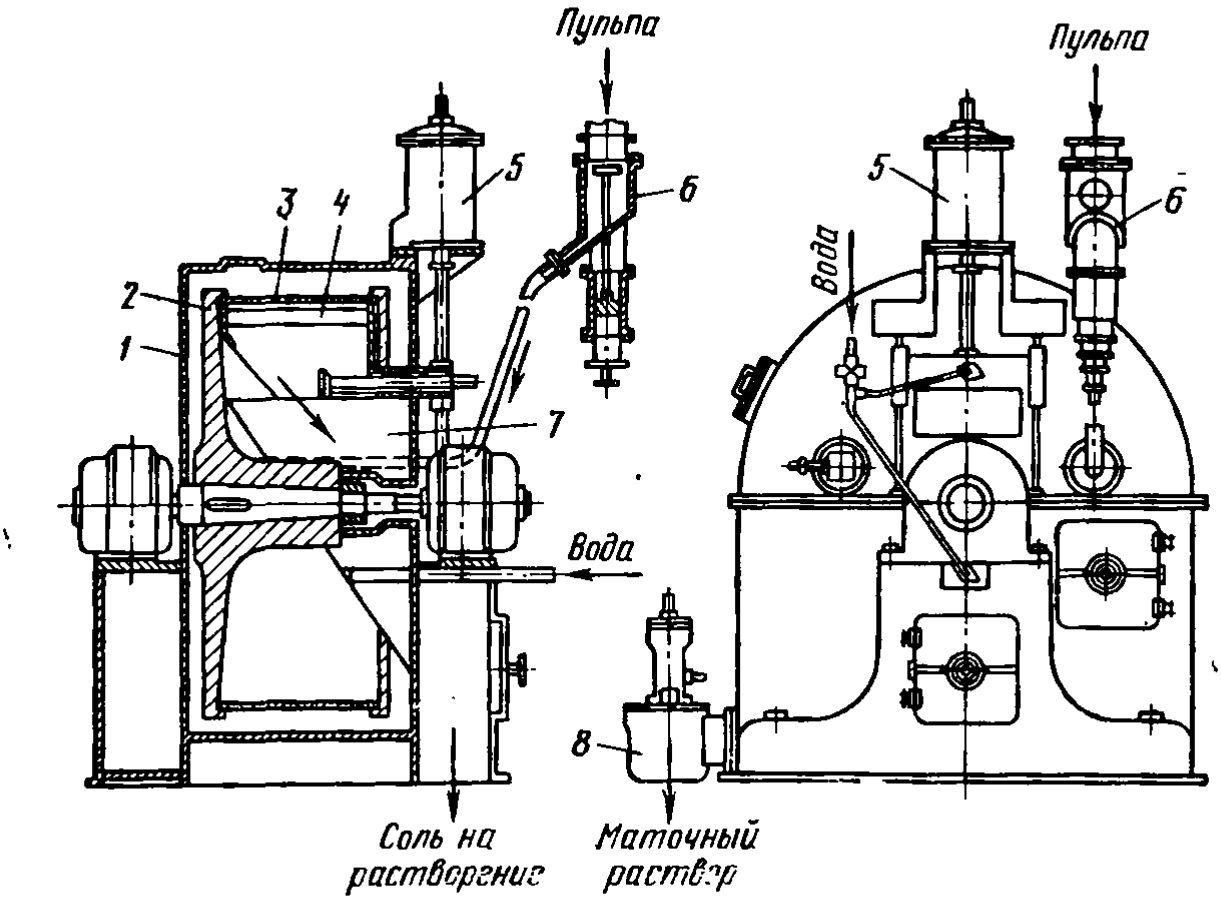


Рис. 25. Схема устройства центрифуги АГ-1800:

1 — корпус; *2* — ротор; *3* — фильтрующая сетка; *4* — нож для срезания соли; *5* — гидравлический привод ножа; *6* — клапан управляющий подачей пульпы; *7* — бункер для соли; *8* — клапанная коробка для вывода маточника и промывных вод

Затем автоматически открывается клапан на трубопроводе для подачи промывной жидкости и идет подача промывной жидкости. Через заданное автоматом время она прекращается и идет отжим промывной жидкости. Можно промыть осадок еще раз другой промывной жидкостью. На заключительном этапе гидравлический механизм приводит в движение нож, который, двигаясь от центра к периферии барабана, срезает осадок, падающий в отводной лоток и далее в бункер. Затем цикл повторяется. Для фильтрации обратной соли применяются центрифуги АГ-1800 с диаметром барабана 1800 мм и производительностью около $7 \cdot 10^3$ кг/ч и АГ-2000. Центрифуги АГ-900 и АГ-800 используются в технологической схеме вывода сульфата натрия. Центрифуги типа НГП также служат для фильтрации обратной соли. Эта центрифуга связана с отстойником и питается сгущенной пульпой, осевшей на его дне. Осветленная часть жидкости, отбираемая из верхней части отстойника, идет на дальнейшую переработку. Сгущенная в отстойнике пульпа в бара-

бане центрифуги НГП грубо разделяется на твердую и жидкую части. Твердая часть так же, как и осадок в центрифугах АГ, промывается, срезается с барабана и сбрасывается в бункер; жидкость с большим количеством мелких кристаллов возвращается в отстойник. Эта схема работы позволяет применять в центрифугах НГП не мелкоячеистые плетеные сетки, как в центрифугах АГ, а шпальтовые сетки — стальные листы с тонкими прорезями. Центрифуга НГП работает непрерывно. Внутри ее вращающегося консольно расположенного барабана вставлены один в другой еще два барабана, причем каждый внутренний короче наружного. Внутренние барабаны вращаются так же, как и наружный, но, кроме того, периодически совершают возвратно-поступательное движение. Поверхность фильтрации, благодаря этому расположению барабанов, получается ступенчатой; внутренний барабан служит для отделения кристаллов от маточника; часть поверхности следующего за ним барабана, не перекрытая внутренним, служит для первой промывки осадка и, наконец, неперекрытая часть поверхности наружного барабана — для второй промывки. Осадок при центрифугировании переходит с одной поверхности на другую в момент возвратно-поступательного движения внутренних барабанов. При этом каждый внутренний барабан срезает своим торцом осадок с поверхности облегающего барабана и перемещает его на следующую ступень обработки. Для подачи пульпы и промывных вод через открытый торец барабана в полость центрифуги введены неподвижные трубы. Фильтрат и промывные воды собираются раздельно в особые приемники. Разработаны центрифуга НГП-800 с диаметром барабана 800 мм и производительностью $20 \cdot 10^3$ кг соли в час и центрифуга НГП-1200.

Отделение кристаллов от соли из вязких растворов крепкого каустика после его охлаждения проводят на центрифуге ОГШ-501-К-9 (отстойная горизонтальная со шнековой выгрузкой, с удлиненным ротором). В ней под действием центробежной силы происходит отстой поваренной соли, которая оседает на внутренних стенках сплошного конусообразного вращающегося барабана. Осадок с этой поверхности непрерывно срезается шнеком, вращающимся с меньшей скоростью, чем барабан, и выводится из его полости отдельно от отстоявшегося каустика.

§ 10. Очистка рассола для диафрагменного электролиза

Основы процесса. Рассол, подаваемый на электролиз, называется очищенным рассолом. Содержание в нем поваренной соли не должно быть ниже 305 кг/м³. Более низкое содержание соли в рассоле влечет за собой заметное уменьшение выхода по току. Так как в присутствии иона сульфата, как указывалось, выход по току также снижается и увеличивается износ анодов, то концентрация его в очищенном рассоле ограничивается и не должна быть более 5 кг/м³. Ионы кальция и магния в щелочной среде образуют плохо растворимые осадки гидратов, забивающие диафрагму. Вследст-

ствие этого содержание их в рассоле нормируется на уровнях, определяемых произведениями растворимости осадков гидроксида магния и карбоната кальция, в виде которых они выводятся при очистке рассола.

Из тех же соображений в рассоле ограничивают содержание нерастворимых примесей — мелкодисперсных взвешенных шламов. Их содержание контролируют, определяя прозрачность рассола. В настоящее время при этом определении измеряется высота слоя рассола, через который еще виден «черный крест» стандартного размера на белом фоне. Годным считается рассол, имеющий прозрачность не менее 1600 мм. Уже разработаны фотоэлектрические методы контроля за прозрачностью рассола, которые в недалеком будущем будут внедрены в производство. В очищенном рассоле ограничивают также содержание щелочных соединений: гидроксида натрия и карбоната натрия, так как они неблагоприятно влияют на выход по току, увеличивая щелочность электролита. Полностью нейтрализовать их нельзя, так как слабокислый или нейтральный рассол коррозионно-активен и разрушает трубопроводы, арматуру, насосы и другое незащищенное оборудование.

Таким образом, в соответствии с указанным нормируется следующий состав очищенного рассола перед подачей его на электролиз (кг/м^3): поваренной соли 310±5; ионов кальция не более 0,005; ионов магния не более 0,001; ионов сульфата 5; соды не более 0,35; гидроксида натрия 0,05±0,05; прозрачность по кресту не менее 1600 мм.

Первоначально из обратной соли готовят обратный рассол и к нему присоединяют свежий рассол, несущий такое количество NaCl, которое точно нужно для переработки в хлор и щелочь. В качестве свежего рассола берут либо рассол, получаемый подземным выщелачиванием соляных пластов в скважинах, либо приготавливают его из привозной соли. Смесь подвергают очистке от примесей, в основном внесенных свежим рассолом, получая таким образом очищенный рассол.

Процесс очистки направлен на то, чтобы выделить из смеси рассолов избытки ионов кальция, магния и нерастворимые примеси. Кроме того, при очистке нейтрализуется соляной кислотой избыток щелочи, так как количество ее, вносимое с обратным рассолом, больше, чем расходуется при очистке. При приготовлении рассола для диафрагменного электролиза очистка от иона сульфата не производится, так как его избыток удаляется из обратной соли при выпаривании электролитической щелочи в особой технологической установке.

Ионы кальция и магния выводят из рассола в виде осадков гидроксида магния и карбоната кальция. Эти соединения образуются по следующим реакциям:

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaCl$$
$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + CaCO_3$$

Гидроксид натрия, нужный для осаждения гидроксида магния, вносится с обратным рассолом. Чтобы не расходовать на осаждение ионов кальция соду на некоторых заводах, часть гидроксида натрия из обратного рассола карбонизируют по следующей реакции:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Для этого через обратный рассол продувают дымовые газы или другие отбросные газы, содержащие CO_2.

В настоящее время основным методом отделения осадка от рассола является отстой. Он проходит тем быстрее, чем крупнее частицы. После смешения свежего и обратного рассола и введения раствора соды в каждом литре смешанного рассола окажется около 1—2 г осадка. После отстоя содержание твердых веществ в рассоле снижается приблизительно до 0,02 кг/м³ (прозрачность по кресту около 600 мм), а для того чтобы довести прозрачность рассола до нормы (1600 мм), после отстоя рассол фильтруют. В отстоявшихся шламах содержание твердых частиц составляет от 200 до 1000 кг/м³.

Осадок, образовавшийся тотчас же после смешения рассолов, имеет коллоидную структуру и придает рассолу равномерную молочную окраску. Затем образовавшиеся коллоидные частицы растут и коагулируют, в результате чего образуются хлопья, имеющие сетчатое строение, в ячейках которых содержание рассола во много раз больше, чем твердых веществ. Хлопья осаждаются и на дне образуют шлам, в слое которого происходят дальнейшая перекристаллизация и уплотнение осадка. Карбонат кальция может образовывать пересыщенные растворы, содержащие до 0,2—0,3 кг/м³ ионов кальция. Пересыщение снимается только спустя определенное время, иногда за несколько часов, в результате чего уже осветленный рассол может помутнеть.

На структуру осадка и скорость его осаждения влияют температура, щелочность рассола, соотношение между количествами находящихся в нем ионов магния и кальция и условия перемешивания. Оптимальной при очистке рассола следует считать температуру 40—50° С.

Если производить отстой осадков в обычных баках, то процесс этот длительный и требует больших емкостей. Чтобы интенсифицировать процессы отстаивания, разработаны два новых метода очистки рассола. Это очистка рассола с применением контактной среды и очистка рассола с применением флокулянтов. В современных технологических схемах часто используются одновременно оба метода. Было найдено, что при введении в рассол уже сформировавшегося «старого» шлама (так называемой контактной среды) вновь выпадающий осадок коагулирует на поверхности старых частиц, благодаря чему они быстро растут и ускоряется их отстой. На основе этого приема был создан аппарат-осветлитель, работающий со взвешенным слоем шлама или с фильтрацией рассола че-

рез шламовый фильтр. Ими в настоящее время и укомплектованы современные заводы.

Флокулянты — это высокомолярные, растворимые в воде линейные или малоразветвленные полимеры. Адсорбируясь на частицах осадков, они образуют переходные мостики между ними и жестко скрепляют их в агрегаты, способные к относительно быстрому осаждению. Известно много веществ, обладающих флокулирующим действием. Из них в процессе очистки рассола нашли применение полиакриламид и гидролизованный полиакриламид.

Полиакриламид (ПАА) выпускается в виде 8%-ного геля, молекулярная масса его около 10^6. Его вводят в рассол в виде раствора с концентрацией 0,2—0,3% и подают этот раствор приблизительно в количестве одного литра на 1 м³ рассола (1,5—2,5 г ПАА на 1 м³ рассола). Гидролизованный полиакриламид — это полиакриламид, у которого 20—40% амидных групп замещены на гидроксильные.

До недавнего времени рассол очищали в баках периодическим или непрерывным методом. При этом сырой и обратный рассол смешивали, добавляли раствор соды и осаждали осадки в течение 6—12 ч. В этих же баках проводили нейтрализацию избыточной щелочности соляной кислотой. Осветленную часть рассола откачивали из бака, фильтруя ее через периодически действующие рамные фильтры (фильтры Келли). В одном баке до выгрузки осадка проводили 15—20 операций, после чего осадок размывали и сбрасывали в канализацию. В настоящее время отечественные и зарубежные заводы перешли на непрерывную очистку рассола с применением в качестве основных аппаратов осветлителей. Распространены осветлители двух типов: отстойники Дорра и аппараты с фильтрацией рассола через взвешенный шламовый фильтр типов КС (кипящего слоя) и ЦНИИ-3 (третья модель аппарата, разработанного научно-исследовательским институтом водоочистки). В отстойниках Дорра осадок формируется в присутствии флокулянтов и оседает на дно под действием силы тяжести.

Технологическая схема приготовления и очистки рассола. При работе на привозной соли свежий рассол готовится на складах-растворителях (рис. 26). Емкость их рассчитана на прием 5—10 тыс. т. соли. Соль из вагонов выгружают в отсеки складов и здесь же происходит растворение. Рассол из отсеков стекает в отстойники и отсюда перекачивается в баки для хранения сырого рассола. Перед подачей в баки рассол подогревают паром в теплообменниках до 50° С. Осветлители ЦНИИ-3 и КС, которые часто применяют в настоящее время, имеют относительно высокую производительность порядка 0,4 м³ очищенного рассола в 1 ч с каждого кубического метра аппарата. Приблизительно в два раза меньшую производительность имеют осветлители Дорра. Прозрачность очищенного рассола, полученного в осветлителях Дорра (500—600 мм по кресту), несколько хуже, чем в осветлителях КС и ЦНИИ-3 (до 1000 мм). Однако чтобы получить рассол с указанной прозрачностью, осветлители КС и ЦНИИ-3 должны работать строго в режим-

ных условиях. Лучше всего они работают на рассолах, содержащих относительно низкое содержание ионов магния. Даже незначительные температурные перепады в массе рассола, находящегося в емкости осветлителя, вызывают циркуляционные токи, размывающие шламовый фильтр. Так как рассол находится в осветлителях этого типа относительно небольшое время (около трех часов против времени пребывания в осветлителе Дорра — около семи

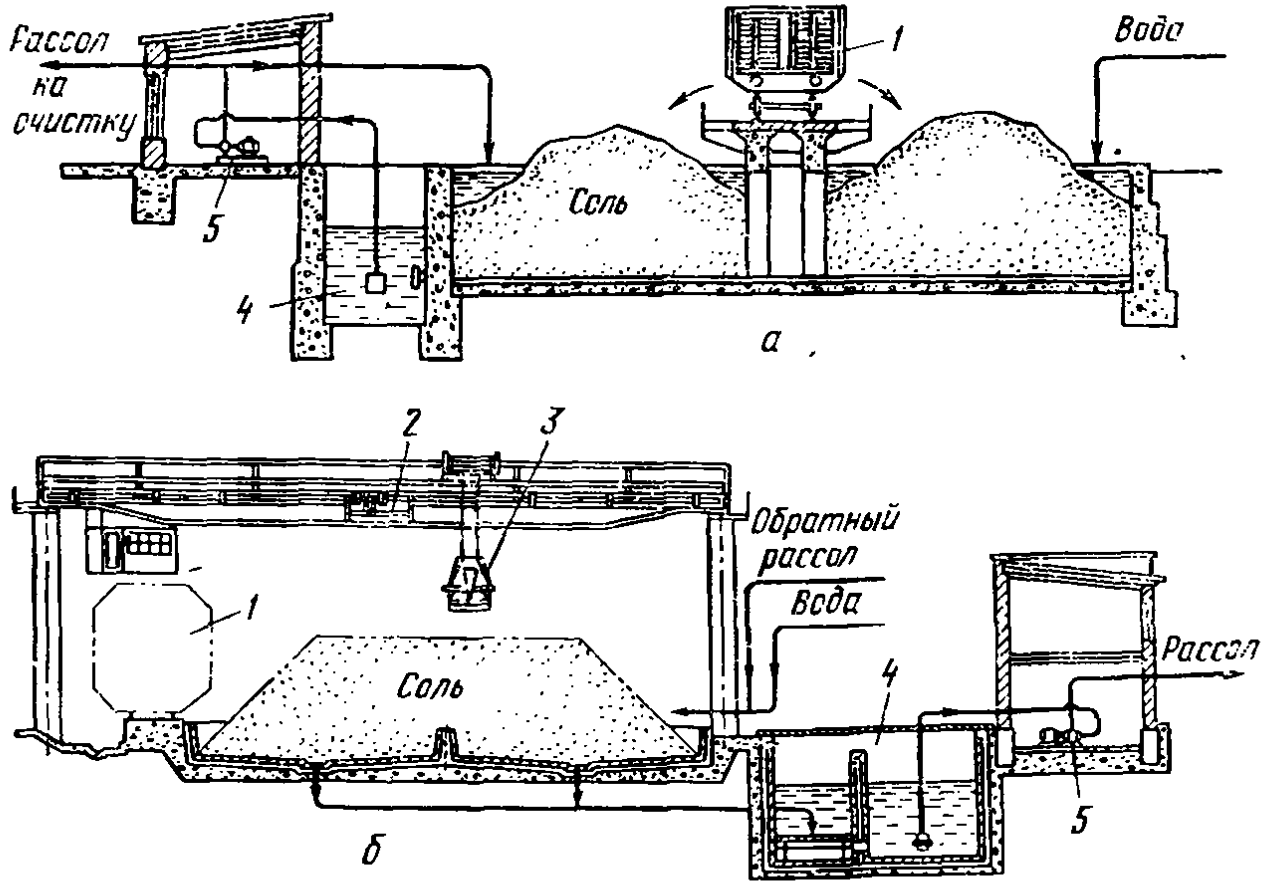


Рис. 26. Склад-растворитель поваренной соли:
а — заглубленный склад; *б* — незаглубленный склад; *1* — вагон; *2* — мостовой кран; *3* — грейфер; *4* — отсек для сбора рассола; *5* — насос

часов), то на качество осветления влияет скорость снятия перенасыщения рассола карбонатом кальция, зависящая от температуры и щелочности.

На современных заводах рассол, выходящий из осветлителей, фильтруется через насадочные фильтры. Фильтрация в насадочных фильтрах происходит при движении рассола через слой мраморной крошки. При этом взвешенные частицы шлама адсорбируются на поверхности зерен насадки или же застревают в каналах между зернами. Потом насадку промывают обратным током рассола, а грязный рассол направляют в осветлители.

Установки для очистки рассола на разных заводах отличаются между собой отстойными аппаратами и способом приготовления и подачи реагентов. Когда на хлорном заводе вблизи от цеха рассолоочистки имеется источник получения оксида углерода (IV), то обратный рассол перед подачей в осветлитель карбонизируют. Если имеющийся оксид углерода (IV) имеет высокую концентрацию, карбонизацию ведут в противоточных колоннах с насадкой, оро-

шаемой сверху обратным рассолом. Если содержание оксида углерода (IV) низкое, карбонизацию можно вести в пенных аппаратах. В тех случаях, когда карбонизация обратного рассола почему-либо нецелесообразна, в него перед подачей в осветлители вводят в строго расчетном количестве растворенную соду. Для этого готовят раствор с содержанием 50—70 кг/м³ Na_2CO_3.

Смешение сырого и обратного рассола и других реагентов в осветлителях КС и ЦНИИ-3 производится в самих аппаратах, а при осветлении в аппаратах Дорра — в реакторе непосредственно перед подачей рассола в осветлитель.

Процесс рассолоочистки автоматизирован. Сырой и обратный рассолы подаются через регуляторы соотношения расходов. Датчиками служат электромагнитные расходомеры. Также подается и раствор соляной кислоты. Датчиком служит pH-метр. Автоматически поддерживается заданная температура.

На рис. 27 приведена типовая технологическая схема рассолоочистки с осветлителем ЦНИИ-3. В осветлитель *10* центробежными насосами *3* подается из сборника *1* через подогреватель *2* и воздухоотделитель сырой рассол, а из бака *4* частично карбонизированный обратный рассол. Сюда же из бака *7* через напорные баки *6—8* и дозатор *9* подается раствор полиакриламида. Осветленный рассол принимается в бак *15* и из него насосом прокачивается через насыпной фильтр *16* и смеситель *17*, в который подается из бака *18* соляная кислота. Готовый очищенный рассол из бака *21* через подогреватель *20* и бак *19* передается в цех электролиза.

Карбонизация обратного рассола производится в следующем порядке. Обратный рассол делится на два потока: больший поток принимается в бак *4*, меньший — в карбонизационный аппарат *5*, из которого карбонизированный рассол стекает в бак *4*. В карбонизатор противоточно подаются газы, содержащие CO_2. Шлам из осветлителя *10* обезвоживается на отстойной центрифуге *12*. Фугат с центрифуги через бак *13* подается в бак *4*, шлам через сборник *14* сбрасывается в канализацию. Центрифуга питается из бака *11*.

Аппаратура рассольного отделения. На действующих заводах работают отстойники Дорра с диаметрами 12, 18 и 24 м. Это цилиндрические открытые баки с коническим днищем. Высота цилиндрической части 6,5 м, конического днища 1,2 м. Конструкция аппарата представлена на рис. 28. Корпус аппарата бетонный или стальной гуммированный *1*, устанавливается он на центральной опоре *4* и кольцевом фундаменте *2*. В центре аппарата устанавливается жесткая стальная или бетонная колонна, на верхнем торце которой монтируются мотор, редуктор *8* и опора вращающейся мешалки. Вал мешалки *5* полый и охватывает снаружи опорную колонку. Изготавливается он в виде металлической решетчатой конструкции, в верхней части обтянутый обечайкой, и вращается со скоростью 5 об/мин. На валу крепятся рама *3* и гребки мешалки *6*, сдвигающие выпавший осадок от периферии к центру. Сверху на валу укреплен распределительный диск, на который стекает из реактора пульпа — рассол с вновь образовавшимся осадком. По коль-

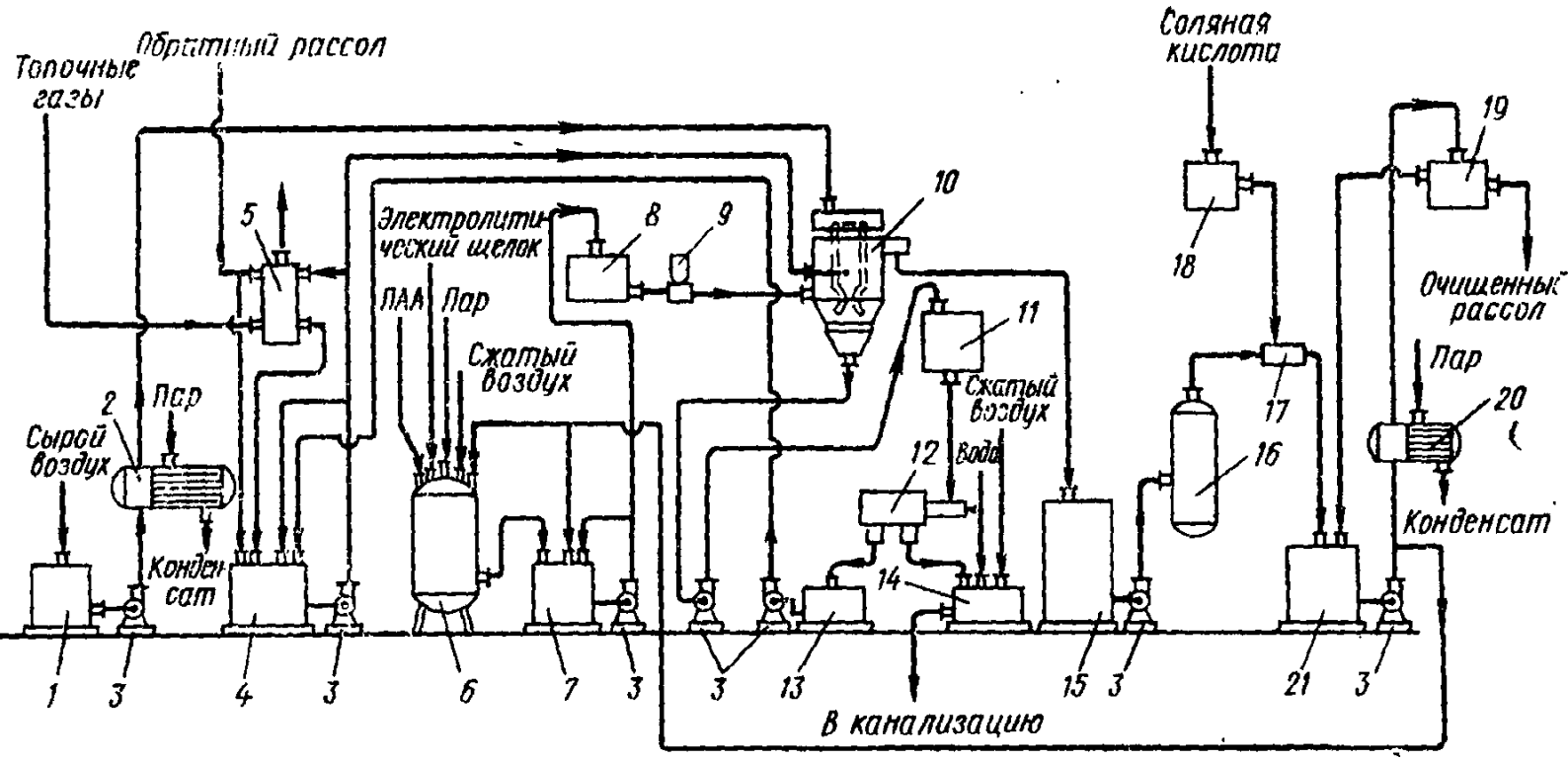


Рис. 27. Технологическая схема очистки рассола для диафрагменного электролиза

цевому пространству между опорной колонкой и обечайкой вала пульпа поступает под слой рассола на глубину 3—4 м, входит в полость аппарата, после чего, меняя направление движения, идет вверх и достигает за 6—7 ч переливного желоба 7. За время дви-

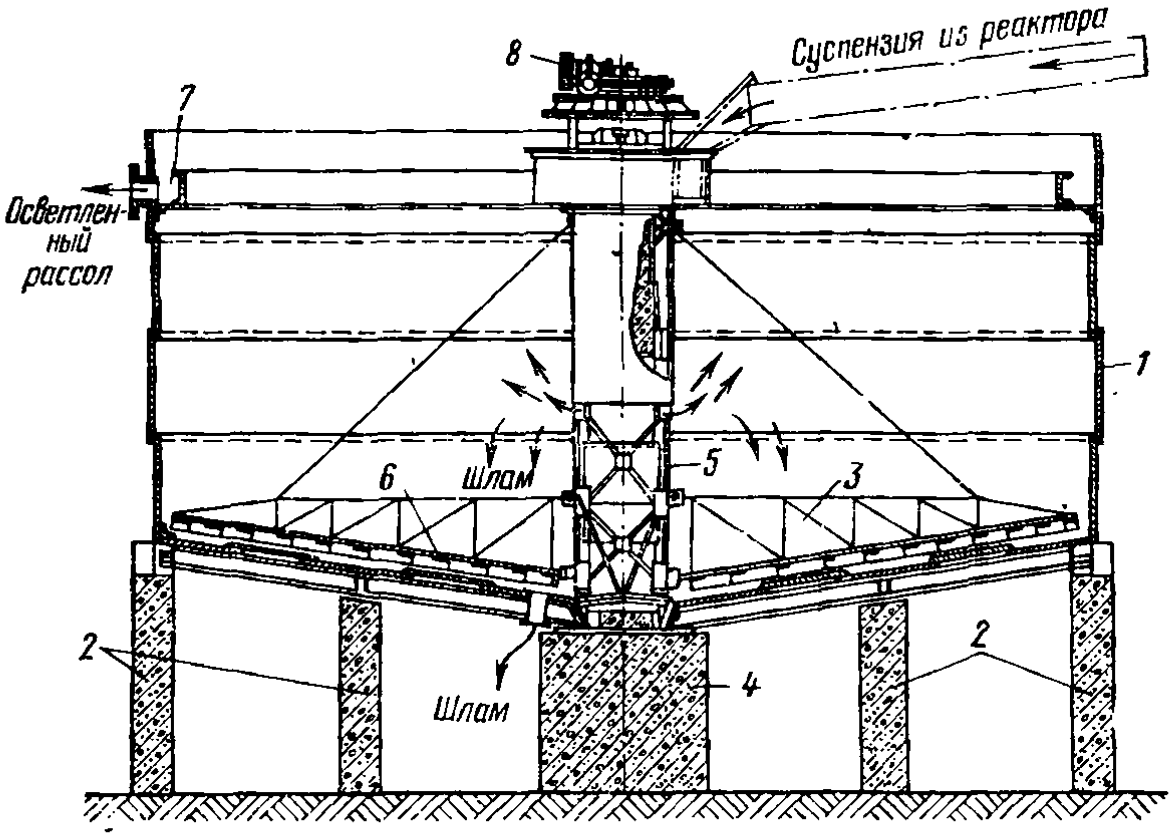


Рис. 28. Отстойник Дорра

жения частицы осадка коагулируют, растут и оседают на дно. Донный шлам сгребается мешалкой к центру аппарата и периодически или непрерывно отводится на фильтрацию.

Осветлитель ЦНИИ-3 представлен на рис. 29. Это вертикальный цилиндрический аппарат высотой 10,5 и диаметром 4,5 м с коническим днищем. Верхняя часть аппарата имеет больший диаметр, чем нижняя, и они соединены между собой раструбом. На верхнем обрезе аппарата укреплен переливной желоб для сбора осветленного рассола. Внизу в конусной части имеется перегородка, под которой расположен шламоприемник. Он соединен с полостью осветлителя открытой сверху вертикальной трубой, служащей для перетока шламового фильтра из полости аппарата в шламоприемник. Высота, на которой устанавливается верхний обрез трубы, регулируется с помощью телескопической приставки в зависимости от крупности частиц осадка в шламовом фильтре. Это регулирование позволяет установить трубу так, чтобы основное количество шлама переходило бы по телескопической трубе в шламоприемник.

Обратный и сырой рассолы, а также раствор флокулянта вводятся раздельно в нижнюю часть аппарата по тангенциально расположенным патрубкам, и за счет возникающего при этом вращательного движения жидкости хорошо смешиваются. Выше зоны смешения аппарат перегорожен невысокими радиальными перегородками, останавливающими вращательное движение жидкости.

С этого момента рассол движется вертикально и здесь формируется взвешенный слой шлама. Поднимаясь вместе с рассолом, дойдя до края телескопической трубы, он переливается через ее обрез и, увлекаемый частью потока рассола, оседает на дне шламоприемника. В шламоприемник отводится около 15% от всего потока рассола. В расширенной части аппарата за счет снижения скорости происходит дополнительное отделение шлама от основной части рассола и, наконец, вверху осветленный рассол переливается в приемный желоб. Часть рассола, отведенная в шламоприемник, благодаря тому, что ею увлечены только крупные частицы, легко осветляется и по особой трубе перетекает в приемный желоб. Для отвода шлама в нижней части шламоприемника имеется патрубок. По аналогичной схеме устроен и осветлитель КС.

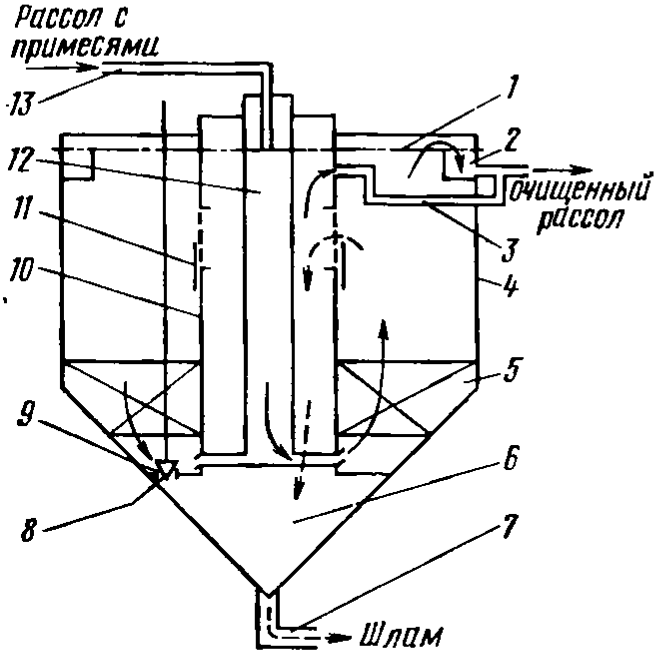


Рис. 29. Схема устройства осветлителя ЦНИИ-3:

1 — уровень рассола в аппарате; *2* — приемный желоб для осветленного рассола; *3* — труба для осветленного рассола, идущего из шламоприемника; *4* — корпус; *5* — радиальные перегородки; *6* — приемник шлама; *7* — труба для отвода шлама; *8* — клапаны для отвода крупнодисперсного шлама; *9* — перегородка, отделяющая корпус от шламоприемника; *10* — шламовая труба; *11* — заслонка, перекрывающая окна в шламовой трубе; *12* — труба для распределения неосветленного рассола; *13* — труба для подачи неосветленного рассола; — - — - - шлам; ——— — рассол

Насыпной фильтр (рис. 30) изготавливается в виде вертикального или горизонтального цилиндрического аппарата. Стенки аппарата защищены гуммированным или защитным покрытием из коррозионностойких материалов. Внутренние детали изготовлены из титана. Фильтрующий слой состоит из мраморной крошки, которая, во-первых, адсорбирует на поверхности растворенный $CaCO_3$, вследствие чего быстрее снимается пересыщение им рассола, и, во-вторых, задерживает мельчайшие частицы шлама. Диаметр зерен крошки в основном фильтрующем слое 0,5—2 мм. Высота слоя около 1,2 м. Нижняя часть слоя (около 0,3 м) засыпана более крупной крошкой с диаметром зерна 2—10 мм. Это так называемый дренажный слой. Рассол подается насосом в верхнюю часть фильтра, свободную от насадки. Для распределения рассола по насадке в горизонтальном фильтре имеется желоб. В нижней части фильтра в дренажном слое насадки заложена сеть отводных труб с множеством отверстий, закрытых колпачками с прорезями. Рассол продавливается через насадку, освобождается при этом от примесей и выходит через отводные трубы и сборный коллектор наружу.

Вследствие того что осадок скапливается в насадке, постепенно возрастает давление, развиваемое насосом, нужное для прокач-

ки через фильтр заданного количества рассола. Когда давление достигнет предельной величины (у вертикальных фильтров оно равно $2{,}5 \cdot 10^5$—$3 \cdot 10^5$ Па, у горизонтального — $5 \cdot 10^5$ Па), фильтр останавливают на промывку. Практически фильтр промывают один раз в десять суток, подавая для этого в обратном направлении рассол и под слой насадки сжатый воздух. При этом рассол смывает с насадки осевшие на ней частицы шламов. Грязный рассол перекачивается в осветлители.

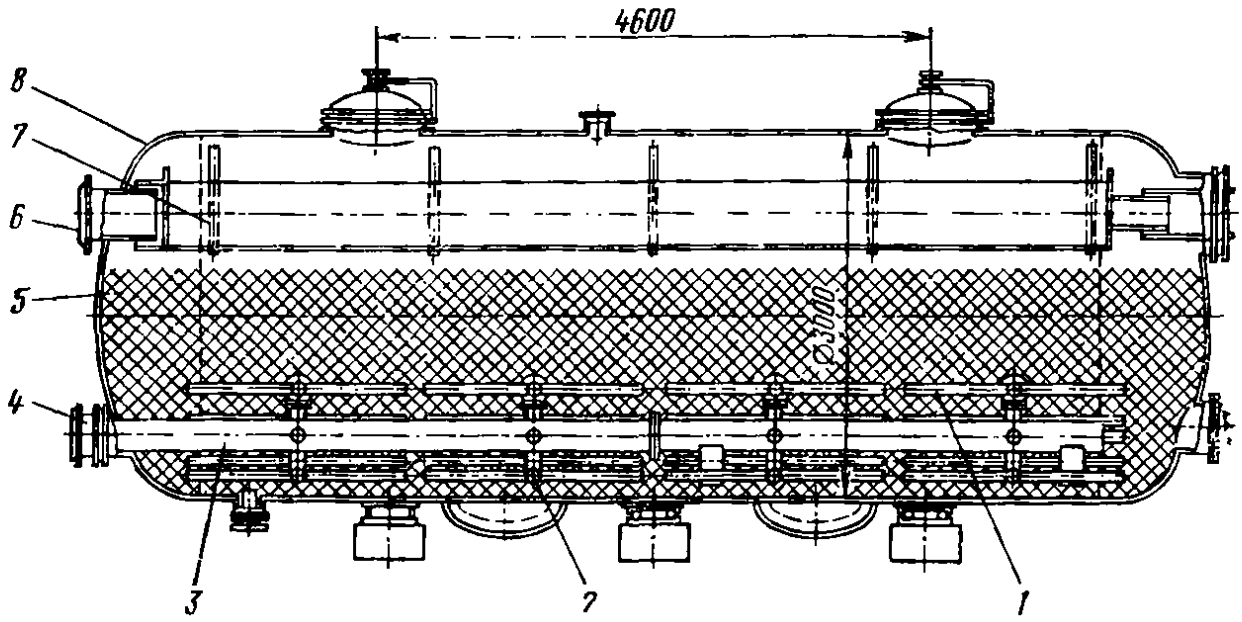


Рис. 30. Горизонтальный насыпной фильтр:

1 — дренажные трубки с колпачками для сбора отфильтрованного рассола; *2* — трубки для подачи сжатого воздуха; *3* — коллектор для сбора отфильтрованного рассола; *4* — отвод отфильтрованного рассола; *5* — фильтрующая насадка; *6* — труба для подачи мутного рассола; *7* — распределительный желоб для рассола; *8* — корпус фильтра

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРА И ЩЕЛОЧЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ С ЖИДКИМ КАТОДОМ

§ 11. Теоретические основы электролиза поваренной соли с жидким катодом

Суммарная реакция разложения поваренной соли в ртутных электролизерах такая же, как и в диафрагменных:

$$NaCl + H_2O = NaOH + 1/2Cl_2 + 1/2H_2$$

Но здесь она проходит в две стадии и каждая в отдельном аппарате: электролизере и разлагателе. Они конструктивно объединены между собой и называются электролитической ванной, а иногда ртутным электролизером.

На первой стадии процесса — в электролизере — проходит электролитическое разложение поваренной соли (в электролизер подается ее насыщенный раствор) с получением на аноде хлора, а на ртутном катоде — амальгамы натрия, по следующей реакции:

$$NaCl + nHg = 1/2Cl_2 + NaHg_n \qquad (1)$$

В разлагателе проходит вторая стадия процесса, в который под действием воды амальгама натрия переходит в гидроксид натрия и ртуть:

$$NaHg_n + H_2O = NaOH + 1{,}2H_2 + nHg \qquad (2)$$

Из всей соли, поданной в электролизер с рассолом, в реакцию (2) вступает лишь 15—20% от поданного количества, а остальная соль вместе с водой выходит из электролизера в виде хлоранолита — раствора поваренной соли в воде, содержащего 250—270 кг/м³ NaCl, насыщенного хлором. В разлагатель подается «крепкая амальгама», выходящая из электролизера, и вода.

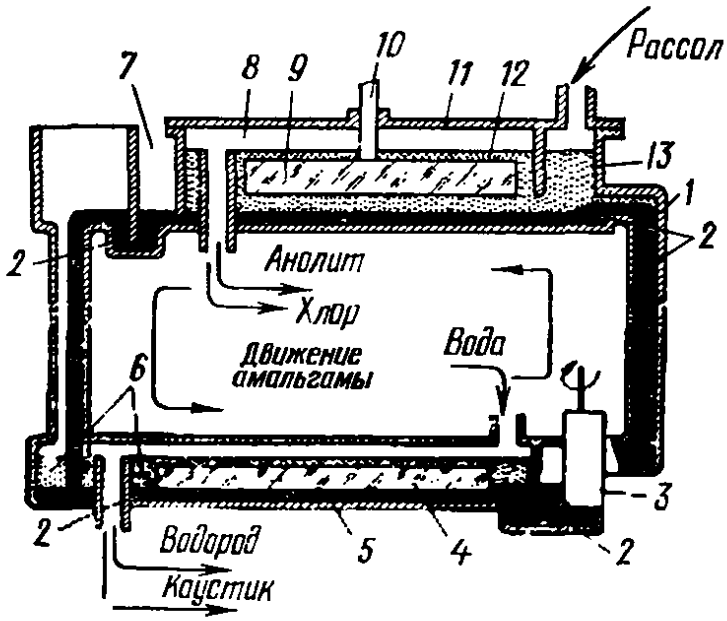


Рис. 31. Принципиальная схема ванны с ртутным катодом:

1 — электролизер; *2* — амальгама; *3* — насос; *4* — насадка разлагателя; *5* — разлагатель; *6* — раствор NaOH; *7* — «выходной карман» электролизера; *8* — пространство для сбора хлора; *9* — графитовый анод; *10* — анодный токоподвод и его уплотнение; *11* — крышка электролизера; *12* — анолит; *13* — «входной карман» электролизера

На рис. 31 представлена принципиальная схема электролитической ванны. Электролизер *1* во всех имеющихся конструкциях изготавливается в виде длинного и сравнительно узкого, слегка наклонного стального желоба, по дну которого самотеком течет тонкий слой амальгамы, являющийся катодом, а сверху анолит. Рассол и слабая амальгама подаются с верхнего приподнятого края электролизера через «входной карман» *13*.

Крепкая амальгама вытекает с нижнего конца электролизера через «выходной карман» 7. Хлор и хлоранолит совместно выходят через патрубок, также расположенный у нижнего конца электролизера. Над всем зеркалом потока амальгамы или катодом на расстоянии 3—5 мм от катода подвешены аноды *9*. Сверху электролизер перекрыт крышкой *11*.

Распространены два типа разлагателей: горизонтальные и вертикальные. Первые изготавливают в виде стального наклонного желоба той же длины, что и электролизер. По дну разлагателя *5*, устанавливаемого с небольшим наклоном, течет поток амальгамы *2*. В этот поток погружена насадка разлагателя *4*, изготавливаемая из графита. Противотоком движется вода. В результате разложения амальгамы вода насыщается каустиком. Раствор каустика вместе с водородом выходит из разлагателя через патрубок в днище, а бедная амальгама или ртуть насосом перекачивается в карман *13* электролизера.

Вертикальный разлагатель изготавливают в виде скруббера с насадкой из кусков графита, орошаемой сверху «крепкой амальгамой». Снизу вверх в скруббере движется вода, обогащаясь по мере разложения амальгамы гидроксидом натрия. Каустик выводится сверху скруббера, ртуть или слабая амальгама — через ртутный гидравлический затвор снизу. Примеси в каустик могут попасть с амальгамой или с водой. Во избежание этого воду перед подачей в разлагатель очищают, а из потока амальгамы, идущего из электролизера, тщательно отделяют механические примеси. Эти меры обеспечивают получение каустика высокой чистоты.

Для отделения от амальгамы примесей легче ртути, плавающих на ее поверхности, поток амальгамы проходит на пути из электролизера в разлагатель два-три гидравлических затвора, так называемые карманы, и в каждом из них переток осуществляется ниже зеркала амальгамы. На зеркале, стоящем в кармане, скапливаются всплывающие примеси. Их периодически вычерпывают вручную, а карманы промывают. Чтобы исключить занос каустика вместе с потоком слабой амальгамы из разлагателя в электролизер, что вредно отражается на выход по току при электролизе, поток слабой амальгамы также пропускают через карманы.

В комплект электролизной ванны кроме электролизера, разлагателя, карманов и переточных трубопроводов входит ртутный насос. Используются насосы двух типов. В тех случаях, когда ванны оборудованы вертикальным разлагателем или когда разлагатель установлен под электролизером, используются погружные центробежные насосы обычного типа, опущенные в разлагатель. У ванн, у которых разлагатель установлен рядом с электролизером, амальгаму перекачивают конусным роторным насосом оригинального типа.

Все стальные части электролизера, соприкасающиеся с хлором или хлораполитом, защищают покрытием из вулканизированной резины особой марки (гуммирование). Защитный слой резины не является абсолютно стойким. Со временем он хлорируется, от действия температуры становится хрупким и растрескивается. Периодически защитный слой возобновляют. Все остальные части электролизной ванны: разлагатель, насос, перетоки — делают из незащищенной стали, так как ни водород, ни раствор каустика ее не корродируют.

В настоящее время в ртутном электролизере наиболее распространены графитовые аноды. Однако на замену им приходят ОРТА.

На анодах (графитовых и ОРТА) проходят те же процессы (основные и побочные), что и в электролизерах с твердым катодом (см. с. 41), но с некоторыми отличиями, возникающими по следующим причинам. В электролизерах с твердым катодом некоторая часть тока теряется за счет растворения хлора в анолите и нейтрализации его при переходе анолита в катодную зону; в электролизерах с ртутным катодом хлор также растворяется в анолите, но может быть частично извлечен из него в процессе обесхлорива-

ния хлораполита. Далее электролизеры с ртутным катодом работают с высокой плотностью тока (до 10 000 А/м²), вследствие чего процессы выделения кислорода и окисления графита на анодах проходят с относительно меньшей скоростью, чем в электролизерах с твердым катодом.

Горизонтальное расположение анодов в электролизерах с ртутным катодом вносит свои особенности: хлор, собираясь под анодами, экранирует часть анодной поверхности, вследствие чего оставшаяся часть поверхности работает с повышенной плотностью тока. В результате вырастает напряжение электролиза. Для облегчения отвода выделяющегося хлора аноды ртутных электролизеров делают перфорированными. Различные формы перфораций

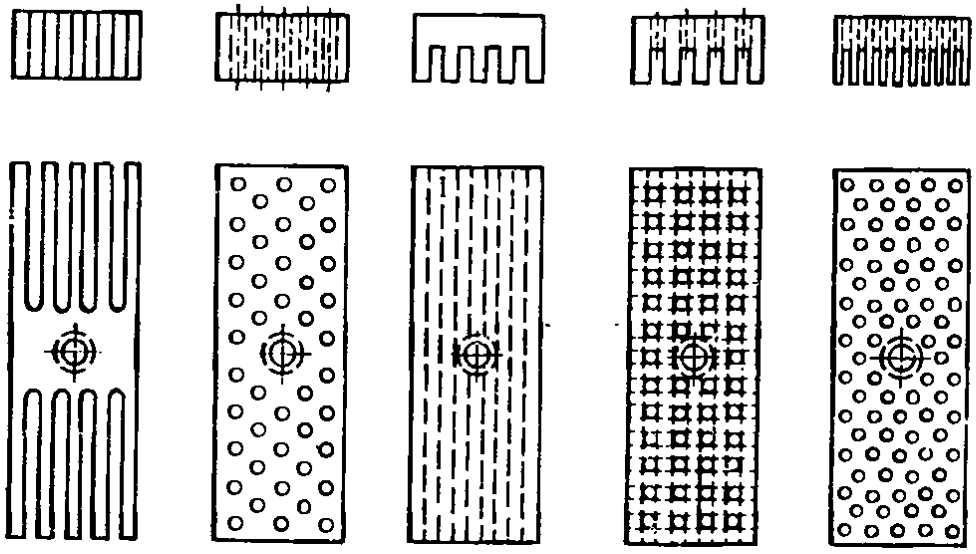


Рис. 32. Форма перфорации графитовых анодов

графитовых анодов, применяемые в ртутном электролизере, приведены на рис. 32. Оксидно-рутениевые аноды с той же целью изготавливают в виде решеток. Графитовые аноды ртутных электролизеров не пропитываются, но вследствие высокой плотности тока расход графита на 1 т хлора в ртутном электролизере составляет около 4 кг, что ниже расхода графита при электролизе с твердым катодом. Для лучшего использования графита аноды электролизеров с ртутным катодом выпускаются толщиной 80—90 мм.

При содержании в анолите сульфат-иона не выше 5 кг/м³, концентрации поваренной соли в анолите на выходе из электролизера на уровне 250—270 кг/м³ и нормальной кислотности анолита потери тока в анодном процессе на выделение кислородсодержащих газов составляют 1,5—2%. При увеличении температуры выход по току в анодном процессе возрастает.

Катодные процессы в электролизерах с твердым и жидким катодами совершенно различны. Основные особенности катодного процесса в ртутном электролизере определяет материал катода: ртуть.

Прежде всего необходимо отметить некоторые важные свойства ртути. Пары ее так же, как и сама ртуть и ее соли, ядовиты. В то

же время ртуть заметно испаряется в атмосферу с открытого зеркала, и в воздухе в этом случае содержится следующее количество ее паров (мг/м³): при 0° С — 2,3; при 20° С — 14,3; при 40° С — 67; при 60° С — 260. Предельно допустимое содержание ртути в воздухе производственных помещений составляет 0,01 мг/м³, что много ниже той концентрации, которая создается при свободном испарении ртути. Поэтому при работе с ртутью необходимы строгие меры предосторожности: нельзя допускать испарения ртути в воздух; пролитая ртуть должна быть убрана; аппараты, в которых она находится, должны быть герметизированы, а если это сделать нельзя, ртуть в них должна быть покрыта слоем воды. С ртутью можно работать только в противогазе, резиновых сапогах и перчатках, ежедневно менять белье, принимать душ и чистить зубы. Ртуть, попадая с производственными сточными водами и выбросами в окружающую среду, наносит тяжелый ущерб природе и может с продуктами питания вернуться к человеку. Именно поэтому в ряде стран ставится вопрос о сокращении производств, работающих с ртутью, в том числе и о сокращении производства каустика ртутным методом.

Чтобы снизить тяжелые последствия для окружающей среды от действия ртути, нужно тщательно очищать сточные воды и газовые выбросы от ртути, устраивать в канализационных системах ловушки для сбора пролитой ртути, регенерировать ртутьсодержащие шламы.

На катоде могут проходить два параллельных процесса: выделение натрия с одновременным образованием амальгамы и выделение водорода

$$Na^+ + nHg + e = NaHg_n$$

$$H^+ + e = 1/2H_2$$

В стандартных условиях равновесный потенциал первой реакции равен —1,85, а второй 0 В, т. е. как будто вторая реакция предпочтительнее. Однако это не так, и скорость разряда ионов натрия значительно выше скорости разряда ионов водорода. Это происходит из-за большого перенапряжения водорода на ртутном катоде.

Выделение водорода при электролизе вредно. Из-за этого снижается выход по току в катодном процессе, растет щелочность анолита и падает поэтому выход по току в анодном процессе. Кроме того, выделившийся водород смешивается с хлором, в результате чего могут образоваться взрывоопасные смеси газов. Основное внимание при ведении электролиза уделяется мерам, снижающим выделение водорода.

Равновесный потенциал катодной реакции в конкретных условиях электролиза зависит от концентрации хлорида натрия в электролите, температуры и концентрации амальгамы. Так, при росте температуры с 40 до 80° С потенциал амальгамного катода (содержание натрия в амальгаме 0,489%) изменяется с —1,85 до

—1,844 В; при снижении концентрации натрия в амальгаме с 0,489 до 0,148% (температура 80° С) потенциал изменяется с —1,844 до —1,774 В. Изменение концентрации электролита с 300 до 150 кг/м³ сдвигает в отрицательную сторону потенциал приблизительно на 0,030—0,04 В.

Процесс образования амальгамы натрия проходит с малым перенапряжением. Поэтому потенциал катода при электролизе близок к равновесному потенциалу образования амальгамы и почти не зависит от плотности тока. В этих условиях выделение водорода на катоде незначительно. Положение меняется, когда на катоде будут участки из электропроводных материалов с низким перенапряжением водорода. Тогда водорода на катоде выделится много. Это явление возникает тогда, когда на поверхности потока амальгамы появляются инородные электропроводные частицы, например, частицы графита или амальгамного масла, пленки затвердевшей амальгамы, пленки металлов, или же когда появляются неподвижные островки из электропроводящего шлама, прилипшего к днищу. Металлические пленки на катоде появляются при наличии в рассоле амальгамных ядов. Амальгамными ядами называются соединения тех тяжелых металлов, которые не образуют амальгам и плохо смачиваются ртутью. В катодном процессе эти соединения восстанавливаются до металлов, и они могут выделяться на катоде в виде тончайших твердых пленок. Уже минимальные количества примеси амальгамных ядов в анолите, часто не улавливаемые современными методами анализа, ведут к серьезному нарушению процесса. Наиболее вредны примеси соединений ванадия, молибдена, хрома и германия.

Ионы других тяжелых и щелочноземельных металлов, присутствующие в анолите, также могут активизировать процесс выделения водорода. Влияние их иногда проявляется в зависимости от того, в каком сочетании они присутствуют в электролите. Так, например, вредное действие катионов никеля и железа усиливается в присутствии ионов кальция, хотя сам ион кальция не вызывает повышенного выделения водорода. Примеси к рассолу также являются причиной образования амальгамного масла — коллоидной смеси ртути и амальгам железа, хрома и некоторых других металлов. В нем могут присутствовать не только амальгамы металлов, но и сами металлы в коллоидной форме, получающиеся либо восстановлением на катоде из солей, либо при распаде нестойких амальгам.

Вследствие того, что амальгамное масло легче натриевой амальгамы и плавает на ее поверхности, могут возникнуть замыкания катода на аноде. Поэтому рассол для ртутного электролиза стремятся как можно полнее очистить от примесей тяжелых металлов.

В производственной практике считают нормальным содержание водорода в хлоре около 0,6—1%. На некоторых заводах регламент допускает повышение этой концентрации до 1,8%. Однако, если режим работы электролизера отклонился от нормы, содержание во-

дорода в хлоре быстро растет и, достигнув взрывоопасной области — 5,8%, может служить причиной для взрывного хлопка в электролизере. В результате хлопков разрушаются аноды, нарушается герметичность электролизера, и он должен быть остановлен на ремонт. Процесс образования амальгамы натрия на катоде практически нечувствителен к колебаниям температуры, концентрации поваренной соли и уровню pH (если оно не ниже 2,5).

Кроме выделения водорода на катоде проходят и другие побочные процессы. Так, амальгама натрия и ртуть реагируют с хлором по следующим реакциям:

$$NaHg_n + 1/2Cl_2 = Na^+ + Cl^- + nHg$$

$$Hg + Cl_2 = Hg^{2+} + 2Cl^-$$

Под действием воды амальгама может разлагаться по реакции

$$NaHg_n + H_2O = 1/2H_2 + Na^+ + OH^- + nHg$$

Первые две реакций при нормальной катодной поляризации идут с малой скоростью, так как активный хлор, стремящийся вступить во взаимодействие с ртутью или амальгамой, до этого сам восстанавливается до хлор-иона:

$$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

Здесь сказывается действие катодной защиты.

Но определенное значение эти реакции приобретают при выключении электролизера от питания электрическим током. Тогда уже не действует катодная защита, и ртуть, реагируя с хлором, переходит в раствор в виде хлорида. При нормальном уровне катодной защиты концентрация ртути, растворенной в виде хлорида в хлораполите, составляет 5—7 мг/л. При выключении тока концентрация повышается до 400—1000 мг/л.

Катодное восстановление активного хлора проходит в ртутных электролизерах достаточно интенсивно. Этот процесс вызывает эквивалентные потери и в анодных процессах.

Суммарный процесс в разлагателе проходит по следующей реакции:

$$NaHg_n + H_2O = 1/2H_2 + Na^+ + OH^- + nHg$$

Реакция идет с выделением энергии и проходит самопроизвольно.

Эта реакция может происходить как химическим путем, так и по электрохимическому механизму. В последнем случае процесс разложения слагается из двух сопряженных реакций:

$$H_2O + e = 1/2H_2 + OH^- \text{ (катодная реакция)}$$

$$NaHg_n - e = Na^+ + nHg \text{ (анодная реакция)}$$

В разлагателе электролизной ванны эта реакция проходит по электрохимическому механизму в короткозамкнутых электрохимических ячейках, у которых катодами служит ртуть, а анодами гра-

фитовая насадка разлагателя. Процесс электрохимического разложения мог бы пройти и без применения насадки, на одной ртути. При этом на ее поверхности самопроизвольно возникали бы микрокатоды и микроаноды. Однако в этом случае процесс прошел бы весьма медленно из-за высокого перенапряжения водорода на ртути. Движущей силой в процессе электрохимического разложения амальгамы является электродвижущая сила амальгамного элемента. Величина ее зависит от условий процесса. Так, при 70° С и концентрации натрия в амальгаме 0,5% в 50%-ном растворе гидроксида натрия движущая сила составляет 0,696 В, а в 19%-ном растворе NaOH она увеличивается до 0,964 В. Если же в амальгаме содержится лишь 0,02% натрия, то напряжение при тех же условиях примет значение соответственно 0,561 и 0,830 В.

В единицу времени в разлагатель подают строго определенное количество воды, пропорциональное количеству натрия, поступившему с амальгамой за тот же промежуток времени. Для образования 50%-ного раствора NaOH на каждый килоампер нагрузки электролизера подают в час 2,06 л воды, а для образования 42%-ного раствора — 2,6 л воды. Вода расходуется на образование гидроксида натрия, разбавление раствора до заданной концентрации и частично уносится в виде паров с водородом. Водяных паров в смеси с водородом содержится 40—30%, так как температура в разлагателе достигает 100—110° С.

Для разложения амальгамы подают умягченную воду для того, чтобы обеспечить нормальную работу насадки, а также уменьшить количество ионов кальция, магния и других примесей в каустике. Очистку воды ведут на периодически действующих фильтрах, заряженных катионообменной смолой. Периодически фильтры регенерируют.

Важным условием для нормальной работы электролизной ванны является полнота разложения амальгамы в разлагателе. Идеально, когда процесс разложения прошел полностью и из разлагателя вытекает ртуть. Это достижимо в вертикальных разлагателях, и электролизные ванны, оборудованные ими, работают особенно устойчиво.

Слабая амальгама, вытекающая из горизонтальных разлагателей, содержит 0,005—0,05% натрия.

При электролизе образуются различные отходы, содержащие ртуть. Это амальгамное масло с графитовой мелочью, извлекаемой из карманов электролизера; шламы, получающиеся при чистке днища электролизера; остатки отработанных графитовых анодов; осадки, получаемые при очистке анолита перед донасыщением солью; отработанная насадка разлагателя; шламы с установок для очистки сточных вод. Амальгамное масло содержит до 20% ртути.

Значительную часть ртути из амальгамного масла извлекают отстоем с отмывкой водой. При этом в виде металла удается выделить 60—70% ртути. Остальная ртуть так же, как и ртуть из других отходов, должна быть извлечена на установках для регенерации ртути. Основной аппарат этой установки выполняется в виде

реторты, работающей под небольшим вакуумом, с огневым или электрическим нагревом, обеспечивающим подъем температуры в реторте до 600° С. В реторту загружают шламы и до 10% от их массы обожженную известь. При разогреве реторты до 225° С происходит восстановление соединений ртути, например, каломели, по следующей реакции:

$$Hg_2Cl_2 + CaO = CaCl_2 + 2Hg + 1/2O_2$$

При дальнейшем нагреве до температуры кипения (357° С) и выше до 600° С металлическая ртуть возгоняется в виде паров и конденсируется в холодильниках. После такой обработки в отходах еще остается до 0,005% ртути. Более полное выделение ртути дает гидрометаллургическая регенерация.

Материальный баланс. Доли потерь электрического тока на побочные реакции в катодном и анодном процессах не одинаковы. На катоде развиваются побочные процессы, приводящие к выделению водорода и катодному восстановлению хлора. На аноде основным побочным процессом является выделение кислорода или оксида углерода (IV). Кроме того, часть выделившегося на аноде и растворившегося в анолите хлора восстанавливается на катоде до хлорида. Баланс тока для нормального хода электролиза приведен в табл. 15.

Таблица 15

Выход по току в анодных и катодных процессах ртутного электролизера

Катодный процесс	Доля расходуемого тока, %	Анодный процесс	Доля расходуемого тока, %
Получение амальгамы натрия	96	Выделение хлора:	
		газообразного	92,3
Выделение водорода	1	растворенного в анолите	2,2
Катодное восстановление хлора	3	Выделение кислородсодержащих газов	2,5
		Выделение хлора, теряемого при катодном восстановлении	3,0

Значительная часть хлора выносится в растворенном состоянии с хлоранолитом, содержащим 0,5—0,6 кг/м³ растворенного хлора, который частично или полностью теряется при очистке от примесей хлоранолита перед донасыщением солью. Для снижения потерь хлора очищают от примесей перед донасыщением только часть потока хлоранолита. Другая часть донасыщается без предварительной очистки от примесей.

Хлор-газ и водород-газ, выходящие из электролизной ванны, уносят с собой значительное количество водяных паров. Водород увлекает с собой также и пары ртути. В хлор-газе пары ртути мо-

ментально реагируют с хлором с образованием сулемы или каломели, которые уносятся с конденсатом и улавливаются.

Содержание водяных паров в газах определяется температурами в электролизере и разлагателе и концентрацией растворов. В электролизерах температура поддерживается на уровне 90° С. Выше поднимать ее нельзя, так как можно нарушить защитный слой резины. В разлагателе она устанавливается на уровне 100—110° С. При этих температурах содержание водяных паров в хлоре и водороде около 30—40%.

Расчет материального баланса на 1 т выработанного 100%-ного NaOH при подаче рассола в количестве 35 т/т NaOH и концентрации NaCl в нем 312 кг/м³ дается в табл. 16.

В производстве тщательно учитывают наличие и расход ртути При хорошей организации производства ее теряется около 250 г/т 100%-ной NaOH. Однако имеются предприятия, где расход ее достигает 1 кг/т. Потери ртути возникают следующим путем.

1. Ртуть уносится с готовой продукцией — каустиком. При этом она оседает в трубопроводах и отстойниках, откуда ее периодически извлекают. Безвозвратно теряется около 2 г/т 100%-ной NaOH

2. После улавливания паров ртути из водород-газа безвозвратные потери ртути составляют около 5—11 г/т 100%-ной NaOH.

3. При регенерации шламов, получающихся после отстоя ртути из амальгамного масла, потери составляют около 2 г/т 100%-ной NaOH.

4. Сравнительно большое количество ртути теряется при регенерации шламов, получающихся при очистке анолита. В этом процессе вся ртуть, перешедшая в анолит в виде растворимого хлорида, осаждается в виде сульфида совместно с другими соединениями, выпадающими в осадок при очистке. При термической регенерации ртути из этих шламов безвозвратно теряется около 10—20 г ртути. Если же не применять мер по регенерации ртути из шламов, то потери возрастают до 150 г/т.

5. Все остальные потери ртути происходят за счет ее пролив при ремонтах и промывках.

На передовых предприятиях применяются следующие меры, обеспечивающие дальнейшую экономию ртути: а) применение обратных холодильников у каждого разлагателя, в которых конденсируются пары ртути, уносимые водородом, и б) донасыщение анолита выварочной солью. Эта соль содержит малое количество примесей, и поэтому на очистку можно направлять лишь часть анолита, выходящего из электролизеров. Соответственно в шламы перейдет лишь часть ртути, растворенной в виде хлорида в анолите.

Баланс напряжения ртутных электролизеров. Напряжение на клеммах ртутного электролизера может быть рассчитано по следующей формуле:

$$U = (\varphi_a - \varphi_к) + (\eta_a - \eta_к) + \Delta U_в + \sum^{m} \Delta U_m,$$

Таблица 16

Материальный баланс электролизной ванны с ртутным катодом
(на 1 кг 100%-ной NaOH)

Аппараты	Продукты, входящие в аппарат	Количество, кг/кг ($м^3$/кг)	Продукты, выходящие из аппарата	Количество, кг/кг ($м^3$/кг)
Электролизер	1. Рассол	35,7 ($29,9 \cdot 10^{-3}$)	1. Хлоранолит	34,0 ($28,9 \cdot 10^{-3}$)
	В нем: поваренной соли	9,3	В нем: поваренной соли	7,84
			растворенного хлора	0,028
	2. Амальгама слабая	167,0	2. Хлор газообразный	0,35 ($268 \cdot 10^{-3}$)
			3. Пары воды	0,163
			4. Амальгама крепкая	167,58
Разлагатель	1. Амальгама крепкая	167,58	1. Каустик, 50%-ный	2
	2. Вода	1,56	2. Амальгама слабая	167,00
			3. Водород	0,025 ($280 \cdot 10^{-3}$)
			4. Пары воды	0,106

где φ_a, $\varphi_к$ — равновесные потенциалы анода и катода; η_a, $\eta_к$ — перенапряжения на аноде и катоде; $\Delta U_э$ — падение напряжения в электролите; $\sum_m \Delta U_m$ — падение напряжения в анодах, катоде и других проводниках первого рода и контактах.

Равновесные потенциалы выделения хлора на аноде и образования амальгамы натрия на катоде зависят от условий электролиза и равны соответственно 1,326 В на аноде, а на катоде приблизительно 1,80 В. Перенапряжение на аноде в зависимости от плотности тока изменяется в пределах 0,12—0,14 В. Перенапряжение на катоде составляет около 0,04 В. Падение напряжения в электролите определяется расстоянием между электродами, электропроводностью электролита, плотностью тока и газонаполнением электролита. Чтобы его снизить, устанавливают минимально-возможный промежуток между анодом и катодом, который практически составляет $3 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-3}$ м. Из-за горизонтального расположения анодов и трудности отвода пузырьков хлора с их нижней поверхности значительное влияние на падение напряжения в электролите у электролизеров с графитовыми анодами оказывает газонаполнение электролита. У электролитов с ОРТА, имеющих решетчатую конструкцию, газонаполнение анолита влияет на падение напряжения в меньшей мере. В табл. 17 дан примерный баланс напряжения ртутных электролизеров при различных плотностях тока. Общее напряжение на клеммах ртутных электролизеров отечественных конструкций с графитовыми анодами с удовлетворительной точностью можно определить по следующей эмпирической формуле:

$$U = 3{,}3 + 0{,}14j,$$

где j — плотность тока, кА/м^2.

Тепловой баланс. Температуру хлоранолита на выходе из электролизера поддерживают на уровне 80—90° С. Более высокая температура вызывает ускоренное разрушение слоя защитного покрытия (гуммирования). Понижение температуры нежелательно, так как это увеличивает падение напряжения в электролите. Температура хлоранилита может быть рассчитана из формулы теплового баланса:

$$Q_5 = Q_2 + Q_3 + Q_1 - Q_4 - Q_6 - Q_7 - Q_8,$$

где Q_5 — теплота анолита на выходе из электролизера; Q_2, Q_4 — теплота слабой и крепкой амальгамы; Q_1 — теплота рассола; Q_3 — джоулево тепло, выделяемое при электролизе; Q_6 — теплота хлора; Q_7 — теплота, расходуемая на испарение воды; Q_8 — потери.

Из величины Q_5 может быть определена температура анолита t_a:

$$t_a = \frac{Q_5}{G_5 c_5},$$

где c_5 — удельная теплоемкость анолита, Дж/(кг·К), равная приблизительно 3,35 Дж/(кг·К); G_5 — масса анолита, вытекающего из электролизера, кг/т 100%-ного NaOH.

Для расчета джоулева тепла Q_3 можно применить следующую формулу:

$$Q_3 = 2500 (U - E_T).$$

Величина E_T (напряжение по Томпсону, пропорциональное тепловому эффекту реакции разложения поваренной соли с образованием хлора и амальгамы натрия) для ртутного электролиза приближенно может быть принята равной 3,3 В. Разность $U—E_T$ называют греющим напряжением.

Величины Q_1, Q_4, Q_2 и Q_6 могут быть рассчитаны по следующей типовой формуле:

$$Q_n = G_n c_n t_n,$$

где Q_n — соответственно Q_1, Q_4, Q_2 и Q_6; G_n — масса соответствующего компонента (кг), приходящаяся по материальному балансу на 1 кг выработанного 100%-ного NaOH; c_n — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); t_n — температура, с которой данный компонент входит или покидает электролизер, °С.

Теплота, уносимая с парами воды, которая уходит вместе с хлором из электролизера, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$Q_7 = 2300 G_7,$$

где G_7 — количество воды (кг), уносимой с хлором на 1 кг выработанного NaOH, в соответствии с материальным балансом; Q_8 — потери теплоты; они составляют около 5% от суммы $Q_1 + Q_2 + Q_3$.

Таблица 17

Баланс напряжения электролизера с ртутным катодом и графитовыми анодами

Статьи баланса напряжения	Потенциалы и падение напряжения (В) при плотностях тока, кА/м²		
	5	7	10
Катодный потенциал	1,83	1,85	1,86
Анодный потенциал	1,43	1,43	1,45
Падение напряжения в негазонаполненном электролите	0,27	0,35	0,51
Увеличение падения напряжения в электролите за счет газонаполнения	0,30	0,42	0,60
Потеря напряжения в проводниках первого рода и контактах (анодах, катоде и др.)	0,2	0,2	0,2
Увеличение падения напряжения в проводниках первого рода за счет износа анодов	0,1	0,14	0,2
Общее падение напряжения	4,13	4,39	4,84

Таблица 18

Расчет составляющих теплового баланса на 1 кг 100%-ного NaOH

Составляющие теплового баланса	Теплоноситель	Масса теплоносителя (по материальному балансу), кг	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	Принятая в расчете температура, °С	Греющее напряжение, В	Количество теплоты, Дж
Q_4	Крепкая амальгама	167,58	0,14	86	—	$2,01 \cdot 10^3$
Q_2	Слабая амальгама	167,00	0,14	105	—	$2,46 \cdot 10^3$
Q_1	Рассол	35,7	3,35	55	—	$7,15 \cdot 10^3$
Q_6	Хлор	0,85	0,48	86	—	$0,035 \cdot 10^3$
Q_7	Пары воды	0,163	—	86	—	$0,37 \cdot 10^3$
Q_3	Электроэнергия	—	—	—	1,5	$3,75 \cdot 10^3$
Q_8	Потери	—	—	—	—	$0,7 \cdot 10^3$

Примерный расчет статей теплового баланса для случая, когда электролизер работает с нагрузкой в 100 кА и плотностью тока 10 кА/м² (напряжение электролизера 4,8 В), дан в табл. 17.

Учитывая, что по материальному балансу $G_5=34$ кг/кг 100%-ного NaOH, а $c_5=3,35$ Дж/(кг·К), температура t_a по данным табл. 18 может быть определена следующим образом:

$$t_a=\frac{Q_5}{G_5 c_5}=\frac{(2,46+3,75+7,15-2,01-0,035-0,37-0,8)\cdot 10^3}{34\cdot 3,35}=$$

$$=\frac{10,24}{34\cdot 3,35}\,10^3=90^\circ\ \text{С}.$$

Расчет показывает, что наибольшее влияние на температуру анолита оказывают температура подаваемого рассола и напряжение электролиза. Изменяя их, всегда можно получить требуемый нагрев анолита в электролизере.

Тепловой баланс разлагателя может быть рассчитан аналогично.

§ 12. Технологическая схема цеха электролиза, оборудованного электролизерами с жидким катодом

Схема представлена на рис. 33. Из электролизера *19* хлор поступает вместе с хлоранолитом в разделители (абшайдеры) *16*. Из них хлор идет в отделение охлаждения, осушки и перекачки хлора, а хлоранолит — через сборник *15* в отделение донасыщения хлоранолита. Перекачивается хлоранолит центробежным насосом *13*, выполненным из титана. Из разлагателей *18* каустик вместе с водородом поступает в разделитель (абшайдер) *17*. Из него водород идет в отделение осушки и охлаждения водорода, а каустик через сборник *14* и холодильник *11* перекачивается на склад.

Выделяющийся в карманах электролизных ванн хлор отсасывается вентилятором *10* через башню для поглощения абгазного хлора *6*, которая орошается щелочным раствором.

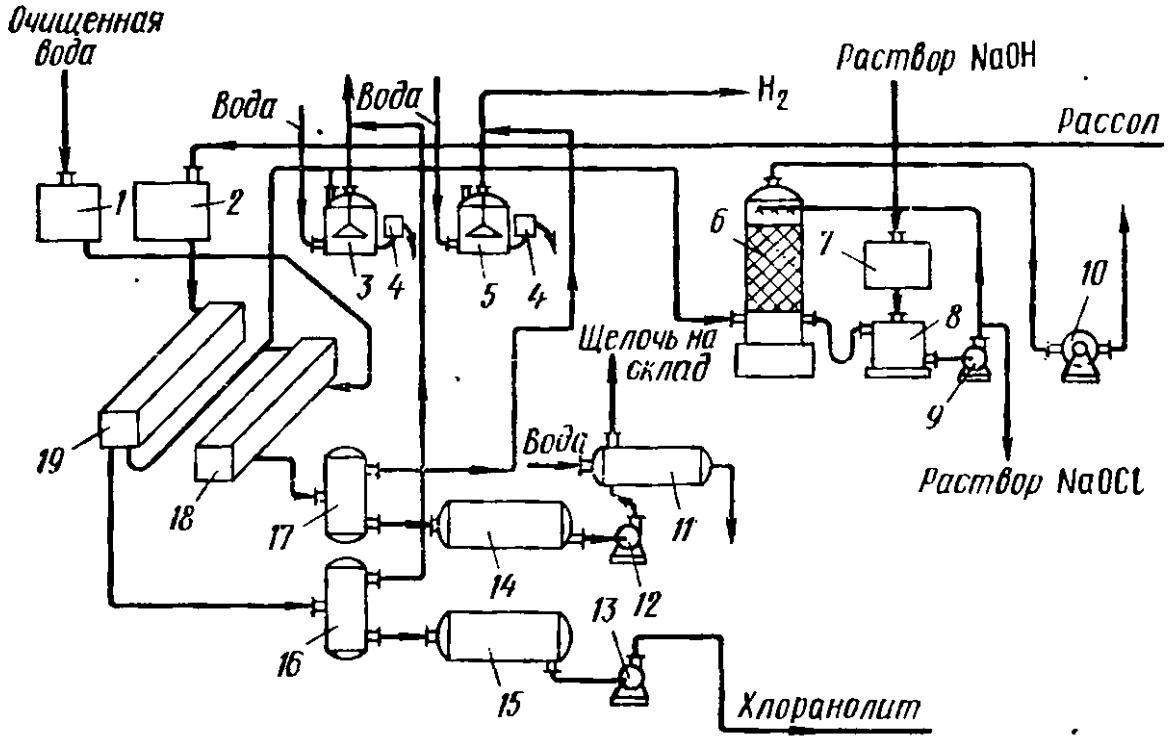


Рис. 33. Технологическая схема электролизного отделения производства гидроксида натрия и хлора ртутным методом:

1 — бак очищенной воды; *2* — рассольный бак; *3*, *5* — гидрозатворы; *4* — уравнительные сосуды; *6—10* — аппаратура для поглощения абгазного хлора; *11* — холодильник для каустика; *12* — насос; *13* — хлораполитный насос; *14* — сборник каустика; *15* — сборник хлораполита; *16* — хлорный абшайдер; *17* — водородный абшайдер; *18* — разлагатель; *19* — электролизер

§ 13. Оборудование электролизного цеха. Конструкция электролизеров

Электролизные ванны подсоединяются последовательно сериями к шинам полупроводникового выпрямителя. Напряжение на шинах современных выпрямителей 450 В, поэтому в серию можно подсоединить 90—100 ванн. Каждая серия занимает четное количество рядов (не менее 2). Ванны устанавливаются рядами на втором этаже цеха так, чтобы пространство над ними было свободно от коммуникаций и ошиновки. В каждом ряду они разделены проходами для обслуживания шириной 0,6—0,8 м. Чаще всего горизонтальные разлагатели располагаются рядом с электролизерами вплотную к ним, но есть конструкции, где разлагатели подвешены под электролизерами и для их обслуживания ниже перекрытия первого этажа устраивают специальные площадки. Вертикальные разлагатели ставят в торце ванны на первом этаже. Верх их выходит к месту обслуживания на втором этаже.

Поперек каждого ряда ванн под потолком первого этажа, пересекая проходы между ваннами, проложены несколькими параллельными рядами отрезки шин, по которым электролизеры питаются электрическим током. Один конец каждой шины приболчен к катоду рядом стоящего электролизера. Другой конец присоединен

болтами к анодной распределительной шине соседнего электролизера через шунтирующий разъединитель, с помощью которого можно замкнуть накоротко шину на катод этого электролизера. Тогда ток пройдет уже не через его аноды, а по днищу. Таким путем выключают электролизеры на ремонт или чистку. При этом катод остановленного электролизера, оставаясь включенным в цепь тока, находится под напряжением. Это надо учитывать при проведении ремонтных работ, принимая меры против поражения электрическим током.

Ряды электролизеров на втором этаже разделены широкими проходами около 2 м. Они нужны для проведения в цехе различных транспортных операций. Главнейшая из них — это замена крышек электролизеров. Их меняют при износе анодов. Тогда отработавшую крышку снимают, а на ее место устанавливают отремонтированную с новыми анодами. Для обмена крышек в торце цеха имеется монтажный проем в перекрытии и площадка.

Электролизные ванны. Отечественные заводы оснащены электролизными ваннами Р-101, Р-50, Р-30, Р-20, и Р-20М, КР-100 и КР-24. В качестве типовых следует рассматривать конструкции ванн Р-101, Р-20М и КР-100 (Р — ртутная, КР — по типу ванны фирмы «Кребс»). Ванна Р-101 рассчитана на силу тока 100 кА и работает при этой нагрузке с плотностью тока 5,3 кА/м^2. Возможен перевод ванны на нагрузку 150 кА и работу с плотностью тока 8 кА/м^3. Электролизер этой ванны с незащищенным плоским днищем длиной около 13 и шириной 1,4 м. Днище состоит из двух частей, соединенных между собой болтами, и имеет ребра жесткости, к которым присоединяется ошиновка. Корпус электролизера образован рамой из стали швеллерного профиля, покрытой слоем гуммировочной резины, присоединенной болтами к днищу. Электролизер устанавливается с уклоном 10 мм/м. Крышка электролизера — стальная гуммированная, присоединяется болтами к раме. При нагрузке до 100 кА ток к анодам подводится через стальную крышку.

В электролизере установлены в 4 ряда 296 графитовых анодов размером 340×175×90 мм, ток к которым подводится графитовыми ниппелями, усиленные ввернутыми в них стальными стержнями. Имеются электролизеры, у которых графитовые аноды заменены на ОРТА. Положение каждого анода можно индивидуально регулировать. К обоим торцам днища ванны крепятся карманы — входной (щелочной) и выходной (кислый). Они соединяются болтами с днищем, рамой и крышкой.

Горизонтальный разлагатель расположен рядом с электролизером и установлен с уклоном 15—20 мм/м. Он выполняется в виде сплошного, прямоугольного, стального, сварного короба с люками для загрузки и выгрузки насадки. К нижнему концу разлагателя крепится металлическая коробка с гидравлическим затвором, к которой присоединяется ртутный насос. Насос электролизной ванны имеет оригинальную конструкцию, его ротор в виде полого усеченного конуса вращается со скоростью 500 об/мин. Мотор насоса пи-

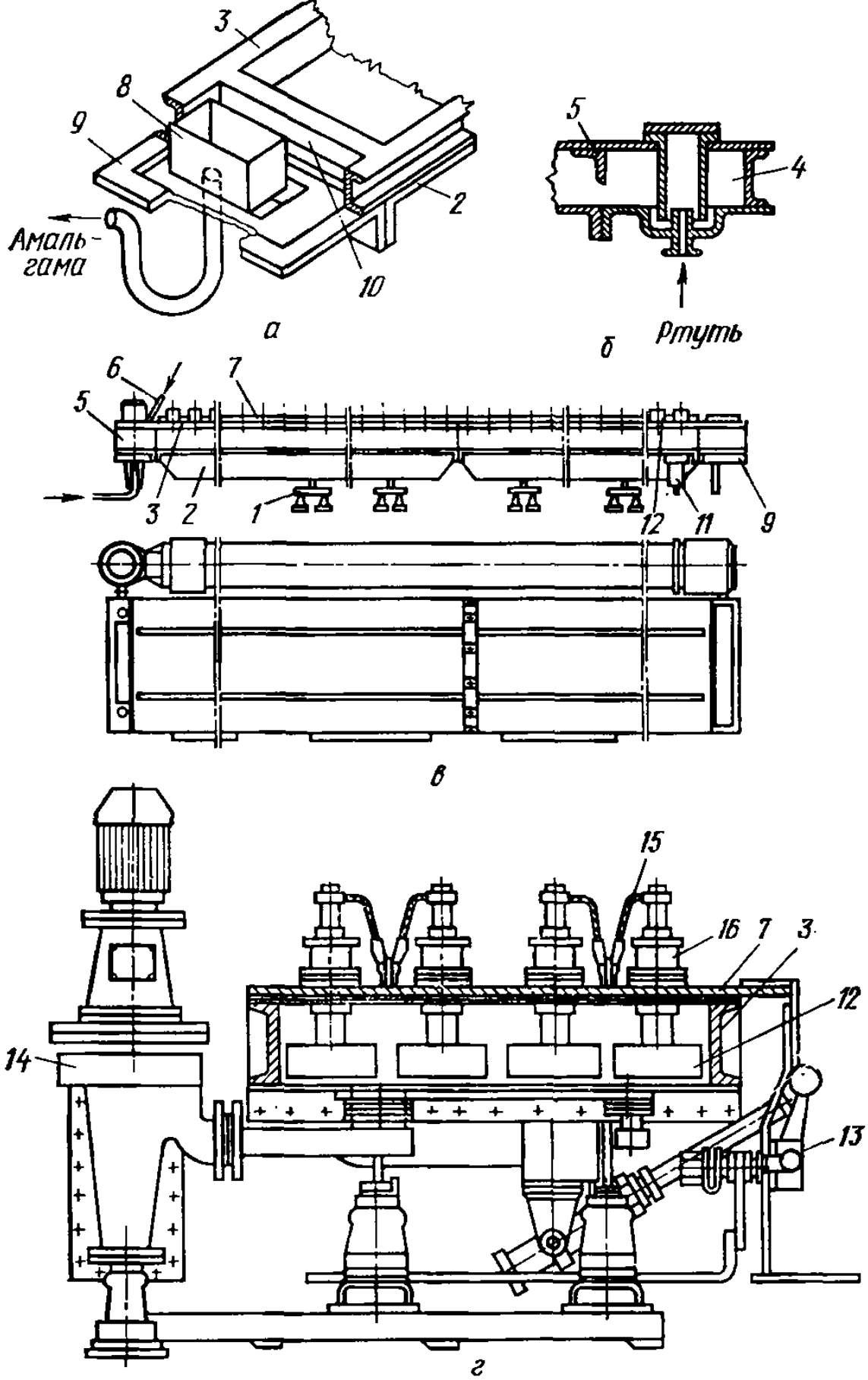


Рис. 34. Конструкция электролизера Р-101:

1 — изоляторы; *2* — дно электролизера; *3* — гуммированная рама; *4* — коробка входного кармана; *5* — гидравлический затвор входного кармана; *6* — распределитель рассола; *7* — крышка электролизера; *8* — коробка выходного кармана; *9* — днище выходного кармана; *10* — гидравлический затвор выходного кармана; *11* — патрубок для отвода хлора и анолита; *12* — анод; *13* — шунтирующий разъединитель; *14* — ртутный насос; *15* — анодные проводники; *16* — анодный сальник; *а* — узел выходного кармана; *б* — узел входного кармана; *в* — план и продольный разрез; *г* — поперечный разрез

тается трехфазным током с напряжением 42 В. Насадка разлагателя — графитовые пластины с прорезями — уложены сплошь правильным рядом по дну разлагателя. Разрезы ванны Р-101 и схема устройства карманов представлены на рис. 34. На рис. 35 показан узел крепления анодов и схема устройства конусного ртутного насоса.

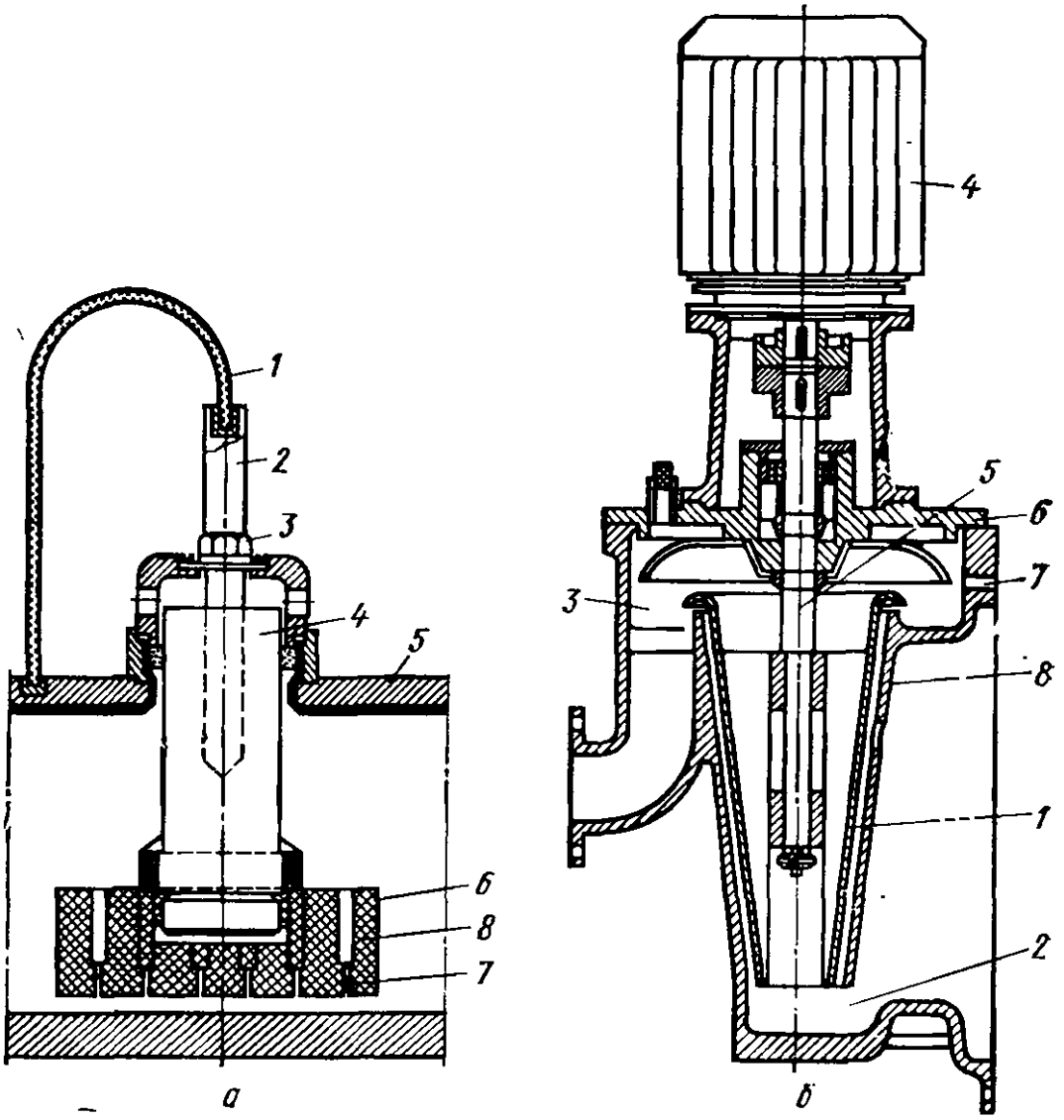


Рис. 35. Схема устройства узлов ртутного электролизера:

а — уплотнение анодов: *1* — гибкий провод; *2* — стальной стержень; *3* — гайка для опускания анода; *4* — графитовый ниппель; *5* — крышка электролизера; *6* — анодная плита; *7* — прорези в аноде; *8* — отверстие для отвода хлора;

б — конусный ртутный насос: *1* — ротор; *2* — приемная камера; *3* — сборный желоб; *4* — привод; *5* — вал; *6* — крышка; *7* — переточные отверстия; *8* — неподвижный конус

Ванны Р-20 и Р-20М не различаются существенно размерами и конструкцией. Первая рассчитана на нагрузку 100 кА и работает с плотностью тока 4,95 кА/м^2, вторая — на нагрузку 150 кА и плотность тока 7,45 кА/м^2. Электролизеры этих ванн — рамного типа с голым незащищенным дном, гуммированной рамой и стальной гуммированной крышкой. Длина электролизера 17, ширина 1,2 м. Аноды расположены в три ряда. Положение их может регулироваться. Ванна оборудована вертикальным скрубберным разлагателем диаметром около 0,5 м и общей высотой 4,2 м. Насадка — кус-

ковой графит с величиной зерна 15—20 мм. Уложена она в разлагателе слоем высотой 2,5 м. Схема устройства ванны Р-20 представлена на рис. 36.

Ванна КР-100 существенно отличается по конструкции от предыдущих. Она рассчитана на нагрузку 100 кА при плотности тока 4,95 кА/м². Корпус электролизера изготовлен в виде корыта из тонкой стали и гуммирован изнутри. Длина его около 14 м и ширина 1,4 м. Для подвода тока к жидкому катоду через днище снизу подведено 107 тарельчатых стальных токоподводов, расположенных в 3 ряда. Корпус имеет малую жесткость, и поэтому для правильной

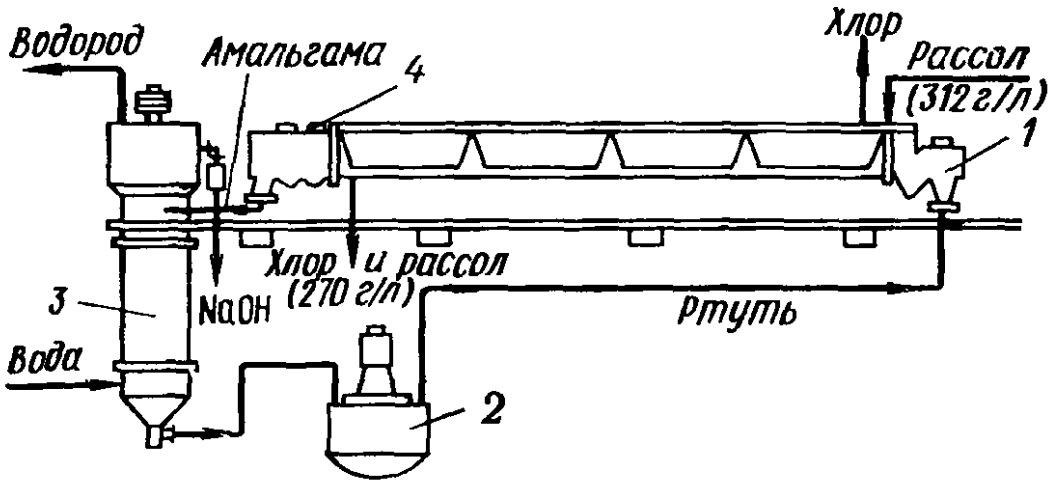


Рис. 36. Принципиальная схема устройства электролизера Р-20:
1 — входной карман электролизера; *2* — центробежный ртутный насос и буферная емкость; *3* — скрубберный разлагатель; *4* — выходной карман

установки днища применяется большее число опорных винтов. Под электролизером выходящие из днища концы тарельчатых токоподводов объединены сборными медными распределительными шинами. Крышка электролизера стальная, гуммированная, но не используется для подвода тока к анодам. Для этого служат две медные шины, проложенные по крышке. Ток к графитовым анодам размером 700×230×80 мм подводится графитовыми ниппелями с запаянными в них медными гибкими проводниками. Ниппели в крышке закреплены резиновыми кольцами — пробками. Положение анодов регулируется с помощью переносных домкратов. Горизонтальный разлагатель расположен под электролизером. Насадка в разлагателе состоит из правильно уложенных графитовых плит с утяжеляющим грузом сверху. Ртуть перекачивается роторным конусным насосом.

Характеристика основных отечественных и лучших зарубежных электролизеров представлена в табл. 19.

Управление электролизом. В современных цехах электролиза установлены приборы и автоматические устройства, обеспечивающие безопасность при ситуациях, в которых может возникнуть накопление взрывоопасных газовых смесей. С этой целью на серийных коллекторах, отводящих газы, установлены приборы, автома-

Таблица 19

Характеристика отечественных и зарубежных электролизных ванн с жидким катодом

Показатели	Типы электролизеров						
	отечественные (промышленные)				лучшие зарубежные фирмы:		
	Р-30	Р-101	Р-20М	КР-100	„Хехст-Уде"	„Сольве"	„де Нора"
Нагрузка, кА	30	100	150	100	518	160	450
Катодная плотность тока, кА/м²	5,3	5,3	7,45	4,95	до 15	5,33	13,2
Среднее напряжение, В	4,3	4,3	4,6—4,8	4,4	4,62	4,5	4,6
Выход по току, %	95	95	95	95	95	95	95
Тип разлагателя	Горизонтальный рядом с электролизером		Вертикальный	Горизонтальный под электролизером	Вертикальный	Горизонтальный под электролизером	Вертикальный
Уклон разлагателя, мм/м	20	15—20	—	15	—	12—15	—
Уклоны электролизера, мм/м	10	10	10	6	10	6	7—8
Масса электролизера, т	9	24,5	27	—	—	—	—
Масса ртути, т	7	20	28,5	29	54,5	33	—
Тип анодов	Графит	Графит	Графит	Графит	ОРТА	Графит	ОРТА

тически контролирующие содержание водорода в хлоре и воздуха в водороде, сигнализирующие об опасных концентрациях. По ним обслуживающий персонал устраняет источники опасности. На электролизерах устанавливается автоматическая система шунтирования, приводимая в действие по сигналу о прекращении циркуляции амальгамы в ванне.

В цехе электролиза автоматически поддерживаются уровень в баках и температура питающего рассола.

На обслуживающий персонал возлагается обязанность систематически проводить ряд ручных операций по контролю и управлению процессом. Основные из них следующие: измерение и регулирование подачи рассола в электролизер и воды в разлагатель; анализ состава газов и концентрации амальгамы; анализ наличия амальгамных ядов в рассоле с помощью амальгамной пробы. Кроме того, обслуживающий персонал должен систематически удалять амальгамное масло, промывать и чистить перетоки и карманы. Одной из самых важных операций для электролизеров, оборудованных графитовыми анодами, является регулирование напряжения электролизера, необходимость в котором возникает приблизительно раз в неделю. При регулировании надо приблизить аноды к катоду, чтобы скомпенсировать износ анодов.

Контроль за результатом регулирования проводится по вольтметру, подсоединенному к клеммам электролизера. Однако нужное показание вольтметра еще не говорит о том, что регулирование проведено правильно. Так, для того чтобы промежутки между регулированием были бы достаточно продолжительны, а выход по току на хлор не снижался бы, нужно, чтобы при наличии заданного напряжения на клеммах электролизера все аноды были бы нагружены током, примерно одинаковым по силе.

Для этого при регулировании положения анодов проверяют токоизмерительными клещами токовую нагрузку на каждый анод. Операцию по выравниванию нагрузки на анодах приходится при каждом случае регулирования проводить не один раз, так как изменение положения одного анода отражается на нагрузке у остальных. Электроизмерительные клещи действуют на основе эффекта Холла. Они состоят из разъемного магнитопровода, датчиков Холла, батареи для питания датчиков и амперметра, измеряющего ток смещения.

В настоящее время в цехах ртутного электролиза применяется также способ установки анодов по величине электрического сопротивления межэлектродного промежутка. Создан специальный прибор типа «РА» (регулятор анодов), которым можно задавать величину минимального сопротивления межэлектродного промежутка и контролировать установку каждого анода на это сопротивление. Прибор «РА» состоит из переносных клещей, преобразующих постоянный ток анода в пропорциональное напряжение, электронной измерительной схемы, содержащей нуль-индикатор и электрическую модель эталонного анода или несколько моделей разных эталонных анодов. Электрическая модель включается на

напряжение электролизера, а клещи надеваются на токоподвод регулируемого анода. Выходное напряжение клещей сравнивается через нуль-индикатор с падением напряжения на резисторе модели эталонного анода, и анод в электролизере устанавливается в положение, при котором нуль-индикатор показывает отсутствие тока в цепи сравнения двух напряжений. Прибор «РА» позволяет выставлять все аноды в электролизере в заданное эталонным анодом положение и получать заданное минимальное напряжение на электролизере при равномерном распределении тока между всеми анодами.

§ 14. Донасыщение анолита и очистка рассола для ртутного электролиза

Основы процесса. Требования к качеству рассола для электролизеров с ртутным и твердым катодами близки между собой. Отличаются они по содержанию ионов кальция в рассоле (при электролизе с твердым катодом, из-за наличия диафрагмы в электролизерах, строго ограничивается содержание кальция в рассоле), прозрачности рассола и содержанию в нем ионов тяжелых металлов.

О допустимой концентрации ионов кальция в рассоле для ртутного электролиза сложилось две точки зрения. По одной из них в рассоле допускается присутствие кальция на уровне растворимости в нем сульфата кальция порядка 1-1,2 г/л (при условии, что железа и других вредных примесей в рассоле немного); по другой — очистка рассола от кальция должна проводиться до уровня растворимости в нем карбоната кальция порядка 5 мг/л, т. е. такой же, как и в рассоле для диафрагменного электролиза.

Тогда для очистки рассола в соответствии с первой точкой зрения необходимо весь имеющийся в поваренной соли кальций, например в виде хлорида кальция, связать с ионом сульфата, добавив, например, в свежую соль недостающее до стехиометрического соотношения количество сульфата натрия. При растворении соли в рассол перейдет лишь то количество сульфата кальция, которое соответствует его растворимости — около 1,2 кг/м^3, а остальной сульфат кальция останется нерастворенным на складе соли в виде шлама. Такой метод очистки рассола от кальция не требует какого-либо специального оборудования.

Если же в соответствии со второй точкой зрения очищать рассол от кальция до уровня растворимости карбоната кальция (как это проводится при очистке рассола для диафрагменного электролиза), то нужно специальное оборудование: осветлители, фильтры и др.

Естественно, что в первом случае процесс проще, и к рассолу предъявляются следующие требования: содержание NaCl 305± ±5 кг/м^3; ионов кальция не более 1 кг/м^3; ионов магния не более 5 мг/л; сульфата натрия не более 5 кг/м^3; железа не более 0,5 мг/л; общая щелочность в пересчете на NaOH от 0,3 до 0,4 кг/м^3; содержание NaOH от 0,05 до 0,1 кг/м^3; прозрачность рассола по кресту

не менее 2000—3000 мм; амальгамная проба (количество водорода в $см^3$, выделившееся за 0,5 ч из пробы амальгамы 40 $см^3$) не более 0,3; температура 55—56° С.

В другом случае при более глубокой очистке содержание кальция в рассоле ограничивается 5 мг/л. Более высокие, чем в диафрагменном электролизе, требования к прозрачности рассола объясняются тем, что частицы шламов, содержащиеся в мутном рассоле и оседающие при электролизе на ртутном катоде, могут служить источниками выделения водорода.

Достигнуть более высокой прозрачности можно за счет двукратной фильтрации рассола через насыпные фильтры. Новым (по сравнению с диафрагменным электролизом) является требование, ограничивающее амальгамную пробу рассола. Амальгамная проба свидетельствует о наличии в рассоле в растворенном виде амальгамных ядов.

Анолит, выходящий из ртутных электролизеров с концентрацией около 270 $кг/м^3$, должен быть донасыщен твердой поваренной солью до нормальной концентрации и возвращен на электролиз. Донасыщение нельзя проводить на складах соли или в открытой аппаратуре, так как он содержит значительное количество растворенного хлора (хлоранолит). Для донасыщения хлоранолита используют специальные герметичные аппараты: сатураторы, куда загружают твердую соль и через слой которой прокачивается хлоранолит. Но даже при их наличии нельзя избежать удаления хлора хотя бы из части потока анолита. Эта операция необходима для того, чтобы иметь возможность очистить анолит от примесей, так как для их вывода еще не создана герметичная аппаратура. Поэтому перед операциями по очистке анолит нужно обесхлорить. Если примесей мало, то достаточно очистить лишь часть потока анолита, которая должна быть выбрана такой, чтобы количество выводимых из нее примесей равнялось бы их приходу со свежей солью. Тогда остальная часть потока анолита может не подвергаться очистке и сразу после электролизеров поступает для донасыщения солью в герметичные сатураторы.

Та часть анолита, из которой выводят примеси, обрабатывается в следующем порядке. 1. Анолит обесхлоривается, при этом основное количество растворенного хлора удаляется из него в виде полноценного хлор-газа. Оставшаяся часть хлора частично отдувается воздухом, а затем хлор, хлорноватистая кислота и ионы гипохлорита восстанавливаются химически до хлор-иона (химическое обесхлоривание). 2. При химическом обесхлоривании осаждается значительная часть примесей тяжелых металлов и полностью осаждается растворенная ртуть; полученные осадки отфильтровываются. 3. Донасыщают анолит солью и, если используют природную соль, процесс ведут на складах соли, если же донасыщают выварочной солью, то в специальных сатураторах. 4. Донасыщенный анолит очищают от ионов кальция, магния и сульфата, осаждая их в виде нерастворимых осадков. Осадки отделяются в осветлителях Дорра или же в аппаратах со шламовым фильтром. 5. Осветлен-

ный анолит фильтруют однократно или дважды через насыпные фильтры. 6. Доводят pH анолита до нормы подкислением соляной кислотой. 7. Охлаждают или нагревают анолит до нормальной температуры.

Многие из перечисленных операций аналогичны тем, которые проводятся при очистке рассола для диафрагменного электролиза (см. с. 80). Остановимся на тех из них, которые специально ведутся при очистке анолита ртутных электролизеров. Вакуумное удаление хлора из анолита производится в герметичных аппаратах при разряжении в $0{,}5 \cdot 10^5$ Па. Анолит предварительно подкисляют соляной кислотой, чтобы сдвинуть реакцию гидролиза хлора в сторону образования хлора, и подают его в аппарат при той же температуре, с какой он выходит из электролизеров (80° С). В этих условиях анолит закипает и из него удаляется хлор вместе с парами воды. Смесь хлора и водяных паров вакуум-насосом перекачивается в хлорный коллектор, подающий электролизный газ на охлаждение и осушку. Путем вакуумирования удается снизить содержание хлора в анолите с 0,6 до 0,1—0,15 кг/м³.

После этого анолит поступает в колонну, в которой хлор отдувается из анолита воздухом. Смесь хлора и воздуха передается в абгазную колонну для поглощения хлора. Отдувка позволяет снизить содержание хлора в анолите до 0,01—0,02 кг/м³. Остатки активного хлора в анолите разрушают восстановителями. Для этой цели используют графит, уголь, сульфид натрия, пероксид водорода. В основном на современных заводах активный хлор в анолите разрушают сульфидом натрия в щелочной среде (0,01—0,03% NaOH) по следующей реакции:

$$4NaClO + Na_2S = Na_2SO_4 + 4NaCl$$

При сульфидной очистке осаждаются растворенная в анолите ртуть

$$HgCl_2 + Na_2S = HgS + 2NaCl$$

и некоторые тяжелые металлы — амальгамные яды, однако не всегда полностью, как, например, хром, который не образует малорастворимых сульфидов, а сульфиды ванадия, германия и молибдена осаждаются лишь частично. Поэтому в зависимости от состава загрязняющих примесей необходимо каждый раз подбирать режим осаждения тех или иных амальгамных ядов.

Очистка анолита от кальция и магния аналогична той, которая проводится при диафрагменном электролизе. Особенностью ее является одновременная очистка анолита также и от иона сульфата. Здесь вместе с реагентами, вводимыми в осветлители для очистки от кальция и магния, вводят также раствор хлорида бария. При этом проходит следующая реакция:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

Ион бария вводят с некоторым недостатком, чтобы не загрязнять им анолит. Сульфат бария — труднорастворимое соединение — осе-

дает совместно с карбонатом кальция и гидроксидом магния в осветлителях.

Чтобы снизить количество примесей, вводимых вместе с солью в анолит, его донасыщают либо обратной солью, получаемой при электролизе с твердым катодом, либо выварочной солью, получаемой выпариванием подземного рассола. Перед выпариванием рассол очищают обычным способом от ионов кальция и магния, фильтруют через насыпной фильтр и упаривают в четырехкорпусной установке, отбирая из каждого корпуса выпавшую соль. Маточный раствор из последнего корпуса выпарной установки очищают от иона сульфата осаждением его хлоридом кальция. Осадок сульфата кальция — гипса — отделяют от раствора на центрифугах, а фильтрат присоединяют к свежему подземному рассолу.

Рассмотрим материальные потоки при получении очищенного и донасыщенного рассола. Воспользуемся для этого примерным материальным балансом ртутного электролиза, приведенным в табл. 15. Как следует из данных таблиц (см. с. 99), при получении 1 кг гидроксида натрия расходуется 35,7 кг/(кг NaOH) ($29{,}5 \cdot 10^{-3}$ м³/(кг NaOH) рассола с концентрацией 312 кг/м³ поваренной соли, а выходит из электролизеров 34 кг/(кг NaOH) анолита ($28{,}9 \cdot 10^{-3}$ м³/(кг NaOH), содержащего 270 кг/м³ поваренной соли. Вместе с анолитом выходит растворенный хлор с концентрацией 0,6 кг/м³. Рассмотрим его дальнейшее использование: 0,0145 кг/(кг NaOH) возвращается после вакуумирования в виде полноценного продукта на стадию осушки, охлаждения и компримирования хлора; 0,0029 кг/(кг NaOH) отдувается воздухом и поглощается в установках для улавливания абгазного хлора; 0,0003 кг/кг NaOH химически регенерируется сульфидом натрия.

Определим долю общего потока анолита, которую следует подвергнуть очистке: на каждый килограмм полученного 100%-ного каустика для донасыщения анолита нужно израсходовать 1,46 кг/(кг NaOH) поваренной соли. Если для этого используется обратная соль диафрагменного электролиза, практически не содержащая ионов кальция и магния, но загрязненная сульфатом натрия, например до 5%, то при очистке анолита необходимо вывести $0{,}05 \cdot 1{,}46 = 0{,}073$ кг/(кг NaOH) сульфата. Сульфат осаждают хлоридом бария до содержания в растворе 0,1 кг/м³ Na_2SO_4. Очистке подвергают лишь часть потока анолита, такую, чтобы в смеси очищенного и неочищенного анолита содержание Na_2SO_4 было бы не выше нормы — 5 кг/м³. Тогда объем очищаемого анолита на 1 кг гидроксида натрия должен быть равен 0,073: $(5-0{,}1) = 14{,}9 \times \times 10^{-3}$ м³. Это составляет $14{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 10^2 : 28{,}9 \cdot 10^{-3} = 52\%$ от общего потока анолита.

Технологическая схема и аппаратура. Технологическая схема процесса донасыщения и очистки анолита для случая, когда используют соль с малым количеством примесей, представлена на рис. 37. Анолит, идущий из электролизеров, донасыщается солью. Для этого он проходит через слой очищенной соли в герметичном сатураторе *2* и затем центробежным насосом *9* перекачивается че-

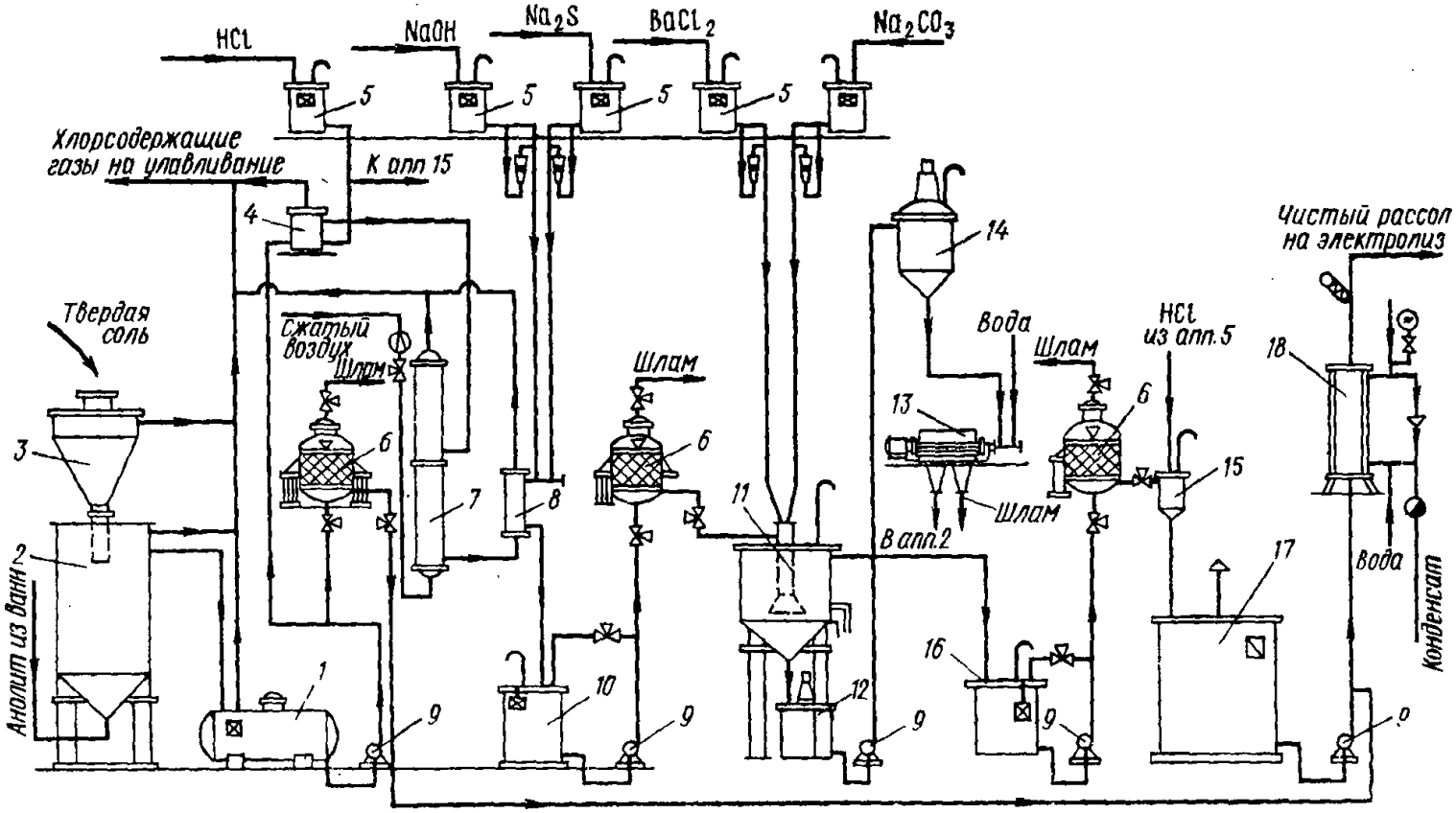


Рис. 37. Технологическая схема донасыщения анолита и очистки рассола для ртутного электролиза:

1 — бак для рассола; *2* — сатуратор; *3* — бункер для соли; *4, 15* — смесители; *5* — напорные баки; *6* — песочные фильтры; *7* — отдувочная колонна; *8* — уравнительная колонна; *9* — насосы; *10, 16* — приемные баки; *11* — осветлитель; *12* — бак с мешалкой; *13* — центрифуга для шлама; *14* — напорный бак; *17* — бак очищенного рассола; *18* — теплообменник графитовый

рез насыпной фильтр для очистки от графитовой пыли и нерастворившейся соли. После этого он делится на два потока. Основной поток, который не проходит очистки, перекачивается через графитовый теплообменник *18* и подается на электролиз. Меньший поток обесхлоривает. В показанной на рис. 37 технологической схеме на очистку ответвляется лишь одна десятая часть от общего потока анолита. Вакуумирование в этом случае не экономично и не применяется, а обесхлоривание ведут отдувкой воздухом.

Анолит перед отдувкой подкисляют в непрерывно действующем аппарате *4*, а затем продувают его воздухом в колонне *7*, насаженной кольцами Рашига. Смесь хлора и воздуха передается в поглотительную установку для улавливания хлора. В обесхлоренный анолит в непрерывно действующем смесителе *8* вводят растворы гидроксида натрия и сульфида натрия и выпавший осадок, содержащий сульфиды металлов и гидроксид кальция, отфильтровывают в насыпном фильтре *6*.

Далее анолит передают в осветлитель *11*, куда поступают растворы хлорида бария и соды. Осажденные шламы скапливаются на дне осветлителя и отжимаются в центрифуге *13*, а фугат возвращается в сатуратор. Осветленный раствор перекачивается через насыпной фильтр и поступает через непрерывно действующий подкислитель *15* в сборный бак *17*. Из бака рассол, подогретый в теплообменнике *18*, поступает на электролиз.

В рассольном цехе применяют оборудование обычной конструкции: осветлители, насыпные фильтры, колонны, о котором сказано в разделе очистки рассола для диафрагменного электролиза. Оно изготавливается в исполнении, защищенном от коррозии, или из неметаллов. Применяются главным образом гуммированные аппараты или аппараты, футерованные диабазовой плиткой. Трубы, фитинги изготавливают из фарфора, фторопласта или поливинилхлорида.

§ 15. Очистка, охлаждение и компримирование водорода из ртутных ванн

Водород, уходящий из разлагателей ртутных электролизеров, несет с собой 30—40% от общего объема водяных паров, пары ртути и капельную ртуть (в виде амальгамы натрия). Его охлаждают в трубчатых холодильниках холодной водой. Конденсат стекает в фазоразделители, в которых отстаивается ртуть, возвращаемая дальше в электролизеры. Выходящий из холодильников водород все еще содержит пары ртути. Глубокая отмывка от паров ртути производится при промывке водорода в насадочных колонках анолитом, содержащим хлор. При этом проходит химическая реакция окисления ртути хлором с образованием сулемы. Анолит для этой цели ответвляют от потока хлоранолита и после промывки водорода возвращают в анолитный цикл.

Водород, выходящий из анолитной промывочной колонны, несет с собой капли хлоранолита. Для освобождения от них водород

промывают в насадочной колонке, орошаемой раствором гидроксида натрия, а затем для отмывки от капель щелочного раствора промывается в колонне, орошаемой холодной водой. Газ транспортируется через поглотительную систему водокольцевым насосом.

Если же водород должен быть сухим, то тогда его перекачивают через аппараты, заполняемые твердым адсорбентом водяных паров, например силикагелем. На этом участке водород транспор-

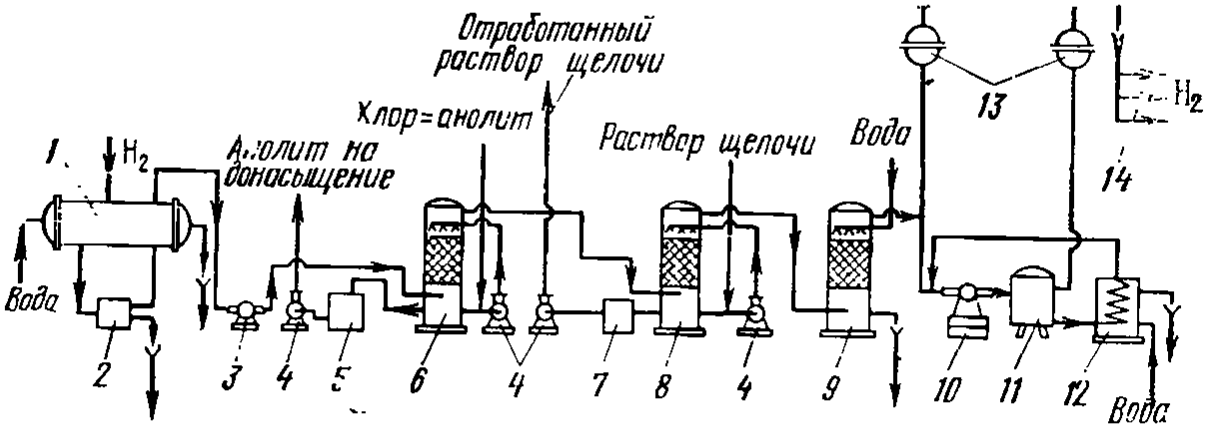


Рис. 38. Технологическая схема охлаждения, очистки и компримирования водорода:

1 — холодильник водорода; *2* — разделитель; *3* — водокольцевой насос; *4* — титановые насосы; *5* — бак; *6* — скруббер для промывки анолитом; *7* — промежуточный бак для щелочи; *8* — скруббер для промывки щелочью; *9* — скруббер для промывки водой; *10* — водокольцевой компрессор; *11* — водоотделитель; *12* — холодильник; *13* — огнепреградитель; *14* — гребенка

тируется сухой газодувкой типа Егера. Адсорбент периодически регенерируют, продувая через него горячий водород, который после этого перекачивается в начало технологической схемы очистки, охлаждения и компримирования водорода. Осушенный водород через огнепреградитель перекачивается потребителям. Технологическая схема охлаждения, очистки и перекачивания водорода представлена на рис. 38.

§ 16. Ионообменный метод получения каустической соды и хлора [21—24]

Для получения чистой каустической соды, не содержащей хлорида натрия, которая удовлетворяла бы требованиям вискозной промышленности, кроме электролиза хлорида натрия с ртутным катодом предложен ионообменный метод электролиза. Сущность метода заключается в том, как видно из рис. 39, что процесс электролиза хлорида натрия осуществляется в электролизерах с твердым катодом с использованием взамен асбестовой диафрагмы селективной ионообменной мембраны, которая пропускает ионы натрия в катодное пространство и препятствует прохождению туда ионов хлора. Диафрагма препятствует также прохождению ионов гидроксила из катодного пространства в анодное.

Ионообменный электролизер работает следующим образом. В его анодное пространство подается очищенный подкисленный

рассол NaCl. Здесь выделяется хлор. В катодное подается чистая вода и там выделяется водород и образуется щелочь. Таким образом, ионообменный электролизер работает так же, как и диафрагменный, но с тем отличием, что в его катодном пространстве образуется чистая щелочь без примеси хлорида натрия. При первых попытках создать ионообменный электролизер, из-за несовершенства мембраны, в нем получалась щелочь с повышенным содержанием NaCl с выходом по току 50—60%.

Для улучшения процесса было предложено применять трех- и четырехкамерные электролизеры, в которых сочетались ионообменные мембраны с обычными проточными диафрагмами. В таких электролизерах получали два катодных продукта: чистую щелочь и щелочь, отвечающую диафрагменному процессу с твердым катодом. Из-за сложности процесса и низких технико-экономических показателей способ не получил промышленного применения. Дальнейшие интенсивные работы привели к разработке хороших мембран. Фирма «Дюпон» разработала мембрану из полимера на основе перфторсульфокислоты с торговым названием «Нафион». В Японии разработана мембрана на основе стирола. Качество каустической соды, получаемой электролизом ионообменным методом, не уступает таковой, получаемой ртутным методом.

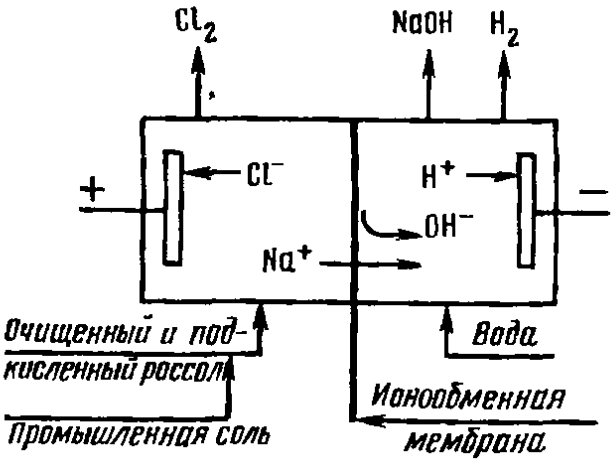


Рис. 39. Схема процесса электролиза с ионообменной мембраной

В отличие от ртутного метода ионообменный метод позволяет получать хлор, не загрязненный водородом. Сообщается, что установка по этому методу будет занимать меньшую площадь пола, а стоимость ее будет составлять 1/3 стоимости ртутной установки и, что особенно важно, будет решена проблема охраны окружающей среды от ртути. Метод электролиза с ионообменной мембраной начинает уже внедряться в промышленность. Фирма «Асахи Кемикл» ввела в действие установку на 40 тыс. т/г, а фирма «Денки Кечаку» пустила установку на 60 тыс. т/г. В Японии фирма «Касима хлор энд Алкали» планирует переоборудовать свою установку электролиза с ртутным катодом мощностью 264 тыс. т/г на ионообменный метод с использованием мембраны фирмы «Асахи Гласс». Она указывает, что выход по току у нее достигает 93—95%, концентрация NaOH 40—41% и расход электроэнергии 3300 кВт·ч/т NaOH.

Советскими исследователями было показано, что выход по току, напряжение электролиза и чистота получаемой каустической соды определяются такими свойствами мембраны, как влагоемкость, набухаемость, обменная емкость, толщина, и условиями

электролиза: температурой, плотностью тока, концентрацией получаемой каустической соды и наличием в исходном рассоле многозарядных ионов. Двух- и трехзарядные катионы уменьшают полезно используемую обменную емкость мембраны за счет их накопления при полной замене ионов Na^+ на многозарядные.

Наиболее стойкими оказались мембраны из сополимера тетрафторэтилена с перфторсульфоновой кислотой. С увеличением плотности тока, проходящего через мембрану, содержание хлорида каустической соде падает, а выход по току практически не изменяется, но несколько увеличивается напряжение на электролизере так как сопротивление мембраны на два порядка выше сопротивления свободного раствора.

СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА, ОБЩИЕ ДЛЯ ОБОИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРА И КАУСТИКА

§ 17. Охлаждение, осушка и перекачка хлора

Основы процесса и оборудование. Хлор, выходящий из электролизного отделения, несет с собой насыщенный водяной пар. Транспортировать, перекачивать и перерабатывать влажный хлор в обычном оборудовании нельзя, так как он коррозионно-активен разрушает черные металы. Требования к влажности хлор-газ и содержанию в нем негазообразных примесей устанавливаются в зависимости от того, каким путем он будет дальше использоваться и транспортироваться.

Для ряда производств, а также при перекачке и компримировании хлора ротационными компрессорами (РЖК) достаточно чтобы хлор содержал водяных паров не выше 0,04% (1280 кг/м^3) При перекачке хлора «сухими» компрессорами, турбокомпрессорами и винтовыми, сжимающими газ до давления $3{,}5 \cdot 10^5$ Па, содержание водяных паров во избежание коррозии компрессоров должно быть снижено до 0,02 (640 мг/м^3). При сжатии хлора сухими компрессорами до давления $12 \cdot 10^5$ Па содержание влаги в хлоре по той же причине должно быть не более 0,002% (64 мг/м^3).

Для любых видов переработки хлор предварительно нужно компримировать. Так, в производстве многих хлорорганических и хлорнеорганических продуктов сжать газообразный хлор нужно для того, чтобы преодолеть сопротивление трубопроводов и реакционной аппаратуры. Для этого достаточно иметь давление хлора $2 \cdot 10^5$—$3 \cdot 10^5$ Па. При производстве жидкого хлора на входе в установку для сжижения газообразный хлор должен иметь давление величина которого определяется принятой технологической схемой сжижения. Имеются установки, у которых давление газообразного хлора на входе в установки не должно быть ниже $3{,}5 \cdot 10^5$ Па У других установок давление хлора на входе не должно быть ниже $12 \cdot 10^5$ Па.

Подготовка газообразного хлора к дальнейшему использованию производится в специальном цехе, называемом отделением охлаждения, осушки и перекачки хлора. Здесь проводят следующие 4 операции: охлаждение горячего хлор-газа, поступившего из электролизного отделения; осушку хлора серной кислотой и доведение содержания в нем водяных паров до нормы; отделение от хлора негазообразных примесей; сжатие хлора до требуемого давления и перекачку на дальнейшую переработку. Аппараты для этих операций соединены последовательно в одну технологическую схему. Через них хлор проходит под действием разряжения, создаваемого в всасывающем патрубке хлорного компрессора, стоящего последним в этой цепочке.

Охлаждают хлор либо в холодильниках смешения, либо в поверхностных холодильниках. Холодильники смешения изготавливаются в виде колонн, футерованных кислотостойким покрытием с насадкой из колец Рашига. Сверху они орошаются холодной водой с плотностью орошения 5—6 $м^3/м^2$ в 1 ч. Снизу вверх со скоростью 0,3 м/с движется влажный хлор. Холодильники могут работать на свежей или же на оборотной воде. В первом случае подается водопроводная вода с температурой 2—5° С в зимнее время, в летнее время — вода из артезианских скважин с температурой 8—12° С. На охлаждение расходуется 1,65—2,5 $м^3$ воды на каждую тонну хлора. Отработанная вода имеет 65—70° С и содержит значительное количество хлора — около 0,9% от всей его выработки при электролизе. Перед сбросом в канализацию из нее необходимо выделить растворенный хлор, что и является главнейшим недостатком этого метода.

Во втором случае теплая хлорная вода, вытекающая из башни, охлаждается в поверхностных теплообменниках и снова подается на орошение колонны без выделения из нее хлора. Охлаждение хлорной воды перед подачей на башню ведут в две ступени в графитовых или титановых поверхностных теплообменниках. На первой ступени хлорная вода охлаждается наружной (зимой) или артезианской водой (летом), а на второй ступени — холодильным рассолом.

При охлаждении хлора в поверхностных титановых холодильниках хлор не смешивается с охлаждающей водой. Здесь, как и в предыдущем случае, газ охлаждают в две ступени. Насыщенный хлором конденсат, образующийся в поверхностных теплообменниках, обесхлоривается и сбрасывается в канализацию.

Для выделения основной массы хлора из хлорной воды и разрушения в ней остатков активного хлора перед сбросом в канализацию действуют двухступенчатые установки. В первой ступени через хлорную воду продувают острый пар. Вода при этом кипит и вместе с ее парами из воды отдувается хлор. Смесь водяных паров и хлора присоединяется к общей массе влажного хлора, идущего из электролиза на охлаждение. Таким путем удается снизить содержание хлора в холодной воде до 0,2 $кг/м^3$. Более эффективен процесс отпаривания хлорной воды в противоточной колонне, свер-

ху орошаемой хлорной водой, в низ которой подается острый пар. В ней удается снизить содержание хлора в воде до 0,1 кг/м при меньшем расходе пара.

Во второй секции дехлоратора производится разрушение остатков активного хлора в хлорной воде восстановлением его до хлор иона за счет окисления углерода. Процесс проходит по следующей реакции (90—95° С):

$$C + 2HClO = CO_2 + 2HCl$$

Для этого вторая секция дехлоратора заполнена насадкой из зерен графита размером 20—35 мм. В нее из первой секции перетекает после отпарки частично обесхлоренная вода. Окончательно обесхлоренная вода сбрасывается в водоемы.

Из холодильников хлор с температурой 15—20° С поступает на сернокислотную осушку. Процесс осушки основан на том, что упругость водяного пара над серной кислотой низка и резко понижается с ростом концентрации кислоты. Путем контакта хлора с крепкой серной кислотой и обмена влагой между газовой и жидкой фазами содержание влаги в хлоре может быть доведено до нормы.

Осушку ведут противотоком при 30° С в нескольких последовательно подключенных стальных башнях, насаженных кольцами Рашига. Чаще всего используют трехбашенные системы. В последней по ходу хлора башне (третьей) циркулирует 94—95%-ная H_2SO_4. В нее непрерывно добавляют свежую 96—98%-ную H_2SO_4. Во второй башне циркулирует 90—92%-ная H_2SO_4. Питают эту башню кислотой, отбираемой из циркуляционной системы третьей башни с концентрацией 94—95%. Первую башню орошают 74—76%-ной H_2SO_4, а питают кислотой второй башни (90—92%). Отводится в качестве отработанной кислота, содержащая 74—76% H_2SO_4. У каждой башни имеется свой собственный циркуляционный контур для кислоты, обрудованный баком, циркуляционным насосом и холодильником для охлаждения кислоты до 30° С.

Электролитический хлор, пройдя через аппараты для охлаждения и осушки, несет с собой некоторое количество мелко раздробленных жидких и твердых примесей: аэрозолей. Это серная кислота, хлорид натрия, увлеченные с хлором из электролизеров, сульфат натрия, образовавшийся из хлорида при контакте с серной кислотой, различные органические вещества. Перед компримированием и перекачкой хлора «сухими» компрессорами (турбокомпрессорами, винтовыми компрессорами) хлор должен быть очищен от аэрозолей так, чтобы их содержание не превышало 5 мг/м³. Для этого газ очищают на фильтрах. Для этой цели служат электрофильтры и фильтры из стекловолокон. Хлор, проходя через них, оставляет на фильтрующей поверхности твердые и жидкие частицы.

По одной из схем фильтры устанавливаются в двух местах: после башни для охлаждения хлора и после сушильной башни.

Первый задерживает все твердые аэрозоли и капельную воду, уносимую из башни для охлаждения. Так как этой воды относительно много, то ее достаточно для того, чтобы смыть с фильтрующей поверхности все твердые примеси. Второй фильтр, смонтированный после сушильных башен, улавливает только капельную серную кислоту, которая легко стекает с вертикальной поверхности фильтра. Установленные по этой схеме фильтры не нуждаются в регенерации.

По другой технологической схеме устанавливается только один волокнистый фильтр после сушильных башен. Он периодически подлежит замене.

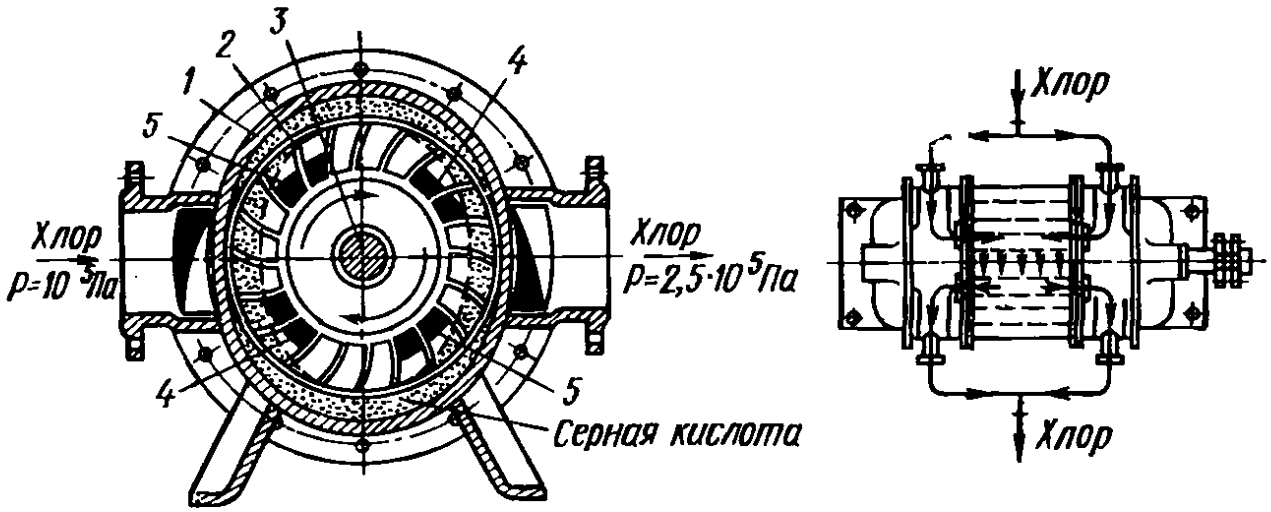


Рис. 40. Компрессор РЖК-600/1,5:
1 — корпус; *2* — ротор; *3* — вал; *4* — окно для всасывания хлора; *5* — окно для нагнетания хлора

Ротационные компрессоры для компримирования и перекачки хлора с жидким поршнем (РЖК) применялись ранее и сейчас еще широко применяются в хлорной промышленности. Схема устройства показана на рис. 40. Полый ротор компрессора перегорожен в радиальном направлении лопатками и разделен, таким образом, на отдельные секторы. Вращается он во внутренней полости корпуса компрессора — камере, имеющей эллиптическую форму, и установлен так, что его ось совпадает с осью камеры. В камере находится серная кислота, которая заполняет лишь часть ее объема. Остальной объем занят хлором. Захватываемая лопатками вращающегося ротора кислота под действием центробежной силы отбрасывается от центра камеры, в результате чего у стенок по всему периметру камеры образуется слой кислоты, в который погружены все лопатки вращающегося ротора. В момент движения лопаток ротора в районе малой оси эллипса они глубже погружены в пристеночный слой кислоты, чем лопатки, расположенные в районе большой оси. Таким образом, поверхность, отделяющая кислоту и хлор в каждом секторе ротора, при его вращении перемещается от периферии к центру и обратно, создавая эффект поршневого действия. За один оборот поверхность раздела в секторах

дважды приближается к оси ротора и дважды удаляется. При уд лении в соответствующих секторах создается разрежение, и г поступает в них через всасывающие окна в корпусе, мимо которы проходят в этот момент секторы ротора. При приближении п верхности раздела к оси ротора в соответствующих секторах со дается давление и сжатый в них газ через нагнетательные окна корпусе компрессора выталкивается в трубопровод. Вместе с г зом из компрессора через нагнетательные окна выталкивается часть серной кислоты. Смесь хлора и кислоты поступает в бак-кис лотоотделитель, имеющий теплообменник, в котором кислота отд ляется от хлора, охлаждается и возвращается обратно в компрес сор через всасывающие окна.

На отечественных заводах установлены главным образом ком прессоры РЖК-600/1,5, имеющие следующие паспортные данны производительность 600 м³/ч; давление хлора на выходе $2{,}2 \cdot 10^5$ Па число оборотов ротора 720 об/мин; мощность 55 кВт. На некоторы заводах имеются компрессоры, выпущенные в Финляндии, с пр изводительностью 2000 м³/ч, развивающие давление до $3 \cdot 10^5$ Па

Турбокомпрессоры — это прямоточные непрерывно действую щие многоступенчатые машины для сжатия газа. В их всасыва щий патрубок за счет разрежения, создаваемого компрессоро непрерывно поступает поток газа. Газ последовательно проход через несколько ступеней компрессора и в каждой из них его дав ление увеличивается. Ступень компрессора (рис. 41) состоит из ту бины (или двух параллельно работающих турбин), вращающей вместе с валом, направляющего аппарата — диффузора — и в носного холодильника, охлаждающего нагретый сжатый га В турбинах скорость газа под действием центробежных сил ув личивается, вследствие чего растет запас кинетической энерги В направляющем аппарате кинетическая энергия газа переходит потенциальную энергию давления. Между соседними ступеням устроены уплотнения, уменьшающие утечку газа вдоль вала и ступени с большим давлением в соседнюю ступень с меньшим дав лением. Уплотнения эти гребенчатого типа, а действие их основ но на том, что они создают дополнительное сопротивление прох ду газа в зазоре между валом и корпусом.

Отечественная промышленность выпускает четырехступенчаты компрессоры ХТК-2,5/3,5, имеющие 4 турбины (хлорный турб компрессор на 2500 м³/ч хлора и $3{,}5 \cdot 10^5$ Па). Паспортные данны компрессора следующие: производительность 2500 м³/ч, давлени всасывания $0{,}95 \cdot 10^5$ Па, давление нагнетания $3{,}5 \cdot 10^5$ Па, потреб ляемая мощность 170 кВт, число оборотов 10 500 об/мин.

Кроме этих компрессоров на отечественных заводах работаю французские: двух- и трехступенчатые (последний имеет 5 турбин) японские — восьмиступенчатые.

Для сжатия хлора до давления $12 \cdot 10^5$ Па отрабатываются ком прессоры типа ХТК, сжимающие газ в четырех ступенях до давле ния $12 \cdot 10^5$ Па, принимая на всосе хлор, предварительно комприми рованный до $3{,}5 \cdot 10^5$ Па в компрессоре ХТК-2,5/3,5.

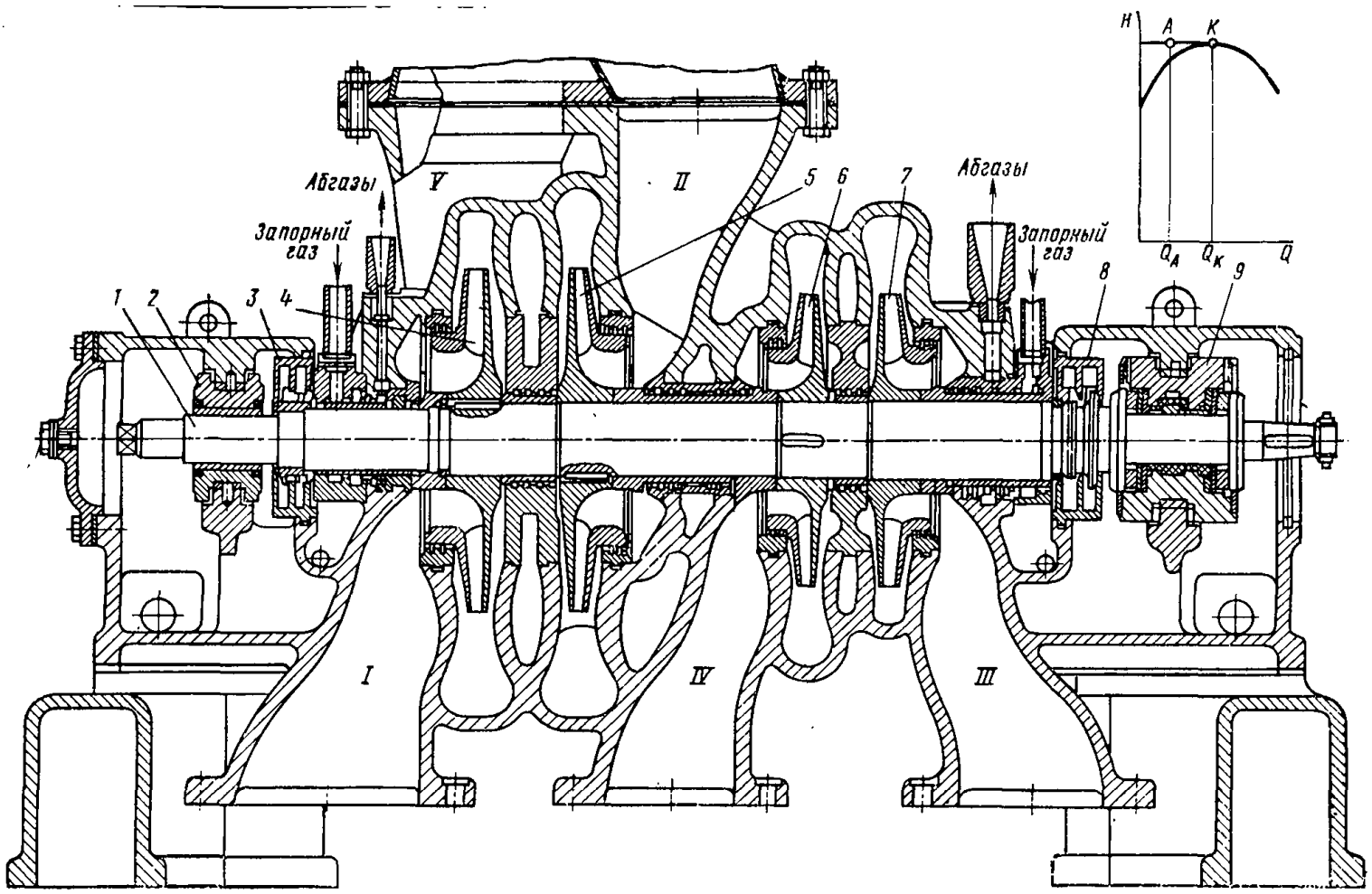


Рис. 41. Хлорный турбокомпрессор ХТК-2,5/3,5 и Q—H-кривая:

1 — вал ротора; *2* — радиальный подшипник; *3*, *8* — масляные ловушки; *4*, *6* — рабочие колеса соответственно первой и четвертой ступеней компрессора; *5*, *7* — то же, второй и третьей ступеней; *9* — радиально-упорный подшипник; *I*, *II*, *III*, *IV* — всасывающие патрубки соответствующих ступеней; *V* — нагнетательный патрубок первой ступени

Производительность турбокомпрессоров по объему перекачиваемого газа в отличие от ротационных компрессоров зависит от величины давления в ресивере или в трубопроводе, куда компрессор перекачивает газ. Эту зависимость, как и у всех центробежных машин, отражает так называемая Q—H-кривая. Нормальная работа компрессора проходит на участке правее критической точки $Q_к$, отмеченной на Q—H-кривой. Если компрессор окажется в условиях, когда он вынужден будет работать в области левее критической точки, например, когда будут прикрыты задвижки и расход газа Q_A через него будет снижен, начинается его неустойчивая работа, возникает явление, называемое «помпаж». При помпаже компрессор вибрирует и может разрушиться. Для предотвращения этого явления применяют антипомпажное устройство, действие которого основано на том, что автоматически при снижении расхода газа из нагнетательного трубопровода по байпасному трубопроводу хлор сбрасывается во всасывающий патрубок компрессора.

Винтовые хлорные компрессоры, эксплуатируемые за рубежом, разработаны и в СССР. Основной частью их является пара хорошо отработанных пришлифованных винтов (роторов), вращающихся в корпусе компрессора. Ведущий ротор имеет широкую выпуклую нарезку, ведомый — широкие впадины. Движение на ведомый винт с ведущего передается шестернями, и это обеспечивает их синхронное вращение. Зазор между винтами, а также между винтами и стенками корпуса весьма мал. С одной из сторон корпуса имеется всасывающий патрубок, окно которого расположено над местом сцепления обоих винтов. По мере их вращения газ, вошедший в компрессор и заполнивший пространство между зубьями, отсекается от всасывающего окна, продвигается вдоль осей винтов к нагнетательному патрубку, и сжимается до давления, которое имеется в ресивере.

Технологическая схема охлаждения, осушки и компримирования хлора. Через всю систему хлор из электролизного отделения протягивается турбокомпрессором *13* (рис. 42). Первым аппаратом на пути движения хлора является холодильник смешения *4*. Он охлаждается оборотной водой, которая, в свою очередь, охлаждается в две ступени в поверхностных холодильниках: в *21* — наружной или артезианской водой, в 22 — рассолом. Часть оборотной хлорной воды выводится из цикла и обесхлоривается в отпарном аппарате *1*. Затем хлор последовательно проходит через три сушильные башни *5*, сухую башню *10* (для улавливания брызг) и фильтр *12*. Кислота, циркулирующая в каждой из башен, перекачивается насосами *8* и проходит через холодильники *7* и фильтры *6*. Отработанная кислота из башни *5* отдувается от хлора воздухом в аппарате *18*. Воздух, загрязненный хлором, обезвреживается в промывной башне *17* раствором гидроксида натрия или соды. Раствор циркулирует через башню и периодически после насыщения гипохлоритом натрия передается потребителям.

Система охлаждения, осушки и компримирования хлора автоматизирована. Так как сопротивление фильтров и башни периодиче

ски меняется, то нужно регулировать разрежение на входе в компрессор. Это делается за счет автоматического перепуска хлора по байпасному трубопроводу с линии нагнетания в линию всасывания. Кроме того, каждая отдельная установка регулируется для стабилизации в ней режима работы. Так, регулируют температуру хлора на выходе из холодильников за счет подачи охлаждающей воды; уровень кислоты в сушильных башнях и ее температуру.

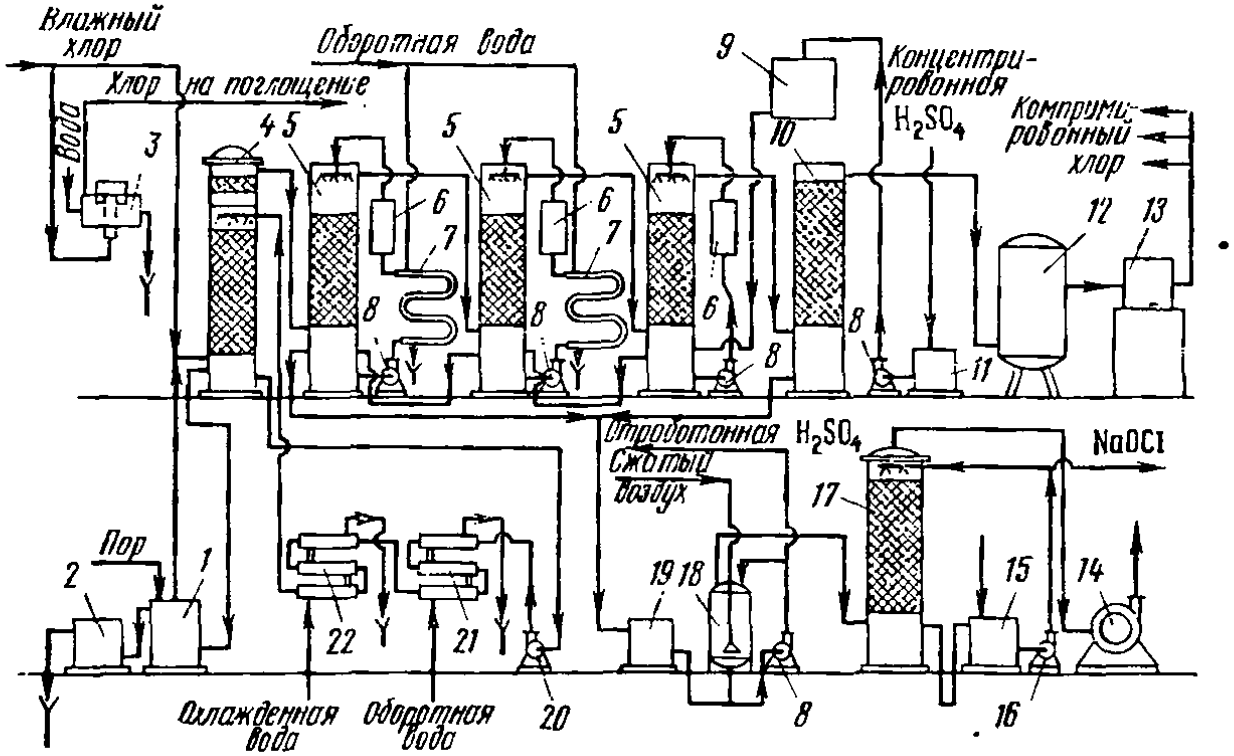


Рис. 42. Технологическая схема охлаждения, сушки и компримирования хлора:

1 — отпарка хлора; *2* — дехлоратор; *3* — гидрозатвор; *4* — холодильник смешения; *5* — башни для осушки хлора; *6* — фильтры серной кислоты; *7* — холодильники серной кислоты; *8* — насосы; *9* — бак для серной кислоты; *10* — брызгоуловительная башня; *11* — приемник концентрированной серной кислоты; *12* — фильтр хлор-газа; *13* — турбокомпрессор; *14, 15, 16, 17* — поглотительная установка для абгазного хлора; *18, 19* — аппаратура для отдувки хлора от серной кислоты; *20* — насос; *21, 22* — холодильники хлорной воды

Для управления и контроля за работой турбокомпрессора действует сложная система контрольно-измерительных и регулирующих приборов. Она смонтирована на центральном щите. С помощью этой системы управляют смазкой компрессора, охлаждением хлора, вентиляцией двигателя. В ее составе имеются системы сигнализации и блокировки. Контрольно-измерительные приборы показывают температуру в подшипниках, температуру газа, расход воды в холодильниках, давление хлора, давление запорного газа.

§ 18. Сжижение хлора

Основы процесса. Газообразный хлор, полученный в цехах электролиза, сжижают в следующих целях: 1) чтобы очистить хлор от газообразных примесей, вредных при дальнейшей его переработке; 2) для транспортировки хлора на другие предприятия; 3) для промежуточного хранения хлора.

Газообразный хлор сжижается тогда, когда его парциальное давление в смеси газов, из которой он конденсируется, становится равным упругости паров над жидким хлором. Совершенно чистый хлор без газообразных примесей можно сжижить в изотермически-изобарическом процессе (при постоянном давлении и температуре) в условиях, близких к равновесным.

Иначе обстоит дело, если хлор имеет в качестве примесей трудно сжижаемые газы, например водород или воздух. В этом случае, если вести процесс в условиях, близких к равновесным, нужно либо непрерывно понижать температуру охлаждения по мере сжижения хлора, либо поднимать давление газовой смеси.

Практически хлор из смесей с инертными газами сжижают уже в неравновесных условиях, но также в изотермически-изобарическом процессе, выбирая такую температуру охлаждающего агента и такое давление, которые близки к равновесным в конце процесса сжижения. Как уже говорилось, хлор, выходящий из электролизных цехов, несет с собой водород, кислород или оксид углерода (IV), воздух, пары воды и небольшое количество треххлористого азота.

Водород, воздух, кислород в установках для сжижения хлора не конденсируются. Газообразная вода и оксид углерода (IV) являются сравнительно легко конденсируемыми газами. Однако в составе электролизного газа их доля невелика и на начальной стадии сжижения они ведут себя как несжимаемые газы. Оба газа растворимы в хлоре, и при конденсации хлора вместе с ростом их парциального давления увеличивается и содержание их в растворенном виде в жидком хлоре. Этот рост продолжается до того момента, пока парциальное давление каждого компонента не станет равным упругости паров при температуре, до которой охлажден жидкий хлор. Тогда образуются новые фазы: жидкие или твердые, не смешивающиеся с жидким хлором. Важнейшая из них — жидкий или твердый раствор гидрата хлора в воде.

Последняя из перечисленных примесей — треххлористый азот — полностью переходит в растворенном виде в жидкий хлор.

Отношение количества полученного жидкого хлора к общему количеству поданного на сжижение газообразного хлора называется *степенью сжижения*. Очевидно, что из-за наличия в хлоре газообразных инертных примесей получить стопроцентную степень сжижения нельзя. Практически же в производственных условиях удается получить настолько высокие степени сжижения, что в этих случаях говорят о стопроцентном сжижении хлора.

Сжимают хлор в компрессорах для перекачки хлора. Так, ротационные компрессоры с жидким поршнем позволяют сжать хлор до давления $2{,}5 \cdot 10^5$ Па (некоторые зарубежные — до $3 \cdot 10^5$ Па).

Четырехступенчатые турбокомпрессоры ХТК-2,5/3,5 дают давление $3{,}5 \cdot 10^5$ Па. Турбокомпрессоры ХТК второй ступени сжатия позволяют повысить давление хлора до $12 \cdot 10^5$ Па. Некоторые старые поршневые компрессоры (имеющие сравнительно низкую производительность) сжимают хлор до давления $6 \cdot 10^5$—$9 \cdot 10^5$ Па.

Холод к конденсаторам хлора подводят либо холодильным рассолом, либо, совместив в одном аппарате конденсатор хлора и испаритель холодильной машины, кипящим хладоагентом — хладоном (фреоном) или аммиаком. Обычно в качестве холодильного рассола используют 30%-ный раствор хлорида кальция, замерзающий при —55° С. Рассол прокачивают через испаритель холодильной машины, где он охлаждается, и передают его в конденсаторы хлора. Когда нужно более глубокое охлаждение хлора, то ведут его часто в две ступени; вначале охлаждая хлор рассолом до —20, —25° С, а затем для более глубокого охлаждения, испаряя в конденсаторах хлора второй ступени кипящий хладон, аммиак или даже жидкий хлор, совмещая для этого в одном аппарате конденсатор хлора и испаритель холодильной машины. Чтобы получить температуру —60° С, можно использовать в качестве хладоагента хладон-12; при охлаждении до температур —80° С — хладон-22.

Цехи для сжижения хлора строят на такую же производительность, как и цехи электролиза. В них, в зависимости от имеющихся компрессоров для перекачки хлора и ресурсов холода, применяют одну из следующих технологических схем для сжижения хлора.

1. Схему с конденсацией хлора при высоком давлении. В этом случае хлор сжимают до $12 \cdot 10^5$ Па, охлаждают на первой ступени водой с температурой около 25° С. При этом на первой ступени степень сжижения составит 80—85%. На второй ступени конденсаторы охлаждают холодильным рассолом или кипящим хладоагентом до —20° С, применяя одноступенчатые холодильные машины.

2. Схему с конденсацией хлора при среднем давлении около $3 \cdot 10^5$ Па. На первой ступени конденсаторы охлаждают рассолом до —20° С, на второй ступени—кипящим хладоном до —60° С.

3. Схему с глубоким охлаждением хлора. В этом случае хлор компримируют до давления $1{,}7 \cdot 10^5$—$2 \cdot 10^5$ Па и охлаждают на первой ступени до —35—40° С, на второй ступени до —70—80° С кипящими хладонами, применяя двухступенчатые холодильные машины.

Наиболее простая — вторая схема, так как здесь не нужно двукратно компримировать хлор, как в первой схеме (сначала от давления $1 \cdot 10^5$ до $3{,}5 \cdot 10^5$ Па, а затем в компрессорах второй ступени от давления $3{,}5 \cdot 10^5$ до $12 \cdot 10^5$ Па), и затрачивается меньше холода, чем по третьей схеме. Процесс по второй технологической схеме, называемый комбинированным методом сжижения хлора, получил наибольшее распространение, хотя работа по первой схеме оказывается более экономичной.

Разделение процесса конденсации хлора на две ступени иеобходимо еще и по следующей причине. По мере сжижения хлора исходная газовая смесь все в большей и большей мере обогащается водородом и, наконец, наступает момент, когда содержание водорода в смеси достигнет 4%. Дальнейшую конденсацию хлора проводить уже нельзя, так как это приводит к образованию взрывоопасных смесей хлора и водорода. В этот момент смесь разбав-

ляют азотом в такой мере, чтобы при дальнейшей конденсации хлора на второй стадии охлаждения, в конце процесса, не образовалась бы взрывоопасная смесь газов.

В современных условиях, применяя при сжижении хлора двухстадийную конденсацию и двухступенчатые холодильные машины, удается достигнуть 98—99,8% степени сжижения. Глубина сжижения в значительной мере зависит от количества газовых примесей в хлоре и, в частности, от количества водорода.

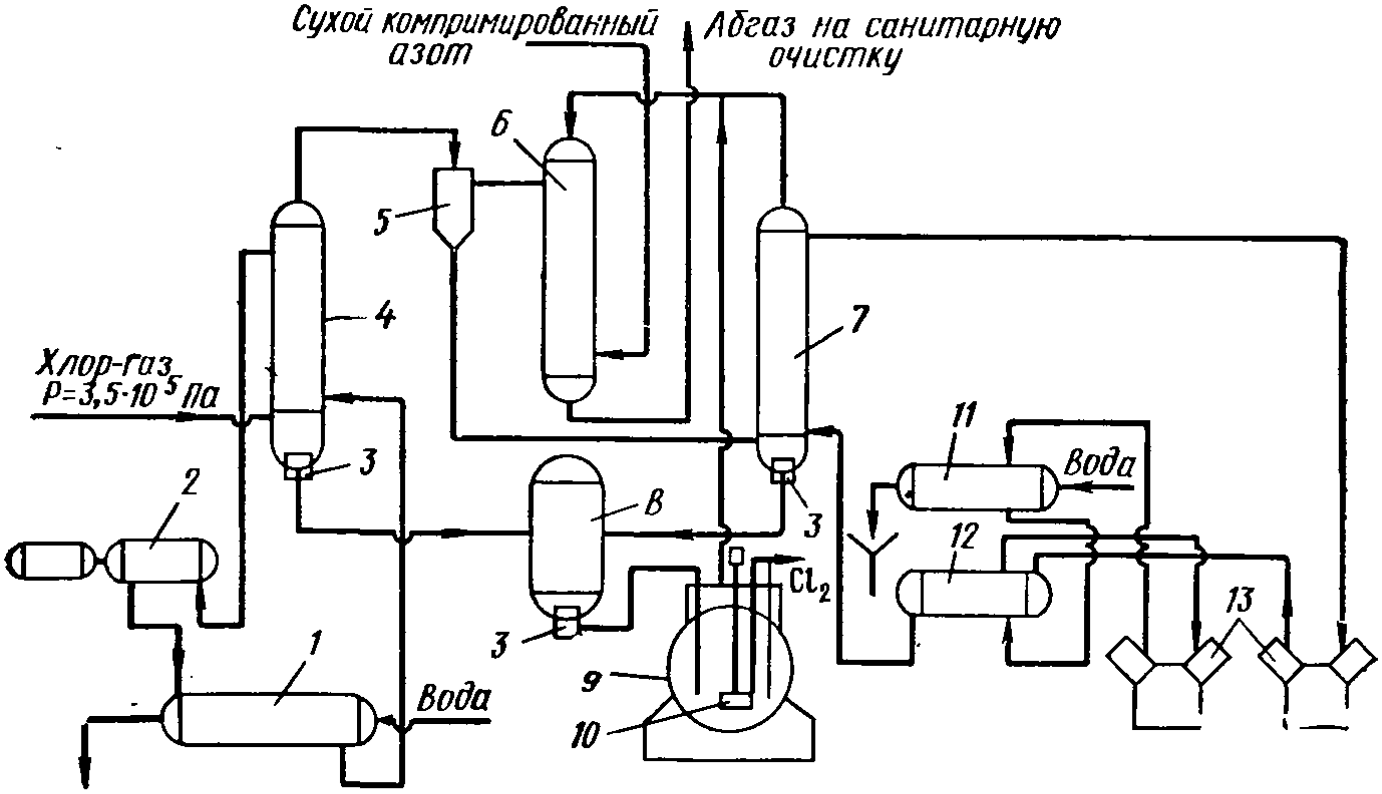


Рис. 43. Принципиальная двухступенчатая схема сжижения хлора комбинированным методом при давлении $3{,}0 \cdot 10^5$—$3{,}5 \cdot 10^5$ Па:

1 — конденсатор фреона; *2* — турбокомпрессор для фреона; *3* — поплавковые регуляторы уровня; *4* — конденсатор хлора первой ступени; *5* — смеситель абгаза с азотом; *6* — теплообменник; *7* — конденсатор хлора второй ступени; *8* — смеситель жидкого хлора; *9* — сборник жидкого хлора; *10* — погружной насос для перекачивания хлора; *11* — конденсатор фреона; *12* — конденсатор-испаритель фреона; *13* — компрессоры для фреона

Контролируя содержание водорода в газах, и ведут управление процессом сжижения. Так как давление сжатия зависит от конструкции компрессора и практически не может быть изменено, то для управления процессом регулируют температуру холодильного агента, изменяя положение дроссельного вентиля холодильной машины.

Технологическая схема сжижения. На рис. 43 приведена схема сжижения хлора комбинированным методом. Хлор из турбокомпрессора под давлением $3{,}5 \cdot 10^5$ Па поступает в конденсатор хлора *4*, охлаждаемый кипящим хладоном. Сконденсировавшийся жидкий хлор поступает в смеситель *8*, куда также передается жидкий хлор, сконденсировавшийся на второй ступени сжижения. Газы из конденсатора *4* проходят через смеситель *5*, где к ним подмешивается сухой компримированный азот, охлажденный в холодильнике *6*. Охлаждение азота производится абгазами, выходящими после второй стадии сжижения. Смесь газов после первой стадии сжиже-

ния и азот поступает в конденсатор 7, являющийся в то же время испарителем двухступенчатой холодильной машины.

Сжиженный хлор из смесителя *8* поступает в сборник *9*, откуда перекачивается потребителям погружным насосом *10*. Абгазы, содержащие 10—11% хлора, около 20% CO_2, водород и инертные газы, поступают на установку для поглощения хлора.

В качестве конденсаторов хлора могут быть использованы теплообменники любого типа — кожухотрубчатые, трубчатые (при включении конденсаторов в схему холодильной машины) или змеевики, погруженные в емкость, через которые циркулирует рассол.

Сжиженный хлор поступает либо на склады жидкого хлора и оттуда в транспортные емкости (цистерны, бочки или баллоны), либо в испарители.

Испаренный хлор освобожден от водорода, но содержит оксид углерода (IV) и пары воды. В тех случаях, когда эти примеси вредны, принимают меры к снижению их содержания в жидком хлоре. Оксид углерода (IV) отдувают из него в скрубберах, пропуская противотоком жидкий хлор и компримированный и предварительно охлажденный газообразный хлор, идущий на сжижение. В конечном итоге CO_2 переходит в абгазы. Для уменьшения количества паров воды проводят более тщательную сушку хлора перед сжижением. Для этого же при передавливании жидкого хлора воздухом используют только тщательно осушенный воздух.

Испарение хлора можно проводить либо в объемных, либо в проточных испарителях. В проточных испарителях любого типа, например кожухотрубчатых теплообменниках, по трубкам течет перекачиваемый насосом испаряющийся хлор, а в межтрубное пространство подается горячая вода с температурой 50—60° С. При этой температуре давление испаренного хлора составляет $10 \cdot 10^5$—$12 \cdot 10^5$ Па.

В объемные испарители типа герметичных аппаратов с рубашкой, обогреваемых водой, хлор подается обычно передавливанием и испаряется с зеркала жидкости. В этих аппаратах может накапливаться треххлористый азот. Когда его концентрация в остатке жидкого хлора, находящегося в испарителе, достигнет 5%, смесь становится взрывоопасной и может взорваться от случайных причин. Поэтому периодически производят полное опорожнение емкости объемных испарителей.

Для хранения или перевозки значительного количества жидкого хлора используют горизонтальные емкости от 15 до 125 м³ или цистерны грузоподъемностью 20—50 т. Для хранения малых количеств — специальные бочки (контейнеры) емкостью 0,5 и 1 м³ и стальные баллоны емкостью 20 и 55 л. Все эти емкости рассчитаны на рабочее давление $15 \cdot 10^5$ Па, равное упругости паров хлора при 50° С. Их нужно тщательно защищать от нагрева выше этой температуры, например от нагрева прямыми солнечными лучами. Так как жидкий хлор имеет высокий термический коэффициент расширения, то емкости заполнять им полностью нельзя во избежание резкого подъема гидростатического давления при случайном повы-

шении температуры (предельная норма залива 1,25 кг жидкого хлора на 1 л емкости).

В последнее время в связи с ростом мощности хлорных заводов переходят к хранению жидкого хлора в больших емкостях, например до 2000 м³, под нормальным давлением и температуре —34° С. Емкости имеют форму шара с хорошо теплоизолированными стенками. В них перекачивается холодный жидкий хлор с установок для сжижения, и низкая температура хлора сохраняется здесь длительное время. За счет теплопередачи от наружного воздуха небольшое количество хлора все же испаряется, а газообразный хлор отводится на сжижение. Из емкости в емкость хлор чаще всего передается передавливанием воздухом, для чего устанавливаются специальные воздушные компрессоры, рассчитанные на давление $15 \cdot 10^5$ Па.

Учитывая особую опасность прорыва хлора в атмосферу, в цехе сжижения хлора действуют строгие правила безопасности. Они предусматривают: а) тщательный контроль за состоянием емкостей, трубопроводов, аппаратов и запорных приспособлений, ежегодную их проверку и гидростатическое испытание запорных приспособлений; б) контроль за концентрацией водорода в газовых смесях и меры, предотвращающие накапливание его в взрывоопасных концентрациях; в) контроль за содержанием в жидком хлоре трехлористого азота и меры, предотвращающие накопление его в нем во взрывоопасных концентрациях; г) контроль за степенью наполнения емкостей и трубопроводов; д) контроль за улавливанием хлора из абгазов.

Необходимо также исключить возможность увлажнения хлора, так как если сухой хлор не оказывает коррозионного действия на сталь, то газообразный хлор с небольшим количеством водяных паров или же отдельная водная фаза, получающаяся иногда в конденсаторах жидкого хлора, коррозионно активны.

Чтобы повысить безопасность установок для сжижения, хранения и транспорта хлора, применяют схемы автоматизированного управления и контроля за их работой. Схемы эти на разных заводах неодинаковы, но в некоторых из них имеются общие элементы. Так, автоматически поддерживается температура жидкого хлора в конденсаторах, увеличивая или уменьшая подачу в них хладоагента. Автоматически контролируется состав исходного хлора и газов после первой и второй ступеней конденсации. Применяется автоматическое разбавление абгазов по импульсу от газоанализатора, определяющего содержание в них водорода. Автоматически регулируется подача и температура горячей воды в испарители, а также подача жидкого хлора. Автоматически контролируется уровень хлора в емкостях. Для контроля содержания хлора в газах применяются фотометрические газоанализаторы УФ-6208, а для абгазов — УФ-6207. Для определения содержания водорода — термокондуктометрический газоанализатор ТКГ-18. Для сигнализации предельного содержания водорода — ТКГ-17. Объем жидкого хлора в различных сосудах измеряют емкостными уровнемерами

ДУЭ-2 или радиоактивными уровнемерами УР-4, УР-6 или УР-8. Основные показатели технологического процесса — давление, температура, состав газов, расход хлора, уровни жидкого хлора — передаются на центральный щит управления. Со щита дистанционно управляют арматурой на линиях для передачи жидкого хлора.

§ 19. Плавка каустика

Твердый каустик содержит влаги 0,3—0,7%. Кроме гидроксида натрия в нем присутствуют в соответствии со стандартом примеси поваренной соли, соды и оксидов металлов. Твердый каустик выпускается и хранится в железных барабанах в виде монолитных цилиндров либо в чешуированном виде.

Получают твердый каустик выпариванием воды из 42%-ного или 50%-ного стандартного раствора гидроксида натрия.

Выпаривание ведется при кипении с обязательным условием, чтобы концентрируемый раствор все время оставался бы жидким. Процесс называется плавкой каустика. Температура кипения раствора с ростом концентрации непрерывно увеличивается, и для того, чтобы удалить последние порции воды, нужно повысить температуру до 500° С.

Обычно операцию плавки ведут в две стадии, каждая проходит в особом котле с огневым нагревом, с емкостью, рассчитанной на 16 т каустика. В котле-подогревателе, обогреваемом до 300—350° С, ведут предварительную упарку раствора, непрерывно добавляя в него по мере снижения уровня (приблизительно в течение 2,5 сут) свежие порции 50%-ного или 42%-ного каустика. После того как котел-подогреватель будет заполнен (содержание гидроксида натрия в массе будет более 90%), расплав самотеком спускают в котел-плавильник, стоящий несколько ниже и нагреваемый до 500—550° С.

Окончательную упарку ведут в течение двенадцати часов. Затем плав в течение 12 ч охлаждают до 350° С. Во время охлаждения происходит отстаивание из плава твердых примесей. Верхний осветленный слой расплава перекачивают погружным насосом в стальные барабаны или же в корыто вращающегося барабана-кристаллизатора, на охлаждаемых стенках которого образуется слой твердого каустика. Слой срезается при вращении барабана установленным у него ножом, а срезанный каустик в виде чешуек грузится в барабаны.

Донный слой каустика в котле, содержащий различные твердые примеси и оксиды железа, растворяется в воде. Раствор фильтруется и направляется на стадию упаривания электролитических щелоков.

Чугунные котлы, работающие при высокой температуре, выдерживают около 100 плавок. Причиной их выхода из строя является коррозия материала котла (железа) в каустической соде.

Для защиты стенок котла от коррозии при плавке в реакционную массу вводят натриевую селитру. В конце операции избыток

селитры, присутствующий в массе плава, разрушают добавкой серы.

Для выпуска особо чистого твердого каустика из жидкого каустика ртутного электролиза плавку ведут в котлах из никеля или серебра.

§ 20. Регенерация хлора из соляной кислоты электролизом

В производстве ряда хлорорганических продуктов, оксида магния из его хлоридов и некоторых других в качестве отхода выделяется соляная кислота или хлористый водород, называемые абгазными. В ряде случаев возникают трудности с их утилизацией и тогда применяют электролиз соляной кислоты, с помощью которого газообразный хлористый водород или соляную кислоту расщепляют на водород и хлор. В настоящее время за рубежом этот процесс находит промышленное применение.

Суммарная реакция при электролизе дается следующей формулой:

$$HCl = 1/2H_2 + 1/2Cl_2$$

Так как газы, выделяющиеся на электродах, в смеси взрывоопасны, пространство между катодом и анодом разделяют плотной диафрагмой.

Особую трудность при электролизе представляет подбор конструкционных материалов, особенно электродов. Еще не найдены годные для этой цели металлы, имеющие умеренную стоимость, и практически единственным конструкционным материалом для электролизеров служит графит. Диафрагмы делают из перхлорвиниловой или фторлоновой ткани. Самой удобной формой электролизера из графита является биполярный электролизер фильтрпрессного типа. Электролизер состоит из пакета рам, между которыми заложены диафрагмы, рамы стянуты между собой болтами.

Основой каждой плиты является рама из фаолита или другого коррозионно-стойкого материала. Средняя часть плиты делается наборной из вклеенных в раму графитовых рифленых плит, образующих сплошную перегородку. Она заглублена относительно плоскости рамы. Графитовая перегородка служит биполярным электродом. При смыкании двух соседних рам между электродами остается полость, служащая межэлектродным пространством. Ее разделяет диафрагма, зажимаемая между рамами. Поперек плит в рамах, имеются сквозные отверстия, совпадающие между собо при сборке электролизера, вследствие чего вдоль оси электролизера образуются сплошные каналы. Каналы служат для раздельног отвода газов и подачи электролита отдельно в катодное и анодно пространства каждой электролизной ячейки.

Побочным процессом на аноде является выделение кислорода Но если концентрапия соляной кислоты в электролите больш

11—15%, то этот процесс сдерживается и с высоким выходом по току выделяется хлор. Чтобы концентрация HCl во время процесса не понижалась, электролиз ведут с протоком электролита через электролизную ячейку.

Схемы питания электролизера электролитом могут быть различными. В основном все электролизеры работают с циркуляцией электролита, имеющего оптимальную концентрацию с выводом из цикла части кислоты на донасыщение газообразным хлористым водородом. Оптимальной по концентрации следует считать 20%-ную кислоту, которая имеет наиболее высокую электропроводность (76,15 См/м при 18° С), что обеспечивает наиболее низкое из возможных напряжение электролиза. При циркуляции кислота проходит через графитовый холодильник, снимающий теплоту, которая выделяется при электролизе. Напряжение электролиза лежит в пределах 2—2,3 В.

В рекламном проспекте на электролизер фирмы «Уде» приведены следующие показатели его работы: число ячеек 30; нагрузка 3000 А; плотность тока 2300 А/м^2; напряжение 2 В; выход по току 98%; температура в электролизере 70° С; концентрация HCl в электролите 20%.

§ 21. Техника безопасности в хлорном производстве и охрана окружающей среды

Опасность для персонала в производстве хлора, водорода и каустической соды определяется высокой токсичностью хлора и ртути, возможностью образования в аппаратуре взрывоопасных газовых смесей хлора и водорода, водорода и воздуха, а также растворов треххлористого азота в жидком хлоре, применением в производстве электролизеров — аппаратов, находящихся под повышенным электрическим потенциалом относительно земли, свойствами едкой щелочи, вырабатываемой в этом производстве.

Вдыхание воздуха, содержащего 0,1 мг/л хлора в течение 30—60 мин, опасно для жизни. Вдыхание воздуха, содержащего более 0,001 мг/л хлора, раздражает дыхательные пути. Предельно допустимая концентрация хлора в производственных помещениях 0,001 мг/л. Для защиты от хлора при неисправностях или аварийных ситуациях все находящиеся в цехах люди должны иметь при себе и своевременно применять противогазы марок «В» или «БКФ» (кроме цехов ртутного электролиза), а также защитную спецодежду: суконные или прорезиненные костюмы, резиновые сапоги и рукавицы. Коробки противогазов против хлора окрашены в желтый цвет.

Ртуть более ядовита, чем хлор. Предельно допустимая концентрация ее паров в воздухе составляет 0,00001 мг/л. Она поражает организм человека при вдыхании и при попадании на кожу, а также при соприкосновении с амальгамированными предметами. Пары и брызги ее адсорбируются (поглощаются) одеждой, кожей,

зубами. В то же время ртуть легко испаряется при температуре, имеющейся в цехе электролиза, и концентрация ее паров в воздухе намного превышает предельно допустимую. Поэтому цехи электролиза с жидким катодом оборудуют мощной вентиляцией, которая при нормальной работе обеспечивает в атмосфере цеха допустимый уровень концентрации паров ртути. Однако этого недостаточно для безопасной работы. Еще необходимо соблюдать так называемую ртутную дисциплину: выполнять правила обращения с ртутью. Следуя им, персонал до начала работы проходит через санпропускник, в чистом отделении которого оставляет домашнюю одежду и одевает свежевыстиранное белье, являющееся спецодеждой. В конце смены верхняя спецодежда и грязное белье оставляются в грязном отделении санпропускника, а работающие принимают душ, чистят зубы и в чистом отделении санпропускника одевают домашние вещи.

В цехах, в которых работают с хлором и ртутью, следует пользоваться противогазом марки «Г» (коробка противогаза окрашена в черный и желтый цвета) и резиновыми перчатками. Правила «ртутной дисциплины» предусматривают, что работа с ртутью и амальгамированными поверхностями должна производиться только под слоем воды; пролитая ртуть должна тотчас же смываться в канализацию, где имеются ртутные ловушки.

Приемы безопасного ведения процесса на различных стадиях производства хлора и каустика как в электролизерах с твердым катодом, так и в электролизерах с ртутным катодом приведены в гл. II, § 7, 11 и 18; в гл. I, § 1—5 и рассмотрены также условия обеспечивающие безопасность от поражения электрическим током при обслуживании электролизеров.

Для окружающей среды представляют опасность выбросы хлора и паров ртути в атмосферу, сбросы в сточные воды солей ртути и капельной ртути, соединений, содержащих активный хлор, и отравление почвы ртутными шламами. Хлор в атмосферу попадает при авариях, с вентиляционными выбросами и абгазами из различных аппаратов. Пары ртути выносятся с воздухом из вентиляционных систем. Норма содержания хлора в воздухе при выбросе в атмосферу 0,03 мг/м^3. Эта концентрация может быть достигнута, если применять щелочную многоступенчатую промывку абгазов. Норма содержания ртути в воздухе при выбросах в атмосферу 0,0003 мг/м^3, а в стоках при сливе в водоемы 4 мг/м^3. Для очистки воздуха до столь низкого содержания в нем ртути применима технологическая схема, описанная в гл. II, § 15, для очистки водорода, дополненная на концевом участке скрубберами с активированным углем.

Ртутьсодержащие сточные воды следует хлорировать, чтобы перевести капельную ртуть в растворимую сулему, а затем осадить нерастворимый сульфид ртути и регенерировать его в соответствии с § 2—11 гл. II. Шламы, содержащие ртуть, перед захоронением следует хлорировать, выщелачивать из них сулему и осаждать ртуть сульфидом натрия.

ГЛАВА III

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ [16, 18, 26]. ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

В гл. I и II были рассмотрены процессы электролиза, при которых под действием электрического тока происходит разложение продуктов на его составляющие части. Однако при помощи электрического тока можно осуществлять и синтез сложных неорганических и органических соединений. Такой процесс называется *электрохимическим синтезом.* В руководстве рассматриваются лишь процессы электрохимического синтеза неорганических соединений. Процессы электрохимического синтеза могут проходить как на аноде, так и на катоде или в объеме электролита в условиях взаимодействия электродных продуктов. Анодные процессы, получившие название электролитического окисления, протекают с потерей электрона, а на катоде процессы связаны с присоединением электрона и называются электровосстановительными.

Все реакции электрохимического синтеза могут быть разделены на несколько типов.

Первый тип окислительно-восстановительных реакций, при котором происходит лишь изменение степени окисления или восстановления иона:

$$Fe^{2+} \mp e^- \rightleftarrows Fe^{3+};\ Fe(CN)_6^{4-} \mp e^- \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-}$$

$$MnO_4^{2-} \mp e^- \rightleftarrows MnO_4^-$$

Реакции такого типа в большинстве случаев протекают обратимо.

Окислительно-восстановительные реакции другого типа сопровождаются изменением состава ионов или молекул, например Mn^{2+} в слабокислой среде окисляется в марганцевую кислоту:

$$Mn^2 + 4H_2O - 5e^- \rightarrow MnO_4^- + 8H^+$$

при окислении соляной кислоты образуется хлорная кислота:

$$HCl + 4H_2O - 8e^- \rightarrow HClO_4 + 8H^+$$

а при восстановлении сернистой кислоты образуется гидросернистая кислота:

$$2SO_3^{2-} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$$

Следующий тип реакции связан с полимеризацией анионов:

$2SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow S_2O_8^{2-}$ (окисление сульфата в пероксосульфат)

$2SO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_2O_6^{2-}$ (окисление сульфита в дитионат)

$2CO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow C_2O_6^{2-}$ (окисление карбоната в пероксокарбонат)

Каждый обратимый окислительно-восстановительный процесс характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом, который приобретает индифферентный электрод, погруженный в раствор, содержащий вещество в окислительной и восстановительной форме. Этот потенциал определяется по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{окис}}{C_{восст}},$$

где E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы.

Для процессов, в которых происходит лишь изменение степени окисления ионов, например $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$, окислительно-восстановительный потенциал зависит только от концентрации этих ионов:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

Для процессов, где происходит изменение состава ионов, например $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$, окислительно-восстановительный потенциал зависит также и от концентрации других ионов:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

На ход окислительно-восстановительных процессов большое влияние оказывают природа материала электрода и состояние его поверхности; электродная и объемная плотность тока; состав раствора и влияние добавок и примесей в нем; температура раствора; условия проведения процесса (перемешивание электролита, наличие диафрагмы).

Природа материала электрода и состояние его поверхности. Окислительно-восстановительный процесс в значительной степени зависит от потенциала электрода и перенапряжения кислорода или водорода на нем. Для трудно протекающих процессов требуются электроды с высоким перенапряжением газов. В этом случае основная доля тока будет расходоваться на проведение полезного процесса.

Наиболее пригодным материалом электрода для проведения окислительного процесса при высоких анодных потенциалах является платина. Из-за высокой стоимости платины в качестве токоподводящего материала стали применять титан, покрытый тонким слоем платины. В последние годы для ряда процессов начали применять титан, покрытый оксидами рутения или других стойких в процессах окисления оксидов. В некоторых процессах могут использоваться аноды из диоксидов свинца, марганца или магнетита.

В процессах электросинтеза, протекающих в щелочной среде, могут применяться никелевые аноды или аноды из нержавеющей стали.

Для проведения процессов электровосстановления при высоких отрицательных потенциалах применяют такие материалы, как ртуть, цинк, олово, свинец, обладающие высоким перенапряжением для выделения водорода. Большое влияние на ход электрохимического синтеза оказывает состояние поверхности электрода. Проведение процессов при высоких потенциалах возможно на гладких электродах, так как для этих случаев электроды с губчатой поверхностью будут приводить к снижению перенапряжения газов и отрицательно влиять на выход по току. Когда для проведения процессов требуется большая концентрация атомарного газа, взаимодействующего с реагентом, то применяют электроды с развитой поверхностью.

Влияние электродной и объемной плотности тока. Повышение электродной плотности тока приводит к увеличению электродного потенциала, что способствует увеличению восстановительной или окислительной способности электрода, а это, в свою очередь, позволяет осуществлять трудно протекающие окислительно-восстановительные процессы. Повышение плотности тока выше необходимого предела приведет уже к уменьшению выхода по току нужного продукта, так как может привести к большим затратам тока на выделение кислорода или водорода.

Существенное влияние на процессы электросинтеза оказывает объемная плотность тока, которая представляет собой отношение силы тока, проходящей через электролизер, к объему электролита и выражается в А/л или в кА/м^3.

Если промежуточные продукты окисления или восстановления вступают в побочные химические реакции в объеме электролита, то необходимо учитывать объемную плотность тока, увеличивая или уменьшая ее. Так, например, при получении пероксодвусерной кислоты следует увеличивать объемную плотность тока (с. 168), а при получении хлората натрия уменьшать ее (с. 147).

Влияние температуры. Повышение температуры понижает перенапряжение выделения газов, но увеличивает скорость диффузии и скорость процессов электросинтеза, а также скорость побочных процессов. Повышение температуры увеличивает электропроводность электролита. Выбор температуры поэтому должен определяться эмпирически с учетом указанных фактов.

Влияние состава электролита, примесей и добавок к нему. На ход процесса электросиитеза существенное влияние оказывает концентрация раствора. Если концентрация раствора будет небольшой, а процесс будет осуществляться при больших плотностях тока для достижения высокого потенциала, то в приэлектродном слое из-за недостаточной диффузии ионов, подлежащих разряду, могут наступить условия выделения водорода или кислорода на соответствующих электродах, что уменьшит выход по току необходимого продукта. Особенное влияние оказывает присутствие в электролите

добавок и примесей. В ряде процессов специально вводятся в электролит добавки солей металлов переменной степени окисления: цезия, марганца, кобальта, титана, ванадия, железа и др., которые сами, легко окисляясь или восстанавливаясь на электродах, являются переносчиками заряда от электрода в объем электролита, к подвергающемуся электролизу веществу, играя при этом роль катализаторов.

В некоторых случаях на ход процесса окисления оказывает влияние природа присутствующего в растворе катиона. Так, окисление иона сульфата в пероксосульфат происходит лучше, если в электролите имеются ионы аммония, калия, алюминия, а не ионы Na^+, Li^+, Mg^{2+} и др. Влияет также pH электролита. Получение пероксосульфата аммония в сильнокислой среде идет с очень малыми выходами по току.

Введение в электролит небольших количеств Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^- (например, при получении пероксодвусерной кислоты) и солей Cr (VI) или Cr (VII) (при получении хлоратов) увеличивает выход по току, а присутствие примесей ионов тяжелых металлов катализирует распад пероксидных соединений.

Перемешивание раствора и диафрагмы в процессах электролиза. Для повышения концентрации ионов вещества в приэлектродном слое следует осуществлять хорошее перемешивание электролита. Его можно осуществлять механически, выделяющимися на электродах газами, а также путем усиленной циркуляции электролита через электролизер, совмещая это в отдельных случаях с нагреванием или охлаждением его вне электролизера. При хорошем перемешивании можно осуществлять процессы при больших электродных плотностях тока. При перемешивании, однако, может происходить усиленная доставка образующихся продуктов окисления или восстановления к противоположным электродам, что приведет к уменьшению выхода по току необходимого продукта. Для устранения такого явления применяют диафрагмы.

В отдельных случаях обходятся без диафрагм, а применяют электроды с малой поверхностью, чтобы уменьшить контакт окисленной или восстановленной формы электролита с активной формой газа, выделяемого на электродах, — газом в момент выделения (с. 189).

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА [4, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 26, 27, 28]

Большое применение имеют кислородные соединения хлора, благодаря окисляющим и отбеливающим способностям. Используются следующие кислородные соединения хлора: гипохлорит натрия NaClO, хлорит натрия $NaClO_2$, хлораты щелочных и щелочноземельных металлов $NaClO_3$, $KClO_3$, $Mg(ClO_3)_2$; перхлораты $NaClO_4$, NH_4ClO_4 и хлорная кислота $HClO_4$.

ГЛАВА IV

ПРОИЗВОДСТВО ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

§ 1. Общие сведения

Гипохлориты — соли хлорноватистой кислоты. Хлорноватистая кислота получается при взаимодействии хлора с водой, реакцию которую впервые подробно изучил известный русский химик А. А. Яковкин:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

но в большей степени образование ClO^- происходит при взаимодействии ионов хлора с OH^- сильных щелочей.

Гипохлорит натрия используется в качестве дезинфицирующих и отбеливающих средств. Однако для целей отбеливания он почти вытеснен хлоритом натрия, диоксидом хлора и пероксидом водорода.

Гипохлорит натрия может быть получен химическим или электрохимическим путем. Химический метод основан на взаимодействии хлора с растворами гидроксида натрия по уравнению

$$Cl_2 + 2Na^+ + 2OH^- \rightleftarrows 2Na^+ + Cl^- + ClO^- + H_2O$$

Электрохимический метод, основанный на электролизе хлорида натрия, был разработан русскими учеными А. П. Лидовым и В. Тихомировым (1882) и С. Н. Степановым (1890), который предложил оригинальную конструкцию электролизеров. Химический метод как более экономичный вытеснил электрохимический метод. В последнее время в связи с необходимостью получения и использования гипохлорита на месте потребления возник интерес к электрохимическому методу, который позволяет организовать необходимые установки в зависимости от масштабов потребления.

Гипохлорит начали применять для очистки коммунальных сточных вод, целей дезинфекции, например на пивоваренных заводах, в прачечных, очистки сточных вод от органических примесей и т. д. Гипохлорит натрия с успехом используют для обработки охлаждающей воды на электростанциях или на борту океанских кораблей, применяющих морскую воду, так как он препятствует росту морских организмов и обрастанию труб и холодильников.

§ 2. Теоретические основы процесса и примеры его осуществления

При электролизе раствора хлорида натрия образующиеся на аноде хлор, а на катоде гидроксид натрия взаимодействуют друг с другом с образованием гипохлорита натрия. Вначале образующийся на аноде хлор, взаимодействуя с водой, будет давать за счет гидролиза слабо диссоциированную хлорноватистую кислоту, а образующийся у катода гидроксид натрия, диффуидируя навстречу,

будет нейтрализовать HClO с образованием хорошо диссоциирующего гипохлорита:

$$HClO + OH^- \rightleftarrows ClO^- + H_2O$$

Нейтрализация HClO будет сдвигать равновесие в правую сторону $Cl_2 + OH^- \rightleftarrows HClO + Cl^-$, что будет способствовать растворению новых количеств хлора. Если к получающейся хлорноватистой кислоте будет поступать от катода необходимое количество гидроксида натрия для полной ее нейтрализации, то это приведет к полному прекращению выделения газообразного хлора на аноде.

Следовательно, процесс образования гипохлорита натрия является процессом взаимодействия в объеме электролита гидроксида натрия и хлорноватистой кислоты, и весь процесс электролиза может быть выражен следующим суммарным уравнением:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightleftarrows ClO^- + Cl^- + H_2O$$

На выход гипохлорита влияют побочные реакции, которые происходят как в объеме электролита, так и на электродах. Если ионы ClO^- попадут к аноду, то, в первую очередь, на нем будет происходить разряд этих ионов с образованием хлората

$$6ClO^- + 3H_2O - 6e^- \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 3/2O_2 + 6H^+$$

а не хлора. Это будет происходить потому, что ионы ClO^- разряжаются при меньших потенциалах анода, чем ионы Cl^-. Это приводит к тому, что гипохлорит накапливается в растворе только до определенной равновесной концентрации, зависящей от условий электролиза, после чего начнется образование только хлората.

Если же ионы ClO^- будут попадать к катоду, то будет происходить восстановление их:

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$$

Эти побочные реакции на аноде и катоде приводят к уменьшению выхода по току гипохлорита. Побочные реакции в объеме электролита протекают по следующим причинам.

В щелочной среде образование гипохлорита происходит в непосредственной близости от анода, что приводит к увеличению концентрации ионов ClO^- возле анода и облегчению их разряда. Присутствие свободного гидроксида способствует также разряду ионов OH^-.

В кислой среде из-за взаимодействия гипохлорита натрия с соляной кислотой по реакции

$$NaClO + HCl \rightleftarrows HClO + NaCl$$

образуется хлорноватистая кислота во всем объеме электролита. Хлорноватистая кислота окисляет гипохлорит в хлорат:

$$NaClO + 2HClO \rightleftarrows NaClO_3 + 2HCl$$

В нейтральном растворе, так как свободная хлорноватистая кислота присутствует лишь в незначительных количествах только вблизи анода, этот процесс протекает очень медленно.

Влияние температуры. Повышение температуры ускоряет процесс окисления гипохлорита, а также за счет уменьшения перенапряжения выделения кислорода способствует побочной электрохимической реакции — выделению кислорода на аноде.

Состав электролита. На выход гипохлорита влияние оказывает состав электролита. Повышение концентрации хлорида натрия в электролите способствует снижению потенциала выделения хлора, что позволяет получать более высокие концентрации гипохлорита при высоком выходе по току, однако это приводит к увеличению расхода хлорида натрия на единицу продукта.

Материал анода и анодная плотность тока. Большое влияние на процесс электролитического получения гипохлорита оказывают материал анода и анодная плотность тока. Необходимо применять аноды, на которых перенапряжение для выделения хлора было бы наименьшим, этому условию отвечает платинированная платина. Вследствие плохой стойкости таких анодов, высокой стоимости и дефицитности платины она не используется в промышленности.

Были использованы графитовые аноды как наиболее дешевые, хотя перенапряжение кислорода на них ниже, а для хлора выше. Имеется ряд предложений об использовании в качестве анодов магнетита, диоксида свинца или титана, покрытого платиной или активным слоем из оксидов металлов платиновой группы. Повышение анодной плотности тока увеличивает выход гипохлорита вследствие повышения перенапряжения выделения кислорода и уменьшения процесса разряда ионов ClO^- на аноде.

Материал катода. На процесс электросинтеза гипохлорита натрия влияют материал катода и условия, уменьшающие катодное восстановление. Для уменьшения катодного восстановления в раствор вводятся добавки хлорида кальция или дихромата натрия или калия, которые образуют на катоде защитные пленки, играющие роль диафрагмы, не допускающей соприкосновения гипохлорита с катодом. Действие добавки $CaCl_2$ сказывается лишь в щелочной среде, так как в кислой гидроксид кальция растворяется, а добавки хромовых солей загрязняют продукт. Для устранения этого предложено использовать катоды из нержавеющей стали с повышенным содержанием хрома или с покрытиями хромом.

Особый интерес представляет предложенный Б. М. Вревским и Б. Д. Юркевичем катод, покрытый катионитом марки КУ-2 в Na-форме, который снижает потери гипохлорита.

Основными условиями получения гипохлорита натрия с наилучшими показателями являются электролиз нейтрального концентрированного раствора хлорида натрия, низкая температура, отсутствие перемешивания электролита, высокая электродная плотность тока.

На рис. 44 представлены данные расхода электроэнергии и хлорида натрия от концентрации гипохлорита натрия и NaCl в приме-

няемом рассоле (исходная концентрация NaCl в рассоле около 15%).

Хотя химический метод получения гипохлорита оказывается более выгодным, чем электрохимический, однако в отдельных случаях при очистке сточных вод, для обеззараживания различных объектов и предотвращения обрастания их водорослями и других целей представляет интерес организация установок, предусматривающих получение гипохлорита на месте его использования из растворов, содержащих хлориды.

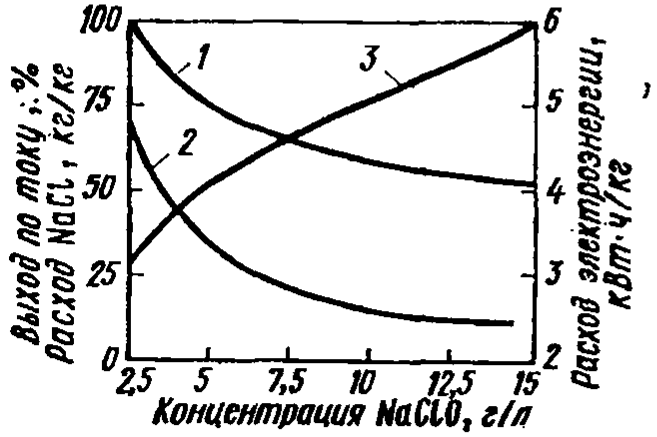


Рис. 44. Зависимость выхода по току и удельных расходов электроэнергии и NaCl от концентрации гипохлорита натрия:

1 — выход по току; *2* — удельный расход NaCl; *3* — удельный расход электроэнергии

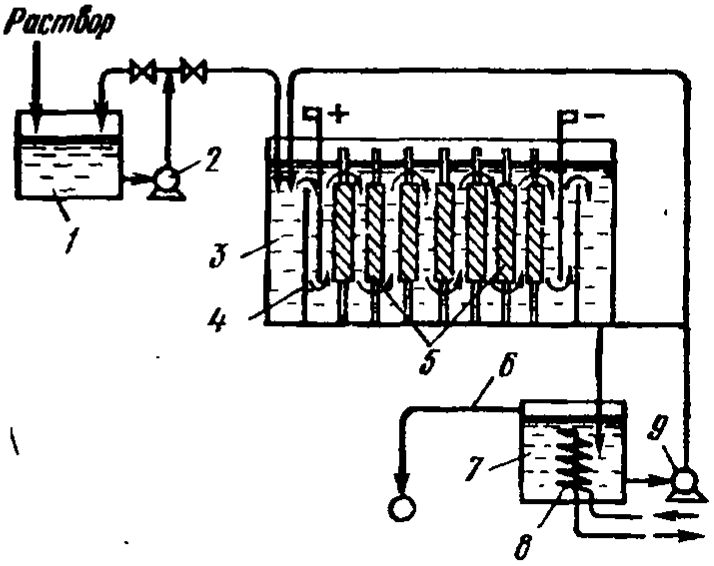


Рис. 45. Технологическая схема очистки сточных вод производства красителей:

1 — бак; *2*, *9* — насосы; *3* — электролизер; *4* — перегородка; *5* — электроды; *6* — переливная труба; *7* — сборник; *8* — змеевик

В качестве примера на рис. 45 приведена технологическая схема электрохимического метода очистки сточных вод при помощи гипохлорита натрия. Раствор, содержащий хлориды и подвергающийся очистке, из бака подается в электролизер с биполярными графитовыми электродами, устроенный таким образом, что в нем обеспечивается циркуляция электролита между электродами. Очищенный раствор подается в приемный бак, снабженный змеевиком, который поддерживает необходимую температуру в системе. Если очистка раствора осуществлена не полностью, раствор может быть возвращен обратно в электролизер. Напряжение на электролизере 100 В, сила тока 60—70 А.

§ 3. Аппаратура, используемая в производстве гипохлорита натрия

Основным специфическим аппаратом служит электролизер. Приведем описание ряда конструкций электролизеров. Особенностью большинства конструкций является осуществление процесса электролиза при большом непрерывном протоке раствора через

электролизер для устранения забивки небольшого межэлектродного пространства осадками, которые могут получаться при электролизе, особенио при электролизе морской воды, когда на катоде в щелочной зоне могут образовываться осадки $Mg(OH)_2$.

На рис. 46 показан электролизер для получения гипохлорита,

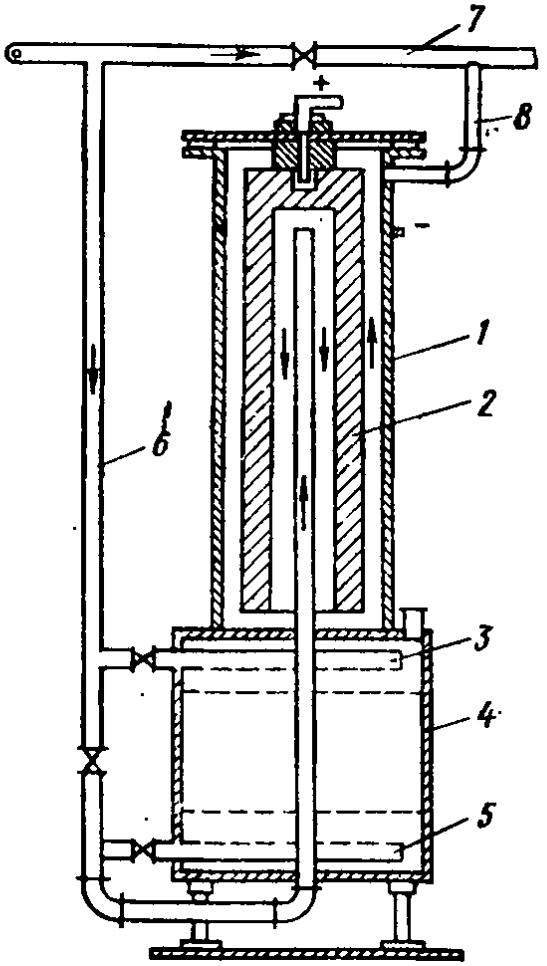


Рис. 46. Электролизер для получения гипохлорита:

1 — корпус; *2* — анод; *3*, *5* — перфорированные трубы; *4* — бак; *6* — труба для подачи рассола; *7* — сборный коллектор; *8* — труба для отвода раствора гипохлорита

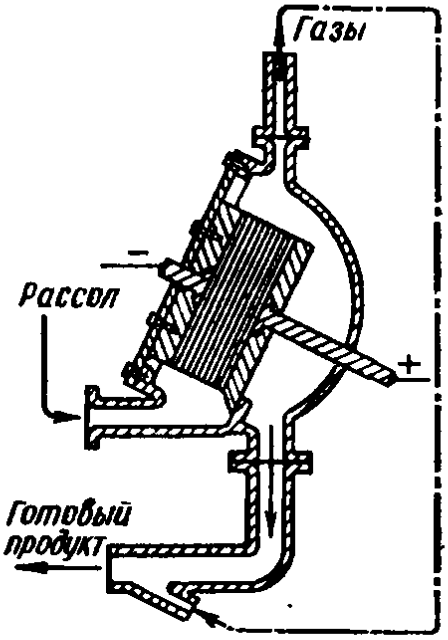


Рис. 47. Схема биполярного электролизера для получения гипохлорита

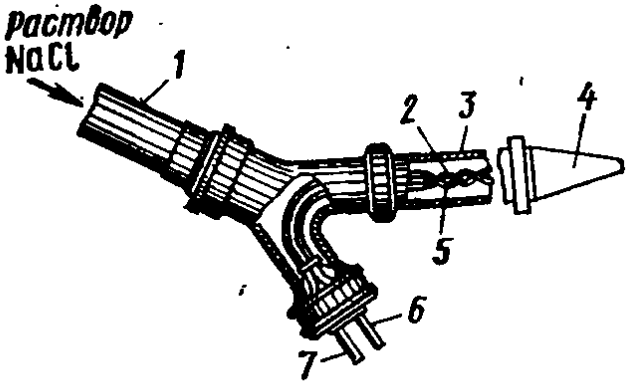


Рис. 48. Электролизер для получения гипохлорита

который может быть использован как для электролиза морской воды, так и для электролиза концентрированных растворов хлорида натрия, приготовляемых в баке электролизера. Катодом служит цилиндрический корпус электролизера, а анодом — полый графитовый цилиндр. Стрелками показаи ход раствора. При электролизе морской воды она подается непосредственно в аиод.

На рис. 47 приведена схема биполярного электролизера с использованием платино-титановых электродов. Особенностью конструкции является использование выделяющихся при электролизе газов для вывода из электролизера раствора гипохлорита.

Определенный интерес представляет конструкция электролизера, которая позволяет распылять получающийся в нем гипохлорит, показанная на рис. 48. Рассол хлорида натрия или морская вода специальным насосом под давлением подается по трубе *1*. В длинной трубе *3* осуществляется процесс электролиза, и через узкое отверстие наконечника *4* на этой трубе происходит разбрызгивание гипохлорита. В трубе *3* помещаются электроды *2* и *5*, подвод постоянного тока к которым осуществляется через контакты *6* и *7*.

ГЛАВА V

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРАТА НАТРИЯ

§ 1. Общие сведения

Хлорат натрия $NaClO_3$ — натриевая соль хлорноватой кислоты. Хорошо растворим в воде, с повышением температуры растворимость его сильно повышается. В растворах хлористого натрия растворимость хлората натрия уменьшается с увеличением концентрации NaCl. Хлорат натрия используется для получения диоксида хлора, дефолиантов, при отбелке целлюлозы и тканей, в органическом синтезе, производстве гербицидов, обезвреживания воды и в других областях.

По ГОСТу 12257—77 хлорат натрия может выпускаться в твердом и жидком виде. Для каждого вида предусматривается по два сорта. Массовая доля $NaClO_3$ в пересчете на сухое вещество для первого сорта твердого вида должна быть не менее 99,5%, а для второго сорта — 99,0%. Массовая доля в жидком виде в пересчете на сухое вещество хлората в первом сорте не менее 50%, во втором — 45—65%. Твердый хлорат упаковывают в мешки из полиэтиленовой или поливинилхлоридной пленки, которые вкладываются в стальные барабаны вместимостью 100 л. Перевозят также хлорат натрия в виде пульпы в насыщенном растворе в цистернах. Перевозка и хранение хлората натрия в виде пульпы снижает требования к технике безопасности и пожарной охране. Так как растворимость хлората в воде при увеличении температуры повышается, то это учитывается при заполнении и опорожнении цистерн, что позволяет перекачивать содержимое в виде раствора. Хлораты можно получать химическим или электрохимическим путем. Химический способ основан на хлорировании растворов NaOH или KOH. Хлорат калия получают хлорированием известкового молока с последующим переводом полученного хлората кальция в менее растворимый хлорат калия обменной реакцией с хлоридом калия.

Электролитические способы получения хлоратов основаны на электролизе водных растворов хлоридов в электролизерах без диафрагм. Электролитический способ получения хлората натрия является более экономичным, чем химический, и поэтому повсеместно принят электролитический способ.

§ 2. Теоретические основы

При электролизе нейтрального раствора хлорида натрия на электродах будут происходнть следующие процессы:

$$12Cl^- - 12e^- \rightarrow 6Cl_2$$

$$6Cl_2 + 6OH^- \rightarrow 6HClO + 6Cl^-$$

(анодные процессы)

$$6HClO + 6OH^- \rightarrow 6ClO^- + 6H_2O$$

$$6ClO^- + 6OH^- - 6e^- \rightarrow 2ClO_3 + 4Cl^- + 1{,}5O_2 + 3H_2O$$

$$2Cl^- + 18OH^- - 18e^- \rightarrow 2ClO_3^- + 1{,}5O_2 + 9H_2O$$

$$12H^+OH^- + 12e^- \rightarrow 6H_2 + 12OH^-$$

(катодные процессы)

$$6H^+OH^- + 6e^- \rightarrow 3H_2 + 6OH^-$$

$$18H^+OH^- + 18e^- \rightarrow 9H_2 + 18OH^-$$

Суммарное уравнение процесса:

$$2Cl^- + 9H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 1{,}5O_2 + 9H_2$$

Продуктами электролиза являются водород на катоде и кислород и хлорат на аноде. Из 18 зарядов электричества 12 расходуются на образование хлората и 6 — на образование кислорода, откуда теоретический выход по току на образование хлората составит 66,66%. Однако, подобрав специальные условия проведения процесса электролиза, можно добиться получения более высоких выходов по току.

Процесс образования хлората может осуществляться как по химическому, так и по электрохимическому механизму. По химическому механизму образование хлората будет происходить в объеме электролита окислением гипохлорита натрия хлорноватистой кислотой по уравнению реакции

$$ClO^- + 2HClO = ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^-$$

Эту реакцию используют для повышения выхода по току (с. 153).

Поскольку при получении хлората по химическому механизму отсутствуют потери выхода по току на выделение кислорода, то при реализации процесса стараются создать условия получения его по химическому механизму, т. е. необходимо вести электролиз в слабокислой среде и при повышенной температуре. Соляная кислота будет способствовать образованию хлорноватистой кислоты из гипохлорита по уравнению реакции

$$NaClO + HCl \rightleftarrows HClO + NaCl$$

а при повышении температуры с 20 до 80° С окисление гипохлорита увеличивается почти в 100 раз.

На процессы электрохимического образования хлората натрия влияют состав электролита и его pH, температура электролита, материалы анода и катода, электродная и объемные плотности тока, присутствие примесей и добавок в электролите.

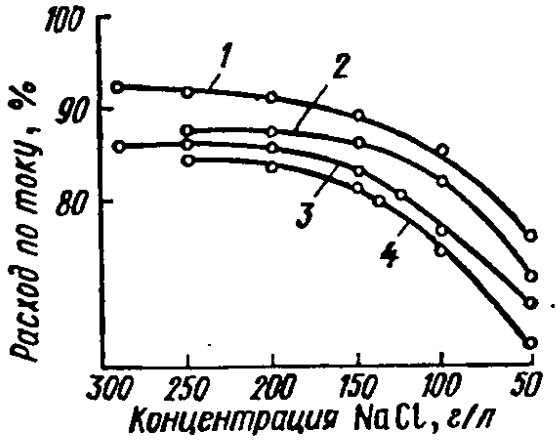


Рис. 49. Зависимость выхода по току хлората натрия от концентрации хлорида натрия на графитовых анодах:
1 — при 26,7° С; *2* — при 48,7° С; *3* — при 52° С; *4* — при 65,8° С

Состав электролита. При выборе состава электролита следует обращать внимание на концентрацию в электролите хлорида натрия, хлората и pH электролита. Как видно из рис. 49, выход хлората натрия значительно уменьшается с уменьшением концентрации NaCl ниже определенной пороговой концентрации, причем последняя зависит от температуры. С уменьшением концентрации NaCl в электролите увеличивается соответственно концентрация хлората натрия, что, следовательно, также влияет на снижение выхода по току. Уменьшение концентрации NaCl сильно влияет на износ графитовых анодов. При содержании хлорида 200 г/л износ анодов получается в 2 раза меньше, чем при 120 г/л. Зависимость выхода по току хлората от pH на платиновых и графитовых анодах показана на рис. 50. Объемная

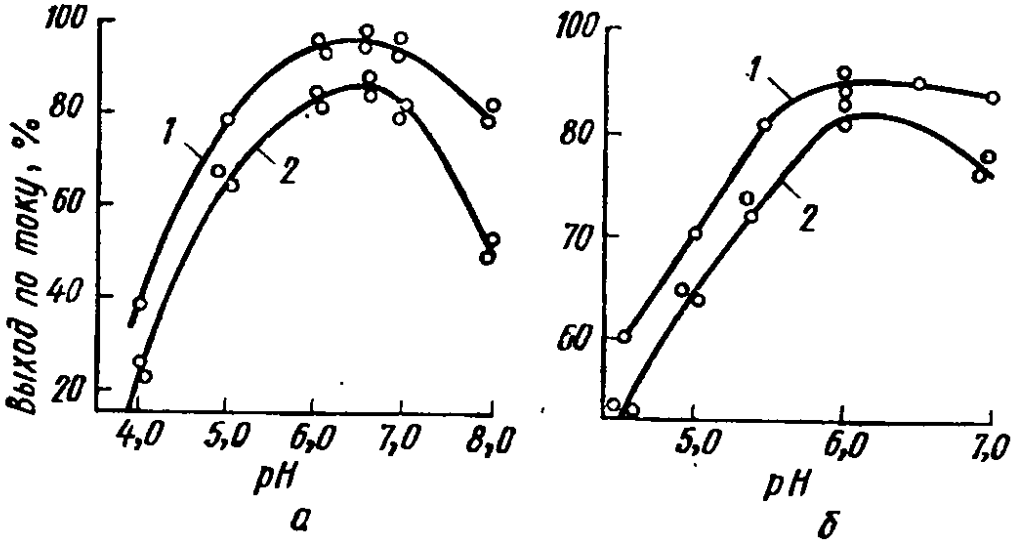


Рис. 50. Зависимость выхода по току от pH электролита при 40° С на платиновых анодах при j_a=0,16 А/см² (*а*) и на графитовых анодах при j_a=0,087 А/см² (*б*):
1 — общее окисление на аноде; *2* — выход хлората натрия

плотность тока на платиновых анодах была 9 А/л, на графитовых 8,3 А/л. Оптимальный выход хлората по току получается при pH электролита ~6,5. Для уменьшения процесса восстановления на катоде в электролит добавляют соли хрома.

Материалы электродов. В определенной степени влияют на ход электролиза материалы электродов. В качестве анодов для про-

цесса электролиза использовалась вначале платина. Затем стали применять магнетит, графит, диоксид свинца, платинированный титан и титан, покрытый оксидами рутения. Наиболее дешевый материал — графит, однако в процессе электролиза происходит его большой износ, который в зависимости от условий электролиза может колебаться от 8—10 до 20—25 кг/т хлората натрия. Более стойкими являются аноды из магнетита — их расход составляет 2—3 кг/т $NaClO_3$. Применение магнетитовых анодов позволяет осуществлять процесс при более высокой температуре, однако из-за большого их омического сопротивления напряжение на ванне повышается, что увеличивает расход энергии.

Наиболее пригодными оказались аноды из диоксида свинца. Эти аноды, более стойкие, чем графитовые (расход их составляет 0,8—1,0 кг/т $NaClO_3$), позволяют работать при более высокой температуре и плотности тока. Так, при 60° С и плотности тока 1500 А/м^2 электролиз осуществляют при напряжении 3,4—3,6 В с выходом по току 85—86%. Эти аноды позволяют проводить более полную переработку NaCl и получать очень концентрированные растворы хлората.

Аноды получают покрытием титана, служащего токоподводом, активным слоем из диоксида свинца. В последнее время в качестве анодов начали применять аноды из титана, покрытого оксидом рутения или кобальта.

Такие аноды позволяют осуществлять процесс электролиза с высоким выходом хлората по току при больших плотностях тока и более высокой температуре с меньшим расходом электроэнергии. В качестве материалов катода используют сталь (при монополярном включении электродов), хромистые стали или стали, покрытые хромовыми покрытиями. В этих случаях отпадает необходимость в добавках хромовых солей в электролит.

Анодная и объемная плотности тока. Существенное влияние на выход хлората оказывают анодная и объемная плотности тока. Увеличение анодной плотности очень важно для интенсификации процесса, особенно на анодах с высоким перенапряжением выделения кислорода. Применение высоких плотностей тока увеличивает расход графита при его использовании в качестве анода. В этом случае для уменьшения его потерь применяют пропитку графита 15%-ным раствором льняного масла. На выход хлората по току благоприятно сказывается уменьшение объемной плотности тока, так как наличие большого объема электролита будет препятствовать доступу гипохлорита натрия к аноду, где происходил бы его разряд, и способствовать химическому окислению гипохлорита в объеме раствора.

Температура электролита. Важное влияние на процесс электролиза оказывает температура электролита, так как с повышением температуры увеличивается скорость химического образования хлората. При повышении температуры, однако, увеличивается скорость износа анодов. При электролизе с графитовыми анодами температуру электролита поддерживают ~40° С, а при работе с анодами

из диоксида свинца и титановыми анодами, покрытыми активным слоем из оксидов металлов, электролиз можно осуществлять при ~80° С.

§ 3. Технология и технологические схемы производства

В производстве хлората натрия используются как периодические схемы производства, так и непрерывные. Последние в настоящее время используются почти повсеместно. Как указывалось, с уменьшением концентрации NaCl в электролите и увеличением содержания $NaClO_3$, уменьшается выход по току, поэтому процесс электроокисления NaCl осуществляют в электролизерах, установленных по каскаду. Это позволяет в каждом электролизере иметь определенные значения концентраций NaCl и $NaClO_3$. Количество электролизеров в каскаде устанавливается такое, которое обеспечивает максимальный суммарный выход по току. Обычно каскад состоит из 4—6 электролизеров.

Поддержание необходимого pH в электролите осуществляется подачей в него HCl. Из полученного после электролиза электролита выделяют кристаллы хлората натрия, а маточник возвращают обратно на электролиз. В зависимости от способа выделения кристаллов $NaClO_3$ используют две технологические схемы производства: с применением выпарки и без выпарки. Таким образом, технологические схемы производства состоят из следующих стадий: подготовки электролита, электролиза, обработки растворов перед выделением хлората, выделения кристаллического хлората из раствора, очистки водорода.

Подготовка электролита. В качестве сырья используется природная соль, которую растворяют в маточных растворах, полученных после кристаллизации хлората натрия. Сюда же подается обратная соль NaCl, полученная в процессе выпарки. Полученный раствор очищают от ионов кальция добавлением кальцинированной соды и от ионов магния — добавлением гидроксида натрия. В случае необходимости раствор очищают от сульфатов хлоридом или карбонатом бария. После осветления и фильтрации к раствору добавляют хроматы и соляную кислоту. Подготовленный к электролизу электролит имеет примерно следующий состав: ~280 г/л NaCl, 40—80 г/л $NaClO_3$, 3—6 г/л $Na_2Cr_2O_7$, pH 6—7.

При работе по схеме без выпарки, где требуются более концентрированные растворы после электролиза, начальный состав электролита должен содержать ~200 г/л NaCl, ~340 г/л $NaClO_3$, 3—8 г/л Na_2CrO_4 и pH 5,0—5,5. Такой электролит получают донасыщением чистым NaCl маточных щелоков после кристаллизации хлората из охлажденного раствора.

Электролиз. Электролиз осуществляют в 4—6 каскадно расположенных электролизерах, включенных последовательно по ходу раствора и по электрическому току. Состав электролита, вытекающего из последнего электролизера в каскаде, при работе на графитовых анодах составляет ~350—375 г/л $NaClO_3$ и ~130—150 г/л

NaCl. Вследствие частичного выделения хлора для поддержания pH в электролизеры добавляют 10%-ный раствор HCl.

При работе по технологической схеме без выпарки щелоков из последнего электролизера в каскаде необходимо получать растворы, содержащие ~520—540 г/л $NaClO_3$, 100—110 г/л NaCl, 3—8 г/л Na_2CrO_4 при pH 5,8—6,2.

Если электролизеры работают с графитовыми анодами, то при плотности тока 700—1000 А/м² и 40° С среднее напряжение за тур работы анодов составляет 3,8—4,2 В. Выход хлората по току 80—85% и расход энергии постоянного тока 7200—7900 кВт·ч/т.

Обработка растворов перед выделением хлората. Раствор после электролиза, содержащий некоторое колнчество гипохлорита, подогревают для ускорения химического процесса окисления его хлорноватистой кислотой в хлорат, а затем подщелачивают раствор и остатки активного хлора разрушают восстановителями (формиат натрия или др.). Обесхлоренный раствор, содержащий ~200—300 мг/л графитового шлама, подвергают очистке путем осветления и фильтрации через пористые металлокерамические или фторопластовые фильтры и доводят содержание шлама до 8—12 мг/л. По схеме с выпаркой очищенный раствор обрабатывают в двухступенчатой выпарной системе. В процессе выпарки выпадает в осадок NaCl, его отделяют на центрифугах и возвращают в цикл для получения исходного электролита. Растворы, полученные после выпарки, содержат 900—950 г/л $NaClO_3$ и 80—90 г/л NaCl.

Выделение кристаллического хлората. Получаемый после выпарки раствор подвергают кристаллизации в вакуум-кристаллизаторах, где охлажденне кристаллизуемого раствора происходит за счет испарения влаги. Кристаллы хлората натрия отделяют от раствора на центрифугах и в случае необходимости подвергают сушке, а маточные растворы возвращают в цикл для приготовления исходного электролита. При работе по схеме без выпарки полученные растворы хлората натрия, содержащие 500 г/л $NaClO_3$, подогревают до 40—50° С и насыщают хлоридом натрия для снижения растворимости хлората натрия. После насыщення раствора до 140—156 г/л NaCl раствор подвергают кристаллизации в классифицирующем кристаллизаторе при охлаждении до —3—5° С. Охлаждение раствора осуществляется в противоточном холодильнике, охлаждаемом рассолом. Устройство классифицируемого кристаллизатора позволяет получать необходимый гранулометрический состав конечного продукта.

Очистка водорода. Водород, полученный в процессе электролиза, загрязнен примесями хлора и кислорода. Его промывают раствором щелочи и тиосульфата натрия в насадочных колоннах. От брызг щелочи промывают водой, а затем подают на каталитическую очистку от кислорода. Затем водород очищают от избыточной влаги путем охлаждения и конденсации ее.

На рис. 51 приведена технологическая схема производства хлората натрия с применением выпарки, а на рис. 52 — технологическая схема производства хлората натрия без выпарки.

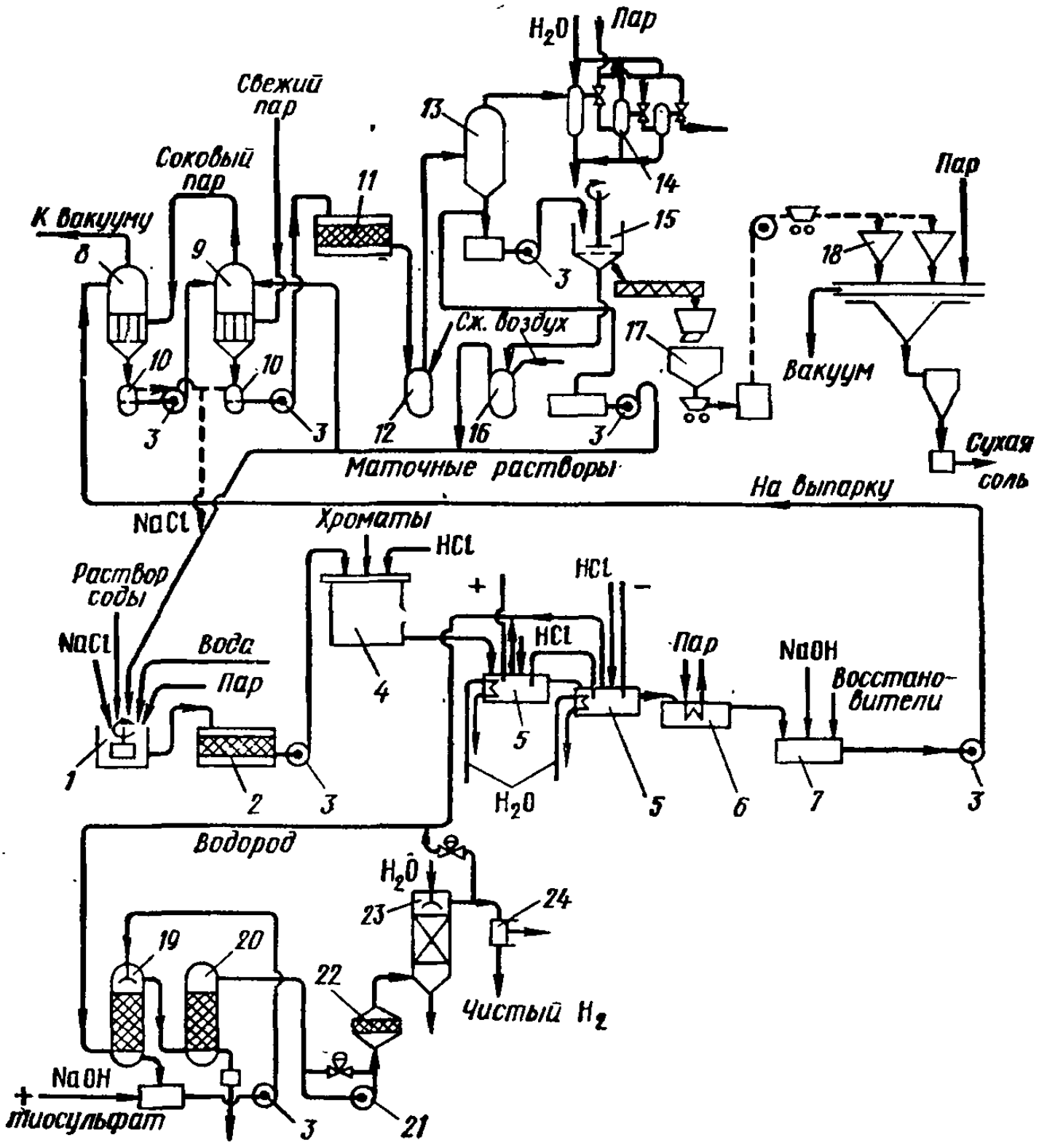


Рис. 51. Технологическая схема производства хлората натрия с применением выпарки:

1 — бак для приготовления и очистки исходного электролита; *2* — фильтр для электролита; *3* — насос; *4* — напорный бак для электролита; *5* — электролизеры; *6* — сборный бак электролита; *7* — аппарат для окончательного дехлорирования электролита; *8* — второй корпус выпарки; *9* — первый корпус выпарки; *10* — фильтры для отделения NaCl; *11* — фильтр для упаренного раствора; *12* — приемник упаренных щелоков; *13* — кристаллизатор; *14* — паровакуумная установка; *15* — фильтр для хлората натрия; *16* — сборник маточника; *17* — бункер для соли; *18* — сушилки хлората натрия; *19* — колонна для отмывки водорода от хлора; *20* — колонна для промывки водорода водой; *21* — вентилятор для водорода; *22* — контактный аппарат; *23* — холодильник; *24* — компрессор

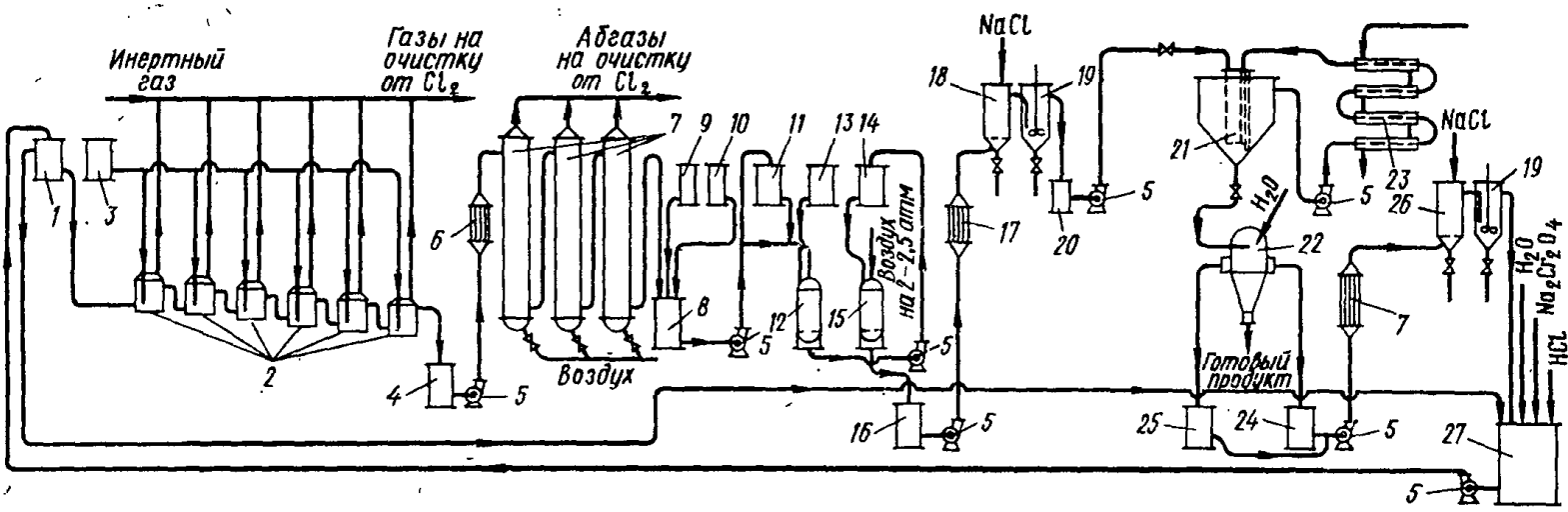


Рис. 52. Технологическая схема производства хлората натрия без выпарки:

1 — напорный бак исходного раствора; *2* — каскад электролизеров; *3* — напорный бак соляной кислоты; *4* — приемник электролитических щелоков; *5* — центробежные насосы; *6* — подогреватель электролитических щелоков; *7* — колонны обезвреживания; *8* — бак дообезвреживания и нейтрализации; *9* — мерник формиата натрия; *10* — мерник NaOH; *11* — напорный бак для фильтрации; *12* — патронные фильтры; *13* — напорный бак промывной воды; *14* — напорный бак дофильтрации; *15* — друкфильтр; *16* — сборник очищенных щелоков; *17* — подогреватель; *18* — донасытитель; *19* — осветлитель; *20* — промежуточная емкость; *21* — классифицирующий кристаллизатор; *22* — центрифуга; *23* — холодильник; *24* — сборник маточного раствора; *25* — сборник промывных вод; *26* — донасытитель маточного раствора; *27* — бак для приготовления исходного раствора

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве хлората натрия

Отечественные заводы, выпускающие хлорат натрия, оборудованы помимо типовой емкостной и фильтрующей аппаратурой, оригинальными аппаратами, специально разработанными для этого производства. Это электролизеры с охлаждаемым катодом, биполярные электролизеры и конические кристаллизаторы.

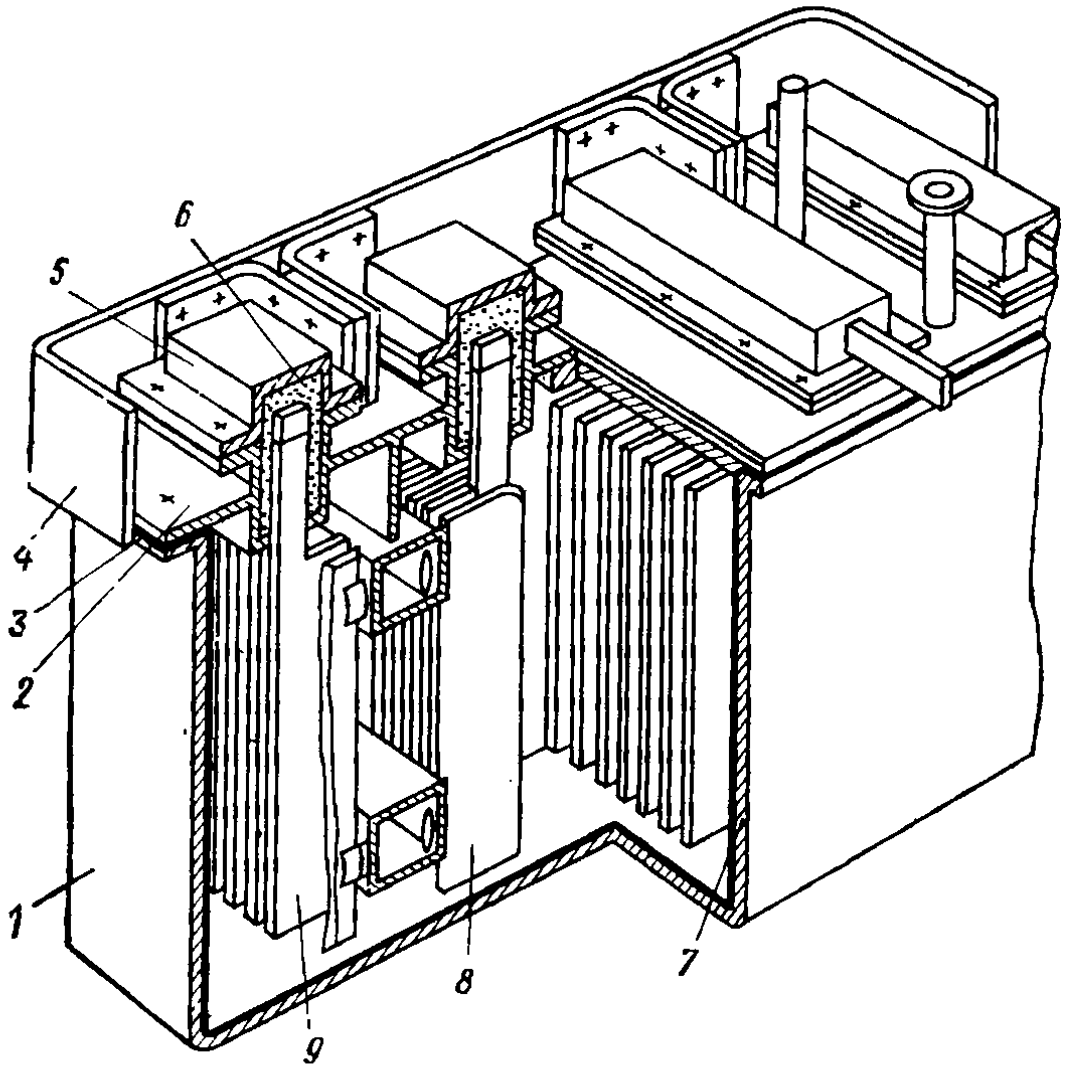


Рис. 53. Электролизер для получения хлората натрия с охлаждаемыми катодами:

1 — корпус; *2* — крышка; *3* — прокладка; *4* — токоподводящая шина; *5* — анодный короб; *6* — битумная заливка; *7* — гуммировка; *8* — катодный комплект; *9* — анод

Электролизеры. Для получения хлората натрия используются как монополярные, так и биполярные электролизеры. Монополярный электролизер рассчитан на силу тока 20—25 кА, работает с анодной плотностью тока 1000 А/м^2 и объемной плотностью тока 10 А/л, с выходом по току 83—85% и напряжении 4,2 В. Электролизер представлен на рис. 53. Он состоит из стального гуммированного прямоугольного корпуса с приваренной к нему токоподводящей шиной, двух-трех катодных комплектов, графитовых анодов в виде плит размером 100×250×50 мм, крышки и деталей ошиновки.

Цельносварной катодный комплект, имеющий форму двойной гребенки, объединяет два ряда полых катодов, которые изготовлены в виде плоских прямоугольных коробок и присоединены в верхней и нижней части к двум коллекторам для подачи и отвода охлаждаемой воды. Верхний коллектор разделен поперечной перегородкой и соединен с двумя стояками. По одному из них вода подается, по другому отводится. Это устройство позволяет подавать параллельными потоками воду на охлаждение каждого катода. Между двумя катодами, опираясь на них, подвешиваются при монтаже на винипластовых прутках анодные плиты, имеющие дистанционные распорки. Они предохраняют от замыкания катод на анод. Корпус имеет кронштейны, на которых при монтаже устанавливают катодные комплекты. Верх электролизера перекрывает крышка, сквозь отверстия в которой выходят наружу головки анодов и стояки для подачи воды. Места их прохода через крышку герметизированы. Герметизирован и периметр крышки. Головки анодов над крышкой объединяются шинами, присоединяемыми к сборной шине соседнего электролизера. Стояки для подачи воды к катодам являются одновременно катодными токоподводами. Они объединяются над крышкой шинами, которые присоединяются к сборной шине электролизера.

В СССР разработан биполярный электролизер с малоизнашиваемыми анодами, схема которого показана на рис. 54*. Электролизер состоит из ряда изолированных электролизных ячеек *1*, которые монтируются на изолированную раму *2*, устанавливаемую на изоляторах *3*. Ячейки образованы биполярными элементами, которые вместе с царгами оснащены холодильниками *4*. Биполярный элемент представляет собой пакет биполярных электродов в виде гребенки. Между смежными ячейками устанавливаются перегородки *5*. Над электролизером располагается сепаратор *6*, служащий для разделения электролита и газов. Ход электролита показан стрелками. Переработка электролита от исходного до конечного состава осуществляется ступенчато за счет каскадного перетока. Электролизер выполнен на нагрузки 25 и 50 кА на одну ячейку, а количество ячеек в электролизере устанавливается в зависимости от требуемой мощности установки.

Как указывалось, получение хлората по химическому механизму увеличивает выход по току. Для решения этой задачи разработаны электролизеры, в которых электролизом получается только гипохлорит, а реакция взаимодействия между гипохлоритом и хлорноватистой кислотой с получением хлората осуществляется вне электролизера. В таких аппаратах предусматривается усиленная циркуляция электролита через электролизер для быстрого выноса образующихся продуктов из электролизера с последующей сепарацией газовой и жидкой фаз вне его. Такие схемы процесса электролиза (рис. 55) позволяют получать до 96% суммарного выхода по току. Электролизер *1* включает в себя платино-титановые

---

* Выставка «Химия-77». Т-17997.

аноды и стальные катоды. При электролизе хлорида натрия образующиеся гипохлорит и хлорноватистая кислота выносятся из электролизера выделяющимся на катоде водородом в узкие трубки *2*, по которым электролит поднимается в сепараторы *3*, где водород отделяется от жидкой фазы. Последняя поступает в бак *4*,

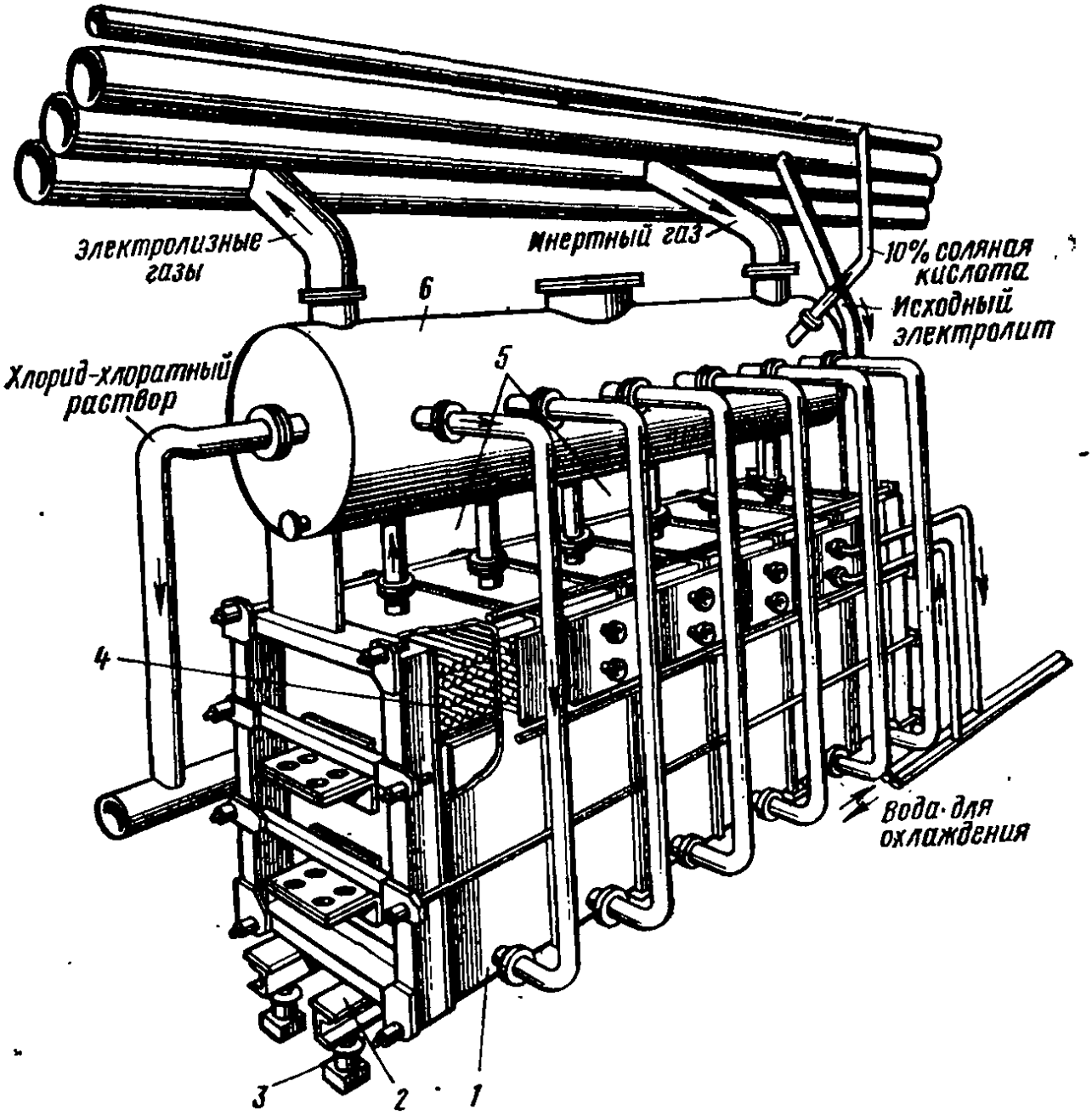


Рис. 54. Биполярный электролизер для получения хлората натрия

откуда возвращается обратно в электролизеры *1*. Реакция взаимодействия между гипохлоритом и хлорноватистой кислотой происходит вне электролизера. Раствор хлорида подается в циркуляционную систему через штуцер *6*, а полученный раствор хлората отводится из бака *4* по штуцеру *5*.

Кристаллизаторы хлората натрия. Они представляют вертикальную воронку, наполненную охлажденным до температуры кристаллизации маточником, в нижнюю часть которой непрерывно подается восходящий поток несколько переохлажденного маточника

и насыщенный раствор хлорид-хлоратных щелоков, поступающих после электролиза, прошедших очистку от шлама и активного хлора. Для создания потока переохлажденного маточника он непрерывно отбирается из верхней части кристаллизатора и перекачивается через скоростной теплообменник, охлаждаемый холодильным рассолом.

В области встречи двух потоков (переохлажденного маточника и хлорид-хлоратных щелоков) происходит кристаллизация. Теплота кристаллизации и физическая теплота хлорид-хлоратных щелоков отбираются холодом, виосимым переохлажденным маточником.

Мелкие кристаллы с иебольшой скоростью витания поддерживаются во взвешенном состоянии восходящим потоком маточника. По мере их роста они оседают на дно кристаллизатора, образуют пульпу, которая передается на центрифугу. Коническая форма кристаллизатора обеспечивает создание противотока кристаллов во взвешенном слое к потоку свежих хлорид-хлоратных щелоков, что обеспечивает их быстрый рост.

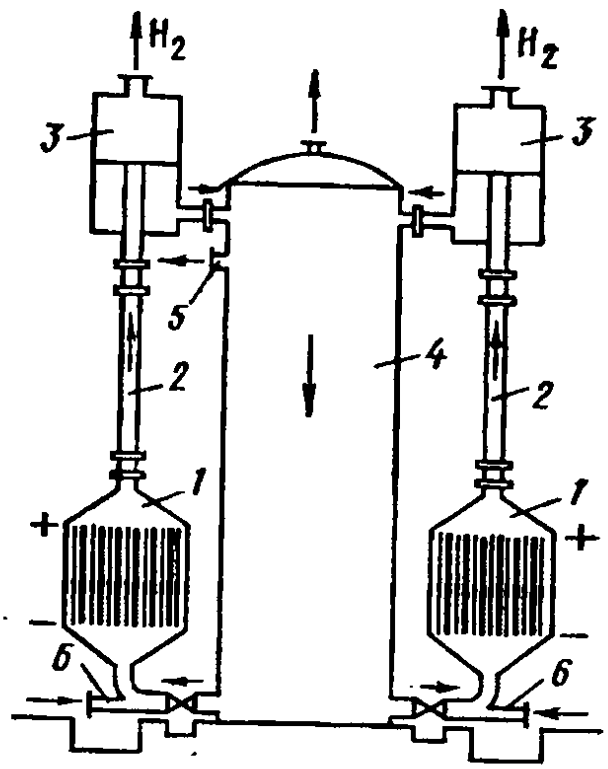


Рис. 55. Схема электролизера (фирма «Кребс») с пространственным разделением зон образования гипохлорита и хлората

ГЛАВА VI

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ [4, 26, 27]

§ 1. Общие сведения

Безводная хлорная кислота $HClO_4$ — бесцветная подвижная жидкость, сильно дымящая во влажной атмосфере. Она весьма реакционноспособна, в контакте с рядом органических соединений взрывается. При хранении медленно разлагается, что может привести к самопроизвольному взрыванию. Стабильность хлорной кислоты может быть увеличена добавками ингибиторов, например трихлоруксусной кислоты или четыреххлористого углерода.

Являясь сильным окислителем, она применяется для разрушения органических веществ, как добавка к электролиту в гальванотехнике и при электрохимической обработке металлов. Хлорная кислота может быть использована для получения различных перхлоратов нейтрализацией соответствующими основаииями. Хлорную кислоту можно получать химическим путем действием серной кислоты на перхлораты. Наиболее перспективными оказались спо-

собы электролитического получения хлорной кислоты анодным окислением ионов Cl^- или ClO_3^- в водных растворах.

Хлорную кислоту получают либо путем прямого окисления соляной кислоты или хлората, или косвенным путем. Сначала электроокислением водных растворов хлоратов образуются перхлораты, а затем последние обрабатываются сильной минеральной кислотой. Водные растворы хлорной кислоты обладают хорошей электропроводностью. Это используют при приготовлении электролита для получения самой хлорной кислоты.

§ 2. Выбор условий электросинтеза

Выбор состава электролита. Если подвергать электролизу 1 н. HCl, то практически будет выделяться в основном хлор, поэтому для получения хлорной кислоты требуется применять разбавлен-

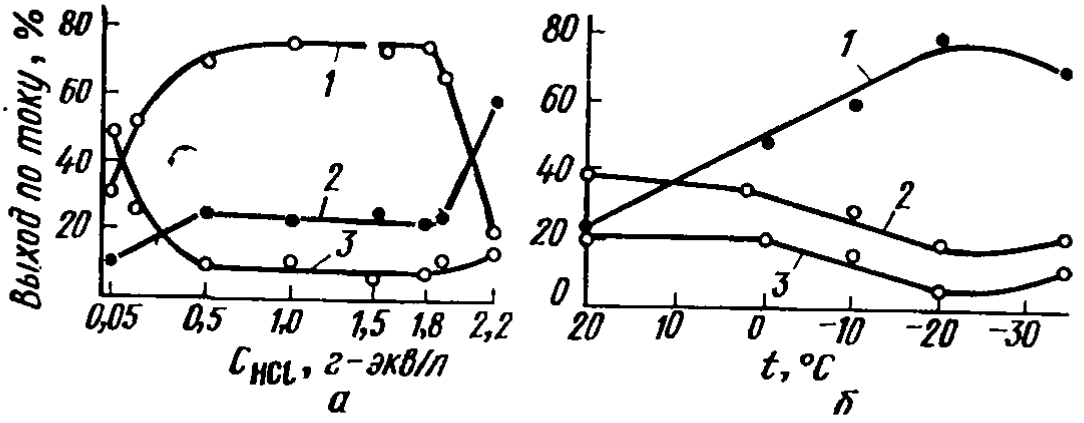


Рис. 56. Зависимость выходов по току продуктов электролиза от концентрации HCl в 4н. $HClO_4$ при 20° С и E=2,88 В (*а*) и от температуры раствора, содержащего 4н. $HClO_4$+1н. HCl при E=2,8—3,0 В (*б*):
1 — $HClO_4$; *2* — Cl_2; *3* — O_2

ные водные растворы HCl. При использовании 0,1 н. HCl уже половина ее окисляется до хлорной кислоты, а половина до хлора. Недостатком этого способа является получение слабых растворов хлорной кислоты, что затем требует больших расходов на ее концентрирование.

Другим способом получения более концентрированной хлорной кислоты является использование электролита, который состоит из 4—6 н. $HClO_4$, содержащего разбавленные растворы соляной кислоты.

На рис. 56,*а* приведены данные выхода по току от концентрации соляной кислоты в электролите. Наиболее высокие выходы по току получаются при концентрации соляной кислоты 0,8—2 н. Процесс окисления соляной кислоты проходит через ряд стадий образования промежуточных кислородных соединений хлора. На катоде выделяется водород. Суммарная реакция выражается уравнением

$$HCl + 4H_2O - 8e^- \rightarrow HClO_4 + 8H^+$$

Хлорная кислота может быть получена также анодным окислением хлора, растворенного в электролите. Электролитом служит 4—6 н. $HClO_4$. Окисление хлора до хлорной кислоты проходит при высоком потенциале (2,8—3,0 В) на аноде из платины или платинированном титане. Суммарная реакция процесса

$$Cl_2 + 8H_2O \rightarrow 2HClO_4 + 7H_2$$

Влияние температуры. На процесс электролиза существенно влияет температура. Понижение температуры увеличивает выход хлорной кислоты по току, так как при этом повышается перенапряжение кислорода. Кроме того, понижение температуры увеличивает значение оптимальной концентрации соляной кислоты в электролите. На рис. 56,*б* приводятся данные выхода продуктов электролиза от температуры.

Влияние анодной плотности тока. Повышение анодной плотности тока, которое приводит к повышению анодного потециала, увеличивает выход по току. Так, если при анодной плотности тока 500 А/м^2 он составляет ~15%, то при 4000 А/м^2 возрастает до 40—45%.

§ 3. Технология производства и используемая аппаратура

Технология производства хлорной кислоты состоит из следующих стадий: приготовления электролита, электролиза, вакуумной дистилляции и получения безводной кислоты. Способ получения хлорной кислоты анодным окислением хлора позволяет получать очень чистую кислоту, так как с хлором в электролит не вводится никаких примесей. Для этого процесса *приготовление электролита* осуществляют путем насыщения хлором части хлорной кислоты, полученной после электролиза; предварительно хлорная кислота охлаждается до —5° С. Раствор, насыщенный хлором, поступает на *электролиз* в анодное пространство электролизера, где происходит окисление хлора до хлорной кислоты, вследствие чего увеличивается ее концентрация. На электролиз, который осуществляют при 0° С, поступает электролит, содержащий ~3 г/л растворенного хлора в 40%-ной кислоте.

Отобранная из электролизера хлорная кислота поступает на *вакуумную дистилляцию,* которая осуществляется при 2660—3225 Па. Отогнанные пары воды, хлор и хлористый водород конденсируются в холодильнике и через промежуточную емкость возвращаются обратно в цикл для приготовления электролита. Полученная хлорная кислота, имеющая температуру 90° С, охлаждается и выпускается в виде 60—70%-ной товарной кислоты.

Получение безводной кислоты. Путем вакуумной разгонки смеси 70%-ной хлорной кислоты с 3—4-кратным по объему количеством дымящей серной кислоты получают безводную $HClO_4$. При остаточном давлении в системе 266—399 Па и содержании в азеотропной жидкости 71%-ной $HClO_4$ и 60%-ного олеума при соотношении

$HClO_4 : SO_3 = 1 : 1{,}7$ и 100° С получают 82%-ный выход безводной кислоты.

Технологическая схема получения 60—70%-ной $HClO_4$ путем окисления хлора показана на рис. 57. Для этого хлорная кислота

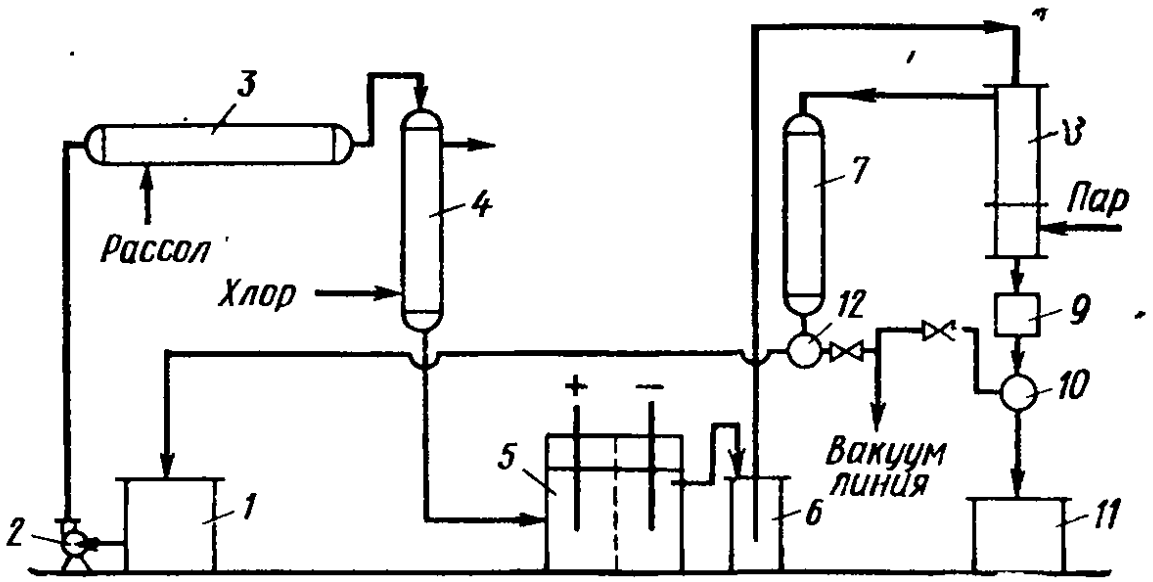


Рис. 57. Технологическая схема получения хлорной кислоты

из сборника *1* насосом *2* перекачивается в холодильник *3*, где рассолом охлаждается до —5° С; затем она подается в адсорбер *4*, в котором путем насыщения ее хлором готовится электролит. Последний из адсорбера поступает в электролизер *5*, где в результате окисления хлора при электролизе увеличивается концентрация хлорной кислоты. Из электролизера через промежуточный сборник *6* хлорная кислота, содержащая незначительные количества хлора и соляной кислоты, поступает на дистилляционную колонну *8*, обогреваемую паром. Полученная 68—72%-ная хлорная кислота с температурой ~90° С подается затем в холодильник *9*, а далее через вакуумный приемник *10* поступает в сборник *11*. Отогнанные из колонны пары воды, хлористый водород и хлор конденсируются в холодильнике *7* и через сборник *12* возвращаются в емкость *1*.

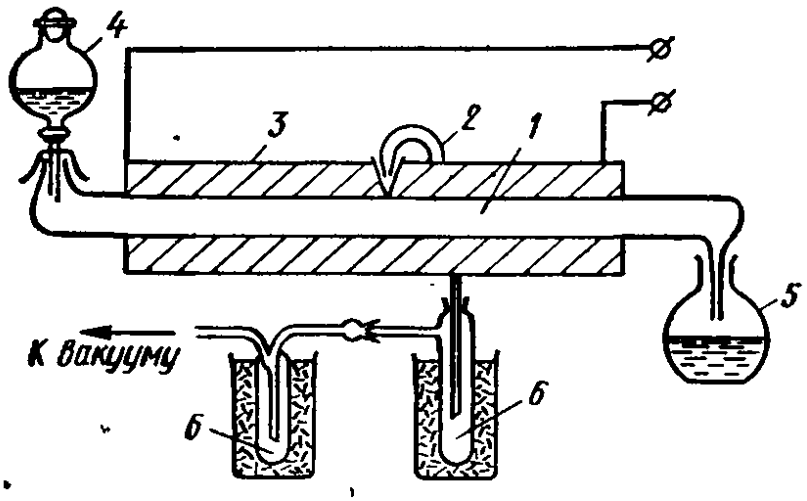


Рис. 58. Схема установки для получения безводной хлорной кислоты:

1 — труба из кварцевого стекла или пирекса; *2* — трубка для отвода паров хлорной кислоты; *3* — электрообогрев; *4* — капельная воронка; *5* — приемник отработанной смеси кислот; *6* — приемник конденсатов безводной хлорной кислоты

Схема установки для получения безводной хлорной кислоты показана на рис. 58. В технологии используется дистилляционная колонна, обогреваемая паром, в которой проводят вакуумную дистил-

ляцию растворов. Получение безводной кислоты осуществляют в обогреваемом аппарате из кварцевого стекла. Электролизером служит аппарат фильтр-прессного типа на нагрузку 5000 А. В электролизере установлены четыре анодных и пять катодных рам из винипласта, разделяющихся пластмассовыми диафрагмами. Катоды изготавливают из серебра, а аноды из платиновой фольги, закрепленной в танталовых рамках. Выход по току составляет ~60%, а напряжение 4,4 В при плотности тока 2,5 кА/м^2.

ГЛАВА VII

ПРОИЗВОДСТВО ПЕРХЛОРАТОВ [4, 25, 27]

§ 1. Общие сведения

Перхлораты — соли хлорной кислоты, в отличие от последней довольно устойчивы. Перхлораты щелочных металлов, особенно перхлорат аммония, используются в качестве окислителей в пиротехнике и для реактивных топлив. Перхлорат магния — один из лучших осушителей газов от влаги.

Перхлораты могут быть получены химическим путем, например окислением хлората свежеосажденным диоксидом свинца или электрохимическими методами. В промышленной практике приняты электрохимические методы. Они главным образом основаны на окислении на платиновых анодах хлората. Считалось, что прямое электроокисление хлорида натрия до перхлората нецелесообразно, так как хлорат можно вначале получать электролизом на графитовых анодах, а затем доокислять хлорат до перхлората на платиновых анодах.

Разработанные в последние годы способы получения хлоратов и перхлоратов на анодах из диоксида свинца ставят вопрос о целесообразности осуществления одностадийного процесса получения перхлората непосредственно из хлорида.

§ 2. Теоретические основы

Аиодное окисление хлората до перхлората протекает по уравнению

$$ClO_3^- + H_2O - 2e^- \rightarrow ClO_4^- + 2H^+$$

По механизму процесса анодного окисления существует несколько представлений. Одни предполагают, что окисление ионов хлората осуществляется кислородом, первично образующимся или сорбированным на металлическом аноде (Me) при разряде OH^-:

$$2OH^- - 2e \rightarrow MeO + H_2O$$

$$ClO_3^- + MeO \rightarrow ClO_4 + Me$$

$$ClO_3^- + 2OH^- - 2e^- \rightarrow ClO_4 + H_2O + Me$$

Объясняют механизм анодного окисления также исходя из того, что происходит одновременный разряд ионов ClO_3^- и OH^-, что подтверждается полярографическими исследованиями.

При окислении хлората на платиновом аноде, на поверхности которого существуют оксиды, некоторые исследователи представляют процесс окисления протекающим по уравнениям:

$$Pt \cdot PtO + ClO_3^- - e^- \rightarrow Pt \cdot PtO\,[ClO_3]\ (адс)$$

$$Pt \cdot PtO\,[ClO_3]\ (адс) + H_2O - e^- \rightarrow Pt \cdot PtO + ClO_4^- + 2H^+$$

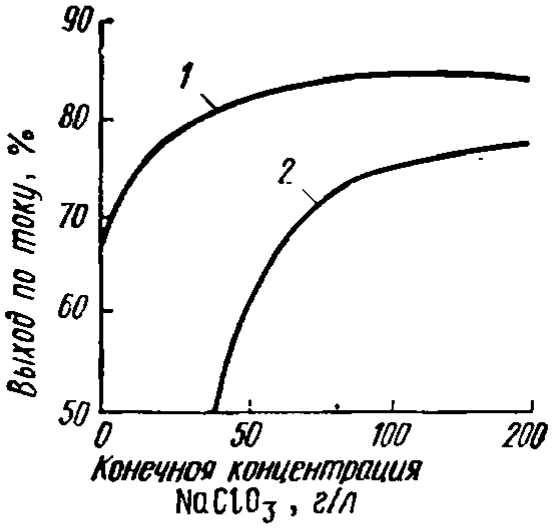


Рис. 59. Зависимость выхода по току от конечной концентрации хлората натрия:
1 — платиновые аноды; *2* — аноды из PbO_2 без добавок фторидов

Другие же исследователи считают наиболее вероятным вариант механизма окисления хлората, основанный на предложении, что на аноде происходит разряд хлорат-иона с получением радикала $\dot{C}lO_3$, взаимодействующего с водой с образованием перхлората:

$$2ClO_3^- - 2e^- \rightarrow 2\dot{C}lO_3$$

$$2\dot{C}lO_3 + H_2O \rightarrow HClO_4 + HClO_3$$

$$2ClO_3^- + H_2O - 2e^- \rightarrow HClO_4 + HClO_3$$

Указанный механизм находит подтверждение в результатах исследования процесса окисления хлоратов, меченных тяжелым изотопом кислорода ^{18}O, до перхлоратов в водных растворах. Процесс получения перхлоратов зависит от состава электролита, материалов электродов, анодной плотности тока, температуры и добавок к электролиту.

Состав электролита. Умеиьшение концентрации хлората в электролите в связи с переходом его в перхлорат уменьшает выход по току. Как видно из рис. 59, выход по току сначала изменяется медленно, а при достижении концентрации хлората в электролите $\sim$50 г/л при работе на платиновых анодах и $\sim$100 г/л при работе на анодах из PbO_2 выход по току сильно снижается. При этом увеличивается расход анодов. Для увеличения выхода по току процесс электролиза, как и в производстве хлоратов, осуществляют в электролизерах, установленных по каскаду. При этом процесс электролиза осуществляют в две стадии: на первой стадии, так называемой продукционной, электролиз ведут до содержания хлората 50—100 г/л (в зависимости от анодов) и на второй стадии проводят завершающую очистку.

Процесс электролиза следует осуществлять в слабокислом электролите, чтобы уменьшить потери выхода по току за счет выделения кислорода при разряде OH^-. Для снижения выделения хлора на аноде pH электролита поддерживают добавлением в электролит хлорной кислоты. При работе на анодах из PbO_2 электролиз осуществляют в щелочных электролитах. Для уменьшения катодного восстановления в электролит добавляют соли хрома при работе на платиновых анодах.

Материалы электродов. Для осуществления процесса электролиза необходимо иметь аноды с высоким анодным потенциалом. Такому условию отвечают аноды из гладкой платины. Из-за дороговизны платины начали применять аноды из диоксида свинца, полученные электролитическим осаждением его из азотнокислого свинца на графитовую или титановую основу. При использовании анодов из PbO_2 хромовые добавки являются вредными, вместо них вводятся добавки фторидов, которые увеличивают перенапряжение выделения кислорода на этих анодах.

При работе с платиновыми анодами анодная плотность тока составляет 4—5 кА/м^2, а на анодах из PbO_2 2—2,5 кА/м^2. Катодами при работе с платиновыми анодами является сталь, а при анодах из PbO_2 — нержавеющая сталь.

Температура. При повышении температуры наблюдается некоторое снижение выхода по току, однако при этом уменьшается напряжение на ванне и в конечном итоге расход энергии получается меньше. Обычно работают при 40—60° С.

§ 3. Технология и технологическая схема производства

Технологическая схема производства включает в себя следующие стадии: подготовка электролита; электролиз; подготовка растворов после электролиза; кристаллизация; сушка; очистка газов.

Подготовка электролита. Она осуществляется путем растворения хлората натрия в маточнике, полученном после кристаллизации перхлората, с получением в электролите ~600—700 г/л хлората. В электролит добавляют соли хрома ~2—5 г/л или фториды (при работе на анодах из PbO_2) 0,2—2,0 г/л NaF.

Электролиз. Осуществляют его в системе из 4—6 каскадно расположенных электролизеров. В продукционных электролизерах содержание хлоратов снижается до 50—100 г/л (в зависимости от анода), а концентрация перхлората становится равной ~500 г/л. Этот электролит поступает в электролизеры на очистную стадию, где содержание хлората снижается до 5 г/л.

Подготовка раствора после электролиза. Она осуществляется в зависимости от условий потребления перхлората натрия. Если перхлорат натрия должен поступить для получения перхлората аммония путем обменной реакции с аммонийной солью, то в этом случае требуется тщательная очистка раствора от примесей и, в частности, от остатков хлоратов. Если перхлорат натрия должен

выпускаться в виде товарного твердого продукта, то растворы после электролиза подвергают вакуум-выпарке, доведя концентрацию перхлората до ~1200—1300 г/л.

Выпаренный раствор подвергают *кристаллизации* в классифицирующем кристаллизаторе, после чего на центрифуге происходит отделение кристаллов от маточника. Последний возвращается на приготовление исходного электролита, а кристаллы подвергаются сушке.

Газы после электролиза — водород, подвергаются очистке и сушке так же, как и при производстве хлората натрия. Принципиальная технологическая схема приведена на рис. 60.

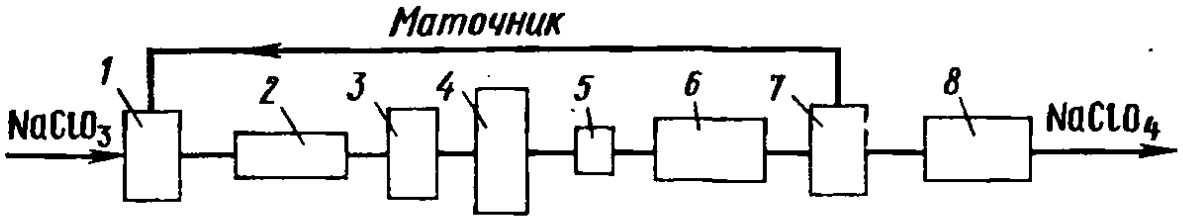


Рис. 60. Прииципиальная техиологическая схема производства перхлората с выпуском твердого $NaClO_4$:

1 — приемник раствора $NaClO_3$; *2* — каскад перхлоратных электролизеров; *3* — сборник раствора $NaClO_4$; *4* — выпарной аппарат; *5* — фильтрование раствора; *6* — кристаллизатор; *7* — центрифуга; *8* — сушка $NaClO_4$

§ 4. Электролизеры для получения перхлората натрия

На рис. 61 приведена конструкция биполярного электролизера. Биполярными электродами служат полые титановые ячейки, покрытые слоем платины, которые укреплены в рамках из поливинилхлорида или тефлона, служащих одновременно электроизолирующими прокладками. Ток к электролизеру подводят к монополярным электродам, установленным с торцов ванны. Корпус ванны и крышка выполнены из поливинилхлорида. Охлаждение электролизера осуществляется пропусканием воды последовательно через все полые электроды. Электролит также протекает последовательно через все межэлектродные пространства противотоком охлаждающей воде. Электролизер, рассчитанный на

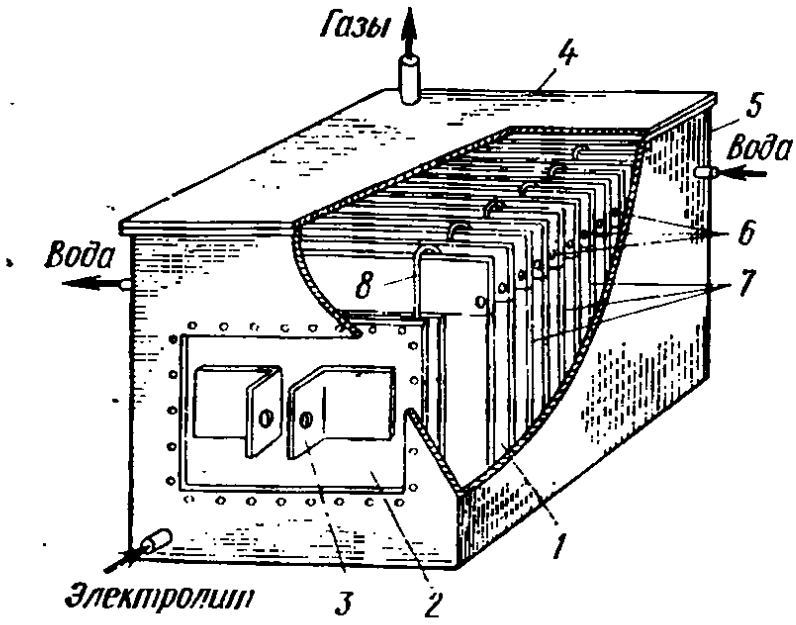


Рис. 61. Биполярный электролизер для получения перхлората:

1 — биполяриые электроды; *2* — моиополярный электрод; *3* — токоподводящая шина; *4* — крышка; *5* — корпус; *6* — отверстия для перетока электролита; *7* — рамки; *8* — труба для перетока воды

2500 А, состоит из 45 ячеек. Полученный после электролиза раствор содержит от 700 до 1100 г/л перхлората и 25—80 г/л хлората натрия.

Для работы с анодами из диоксида свинца предложена конструкция электролизера, показанная на рис. 62. Вдоль прямоугольно-

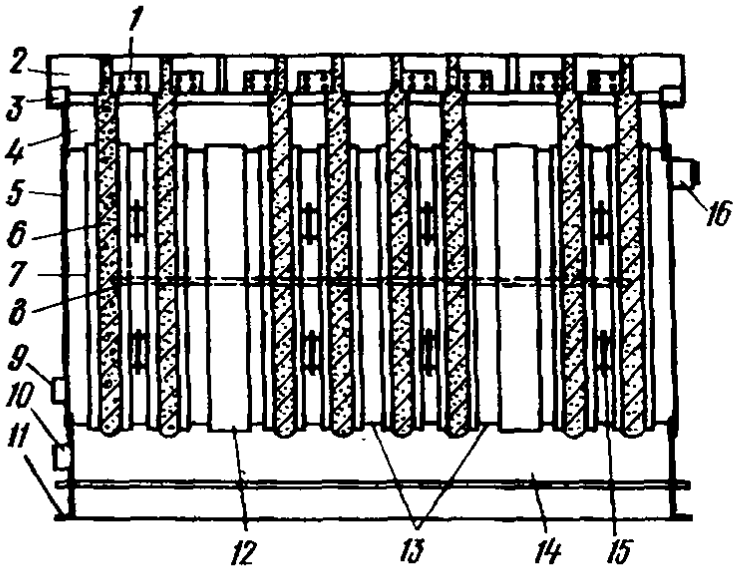


Рис. 62. Электролизер для получения перхлората натрия:

1 — контакты; *2* — анодная шина; *3* — изоляторы; *4, 13, 14* — камеры; *5* — корпус; *6* — аноды; *7* — катоды; *8* — катодная шина; *9* — труба для подачи воды; *10* — штуцер для отвода электролита; *11* — опора; *12* — циркуляционные каналы; *15* — соединитель для электрического контакта между катодами; *16* — труба для отвода воды

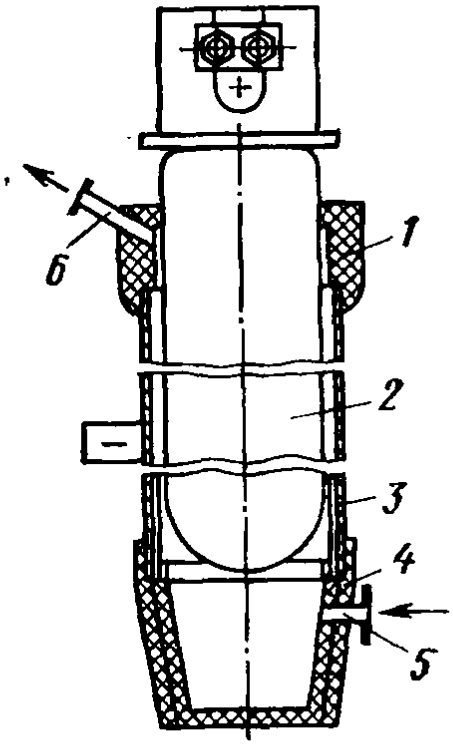


Рис. 63. Универсальный электролизер для получения кислородных соединений хлора:

1 — крышка; *2* — анод; *3* — корпус (катод); *4* — днище; *5* — штуцер для ввода электролита; *6* — штуцер для отвода электролита

го корпуса электролизера, изготовленного из нержавеющей стали, расположены в два ряда 16 цилиндрических графитовых стержней с осажденным на них слоем диоксида свинца. Аноды подсоединены к общей токоподводящей шине при помощи свинцовых контактов. Катоды из нержавеющей стали окружают аноды. Электролит поступает в верхнюю камеру *4*, проходит через межэлектродные пространства и, обогащенный перхлоратом, собирается в нижней камере *14*, откуда выводится из ванны. В электролизере имеются циркуляционные каналы для улучшения циркуляции электролита внутри ванны. Охлаждение электролита осуществляется через полые сообщающиеся между собой камеры, установленные между соседними парами электродов противоположного знака. На рис. 63 приведен также электролизер с анодом из диоксида свинца, осажденного на графитовый стержень, который помещен в стальной цилиндрический корпус, служащий катодом. Крышка и днище изготовляются из полипропилена. Такой электролизер на 5 кА предлагается для прямого получения перхлората натрия из хлорида натрия.

§ 5. Техника безопасности при работе с кислородными соединениями хлора

Хранить концентрированную хлорную кислоту долго не разрешается, поскольку при комнатной температуре она разлагается, что может привести к самопроизвольным взрывам. Концентрированную кислоту готовят сразу перед употреблением. Перевозить хлорную кислоту разрешается только в виде водного раствора с концентрацией не более 70%. Следует помнить, что попадание хлорной кислоты на кожу приводит к образованию болезненных, долго не заживающих ожогов.

Ткани, пропитанные растворами хлоратов, после высыхания способны загораться при небольшом трении, поэтому спецодежду необходимо стирать ежедневно. Инструменты, применяемые в производстве, должны изготавливаться из металла, не дающего искр. Образование хлоратной пыли в помещении и возможность ее контакта с электрооборудованием не допускаются. Не разрешается прием пищи в помещении.

Перхлораты — соединения довольно стабильные, но в контакте с органическими соединениями становятся огне- и взрывоопасными.

В производстве, хранении, транспортировке и использовании должен быть исключен контакт перхлоратов со смазочными маслами. При обращении с перхлоратами необходимо соблюдать осторожность, так как они чувствительны к ударам, трению. Перхлорат аммония может взрываться при растирании в ступке. Перхлораты разрушают кожу и действуют на слизистые оболочки.

ГЛАВА VIII

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСОДВУСЕРНОЙ (НАДСЕРНОЙ) КИСЛОТЫ, ЕЕ СОЛЕЙ И ПЕРОКСИДА (ПЕРЕКИСИ) ВОДОРОДА [17, 19, 27, 29, 30]

§ 1. Общие сведения

Пероксид водорода H_2O_2 — сильный окислитель, однако известны и восстановительные свойства. Используется H_2O_2 в целом ряде отраслей народного хозяйства для отбеливания тканей и мехов; консервации пищевых продуктов; в медицине для дезинфекции, как окислитель в химической промышленности, а также как окислитель жидкого реактивного топлива. Для последних целей используют концентрированный пероксид водорода.

Концентрированный пероксид водорода обладает большим запасом энергии. Теплота его разложения 550 кДж/кг. Разложение 1 л его дает примерно 400 л кислорода при нормальных условиях.

Пероксид водорода может быть получен как химическим, так и электрохимическим путем. Вначале H_2O_2 получали обработкой пероксида бария серной кислотой. Затем были разработаны электрохимические способы получения, заключающиеся в том, что сначала электролизом получают пероксодвусерную кислоту, или перо-

ксодисульфат аммония, или пероксодисульфат калия, а затем из них гидролизом получают пероксид водорода. Исторически вначале был разработан способ получения пероксодвусерной кислоты электролизом H_2SO_4, затем способ электролитического получения пероксодисульфата аммония, поскольку в части электролиза получение пероксодисульфата аммония оказалось выгоднее, чем получение пероксодвусерной кислоты. В связи с встретившимися трудностями при гидролизе пероксодисульфата аммония был разработан способ перевода пероксодисульфата аммония в пероксодисульфат калия путем обменной реакции с гидросульфатом калия:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_8 + 2NH_4HSO_4$$

Получаемый малорастворимый пероксодисульфат калия подвергают гидролизу. При осаждении пероксодисульфата калия все вредные примеси, которые ускоряют разложение пероксида водорода при гидролизе, остаются в растворе, а на гидролиз поступает чистая соль $K_2S_2O_8$. После преодоления трудностей гидролиза пероксодисульфата аммония получение пероксида водорода через пероксодисульфат аммония также было реализовано в промышленности.

В дальнейшем, хотя и были осуществлены все три способа, однако метод через пероксодвусерную кислоту был значительно усовершенствован и получил преимущественное развитие. Пероксид водорода можно получать непосредственно электролизом путем катодного восстановления кислорода (см. с. 206). В последнее время разработаны химические методы производства пероксида водорода самоокислением органических соединений; например, при самоокислении этилантрагидрохинона он превращается в этилантрахинон и пероксид водорода. Этилантрахинон снова превращают в этилантрагидрохинон путем каталитической гидрогенизации.

Согласно ГОСТ 177—71 пероксид водорода H_2O_2 (пергидроль) могут выпускать четырех марок: медицинская и марки А, Б и В. Медицинская должна содержать пероксида водорода 27,5—40,0%. В марке А содержание H_2O_2 35,0—40,0%, в марке Б — 27,5—35,0% и в марке В — 27,5—40,0%.

§ 2. Теоретические основы процессов получения пероксодвусерной кислоты и пероксодисульфата аммония

Непосредственное получение пероксида водорода на платиновом аноде не происходит потому, что скорость разложения его превышает скорость образования H_2O_2. Получают вначале на аноде пероксодвусерную кислоту или пероксодисульфат аммония, в которых пероксид водорода находится в более устойчивом состоянии, а затем из этих соединений гидролизом получают пероксид водорода.

На механизм образования пероксодвусерной кислоты и пероксодисульфата аммония существует несколько точек зрения.

Рассмотрим две из них: согласно первой на аноде происходит разряд ионов SO_4^{2-} с образованием ионов $S_2O_8^{2-}$:

$$2SO_4^{2-} - 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$$

$$2SO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} \qquad (1)$$

Вторая предусматривает разряд на аноде ионов HSO_4^- на окисленной поверхности платины:

$$Me \cdot MeO + HSO_4^- - e^- \rightarrow Me \cdot MeO\,[HSO_4]\ (адс) \qquad (2)$$

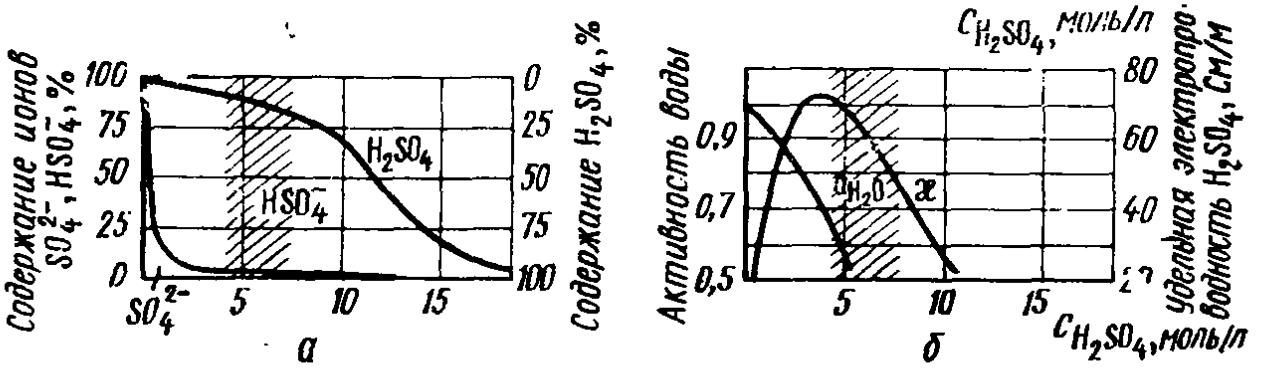


Рис. 64. Ионный состав растворов серной кислоты:

а — относительное содержание недиссоциированных молекул H_2SO_4, ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} в серной кислоте разных концентраций; *б* — зависимость активности воды и удельной электропроводности раствора H_2SO_4 от концентрации H_2SO_4. Заштрихованная область, наиболее благоприятная для получения надсерной кислоты

Далее по механизму электрохимической десорбции или гетерогенной рекомбинации радикалы HSO_4^- превращаются в пероксодвусерную кислоту:

$$Me \cdot MeO\,[HSO_4]\ (адс) + HSO_4^- - e^- \rightarrow H_2S_2O_8 \cdot Me \cdot MeO$$

или

$$2Me \cdot MeO\,[HSO_4]\ (адс) \rightarrow H_2S_2O_8 + 2Me \cdot MeO$$

Чтобы решить вопрос о возможности механизма по схемам (1) и (2), следует рассмотреть данные об ионном составе растворов серной кислоты (рис. 64), которые были получены с помощью рамановских спектров. Как видно, в сильнокислых растворах процесс образования $H_2S_2O_8$ должен идти через HSO_4^-, так как образование ионов SO_4^{2-} имеет место только в слабокислых растворах. Это же говорит о том, что в условиях получения пероксодисульфата аммония, где концентрация ионов SO_4^{2-} велика, процесс может идти через ионы SO_4^{2-}.

На процесс образования пероксодвусерной кислоты и пероксодисульфата аммония влияют следующие факторы: состав электролита, добавки и примеси в электролите, анодная и объемная плотности тока, температура электролита и материал анода.

Состав электролита. Получение пероксодвусерной кислоты следует осуществлять в концентрированных растворах серной кислоты. Это приведет к уменьшению выделения кислорода на аноде вследствие пониженной активности воды в таком электролите. При этом следует учитывать побочные реакции, которые при этом происходят.

В сильнокислой среде происходит гидролиз пероксодвусерной кислоты с образованием монопероксодвусерной кислоты H_2SO_5 — кислоты Каро и серной кислоты:

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$$

Далее H_2SO_5 сама гидролизуется с получением H_2O_2:

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4$$

Кислота Каро всегда присутствует в электролите, так как гидролиз $H_2S_2O_8$ во много раз быстрее, чем H_2SO_5. Образовавшаяся H_2O_2 разлагается либо путем взаимодействия с H_2SO_5:

$$H_2SO_5 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O + O_2$$

либо на аноде:

$$H_2O_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+ + O_2$$

Кислота Каро также анодно разлагается:

$$H_2SO_5 + H_2O - 2e^- \rightarrow H_2SO_4 + O_2 + 2H^+$$

что тормозит процесс окисления H_2SO_4 в $H_2S_2O_8$, так как разложение H_2SO_5 на аноде происходит быстрее, чем окисление H_2SO_4.

Все эти побочные процессы снижают выход по току. Следовательно, процесс электролиза нужно вести в таких условиях, которые сведут к минимуму образование кислоты Каро.

При получении пероксодисульфата аммония уменьшение содержания серной кислоты в электролите, наоборот, увеличивает выход по току, причем увеличение анодной плотности тока способствует этому.

Образование пероксодисульфата происходит по схеме

$$2SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow S_2O_8^{2-}$$

$$S_2O_8^{2-} + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8$$

Для получения пероксодисульфата аммония в качестве исходного продукта используют гидросульфат аммония, который при анодном окислении превращается в персульфат аммония:

$$2NH_4HSO_4 - 2e^- \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + 2H^+$$

Влияние добавок и примесей. Существенное влияние на выход по току при получении пероксодвусерной кислоты и пероксодисульфата аммония оказывают добавки в электролит *анионов* Cl, F^- и SCN^-. Добавки даже небольшого количества роданистого аммония ~0,15 г/л NH_4SCN и 0,04 г/л HCl увеличивают выход по току почти на 10%. Это происходит потому, что эти добавки повышают потенциал выделения кислорода. На выход по току при получении пероксодисульфата аммония положительное влияние оказывает присутствие в электролите некоторых *катионов,* таких, как Al, Li, Na, K, Cs.

Увеличение выхода по току пероксодисульфата от свойств катионов в ряду $Li^+ < H^+ \simeq Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Cs^+$ по мнению некоторых исследователей объясняется адсорбцией на аноде молекулы $MeSO_4$ и повышением скачка потенциала в адсорбированном слое при переходе от катиона лития к катиону цезия. Наличие в электролите примесей тяжелых металлов уменьшает выход по току, так как они каталитически разлагают пероксид водорода.

Анодная и объемная плотности тока. Повышение анодной плотности тока увеличивает перенапряжение выделения кислорода, способствует скорости образования пероксодвусерной кислоты и понижению концентрации кислоты Каро в прианодной зоне. Повышение объемной плотности тока при получении пероксодвусерной кислоты также приводит к увеличению выхода по току, так как количество кислоты Каро, образующейся из пероксодвусерной, пропорционально объему электролита в прианодной зоне. Получение пероксосульфата аммония можно осуществлять при меньших объемных плотностях тока, так как получение пероксосульфата происходит при малой кислотности электролита, в котором образование монопероксодвусерной кислоты очень мало.

Температура электролита. На процесс образования пероксодвусерной кислоты влияет температура электролита. Процесс электролиза следует проводить при возможно более низкой температуре, так как повышенне температуры ускоряет процесс гидролиза пероксодвусерной кислоты с образованием монопероксодвусерной кислоты.

Для поддержания низкой температуры в прианодной зоне предложено использовать охлаждаемые платино-титановые аноды. Непосредственное охлаждение самого анода позволило поддерживать температуру электролита 12—14° С и повысить концентрацию получаемой пероксодвусерной кислоты до 300 г/л. При этом выход по току $H_2S_2O_8$ увеличился на 10%.

При получении пероксодисульфата аммония, при котором образуется мало кислоты Каро, процесс можно осуществлять при более высокой температуре.

Материал анодов. В качестве анодов следует применять материалы, на которых должно быть высокое перенапряжение для выделения кислорода. Этому условию удовлетворяет гладкая платина. Оксидные соединения, образующиеся на поверхности платины, способствуют этому.

§ 3. Технология и технологические схемы получения пероксодвусерной кислоты, пероксодисульфатов аммония и калия и пероксида водорода

Получение пероксида водорода состоит из следующих стадий: приготовление электролита, электролиза, гидролиза с получением пероксида водорода, «укрепление» пероксида водорода.

Приготовление электролита. Приготовление электролита для получения пероксодвусерной кислоты производят из отходной серной кислоты после гидролиза, которую смешивают с частью этой же кислоты, подвергнутой дистилляции. Это производят для уменьшения части примесей, находящихся в цикле производства. Добавляют свежую кислоту для восполнения потерь производства.

Электролит перед подачей в анодные ячейки электролизеров предварительно проходит электрохимическую очистку путем подачи его в катодные ячейки электролизеров, после чего к нему добавляют 0,15 г/л NH_4SCN и 0,037 г/л HCl и направляют на электролиз. Для получения пероксодисульфата аммония используют гидросульфат аммония, полученный после осаждения пероксодисульфата калия. Его предварительно обрабатывают диоксидом серы для разложения монопероксодвусерной кислоты, добавляют свежий гидросульфат аммония (потери производства), а затем добавляют роданистый аммоний.

Электролиз. *Получение пероксодвусерной кислоты* осуществляют в каскадно расположенных электролизерах, что позволяет увеличить выход по току. От концентрации получаемой $H_2S_2O_8$ зависит выход по току: в слабых растворах $H_2S_2O_8$ выход по току больше, чем в концентрированных. В начальных ваннах каскада выход по току получается высоким, в последних меньше, а суммарный средний выход получается 75—80%.

Первоначальный раствор, поступающий в катодные пространства электролизеров, содержит ~500 г/л H_2SO_4, а в ваннах с охлаждаемыми анодами ~620 г/л. Кроме очистки электролита это позволяет поддерживать постоянную концентрацию кислоты, учитывая перенос ионов SO_4^{2-} в анодные ячейки.

В каскаде обычно устанавливают 24—26 электролизеров. Электролит, вытекающий из катодного пространства последней ванны, подают в анодное пространство первой ванны каскада, откуда он последовательно протекает по всем анодным ячейкам каскада. Из последней ванны вытекающий анолит содержит ~220—240 г/л $H_2S_2O_8$, а в электролизерах с охлаждаемыми анодами ~300 г/л. Температура анолита поддерживается ~20° С, а в ваннах с охлаждаемыми анодами 12—14° С. Использование охлаждаемых анодов позволило увеличить выход по току на 10%. Высокие выходы по току получаются при анодной плотности тока ~10 000 А/м². На практике анодная плотность тока составляет ~5 000—7 000 А/м², что позволяет уменьшать расход платины.

В качестве диафрагм применяют пористую керамику, пористые пластмассы или пористый неглазированный фарфор. В качестве ка-

тодов — свинец, графит. Как правило, катоды служат одновременно и в качестве холодильников. Для этого свинцовый катод изготавливают в виде трубок, а графитовый — в виде полых графитовых устройств. Если в электролизерах для циркуляции анолита используется подъемная сила анодного кислорода, то их установка осуществляется не по каскадной схеме, а в одной плоскости.

Для получения *пероксодисульфата аммония* электролит содержит 200 г/л $(NH_4)_2SO_4$ и 300 г/л H_2SO_4, который тремя потоками поступает в три катодных отделения электролизера. Ванны также установлены по каскадной схеме по 10 шт. в каскаде. По сравнению с сульфатом аммония пероксодисульфат менее растворим и выпадает в осадок. Его периодически удаляют, а в электролит добавляют сульфат аммония. При получении пероксодисульфата аммония, используемого для получения из него *пероксодисульфата калия* обменной реакцией с гидросульфатом калия, применяется однопоточная схема циркуляции электролита. Необходимость такого решения вызвана тем, что после обменной реакции в растворе остается много пероксодисульфата аммония. Пропускание такого раствора через катодные ячейки приведет к большой потере пероксидного кислорода.

В связи с необходимостью применения однопоточной схемы предложено использовать в электролизерах катоды с обвертками, играющими роль диафрагмы. В качестве таких катодов используют или графитовые стержни, обвернутые кислотостойким асбестовым шнуром, или стержни из пористого карбида хрома, обвернутого лентой из терилона.

Керамические электролизеры размерами 950×700×950 на силу тока 4 500 А устанавливают по каскаду, и раствор последовательно протекает по всем ваннам. Напряжение на ванне 5,5—6,5 В. Объемная плотность тока 12—17 А/л. Электролит, поступающий в верхнюю ванну, содержит 275—300 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 70—90 г/л H_2SO_4, 40 г/л K_2SO_4 и 75—80 г/л $(NH_4)_2S_2O_8$.

В процессе электролиза концентрация $(NH_4)_2S_2O_8$ повышается до 160—170 г/л. Температура электролита поддерживается 35—38 °С при помощи стеклянных холодильников. Средний выход по току составляет 85%.

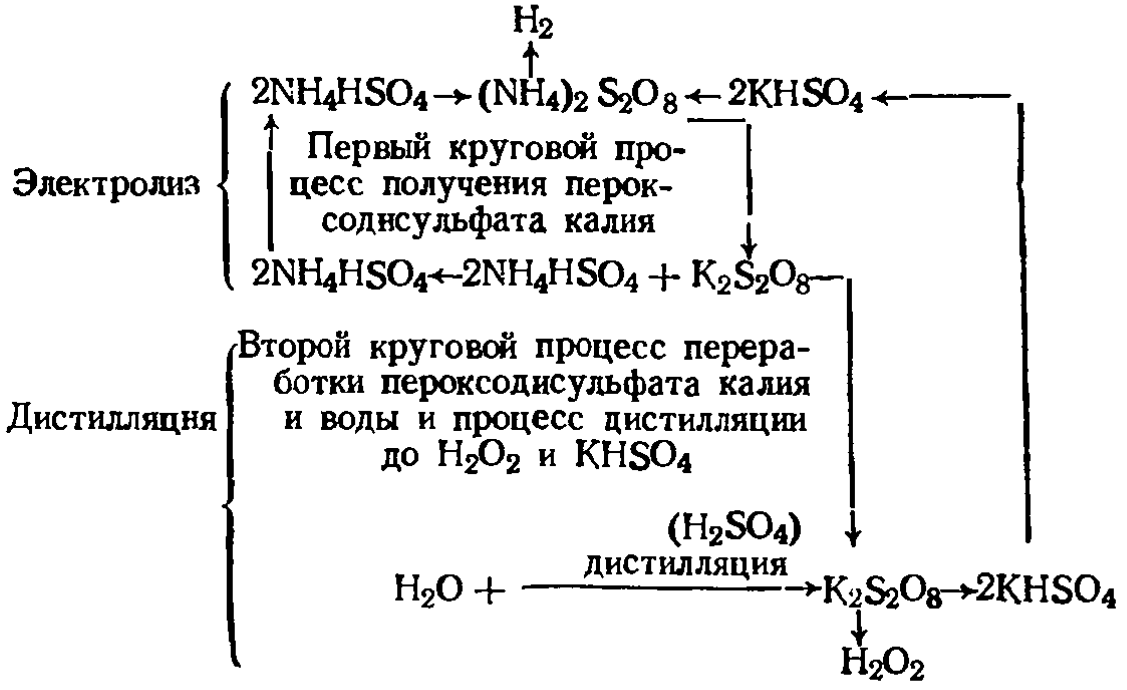
Гидролиз с получением пероксида водорода. *1. Получение пероксида водорода из пероксодвусерной кислоты.* Из пероксодвусерной кислоты пероксид водорода получают отгонкой ее под вакуумом из раствора после гидролиза $H_2S_2O_8$. Было показано, что пероксодвусерная кислота гидролизуется с образованием кислоты Каро, а последняя гидролизуется с образованием пероксида водорода. Гидролиз кислоты Каро начинается тогда, когда почти полностью произойдет гидролиз $H_2S_2O_8$. После накопления в растворе 80—90% кислоты Каро начинается образование H_2O_2. Скорость образования H_2O_2 повышается с увеличением температуры, однако при этом растет скорость разложения H_2O_2, $H_2S_2O_8$ и H_2SO_5. Одной из причин разложения является наличие в растворе примесей катализаторов. Для получения хорошего выхода пероксида водорода

необходимо ускорить процесс его испарения из раствора, т. е. выход его из зоны контакта с примесями-катализаторами. Для ускорения процесса испарения применяют вакуум ~14 630—18 620 Па, что позволяет осуществлять процесс при более низкой температуре.

От раствора серной кислоты пары пероксида водорода и воды отделяют в сепараторе и конденсируют ступенчато в трех фарфоровых колоннах. В первой колонне получают 25—30%-ный раствор H_2O_2, слабыми растворами H_2O_2 от второй колонны орошают первую колонну, а растворами от третьей колонны орошают вторую колонну.

2. Получение пероксида водорода из кислых растворов пероксодисульфата аммония. Для получения хорошнх скоростей гидролиза пероксодисульфата аммония необходимо концентрировать кислый раствор пероксодисульфата, однако это приводит к кристаллизации осадков на разных частях аппаратуры, что способствует разложению H_2O_2. Процесс поэтому осуществляется в две стадии. На первой стадии частично концентрируют и гидролизуют раствор, который затем передают на вторую стадию, где под вакуумом завершают гидролиз и отгоняют с водяным паром пероксид водорода. Гидролиз растворов пероксодисульфата аммония ведут при 105—115° С и остаточном давлении 66 500 Па.

3. Получение пероксида водорода из пероксодисульфата калия. Производство пероксида водорода через пероксодисульфат калия состоит из двух круговых процессов, которые для наглядности можно изобразить следующим образом:



Электролит, вытекающий из нижней ванны каскада, после фильтрации охлаждается в вакуумном холодильнике. После чего поступает на конверсию при помощи гидросульфата калия для получения пероксодисульфата калия. Процесс осуществляют при ~15° С, подавая на каждый литр раствора 100—110 г $KHSO_4$, при этом удается перевести в осадок около 50% пероксидного кислорода. Осадок пероксодисульфата калия отделяют на центрифуге и под-

вергают гидролизу. Гидролиз пероксодисульфата калия осуществляют в керамиковых ретортах, в которые на каждые 1000 кг $K_2S_2O_8$ вводят 280 л H_2SO_4 (пл. 1,53). Реторту подсоединяют к вакууму, поддерживают в ней температуру 75—80° С и под давлением вводят в нее пар. Пары, выходящие из раствора, конденсируют в колонне. Раствор после гидролиза, состоящий из гидросульфата калия

$$K_2S_2O_8 + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2KHSO_4 + H_2O_2$$

возвращают обратно на конверсию $K_2S_2O_8$, а серную кислоту после ее отделения от примесей при помощи $Fe_2(SO_4)_3$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ возвращают вновь на гидролиз; предварительно в H_2SO_4 при помощи SO_2 разрушают кислоту Каро. По сравнению с другими способами он более трудоемкий.

В табл. 26 приводятся данные по расходу электроэнергии и пара по каждому методу.

Таблица 26

Расход электроэнергии и пара

Способ получения H_2O_2 через	Расход электроэнергии на 1 т H_2O_2 (100%), кВт·ч	Расход пара в кг на 1 кг 100%-ной H_2O_2
Пероксодвусерную кислоту	~13 000	20
Пероксодисульфат аммония	~15 000	40—45
Пероксодисульфат калия	14 000—15 000	25

Способ получения пероксида водорода через пероксодвусерную кислоту был значительно усовершенствован. Были созданы электролизеры на большие амперные нагрузки, позволяющие получать пероксодвусерную кислоту с концентрацией 310—340 г/л, что упростило процесс гидролиза, а также уменьшились трудовые затраты. Все это привело к тому, что этот способ из трех рассмотренных стал наиболее экономичным.

«Укрепление» пероксида водорода. Полученный после гидролиза пероксид водорода выпускается в виде товарного продукта — пергидроля, содержащего ~30% H_2O_2, либо поступает на «укрепление» с целью получения концентрированного пероксида, содержащего 85—95%.

Чистая 90%-ная H_2O_2 является довольно стойким продуктом, однако присутствие ионов платины, железа, марганца, свинца, меди ускоряет ее разложение. Скорость разложения возрастает с повышением температуры. Для повышения стойкости H_2O_2 добавляют в растворы стабилизирующие вещества, например 0,5 г/л $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ и 0,4 г/л салициловой кислоты. «Укрепление» перекиси водорода осуществляется перегонкой в специальных ректификационных аппаратах при 66—77°С и остаточном давлении 8778 Па.

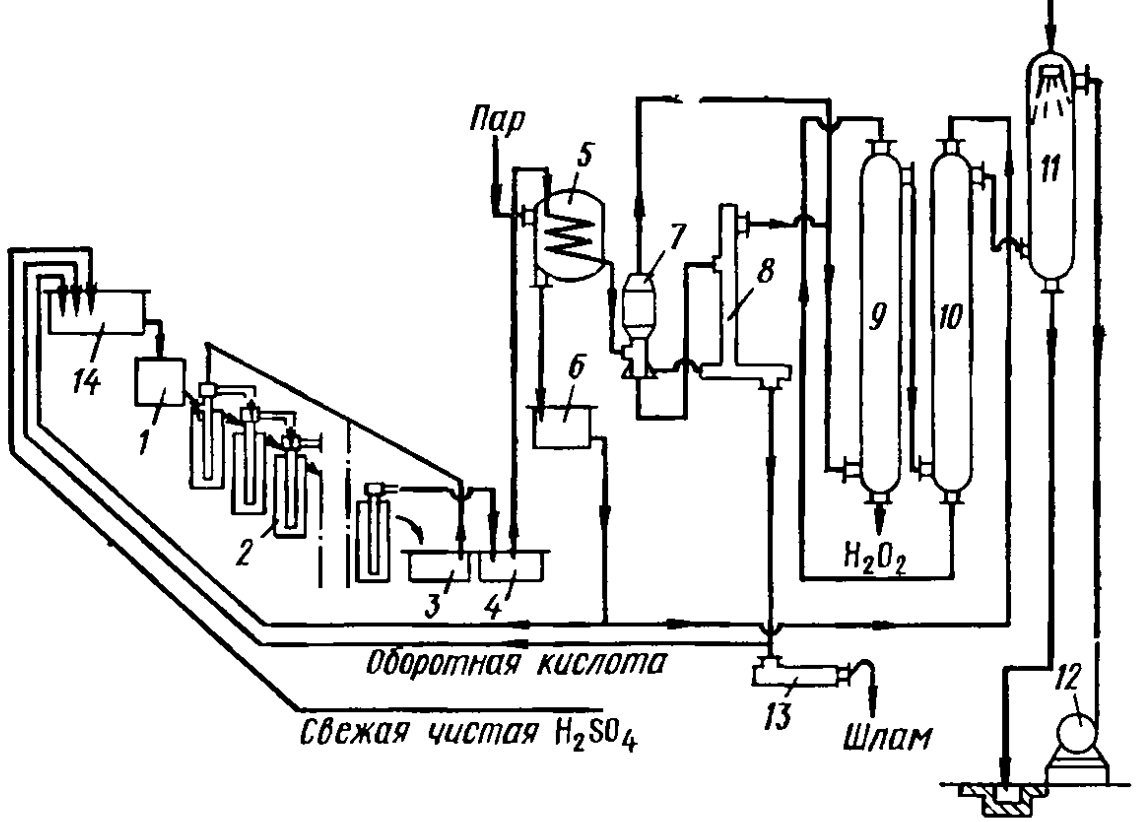


Рис. 65. Технологическая схема процесса получения пероксида водорода электролизом серной кислоты:

1 — сборник электролита; *2* — каскад электролизных ванн; *3* — сборник католита; *4* — сборник анолита; *5* — гидролизер; *6* — бак для кондесата пара; *7* — сепаратор; *8* — вспомогательный гидролизер; *9* и *10* — ректификационные колонны; *11* — барометрический конденсатор; *12* — вакуумный насос; *13* — сборник для оборотной кислоты; *14* — бак для приготовления электролита

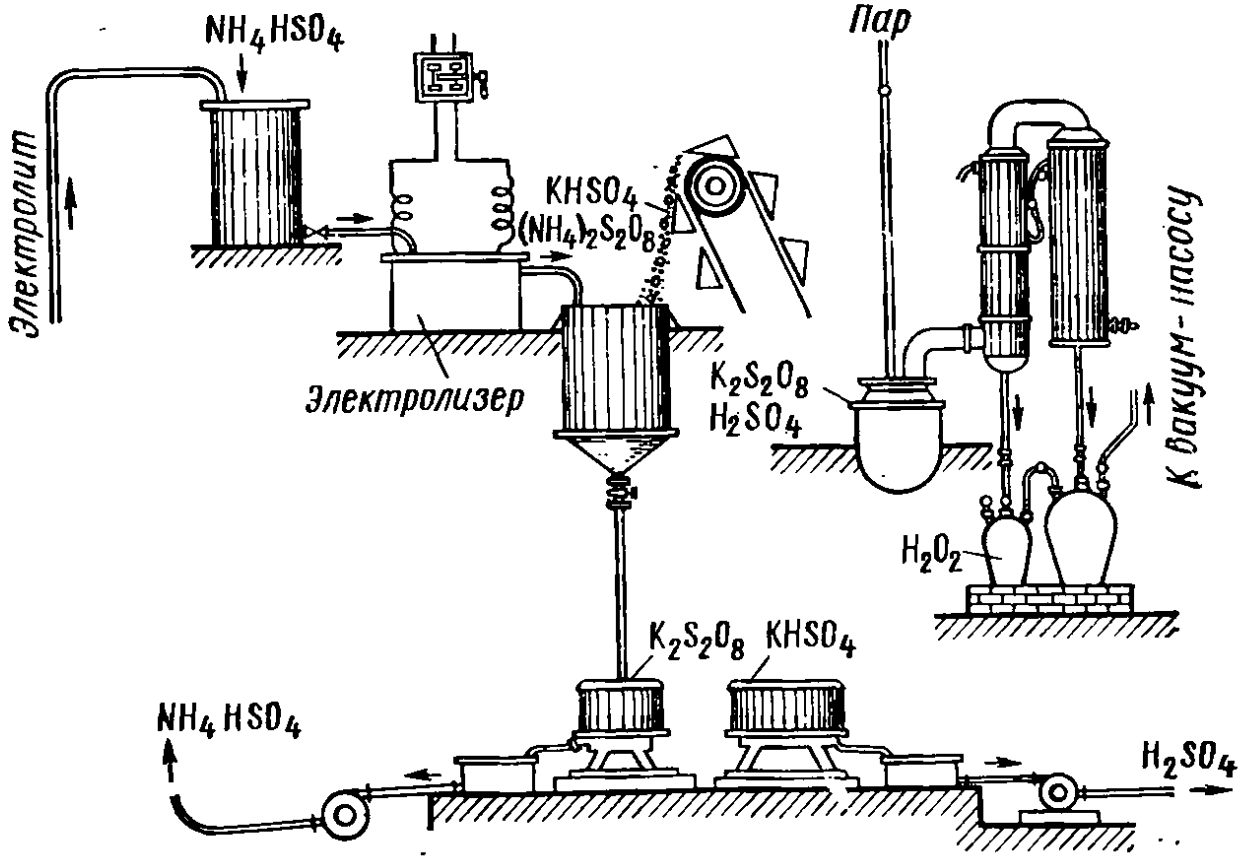


Рис. 66. Схема кругового процесса получения H_2O_2 через пероксодисульфат калия

Выход составляет 95%. Растворы пероксида водорода хранят и перевозят в таре, изготовленной из чистого алюминия.

Присутствие в растворах небольших количеств хлора вызывает сильную коррозию алюминия. Для устранения этого явления в раствор добавляют ингибитор — нитрат аммония.

На рис. 65 приведена принципиальная схема производства пероксида водорода через пероксодвусерную кислоту, а на рис. 66 через пероксодисульфат калия.

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве пероксодвусерной кислоты, ее солей и пероксида водорода

Специфическими аппаратами являются электролизеры и аппараты для гидролиза. Для получения пероксодвусерной кислоты раз-

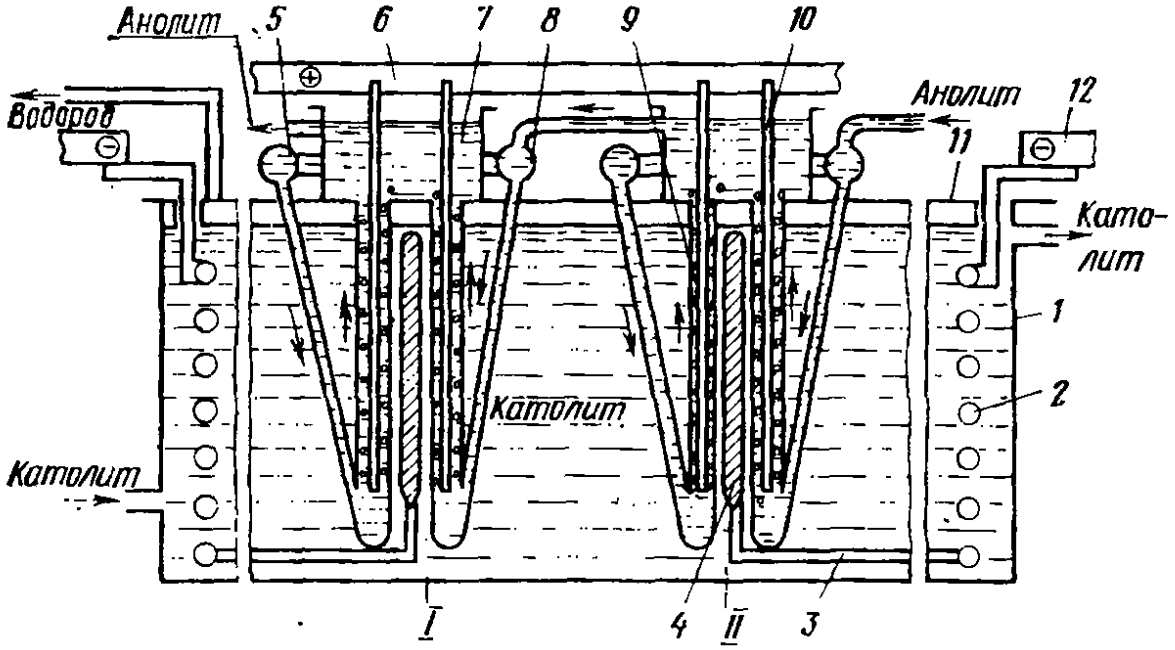


Рис. 67. Схема электролизера для получения пероксодвусериой кислоты:

1 — корпус; *2* — свинцовый холодильник; *3* — токоподвод к катодам; *4* — свинцовые катоды; *5* — распределительная гребенка для анолита; *6* — анодная шина; *7* — сборные желоба для анолита; *8* — переточные трубки; *9* — трубки-диафрагмы; *10* — анодные стержни; *11* — крышка-колокол; *12* — катодная шина; I, II — секции электролизера

работан электролизер, который позволяет работать с большой объемной плотностью тока ~1000 А/л и получать пероксодвусерную кислоту с концентрацией ~340 г/л. При гидролизе такой кислоты образуется ~45 H_2O_2. В электролизере используется серебряная проволока диаметром 1,2 мм, которая плотно вставлена в танталовую трубку с толщиной стенки 150 мкм. К танталу приварено 10 м платиновой проволоки диаметром 0,12 мм, являющейся собственно анодом. Анод вставляется в пористую фарфоровую трубку с толщиной стенки 1 мм, высотой 1 м и внутренним диаметром 2—6 мм. Каждая секция электролизера на 1000—1150 А состоит из 40 анодных ячеек. В качестве катодов применяются свинцовые пластинки,

которые устанавливают между диафрагменными трубками. К катодным пластинкам для охлаждения привариваются свинцовые змеевики. Системы ячеек подвешены к пластмассовому колпаку, из которого поступивший из него электролит перетекает в следующую систему ячеек. Семь электродных секций устанавливают в керамиковую ванну размерами 1200 × 1100 × 1150 мм на амперную нагрузку в 7000—8000 А.

При работе этих электролизеров не требуется каскадного расположения, их устанавлива-

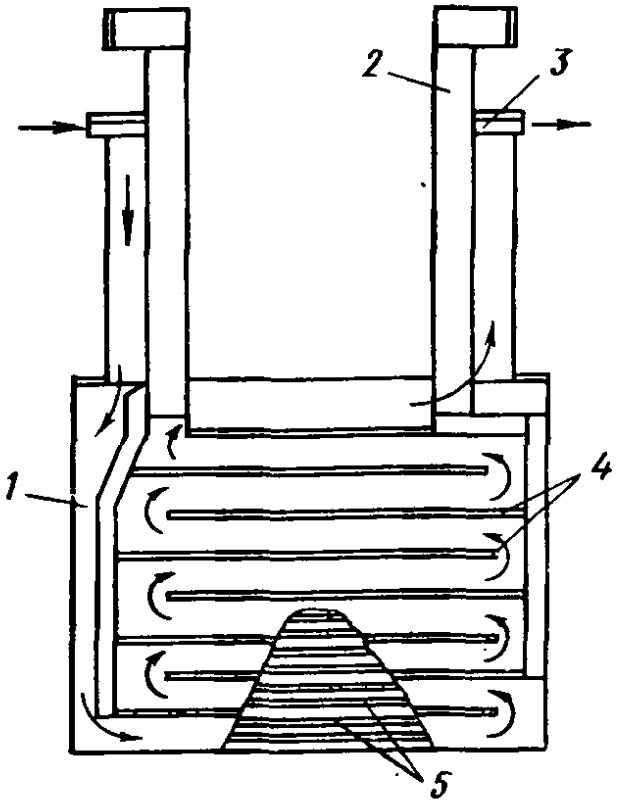


Рис. 68. Титано-платиновый охлаждаемый анод для получения пероксодвусерной кислоты:

1 — титановая коробка; *2* — алюминиевые шины; *3* — трубки для подачи и отвода охлаждающей воды; *4* — алюминиевые полосы; *5* — платиновая фольга

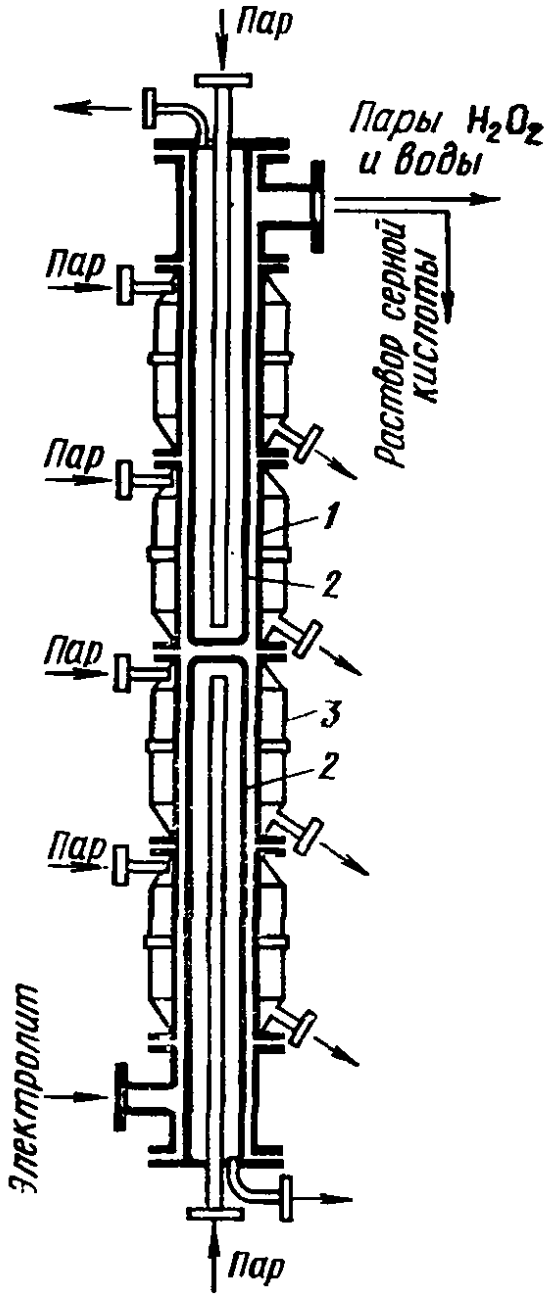


Рис. 69. Гидролизер эмалированный:

1 — эмалированная труба; *2* — эмалированный стакан; *3* — паровая рубашка

ют в одной плоскости, так как благодаря малому объему анолита выделяющийся газ обеспечивает подъем анолита и хорошую циркуляцию его и переток в следующую ячейку. На рис. 67 представлено схематичное устройство такого электролизера.

В СССР С. С. Марковым, Г. А. Серышевым и другими был изобретен для получения пероксодвусерной кислоты титано-платиновый охлаждаемый анод (рис. 68). Такой анод, который отводит

теплоту непосредственно из зоны образования пероксодвусерной кислоты, позволил улучшить целый ряд технико-экономических показателей процесса по сравнению с неохлаждаемыми анодами и создать электролизеры на большие амперные нагрузки 14 000—25 000 А в зависимости от количества установленных анодов.

Ниже приводится техническая характеристика анода. Размеры коробки 780×980 мм, высота коробки с токоподводом 1910 мм; толщина анода 24 мм, толщина титана 2 мм, амперная нагрузка 2000 А, плотность тока на платине 5000 А/м^2, температура анолита 12—15° С, расход охлаждающей воды (с температурой 5—7° С) 1,5—2,0 м^3/ч, срок службы анода в производстве пероксодвусерной кислоты более 5 лет.

Электролизер, созданный с использованием таких анодов, позволил по сравнению со старой конструкцией увеличить выход по току на 10—12%, повысить концентрацию пероксодвусерной кислоты в анолите на 30%, доведя ее до 310 г/л, и уменьшить единовременный расход платины на 1000 А с 209—1000 до 85—170 г.

На рис. 69 показан аппарат-гидролизер, используемый в больших производствах H_2O_2. Он представляет собой вертикальный стальной сварной аппарат, состоящий из отдельных царг, снабженных паровыми рубашками. В аппарат вставляются стаканы, поверхность которых, соприкасающаяся с H_2O_2, эмалирована и равна 8,5 м^2. Обогрев осуществляется паром под давлением $29{,}43 \cdot 10^4$ Па, который поступает как в паровые рубашки, так и во внутрь эмалированного стакана. Электролит, содержащий $H_2S_2O_8$, подают снизу. Пары пероксида водорода и воды вместе с H_2SO_4 отсасываются сверху.

§ 5. Техника безопасности в производстве пероксида водорода и охрана окружающей среды

При работе с пероксидом водорода необходимо соблюдать особые меры предосторожности, учитывая, что H_2O_2 является сильным окислителем и энергично вступает в реакцию со многими веществами. Она вызывает воспламенение горючих материалов. Поэтому не допускается применение при работе аппаратуры и тары из нелегированных и низколегированных сталей, чугуна и меди, способствующих разложению пероксида водорода. Необходимо тщательно следить за условиями хранения H_2O_2, учитывая, что возможны случаи самопроизвольного разложения ее со взрывом. Сосуды с концентрированной H_2O_2 должны иметь клапаны для выхода выделяющегося при разложении кислорода.

Растворы пероксида водорода могут вызывать ожоги кожи и глаз, а пары пероксида водорода — раздражение слизистых оболочек, поэтому нужно быть очень осторожным с растворами H_2O_2.

Сточные воды, содержащие серную кислоту или сульфат-ионы, должны быть обработаны известью для перевода сульфат-ионов в нерастворимое состояние.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА [31—44]

ГЛАВА IX

ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА — ДИОКСИДА МАРГАНЦА (ЭДМ)

§ 1. Общие сведения

Диоксид марганца обладает большими окислительными, каталитическими и адсорбционными свойствами. MnO_2 применяют в качестве компонента гопкалита, используемого в противогазах для каталитического окисления оксида углерода, окислителя в ряде органических синтезов; деполяризатора в гальванических элементах для адсорбции паров ртути и др.

Диоксид марганца имеет несколько модификаций: α-MnO_2 — криптомелан, β-MnO_2 — пиролюзит и γ-MnO_2 — рамсделит, которые можно получать, изменяя способ образования MnO_2. Эти модификации различаются окислительными потенциалами. Наиболее активной является γ-модификация, которая в зависимости от условий получения имеет крупнокристаллическую или дисперсную форму.

Активность MnO_2 не зависит от количества содержащегося в нем основного вещества, а главным образом от физико-химического его состояния — неупорядоченности решетки, содержания гидратной влаги, дисперсности и т. п. В природном пиролюзите содержание MnO_2 иногда доходит до 95%, а по своей активности он бывает хуже, чем искусственный диоксид марганца, в котором содержание MnO_2 может быть $\sim$87%. Поэтому MnO_2, полученный искусственным путем, называют активным диоксидом марганца и готовят его химическим и электрохимическим путем.

Химический диоксид марганца (ХДМ) может быть получен или окислением сульфата или хлорида марганца разными окислителями, например хлоратом, перманганатом, хлором, или восстановлением марганцевой кислоты и ее солей.

Один из химических способов, который нашел применение в промышленности, заключается в обжиге природного пиролюзита при 700—750° С с последующей обработкой полученного Mn_2O_3 17—18%-ной серной кислотой при 80° С [32]:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$$

Полученный при этом активный диоксид марганца известен под названием ГАП (гипховский активный пиролюзит). Недостатком способа является то, что в качестве сырья требуется высокосортный пиролюзит, в котором содержание MnO_2 должно быть не менее 87%.

Разновидностью химического метода является термический способ получения активного диоксида марганца (ТДМ), заключаю-

щийся в том, что гидроксид марганца (II) при повышенной температуре окисляют кислородом воздуха и затем обрабатывают азотной кислотой [38].

Широко освоенными в промышленности являются электрохимические методы. Электрохимическим путем диоксид марганца (ЭДМ) получают анодным окислением растворов сульфата или хлорида марганца. В этом случае сырьем может быть использована любая марганцевая руда.

В зависимости от условий электролиза можно получать электролитический диоксид марганца (ЭДМ) с различными физико-химическими свойствами: от мелкодисперсного осадка с величиной частиц около 1—2 мкм (ЭДМ-1) до крупнокристаллических частиц в десятки миллиметров (ЭДМ-2). В настоящее время в промышленности ЭДМ-1 и ЭДМ-2 получают электролизом сульфата марганца.

ЭДМ-1 является хорошим катализатором (компонентом гопкалита), адсорбентом (хорошо поглощает пары ртути), окислителем органических соединений, компонентом герметиков и пр., но плохим деполяризатором в гальванических элементах; ЭДМ-2, наоборот, — хороший деполяризатор, но плохой адсорбент и катализатор. ЭДМ-1 обладает большой дисперсностью и низкой степенью упорядоченности кристаллической решетки, в связи с чем она труднее отдает влагу, легче выделяет кислород, чем другие образцы MnO_2.

В 1931 г. в СССР была организована опытная установка, а в 1934 г. заработал первый в мире цех по получению ЭДМ-1 на заводе «Красный химик» в Ленинграде [31]. В дальнейшем были организованы еще несколько производств.

§ 2. Теоретические основы процессов

При окислении марганца (II) на аноде в определенных условиях электролиза можно получать в виде твердого продукта диоксид марганца. Существуют в основном две точки зрения на механизм электролитического образования диоксида марганца. Согласно первой точке зрения первичным продуктом окисления на аноде является марганцевая кислота, которая затем уже окисляет марганец (II) в марганец (IV). Сторонники второй точки зрения утверждают, что первичным процессом окисления Mn^{2+} является Mn^{3+}, который затем окисляется в Mn^{4+}.

Для определения механизма образования MnO_2 электролизом сульфата марганца была исследована осциллографическим методом поляризация платинового электрода во времени при постоянной плотности тока в кислом растворе сульфата марганца. Результаты, представленные на рис. 70, показывают, что процесс окисления марганца (II) начинается при потенциале $\sim 1{,}4$ В. Первые и вторые горизонтальные участки на кривых не связаны с окислением марганца, так как они обнаруживаются и в чистых растворах серной кислоты.

Чтобы определить, какой процесс окисления марганца соответствует потенциалу 1,4 В, была исследована зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от степени окисления марганца и определены анодные поляризационные кривые в растворах разной степени окисления марганца. Данные табл. 21 и рис. 71 показывают, что первичным процессом окисления марганца, происходящим при потенциале ~1,4 В, является процесс окисления Mn^{2+} в Mn^{3+}.

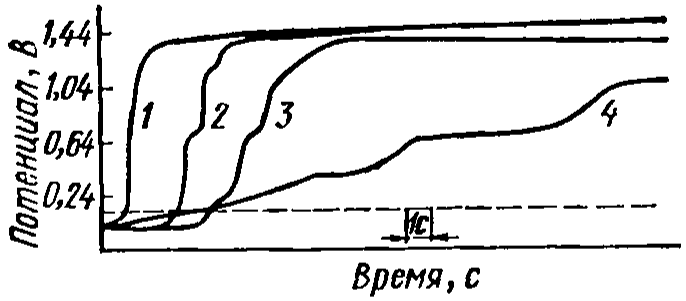


Рис. 70. Поляризация платинового анода во времени при постоянной плотности тока в растворе 4,65 н. H_2SO_4, содержащей 0,45 г/л $MnSO_4$:

1 — при плотности тока $30 \cdot 10^{-4}$ А/см²; *2* — при плотности тока $20 \cdot 10^{-4}$ А/см²; *3* — при плотности тока $10 \cdot 10^{-4}$ А/см²; *4* — при плотности тока $5 \cdot 10^{-4}$ А/см² (по данным С. А. Зарецкого и Э. И. Антоновской)

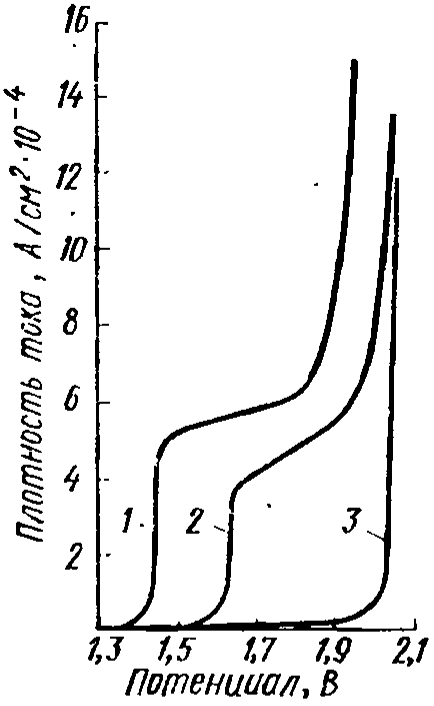


Рис. 71. Анодные поляризационные кривые на платиновом электроде в растворе 15 н. H_2SO_4, содержащий 2,75 г/л марганца при 20° С:

1 — электролит, содержащий $MnSO_4$; *2* — то же, $Mn_2(SO_4)_3$; *3* — то же, $Mn(SO_4)_2$ (по данным С. А. Зарецкого и Э. И. Антоновской)

Таблица 21

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от степени окисления марганца

Нормальность раствора электролита по H_2SO_4					
15—16		8—9		3—4	
Степень окисл. Mn	Потенциал, В	Степень окисл. Mn	Потенциал, В	Степень окисл. Mn	Потенциал, В
$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$	1,33—1,56	$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$	1,39—1,53	$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$	1,35—1,45
$Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$	1,57—1,69	$Mn^{3+} \rightarrow MnO_2$	1,53—1,57	$MnO_2 \rightarrow Mn^{7+}$	1,49 и выше
$Mn^{4+} \rightarrow Mn^{7+}$	1,70	$MnO_2 \rightarrow Mn^{7+}$	1,57—1,63		

Первичное анодное образование Mn^{3+} было подтверждено наблюдениями над спектрами поглощения в прианодной зоне в процессе электролиза кислого раствора сульфата марганца. Спектр поглощения в прианодной зоне получается такой же сплошной, как и у марганца (III), в отличие от спектра поглощения марганцевой кислоты, имеющей пять характерных линий в желто-зеленой части спектра.

В сильнокислых растворах анодное окисление марганца проходит в две стадии: на первой Mn^{2+} окисляется в Mn^{3+}, и после полного окисления всех ионов Mn^{2+} в Mn^{3+} начинается окисление Mn^{3+} в Mn^{4+}. В слабокислой среде, получающийся на аноде $Mn(SO_4)_2$ сразу гидролизируется, образуя $Mn(OH)_4$. Образование Mn^{4+} из Mn^{3+} может происходить и за счет диспропорционирования по уравнению

$$Mn_2(SO_4)_3 \rightleftarrows MnSO_4 + Mn(SO_4)_2$$

$$2Mn^{3+} \rightleftarrows Mn^{2+} + Mn^{4+}$$

По мере осаждения MnO_2 реакция сдвигается вправо. Образование MnO_2 происходит за счет гидролиза $Mn(SO_4)_2$ и последующей дегидратации:

$$Mn(SO_4)_2 + 4H_2O \rightarrow Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4$$

$$Mn(OH)_4 \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Устойчивость в растворе ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и степень их гидролиза зависят от кислотности среды и концентрации этих солей.

Анализ продуктов после гидролиза солей марганца (III) и последующей дегидратации полученного продукта показал, что диоксид марганца имеет состав $MnO_{1,86}$, в то время как продукт, полученный после гидролиза соли Mn^{4+} и дегидратации ее гидрата, имеет состав $MnO_{1,91}$. Окислительно-восстановительный потенциал по окончании гидролиза соли Mn^{4+} составляет 1,36—1,39 В. На процесс электролиза влияют состав электролита, электроды и электродная плотность тока, температура и примеси в электролите.

Состав электролита. Он влияет как на показатели процесса электролиза, так и на качество получаемого диоксида марганца. Если в электролите будет много серной кислоты, то это будет способствовать получению растворимых солей марганца (III) и марганца (IV), что увеличит скорость восстановительных процессов на катоде. При получении крупнокристаллической MnO_2 (ЭДМ-2) требуется наличие малой концентрации H_2SO_4, что увеличивает скорость гидролиза окисленной марганцевой соли и способствует осаждению MnO_2 непосредственно на аноде. При получении ЭДМ-2 требуются низкие концентрации марганцевой соли, что способствует получению ЭДМ-2 в кристаллической форме.

Электроды и электродная плотность тока. В качестве катодов может использоваться свинец или графит. Применение графитовых катодов вместо свинцовых заметно снижает катодное восстановление при получении ЭДМ-1, а использование диафрагмированных катодов почти полностью ликвидирует восстановление на катоде. Увеличение катодной плотности тока при получении ЭДМ-1 также уменьшает восстановление, но при этом увеличивается напряжение. Важное значение имеет выбор анодного материала и анодной плотности тока. В качестве анодного материала при получении ЭДМ-1, как правило, используется свинец. При малой кис-

лотности электролита на свинцовом аноде образуется рыхлая корка MnO_2. Она снижает перенапряжение для выделения кислорода, затрудняет доступ Mn^{2+} к аноду, что приводит к уменьшению выхода по току. В производственной практике для уничтожения этой корки осуществляют периодически переполюсовку электродов. Ликвидировать это явление можно также, используя охлаждаемые аноды. Охлаждение отодвигает процесс гидролиза от поверхности анода и устраняет процесс образования анодной корки. При получении ЭДМ-2 применяют графитовые, свинцовые или титановые аноды. Графитовые и свинцовые аноды — электроды одноразового действия, так как при снятии с них осадка MnO_2 графит разруша-

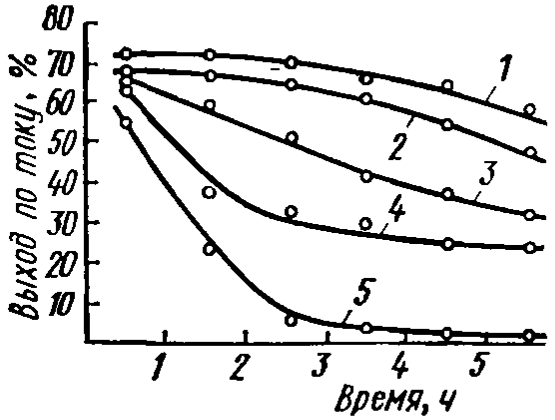


Рис. 72. Влияние примесей на процесс электролиза:

начальный состав электролита: 300 г/л $MnSO_4$, 200 г/л H_2SO_4, температура 20—25° С, анодная плотность тока 1000 А/м²; *1* — примесь никеля 8 г/л; *2* — примесь алюминия 2,65 г/л; *3* — примесь кобальта 0,5 г/л; *4* — примесь меди 0,05 г/л; *5* — примесь фосфора в пересчете на P_2O_5 20 г/л (по данным С. А. Зарецкого и Р. А. Лившица)

ется, а свинец деформируется и его подвергают переплавке. При использовании титана требуется предварительная его обработка для снятия с его поверхности оксидной пленки. Эту операцию осуществляют пескоструированием анода, обработкой его фторидами или предварительной катодной поляризацией. Было также показано, что для устранения пассивации титанового анода поверхность его следует покрывать карбидом титана. При получении ЭДМ-1 анодная плотность тока не влияет на выход по току, однако повышение ее приводит к увеличению напряжения на ванне. При получении ЭДМ-2 следует применять небольшие плотности тока, что способствует процессу кристаллизации MnO_2 на аноде.

Температура. Важным условием в осуществлении процесса электролиза является правильное соблюдение температурного режима. При получении ЭДМ-1 увеличение температуры электролита уменьшает выход по току, а также снижает каталитическую активность ЭДМ-1. При получении ЭДМ-2, наоборот, повышение температуры увеличивает выход по току и улучшает деполяризационные свойства ее в гальванических элементах.

Примеси в электролите. Присутствие в электролите 0,05 г/л железа или меди уменьшает выход по току на 30—40% (рис. 72). Влияние железа заключается в попеременном окислении на аноде и восстановлении на катоде. Своеобразно влияние меди [42]. Она осаждается в виде дисперсного осадка на катоде. Осадок, спадая с катода, взаимодействует с окисленным продуктом марганца и восстанавливает его, превращаясь в медный купорос, из которого опять осаждается медь на катоде, и т. д.:

$$Cu + MnO_2 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + CuSO_4 + 2H_2O$$

Специфически влияет примесь P_2O_5. Уже содержание в электролите 20 г/л P_2O_5 снижает выход по току до нуля. Действие P_2O_5 заключается в том, что, как было установлено, фосфорная кислота даже в слабокислых растворах стабилизирует растворимую соль марганца $Mn_2(SO_4)_3$, которая легко восстанавливается на катоде [35]. Содержание в электролите 0,5 г/л кобальта снижает выход по току на 15—20%.

На процесс электролиза не влияют примеси щелочных, щелочноземельных металлов и магния. Более того, для увеличения электропроводности электролита рекомендуется вводить в электролит сульфат магния.

§ 3. Влияние условий электролиза на качество диоксида марганца

Изменяя условия электролиза, можно получать диоксид марганца с заранее заданными свойствами. При получении ЭДМ-1 содержание серной кислоты в определенном интервале, как видно из рис. 73, *а*, увеличивает каталитическую активность MnO_2, также

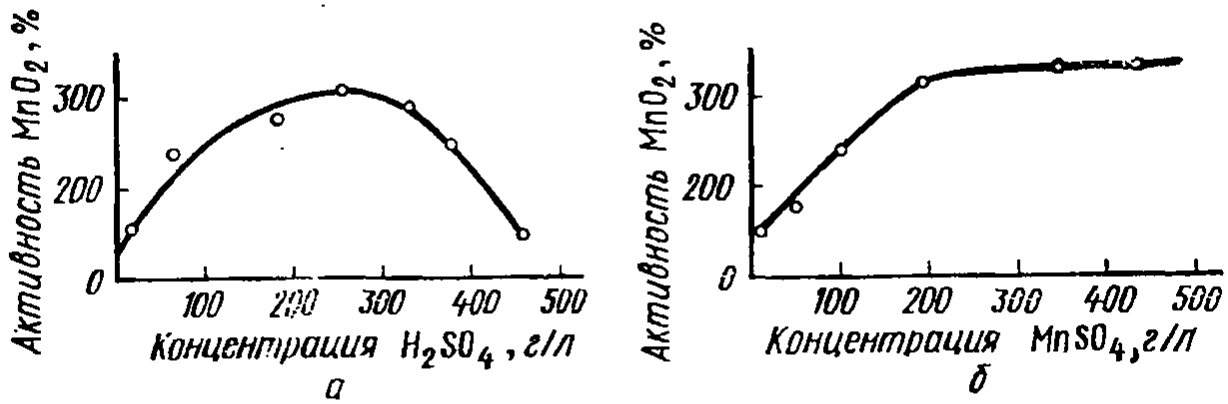


Рис. 73. Зависимость активности полученного диоксида марганца (процент от активности стандартного образца):

а — от концентрации $MnSO_4$ при постоянном содержании H_2SO_4 200 г/л; *б* — от концентрации H_2SO_4 при постоянном содержании $MnSO_4$ 400 г/л (по данным С. А. Зарецкого и Луничкиной)

увеличивает ее активность и повышение концентрации сульфата марганца в электролите (рис. 73,*б*). На каталитическую активность MnO_2 влияет и температура электролита: повышение ее с 10 до 70° С снижает каталитическую активность ЭДМ-1 более чем в два раза, так как уменьшается ее дисперсность. На качество ЭДМ-2 влияют анодная плотность тока, температура, а также природа марганцевой соли. Повышение температуры, уменьшение анодной плотности тока и замена сульфатного электролита на хлоридный улучшают деполяризационные свойства ЭДМ-2 в гальванических элементах.

§ 4. Технология, технологическая схема производства и аппаратура

Производство диоксида марганца включает в себя следующие стадии: восстановление марганцевой руды, получение и очистка раствора $MnSO_4$, приготовление электролита, электролиз, промывка и сушка.

Восстановление марганцевой руды. Для растворения в серной кислоте восстановлению подвергают лишь оксидные марганцевые руды, так как карбонатные могут растворяться сразу в кислоте. Карбонатные руды, как более бедные по содержанию марганца, после растворения оставляют большое количество шламовых отходов, которые создают проблему их использования. Богатые концентраты оксидных марганцевых руд восстанавливают углем или генераторным газом. Шихту, состоящую из 85—90% руды и 15—10% угля, прокаливают при 600—800° С и получают оксид марганца (II), который во избежание обратного окисления кислородом воздуха выгружают в герметичные емкости или сразу в воду:

$$2MnO_2 + C \rightarrow 2MnO + CO_2$$

$$MnO_2 + C \rightarrow MnO + CO$$

Восстановление ведут либо в вертикальных реторных печах, либо в горизонтальных вращающихся печах непрерывного действия. Наибольший интерес представляет использование, по предложению Х. Г. Пурцеладзе, для восстановления марганцевой руды вихревой печи (см. рис. 121).

Получение и очистка раствора сульфата марганца. Сульфат марганца получают, растворяя технический оксид марганца (II) в кислом отработанном после электролиза электролите, в который для восполнения потерь производства добавляют серную кислоту. Отработанный электролит при получении ЭДМ-2 содержит ~20 г/л H_2SO_4 и ~80 г/л $MnSO_4$, а при получении ЭДМ-1 ~380—400 г/л H_2SO_4 и 50—60 г/л $MnSO_4$. Растворение осуществляют при 80—85° С и перемешивании пульпы про противоточной схеме в трех аппаратах-агитаторах типа «Пачук» (см. рис. 122).

При растворении оксида марганца (II) в H_2SO_4 наряду с образованием $MnSO_4$

$$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$$

в раствор переходят в виде сульфатов примеси железа, меди, никеля, кобальта, алюминия, щелочных металлов и магния. Раствор очищают от вредных примесей. Большинство примесей выпадает в осадок в виде гидроксидов после нейтрализации остаточной кислотности избытком технического оксида марганца (II) и известковым молоком, при одновременном осаждении небольшого количества дигидроксида марганца (II). Железо находится в растворе в виде $FeSO_4$, pH осаждения которого близок к pH осаждения дигидроксида марганца (II) (pH ~8). Поэтому, чтобы очистить раствор от железа, его предварительно окисляют диоксидом марганца до $Fe_2(SO_4)_3$, осаждение которого проходит при pH ~2—2,6. От примесей более электроположительных металлов (медь и др.) раствор очищают в виде сульфидов, добавляя сульфид натрия или лучше сульфид бария. Отфильтрованный на фильтр-прессах раствор используется для приготовления электролита.

Приготовление электролита. Для получения ЭДМ-2 начальный состав электролита должен содержать $MnSO_4$ ~100 г/л и H_2SO_4 ~10 г/л, а для получения ЭДМ-1 ~300—350 г/л $MnSO_4$ и 180—200 г/л H_2SO_4. Такие электролиты в обоих случаях позволяют получать продукт необходимого качества. Электролит готовят в гуммированных или выложенных кислотоупорными плитками баках. Корректировка электролита серной кислотой производится при охлаждении и перемешивании.

Электролиз сульфата марганца (получение ЭДМ-1 и ЭДМ-2). Для получения ЭДМ-2 электролит, содержащий ~100 г/л $MnSO_4$ и 10 г/л H_2SO_4, подвергают электролизу при 90—94° С. Электролиз ведут до тех пор, пока содержание $MnSO_4$ в электролите не снизится до 80 г/л и соответственно содержание H_2SO_4 увеличится до 25 г/л.

Первоначальная анодная плотность тока ~150 А/м^2: Она постепенно, вследствие осаждения ЭДМ-2 на аноде и увеличения диаметра анода, снижается во время электролиза. Катодная плотность тока остается постоянной: 115—150 А/м^2. Электролит сверху заливают льняным маслом для уменьшения теплопотерь и испарения воды. По окончании цикла электролиза аноды вынимают из ванны и снимают с них ЭДМ-2. Расход графитовых анодов составляет ~28 кг/т MnO_2, расход свинца ~20 кг. Свинцовые аноды после каждого использования подвергают переплавке. Расход энергии на получение ЭДМ-2 составляет ~2000—2200 кВт·ч/т. Для получения ЭДМ-1 электролиз осуществляют при 20—25° С до тех пор, пока концентрация $MnSO_4$ не снизится до 50 г/л, а H_2SO_4 увеличится до 400 г/л. ЭДМ-1 собирается на дне ванны. Напряжение на электролизере падает от 3,7 до 3,2 В, так как повышение H_2SO_4 увеличивает электропроводность электролита. Выход по току (без диафрагмирующих устройств) ~60%. Процесс электролиза осуществляют при плотности тока на аноде 750 А/м^2, на катоде 1000—1200 А/м^2, на свинцовых электродах при расстоянии между ними 30 мм.

Промывка диоксида марганца. При получении ЭДМ-2 извлеченные из электролизера графитовые анодные стержни с осадком MnO_2 измельчают в щековой дробилке. Затем графит отделяют от MnO_2 в металлургической осадочной машине. При работе на свинцовых анодных стержнях свинец после снятия MnO_2 идет на переплавку для изготовления новых анодных стержней. Титановые анодные стержни после депассивации используются повторно. Куски MnO_2 размалывают так, чтобы 95% проходило через сито 100 меш, а 65% — через сито 200 меш. Полученный продукт промывают, отфильтровывают и подают на сушку.

При получении ЭДМ-1 осадок с электролитом выпускают из электролизера на гуммированную центрифугу. Кислый маточник возвращают обратно на выщелачивание восстановленной руды, а промытую на центрифуге ЭДМ-1 передают на сушку.

Отмывка MnO_2 от H_2SO_4 сложна из-за большой адсорбционной способности MnO_2. Когда требуется тщательное удаление от ионов

SO_4^{2-}, кислоту, находящуюся в MnO_2, предварительно нейтрализуют, так как соли отмываются легче и быстрее, чем кислота. Для некоторых потребителей ЭДМ-1 выпускают в виде пасты с содержанием основного вещества не менее 87%.

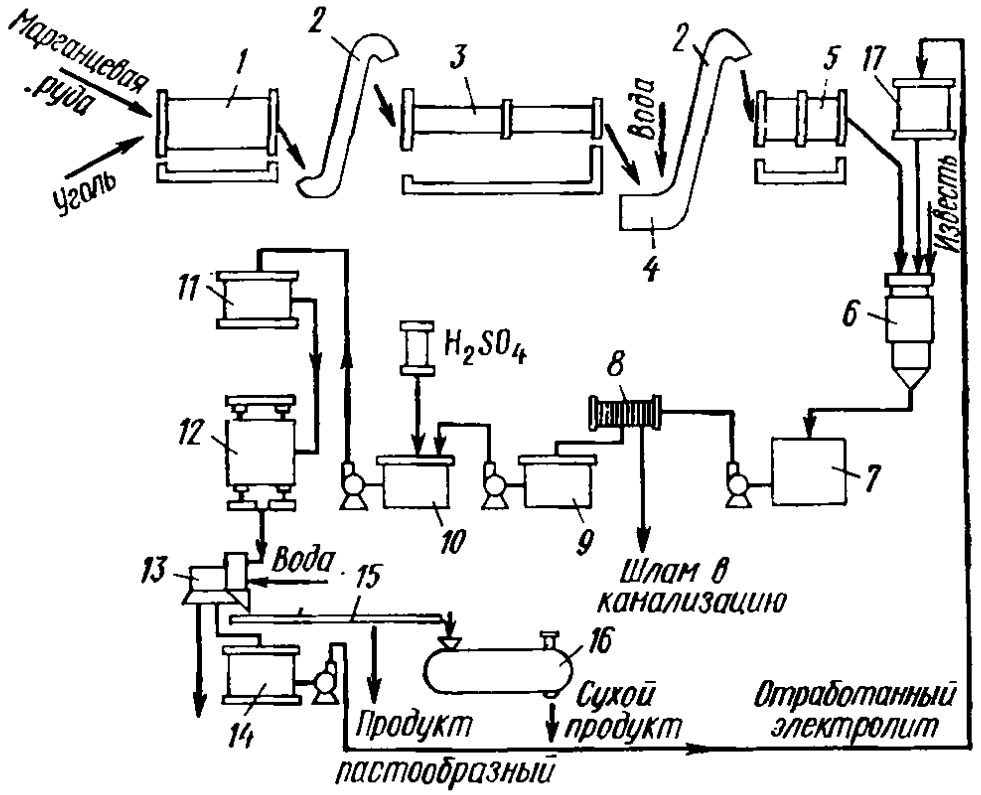


Рис. 74. Технологическая схема производства электролитического диоксида марганца (ЭДМ-1):

1 — смеситель; *2* — элеватор; *3* — печь для восстановления; *4* — бак для закалки восстановленной руды водой; *5* — шаровая мельница; *6* — аппарат для выщелачивания руды; *7* — приемный бак; *8* — фильтр-пресс; *9* — приемный бак для фильтрата; *10* — бак для приготовления электролита; *11* — напорный бак; *12* — электролизер; *13* — центрифуга; *14* — бак для отработанного электролита; *15* — транспортер; *16* — сушилка; *17* — напорный бак отработанного электролита

Сушка. Диоксид марганца при температуре выше 325° С переходит из электрохимически активной гамма-формы в неактивную бета-форму, поэтому сушить ее надо при невысоких температурах. ЭДМ-1 сушат при температуре не выше 100° С, чтобы не разложить гидрат. Сушку ЭДМ-2 проводят в барабанной сушилке, затем расфасовывают ее в барабаны. Технологическая схема производства ЭДМ-1 представлена на рис. 74.

§ 5. Электролизеры для получения ЭДМ

Для получения ЭДМ-1 в СССР используются деревянные или бетонные прямоугольные электролизеры в виде коробок, выложенных изнутри винипластом. В электролизере параллельно друг другу на расстоянии 30 мм расположены свинцовые электроды, которые токоподводящими шинами свободно опираются на общую треугольную токоподводящую шину к электролизеру. Электроды имеют перфорацию, что обеспечивает хорошее перемешивание элект-

ролита выделяющимся на катоде водородом. Процесс осуществляют при анодной плотности тока ~750 А/м² и катодной ~1000—1200 А/м². Для улучшения процесса электролиза применяются охлаждаемые аноды. Амперная нагрузка составляет 1000 А, однако, используя принцип параллельного размещения электродов, электролизер можно проектировать на любую экономически выгодную нагрузку.

Для получения ЭДМ-2 в США применяют бетонные электролизеры, выложенные изнутри кислотоупорной плиткой. В качестве анодов используются графитовые стержни в 30 рядов по 20 стержней и 600 катодных стержней (общая рабочая поверхность анодов ~90 м²), электролизер рассчитан на 7000—9000 А и представляет собой прямоугольный ящик размером 2700×1500×1400 мм. При анодной плотности тока 80—100 А/м², катодной 115—150 А/м² и температуре электролита ~90—94° С напряжение на ванне составляет 2,2—2,6 В и расход энергии 2200 кВт·ч/т. Цикл процесса электролиза составляет 25—35 сут.

§ 6. Получение гопкалита

Для защиты от оксида углерода CO нет ни одного химического поглотителя. Оксид углерода может быть окислен лишь кислородом воздуха с помощью катализаторов, которые получили название гопкалитов. Такие катализаторы широко применяются в противогазовой промышленности. Гопкалиты могут использоваться и для очистки выхлопных газов автотранспорта от CO, для коллективной защиты в минных отсеках военных кораблей и др.

Для окисления оксида углерода (II), как правило, принят двухкомпонентный гопкалит, состоящий из диоксида марганца и оксида меди (II). Главной составляющей частью гопкалита является диоксид марганца.

В СССР был предложен и разработан гопкалит, приготовляемый из электролитических оксидов марганца и меди [39]. Диоксид марганца было предложено готовить электролизом кислого раствора сульфата марганца (ЭДМ-1), а оксид меди (II) — электролизом сульфата натрия с растворимым медным анодом.

Ранее (см. рис. 73) были приведены электрохимические условия проведения процесса получения ЭДМ-1, изменением которых можно регулировать каталитическую активность гопкалита и готовить такой катализатор, который позволяет окислять оксид углерода (II) даже при низких температурах наружного воздуха: —30° С.

Оксид меди (II) получают также химическим путем обработкой медного купороса щелочью с последующей дегидратацией и сушкой:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Особый интерес представляет предложенный новый метод одновременного получения электролизом обоих компонентов гопкалита [42], который позволяет значительно упростить технологическую

схему процесса. Выше была описана технологическая схема получения ЭДМ-1 электролизом кислого раствора сульфата марганца, а последний — растворением в серной кислоте предварительно восстановленной оксидной марганцевой руды.

Медный купорос для получения оксида меди (II) по химическому способу, как известно, приготавливают растворением металлической меди в серной кислоте в присутствии кислорода воздуха. Электролитический оксид меди (II) также получается из металлической меди. Предложенный новый метод сводится к следующему. Медные стружки или опилки и окисленная природная марганцевая руда обрабатываются серной кислотой, при этом марганец и медь переходят в раствор в виде сульфатов:

$$MnO_2 + Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CuSO_4 + 2H_2O$$

Полученный раствор солей марганца и меди подвергается электролизу. При электролизе этого раствора на аноде получается дисперсная MnO_2 (ЭДМ-1), которая падает на дно электролизера, а на катоде, который помещается в диафрагменных мешках, осаждается при повышенной плотности тока медная губка, при этом регенерируется эквивалентное количество серной кислоты, которая используется для получения $MnSO_4$ и $CuSO_4$. Окисление медной губки при температуре до 200° С превращает ее в оксид меди (II) с содержанием основного вещества ~98%.

ГЛАВА X

ПРОИЗВОДСТВО ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

§ 1. Общие сведения

Перманганат калия $KMnO_4$ — сильный окислитель. Используется в органическом синтезе для производства ароматических и жирных кислот, эфирных масел, витаминов и искусственных жиров, в фотографии, для отбелки волокнистых материалов, очистки газов, как дезинфицирующее средство и т. п.

Перманганат может быть получен как химическим, так и электрохимическим методами. При химических методах перманганат калия можно получать обработкой манганата калия K_2MnO_4 хлором или углекислотой, однако в первом случае непроизводительно используется половина калия

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$$

а во втором используется только две трети марганца и одна треть калия:

$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3$$

Манганат калия получают окислением диоксида марганца кислородом при сплавлении высокопроцентной оксидной марганцевой руды (MnO_2) с гидроксидом калия:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

Наиболее перспективны электрохимические методы, которые в настоящее время и приняты повсеместно. В промышленности используют два электрохимических способа получения $KMnO_4$.

1. Метод, основанный на электрохимическом окислении манганата в перманганат, который иногда называют полуэлектрохимическим методом.

2. Метод, основанный на анодном окислении марганцевых сплавов, — электрохимический.

Электрохимический способ представляет значительный интерес для получения перманганата натрия, так как приготовление его полуэлектрохимическим методом связано с рядом трудностей. Процесс прямого электрохимического получения $KMnO_4$ проще, чем полуэлектрохимический. Однако этот метод требует большого расхода электроэнергии как на электролиз, так и на выплавку ферросплавов в электропечах и изготовление из него анодов.

По ГОСТ 5777—71 технический перманганат калия может выпускаться трех сортов. Содержание основного вещества $KMnO_4$ должно быть не менее в первом сорте 99,0%; во втором 98,0% и в третьем 95%.

§ 2. Теоретические основы процесса получения перманганата по полуэлектрохимическому способу

При электрохимическом окислении манганата в перманганат происходят следующие электрохимические реакции:

$$2K_2MnO_4 - 2e^- \rightarrow 2KMnO_4 + 2K^+ \text{ (на аноде)}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{ (на катоде)}$$

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + H_2 + 2KOH \text{ (суммарный процесс)}$$

При этом регенерируется половина KOH, которая возвращается обратно в цикл производства.

На процесс электролиза оказывают влияние состав электролита, примеси в нем, электродные плотности тока и температура.

Состав электролита. Он оказывает большое влияние на выход по току перманганата. Содержание манганата калия в конечном электролите ниже 25—30 г/л уменьшает выход по току. Повышение концентрации KOH приводит к обратному превращению перманганата в манганат, а также к выделению кислорода на аноде за счет разряда OH^--ионов:

$$4KMnO_4 + 4KOH \rightarrow 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$$

Примеси в электролите. Они по-разному влияют на выход по току. Так, присутствие силикат-иона уменьшает выход тока, уменьшает также присутствие в электролите диоксида марганца, который каталитически разлагает $KMnO_4$ в присутствии щелочи. Такие примеси, как Cl^-, SO_4^{2-} и AlO_2^-, не влияют на процесс электролиза.

Электродные плотности тока. Также по-разному влияют на выход по току. Так, увеличение анодной плотности тока уменьшает выход по току, потому что при этом процесс выделения кислорода начинает превалировать над процессом окисления марганца. В то же время увеличение катодной плотности тока увеличивает выход по току, так как уменьшается поверхность соприкосновения полученного на аноде перманганата с образующимся на катоде активным водородом в момент выделения. Поэтому процесс осуществляют при анодной плотности тока 70—90 А/м² и катодной 700—900 А/м².

Температура. Повышение температуры уменьшает выход по току, так как ускоряется процесс каталитического разложения $KMnO_4$ имеющимся в электролите дисперсным MnO_2. На анодах из никеля выход по току получается выше, чем из стали, примерно на 12—15%.

Получение $KMnO_4$ можно значительно интенсифицировать при проведении процесса в *ультразвуковом поле*. Использование ультразвука позволяет повысить анодную плотность тока и выход по току. Так, проведя процесс электролиза при 35—40° С, анодной плотности тока 800—2000 А/м², из электролита, содержащего 150—200 г/л K_2MnO_4, 15 г/л $KMnO_4$, 50—90 г/л КОН и 6 г/л MnO_2, можно получить выход по току 90%, т. е. при анодных плотностях тока в 10—15 раз выше существующих. Эффект влияния ультразвука объясняется диспергирующим и дегазирующим действием и снижением перенапряжения водорода на 0,04 В и концентрационной поляризации на аноде на 0,3—0,35 В.

§ 3. Технология и технологическая схема производства полуэлектрохимического метода

Производство состоит из следующих стадий: а) получения манганатного плава; выщелачивания манганатного плава; электролиза; получения готового продукта.

Получение манганатного плава. Получение манганатного плава осуществляется сплавлением пиролюзита высших марок, содержащего 84% MnO_2 с КОН в присутствии кислорода. В последнее время было установлено, что вместо пиролюзита можно использовать оксидные металлургические руды первого сорта.

На процесс образования манганатного плава влияют тонина помола руды, мольное соотношение между MnO_2 и КОН, влажность плава, давление и концентрация кислорода, характер перемешивания плава и продолжительность процесса. Процесс получения манганатного плава — эндотермический и осуществляют его при температуре до 250° С. Наилучшая степень превращения MnO_2 в

K_2MnO_4 (~90%) получается при мольном отношении KOH: MnO_2=5,4 : 1. При этом процесс окисления практически заканчивается за 2—3 ч, в то время как при соотношении 2,5 : 1 процесс не заканчивается и за 30 ч, а степень превращения MnO_2 в K_2MnO_4 при этом достигает ~70%. Содержание влаги в манганатном плаве до 10% увеличивает выход манганата.

Получение манганатного плава осуществляют в двух вращающихся печах, которые работают последовательно по потоку, куда подается смесь KOH и MnO_2. Предварительно марганцевая руда измельчается в мельнице мокрого помола до тонины помола 10 000 меш. Измельченная пульпа поступает в смеситель, куда одновременно подается раствор KOH. В этом смесителе приготовляют необходимое мольное соотношение KOH : MnO_2. Первая печь обогревается путем сжигания водорода в водородной горелке, в которую подают дополнительно воздух в соотношении примерно 3 : 1.

Плав из первой печи подается во вторую, обогрев которой осуществляется отходящими газами от первой печи. Газы, выходящие из печей, направляют в циклоны, в которых задерживается уносимая из печей пыль манганата. Затем эти газы промываются в абсорбере маточными растворами от первой кристаллизации $KMnO_4$, после чего очищенные газы выбрасываются в атмосферу. Указанный способ получения манганатного плава, используемый в промышленности, является малопроизводительным. Для интенсификации процесса предложено осуществлять обработку пиролюзита в среде расплавленной щелочи при 200—220° С кислородом под давлением 2,02—2,53 · 10^5 Па.

Выщелачивание манганатного плава. Этот процесс осуществляют маточными растворами после первой кристаллизации $KMnO_4$, а также растворами после промывки газов от печей получения манганатного плава. Растворы подогревают до 60° С и направляют на электролиз.

Электролиз. На электролиз поступает раствор, содержащий 200—220 г/л K_2MnO_4, 30—40 г/л $KMnO_4$, 120—150 г/л (KOH + + K_2CO_3, в том числе не менее 40 г/л KOH) и 25—35 г/л MnO_2. После снижения в электролите концентрации K_2MnO_4 до 25—30 г/л процесс электролиза, который осуществляется периодически, выключают. Электролит после электролиза содержит 180—200 г/л $KMnO_4$, 140—160 г/л KOH, 60—70 г/л K_2CO_3 и 25—35 г/л MnO_2. Полученную пульпу направляют на извлечение из нее $KMnO_4$.

Получение готового продукта. Пульпу охлаждают до 20—25° С, при этом происходит кристаллизация $KMnO_4$. Полученный после отстоя от $KMnO_4$ маточный раствор (примерно половину) направляют на выщелачивание манганатного плава, а вторую часть, осветленную от осадка MnO_2 и содержащую ~2% MnO_2, направляют на выпарку. Выпарку проводят при 90—110° С под вакуумом 66 500—79 800 Па. Раствор упаривают до плотности примерно 1,45—1,5 т/м^3 и направляют на кристаллизацию. Осадок после первой и второй кристаллизации растворяют в чистом маточнике и получают раствор, содержащий 400—650 г/л $KMnO_4$, 35 г/л K_2MnO_4,

140—160 г/л KOH, 50—80 г/л K_2CO_3 и 40—50 г/л MnO_2, который после отстоя направляют на перекристаллизацию. Кристаллы перманганата отфильтровывают при 80—90° С, а в чистом маточнике получается 110—140 г/л $KMnO_4$, 10 г/л K_2MnO_4, 60—80 г/л (KOH + $+K_2CO_3$) и не более 25 г/л MnO_2. Кристаллы $KMnO_4$ подвергают сушке горячим воздухом. Для получения фармакопейного $KMnO_4$ его подвергают дополнительной перекристаллизации. На рис. 75 приведена принципиальная схема производства.

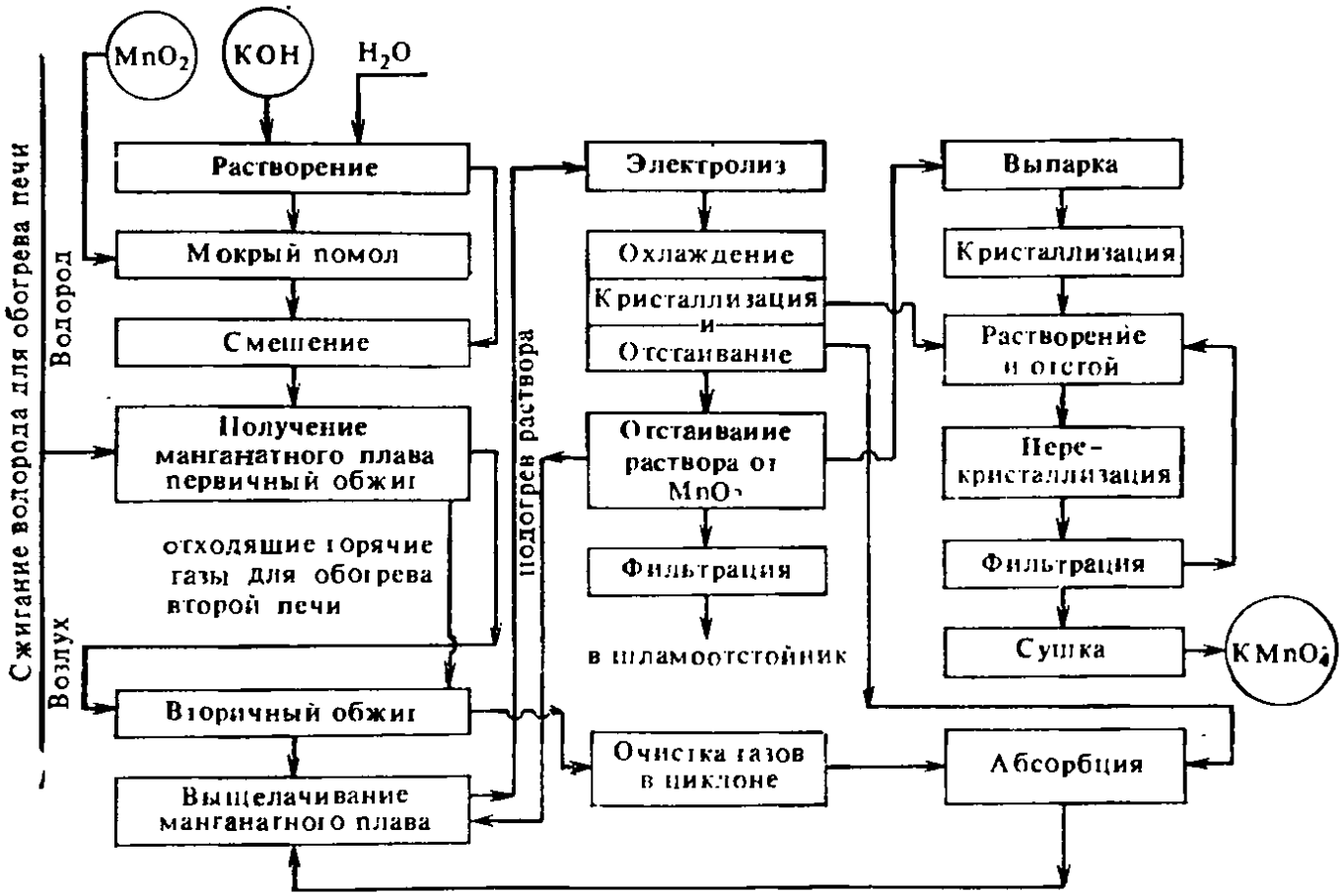


Рис. 75. Принципиальная схема получения перманганата калия по полуэлектрохимическому методу

§ 4. Теоретические основы электрохимического метода

При анодном окислении марганца в щелочной среде он окисляется до Mn^{7+} по схеме

$$Mn + 8OH^- - 7e^- \rightarrow MnO_4^- + 4H_2O$$

Кроме этой основной реакции происходит выделение O_2 за счет разряда OH^-:

$$2OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$$

На катоде происходит выделение водорода и регенерируется щелочь:

$$7H_2O + 7e^- \rightarrow 3{,}5H_2 + 7OH^-$$

Существуют две точки зрения на механизм анодного растворения марганца. Согласно одной сразу образуются ионы MnO_4^{2-} и

MnO_4^-, по другой — марганец окисляется, проходя через промежуточные степени окисления. Последняя точка зрения подтверждается поляризационными исследованиями, которые установили несколько потенциальных ступеней на поляризационных кривых при анодном растворении марганца. Как видно из рис. 76, первая ступень появляется при потенциалах от —1,2 до 1,1 В, вторая — от —0,3 до +0,15 В и третья — выше +0,6 В. Исследование продуктов, полученных на разных потенциальных ступенях, показало, что на первой ступени марганец растворяется до Mn^{2+}, на второй — до Mn^{3+} и на третьей — до Mn^{6+} и Mn^{7+}.

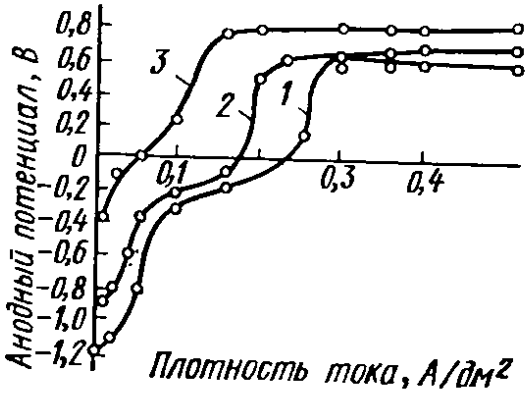


Рис. 76. Поляризационные кривые при анодном растворении марганца в щелочи (NaOH= =400 г/л):

1 — 84° С; *2* — 56—57° С; *3* — 18° С (по данным С. А. Зарецкого, И. Г. Жарницкого, И. А. Богдановой)

Как показали осциллографические исследования, даже при высокой плотности тока достижение анодного потенциала третьей ступени проходит через промежуточные стадии. Ступенчатое окисление марганца подтверждается также исследованием осадка на аноде в момент пассивации его. Было установлено, что осадок, непосредственно прилегающий к аноду, состоит из плохо проводящего слоя дигидроксида марганца (II). На процесс электролиза влияют состав электролита, электродные плотности тока, температура и материал анода.

Состав электролита. Он существенно влияет на процесс электролиза. Концентрация КОН в электролите должна быть такой, чтобы она растворяла первоначально образующийся на аноде $Mn(OH)_2$. Однако высокая концентрация КОН будет приводить уже к растворению железа с образованием феррит-иона FeO_4^{2-}

$$Fe + 8OH - 6e^- \rightarrow FeO_4^{2-} + 4H_2O$$

и переводу $KMnO_4$ в K_2MnO_4. Необходимая концентрация КОН 17—25%. Добавка в электролит небольшого количества силиката натрия (3—5%) снижает количество MnO_2 в шламе и приводит к устранению пассивации анода.

При использовании в качестве электролита K_2CO_3 ~400 г/л выход перманганата калия в пересчете на убыль массы анода составляет 97% при анодной плотности тока 1430 А/м² и соотношении анодной и катодной плотности тока 1 : 2.

Температура. Повышение температуры уменьшает выход по току, так как это приводит к разложению $KMnO_4$. Ее следует поддерживать не выше 35° С.

Анодный материал. Он является очень важным фактором для осуществления нормального процесса электролиза. Было показано, что на анодах из марганцевых сплавов, содержащих определенное количество примесей, например углерода, кремния, в отличие от чистого марганца выход по току увеличивается вследствие неоднородности анода. На рис. 77 приведены данные с анодами из чис-

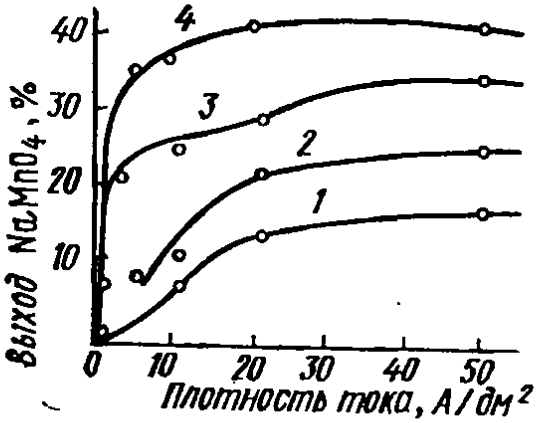


Рис. 77. Зависимость выхода $NaMnO_4$ по току от анодной плотности тока с анодом из чистого марганца и ферромарганца:

1 — чистый марганец, анолит 80 г/л NaOH; *2* — чистый марганец, анолит 200 г/л NaOH; *3* — ферромарганец, анолит 50 г/л NaOH; *4* — ферромарганец, анолит 200 г/л NaOH (по данным С. А. Зарецкого, И. Г. Жарницкого и И. А. Богдановой)

того марганца и ферромарганца, в котором ~7% углерода. Кремний из анода переходит в раствор в виде растворимой кремниевой кислоты, фосфиды окисляются до фосфатов, а углерод до CO_2. Присутствие в аноде никеля способствует пассивации анода, которая устраняется добавкой в него ~1,5% кремния.

§ 5. Технология и технологическая схема производства электрохимического метода

Электрохимический метод получения $KMnO_4$ состоит из подготовки анодов, электролиза, переработки продуктов электролиза и получения готового продукта, каустификации растворов.

Подготовка анодов. Ферромарганец марки М-3, содержащий 78% Mn, 6—7% C, 1,3% Si и 13% Fe, расплавляют и отливают в стержни размерами 550×50×25 мм. Для устранения растрескивания (охлаждение ферромарганца идет с расширением объема) бруски сразу после отливки засыпают толстым слоем кизельгура или песка, в котором они медленно охлаждаются. Была разработана технология, позволяющая отливать брусья размерами 30×120××700 мм, в которые закладывались токоподводящие штыри.

Электролиз. Для электролиза используют электролит, содержащий ~15—25% KOH и ~70—80% г/л K_2CO_3. К концу электролиза, вследствие поглощения CO_2 и окисления на аноде углерода, концентрация K_2CO_3 повышается до 150 г/л. Электролиз осуществляют при анодной плотности тока 1500—4500 А/м² и температуре электролита 15—30° С. Катодная плотность тока выбирается по конструктивным соображениям. Ванны включаются в серии, и процесс в одном электролизере длится ~100—120 ч при выходе по току ~50%. Полученная в результате электролиза пульпа, содержащая кристаллы $KMnO_4$, диоксид марганца, дигидроксид железа (II) и соединения кремния, поступает на дальнейшую переработку.

Переработка продуктов электролиза и получение готового продукта. Этот процесс осуществляется путем предварительного отфильтровывания пульпы. Часть раствора после фильтрации пульпы направляется на приготовление электролита, а часть на каустификацию. Осадок растворяют при 90° С в маточнике после отделения конечного продукта и направляют иа фильтрацию для отделения раствора $KMnO_4$ от шлама. Отфильтрованный раствор $KMnO_4$ на-

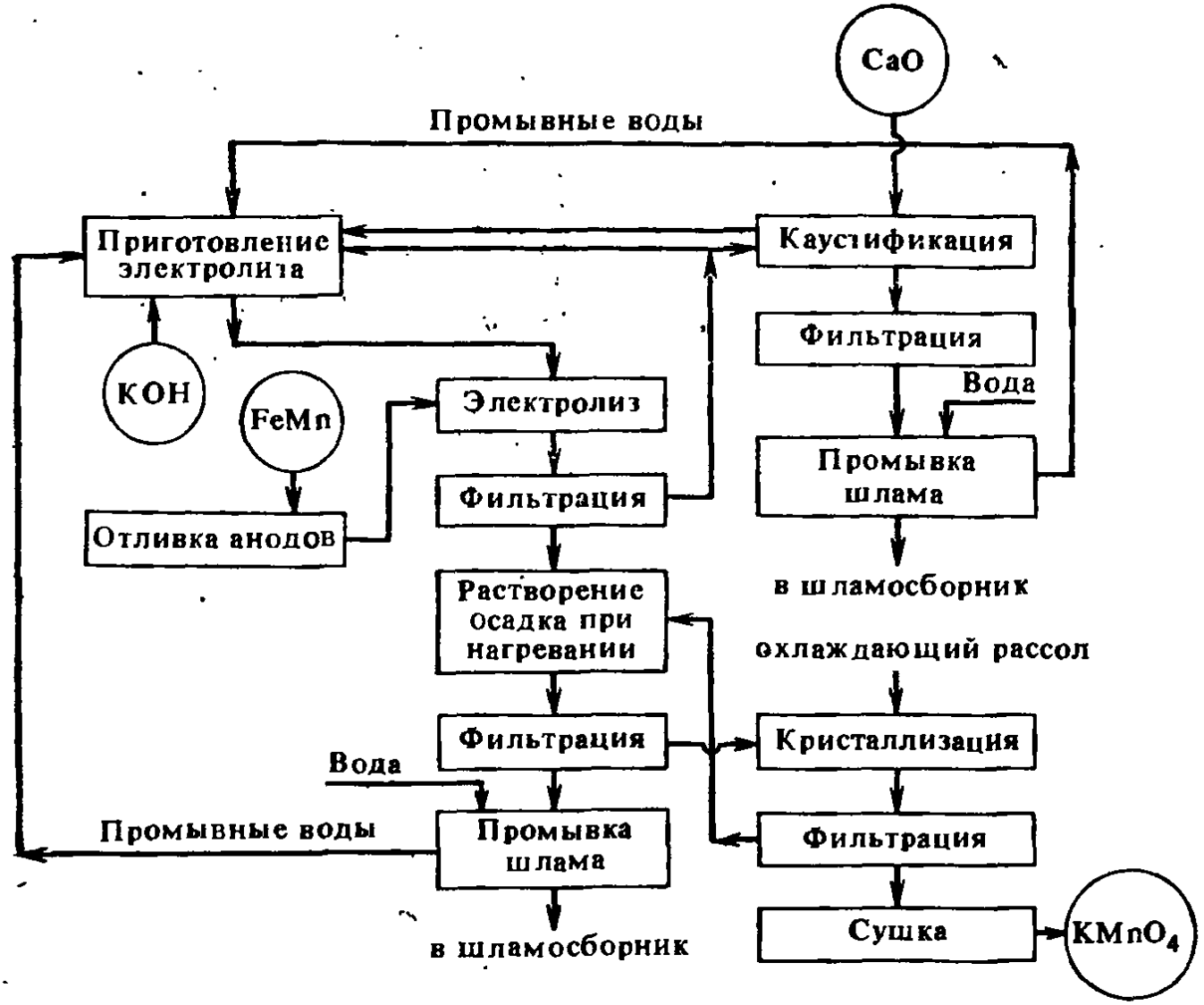


Рис. 78. Принципиальная схема получения перманганата калия по электрохимическому методу

правляют на кристаллизацию. Полученные кристаллы отфильтровывают и подают на сушку, которую осуществляют горячим воздухом при 90° С. Шлам после фильтрации промывают водой и промывные воды используют для приготовления электролита.

Каустификация. Часть раствора, которая иаправляется на каустификацию, содержащая повышенное количество поташа, который уменьшает электропроводность электролита, осуществляют негашеной известью. При каустификации поташ переходит в КОН:

$$K_2CO_3 + CaO + H_2O \rightarrow 2KOH + CaCO_3$$

При этом в растворе остается ~ 20 г/л K_2CO_3. Полученный шлам отфильтровывают, промывают и промывные воды с отфильтрованным КОН направляют на приготовление электролита. При каусти-

фикации около 50% $KMnO_4$, который содержится в растворе, разлагается, превращаясь в MnO_2. Принципиальная технологическая схема процесса показана на рис. 78.

§ 6. Аппаратура, используемая в производстве

Размол пиролюзита производят в шаровых мельницах мокрого помола для устранения вредного пылеобразования. Получение манганатного плава осуществляют в цилиндрических вращающихся

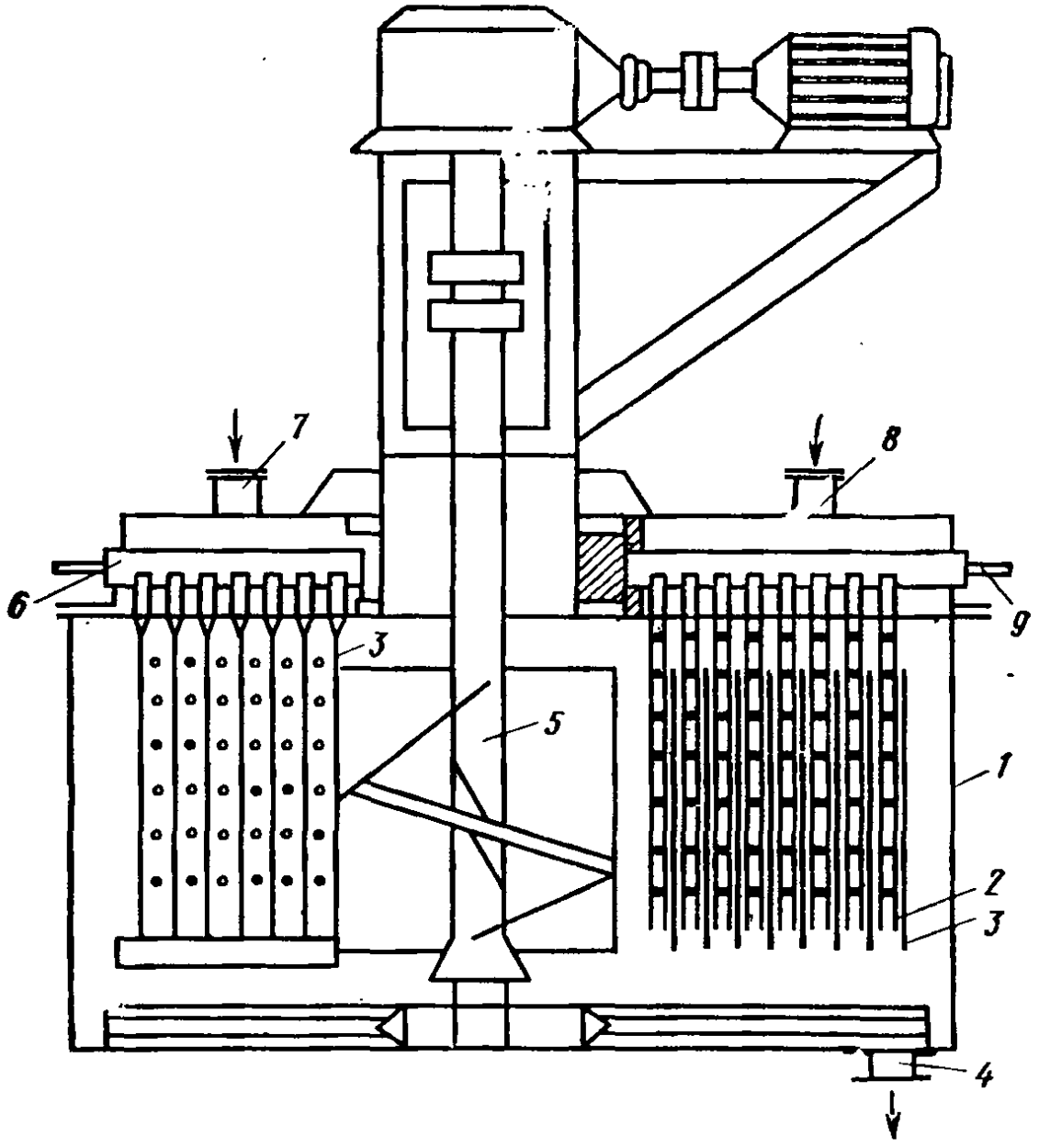


Рис. 79. Электролизер для получения перманганата из манганата:

1 — корпус; *2* — катод; *3* — анод; *4* — штуцер для выгрузки готового продукта; *5* — мешалка; *6* — анодная шина; *7* — штуцер для отвода газов; *8* — загрузочный люк; *9* — катодная шина

печах. Упаривания растворов осуществляют в вакуум-выпарных установках. Кристаллизация $KMnO_4$ по электрохимическому методу производится во вращающемся барабанном кристаллизаторе, охлаждаемом рассолом с температурой —10° С. Отделение кристаллов $KMnO_4$ производят на центрифугах, а шлама на фильтр-прессах. Сушку кристаллов $KMnO_4$ осуществляют в ленточных или ба-

рабанных сушилках. Для плавления ферромарганца с целью отливки анодов используют высокочастотные печи.

Электролизеры. Для окисления манганата в перманганат применяют круглые или прямоугольные электролизеры. Круглые электролизеры (рис. 79) изготавливают из листовой стали диаметром 2,3 м и высотой 1,2 м с с конусным дном со штуцером для спуска электролита. В электролизере устанавливают 10 концентрических анодных цилиндров из никелированной стальной сетки или перфорированных цилиндров из сплава Ni—Cu и 9 катодных колец с приваренными к ним железными стержнями диаметром 6 мм, обернутых щелочестойкой тканью. Отношение анодной к катодной плотностей тока равно 1 : 10, так как на аноде 80—90 А/м^2, на катоде 800—900 А/м^2. В центре электролизера установлена мешалка, которая, как и комплекты электродов, крепится на крышке ванны. Сила тока на электролизере 5000 А. Температура электролита 40—60°С, напряжение на ванне 2,5—2,8 В при расстоянии между электродами 50 мм. Продолжительность цикла электролиза около 2 сут при среднем выходе по току 60—65%.

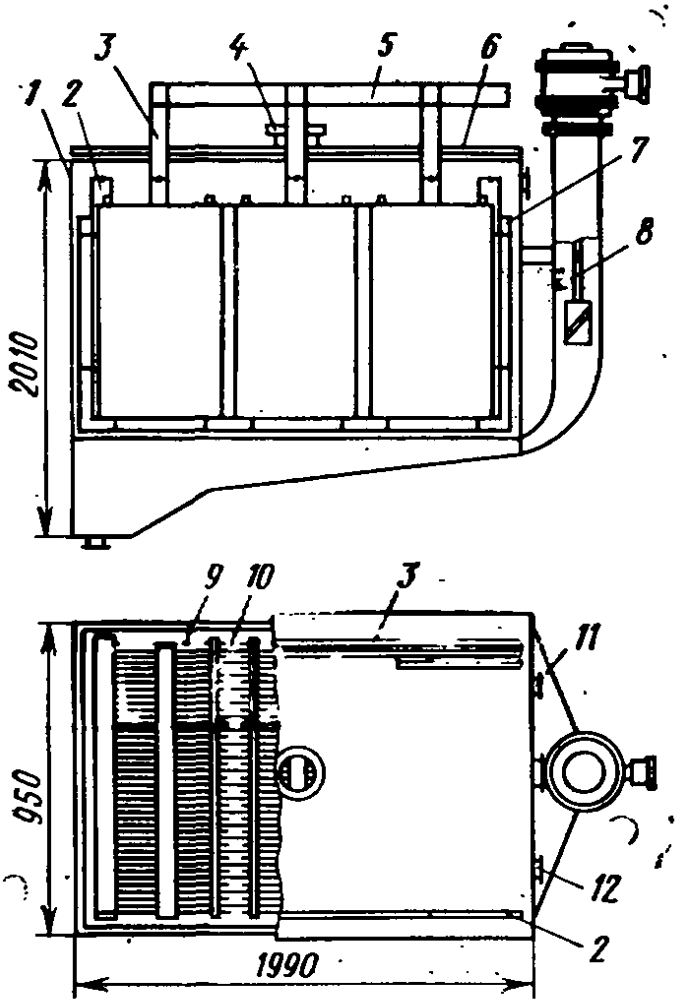


Рис. 80. Электролизер для окисления манганата в перманганат:

1 — корпус; *2* — анодная шина; *3* — катодная шина; *4* — газоход; *5* — верхняя гребенка; *6* — крышка; *7* — каркас для электродов; *8* — мешалка; *9* — катод; *10* — анод; *11* — заливной штуцер; *12* — переливной штуцер

Прямоугольные электролизеры, которые используются в Битерфельде, имеют размеры 3,2×1,25×2 м. Катодами служат стальные стержни, покрытые поливинилхлоридной тканью, а анодами 20 никелированных стальных полос общей площадью 66 м^2. Электролизеры работают на силу тока 10 000 А при анодной плотности тока 150 А/м^2 и катодной 1500 А/м^2. Температура электролита поддерживается 30—40°С. Перемешивание осуществляется за счет подогрева электролита в нижней части ванны паром, а в верхней охлаждением водой, циркулирующей через охлаждающие устройства. Теплый электролит поднимается вдоль анодов, обогащается $KMnO_4$ и, охлажденный, спускается вниз, где из него выкристаллизовывается избыток $KMnO_4$. Напряжение на ваннах 2,3—2,5 В, выход по току ~70%.

Прямоугольные электролизеры, предложенные в СССР, работают с лучшими показателями. На них получают выход по току 83—

86% при напряжении на ванне 2,0—2,1 В. В этих ваннах электроды расположены параллельными рядами вдоль корпуса ванны (рис. 80). Катоды, общее количество которых 63 шт. с размерами 50×100 мм, выполнены из Ст. 3; 20 анодов размерами 165×100 мм в виде листов изготовлены из стали Х18Н10Т. Расстояние между электродами 15 мм. Анодная плотность тока 80 А/м², катодная 100 А/м².

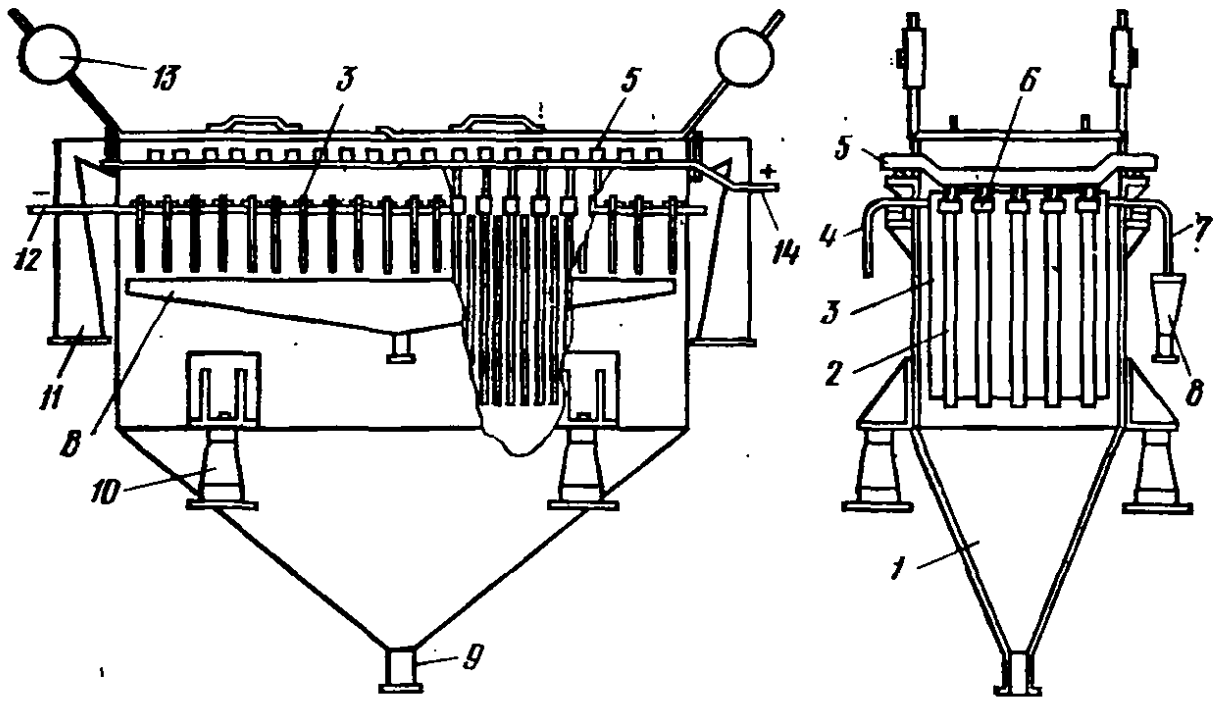


Рис. 81. Электролизер для получения перманганата калия из ферромарганца:

1 — корпус электролизера; *2* — ферромарганцевый анод; *3* — охлаждаемый катод; *4, 7* — подвод и отвод охлаждающей воды; *5* — анодная штанга; *6* — держатель анода; *8* — желоб для сбора охлаждающей воды; *9* — сливной штуцер; *10* — изоляторы; *11* — короб для отсоса газов; *12* — катодная шина; *13* — откидная крышка; *14* — анодная шина (конструкция Р. И. Агладзе)

Для предотвращения катодного восстановления на катоды наклеиваются лаком ХСЛ защитные чехлы, также покрываемые лаком ХСЛ. Перемешивание раствора осуществляется осевым насосом, расположенным с торцевой стороны электролизера. Днище имеет уклон 3° и заканчивается карманом для сбора кристаллов перманганата калия. При работе осевого насоса обеспечивается забор раствора из верхней части ванны и нагнетание по донной части аппарата, что способствует смыву кристаллов в «карман» и уменьшает возможность забивки межэлектродного пространства. Корпус ванны теплоизолирован. Процесс электролиза осуществляется периодически. Опытно-промышленная проверка процесса при анодной плотности тока 160 А/м² показала возможность получать выход по току 78—80% при напряжении 2,1—2,6 В.

Электролизеры для получения $KMnO_4$ из ферромарганца представляют собой стальной прямоугольный сосуд. В электролизере устанавливают 26 пустотелых стальных катодов размерами 550××500 мм, по которым циркулирует вода для охлаждения электролита. Между катодами на расстоянии 50 мм устанавливают анод-

ный комплект из 4—5 ферромарганцевых брусьев размерами 550×
×50×25 мм, укрепленных на анодных штангах. Амперная нагруз-
ка на электролизер составляет 6,5—10,0 кА, напряжение 4,5—5,0 В,
а выход по току ~50%.
На рис. 81 показана
схема такого электроли-
зера.

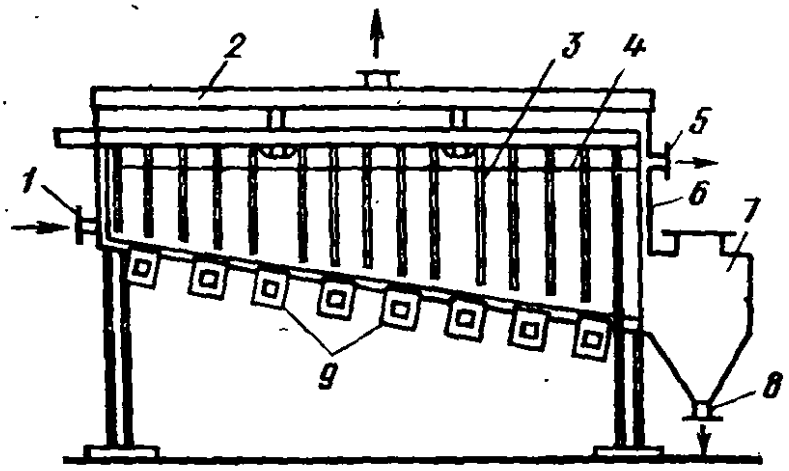


Рис. 82. Ультразвуковой электролизер для получения перманганата калия:
1, 5, 8 — штуцера; *2* — крышка; *3* — катод; *4* — анод; *6* — корпус; *7* — сборник; *9* — магнитострикционные преобразователи

На рис. 82 показана
схема ультразвукового
электролизера на 5 кА,
емкостью на 800 л, к
корпусу *6* которого при-
мыкает сборник кри-
сталлов *7*. Вдоль элект-
ролизера проходят ано-
ды *4*, изготовленные в
виде пластин толщиной
0,15—0,2 мм из никеля
или нержавеющей ста-
ли. Катоды *3* изготавли-
вают из стали в виде прутков 6—8 мм. Соотношение площадей анода и катода 10 : 1. В днище ванны помещено восемь магнитострикционных преобразователей *9* типа ПМС-6. Ввод раствора манганата осуществляется через штуцер *1*, а отвод $KMnO_4$ — через штуцер *8*. Сверху электролизер прикрывается крышкой *2*.

§ 7. Техника безопасности при получении марганцевых препаратов и охрана окружающей среды

При работе с марганцевыми препаратами следует помнить о токсических свойствах марганцевой пыли, действующей на нервную систему человека. При работе, связанной с сухой переработкой марганцевой руды и марганцевых препаратов (размол руды, дробление и сушка диоксида марганца; прессование, дробление и сушка гопкалита, сушка перманганата и др.), должно быть устранено пылеобразование, а работающие должны пользоваться респираторами. Размол марганцевых руд следует осуществлять в мельницах мокрого помола.

$KMnO_4$ — сильный окислитель. Многие органические соединения при нагревании с $KMnO_4$ воспламеняются, а такие, как глицерин, воспламеняются при комнатной температуре. Взаимодействие $KMnO_4$ с некоторыми легкоокисляющимися веществами происходит со взрывом, поэтому хранить $KMnO_4$ с такими веществами запрещается. Предельно допустимая концентрация пыли марганцевых соединений в воздухе составляет 0,3 мг/м³. Воздух перед выбросом из цеха должен проходить через специальные фильтры, очищающие его от пыли марганца. Сточные воды, содержащие растворимые соли марганца, должны обрабатываться кальцинированной содой

для перевода марганца в нерастворимую форму в виде корбоната марганца. Последиий затем отделяют от сточных вод и возвращают обратно в цикл производства.

ГЛАВА XI

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСОБОРАТА (ПЕРБОРАТА) НАТРИЯ [17, 19, 27]

§ 1. Общие сведения

Пероксоборат натрия $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ используется для изготовления стиральных порошков, отбеливающих и дезинфицирующих средств. Для получения пероксобората натрия используют химический и электрохимический методы. По химическому методу его получают взаимодействием щелочного раствора буры с перекисью водорода; по электрохимическому методу—электролизом смешанного раствора буры и карбоната натрия.

§ 2. Теоретические основы электросинтеза пероксобората натрия

Существует несколько вариантов механизма электрохимического образования пероксоборатов. Первый предусматривает, что пероксоборат получается окислением на аноде метабората параллельно с ионами OH^- с образованием свободных радикалов. Метаборат получается разложением буры в щелочном растворе:

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \rightarrow 4NaBO_2 + H_2O$$

$$BO_2^- - e^- \rightarrow \cdot BO_2;\ OH^- - e^- \rightarrow \cdot OH$$

Радикалы, взаимодействуя между собой, образуют анионы пероксобората:

$$\cdot BO_2 + \cdot OH \rightarrow HBO_3 \rightarrow H^+ + BO_3^-;\ BO_3^- + H_2O \rightarrow [BO_2H_2O_2]^-$$

По другому варианту предполагается, что первичным электрохимическим процессом является окисление на аноде присутствующих в растворе ионов CO_3^{2-} с образованием аниона пероксокарбоната:

$$2CO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow C_2O_6^{2-}$$

Последний взаимодействует с метаборатом с образованием анионов пероксобората:

$$C_2O_6^{2-} + BO_2^- + 2H_2O \rightarrow [BO_2 \cdot H_2O_2]^- + 2HCO_3^-$$

Поскольку в отсутствие в растворе ионов CO_3^{2-} пероксоборат не получается, то можно считать, что второй механизм является предпочтительнее.

На катоде происходит выделение водорода, и суммарный электрохимический процесс может быть выражен уравнением

$$BO_2^- + 2H_2O \rightarrow [BO_2 \cdot H_2O_2]^- + H_2$$

На выход пероксобората при электролизе влияют состав электролита, добавки и примеси в электролите и температура его. При выборе *состава электролита* следует иметь в виду, что увеличение содержания буры в электролите при постоянном содержании Na_2CO_3 (120 г/л) увеличивает выход по току. Увеличение содержания соды при постоянном содержании буры (30 г/л) также увеличивает выход по току. Снижает выход по току повышение концентрации в растворе $Na_2BO_2 \cdot H_2O_2$. Замена катиона натрия на калий увеличивает выход. *Добавки* в электролит ионов фтора и нитрата натрия увеличивают выход по току, а присутствие в электролите примеси железа или меди (20 мг/л) снижает выход по току до 30—45%. Для стабилизации пероксобората в электролит вводят 0,1—0,2 г/л $MgSiO_3$, а для уменьшения катодного восстановления добавляют к электролиту 0,2 г/л $Na_2Cr_2O_7$. Повышение *температуры* уменьшает выход по току.

§ 3. Технология процесса

Электролитическое получение пероксобората осуществляют на анодах из гладкой платины при анодной плотности тока 4000—5000 А/м^2 и катодной плотности тока 1500—2000 А/м^2, используя в качестве катодов Ст. 3. Температуру в электролите поддерживают 10—12° С путем пропускания охлаждающей воды через электроды коробчатой формы. Начальный электролит содержит ~30 г/л буры и ~120 г/л Na_2CO_3. Выход по току составляет ~60%. При этом содержание пероксобората в растворе составляет 10—12 г/л. Расход энергии ~3800 кВт·ч/т пероксобората, расход платины 1,2—1,5 г/т пероксобората натрия. Образующийся пероксоборат натрия выкристаллизовывается из раствора в виде белых кристаллов $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, которые отделяют от маточника на центрифугах и сушат под вакуумом.

ГЛАВА XII

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАЦИАНО-(III)ФЕРРАТА КАЛИЯ (КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛИ) [16, 17]

§ 1. Общие сведения

Красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ используется в ситцепечатании, крашении, фотографии, для изготовления синих красок и т. п. Красная кровяная соль может быть получена химическим окислением гексацианo-(II) феррата калия (желтой кровяной соли) $K_4[Fe(CN)_6]$ хлором:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

или окислением перманганатом двойной соли $CaK_2Fe(CN)_6$, являющейся промежуточным продуктом при приготовлении желтой кровяной соли:

$$3CaK_2[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + K_2CO_3 + 2CO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3K_3[Fe(CN)_6] + 3CaCO_3 + MnO_2$$

Эти химические способы связаны либо с трудностями разделения красной кровяной соли и хлорида калия, либо с необходимостью использования дорогого окислителя и отделения от раствора мела и диоксида марганца. Наиболее экономичным оказался метод электролитического окисления желтой кровяной соли в красную.

§ 2. Условия электросинтеза

При электролизе желтой кровяной соли на аноде идет процесс окисления:

$$2K_4[Fe(CN)_6] - 2e^- \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2K^+$$

а на катоде разряд водорода с образованием гидроксида калия:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Суммарный процесс выражается уравнением

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + H_2 + KOH$$

Во избежание катодного восстановления окисленного продукта электролиз осуществляют в ячейках, в которых католит отделен от анолита щелочестойкими диафрагмами. На 1 моль образующегося $K_3[Fe(CN)_6]$ образуется 1 моль КОН. После полного окисления $K_4[Fe(CN)_6]$, как показали опыты, около 60% образующейся щелочи остается в анолите, а 40% переходят в катодное пространство, образуя там концентрированный раствор едкого кали.

В качестве *анолита* следует использовать насыщенный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ и избегать получения в нем сильнощелочной среды, так как это приводит к разложению красной кровяной соли. Обратимый потенциал окислительно-восстановительного процесса $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-}$ составляет +0,44 В, а обратимый потенциал разряда OH^- в нормальном растворе щелочи +0,41 В, поэтому, учитывая высокое перенапряжение выделения кислорода, выход красной кровяной соли в условиях устранения восстановления на катоде может быть близок к 100%.

Процесс получения красной кровяной соли следует осуществлять *при малой анодной плотности тока,* что устранит обеднение прианодного слоя ионами $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и повышение потенциала окислительного процесса, поэтому можно проводить процесс при хорошем перемешивании анолита.

Электролиз необходимо вести при *температуре* 40—50° С; повышение температуры выше 50° С приводит к гидролизу красной кро-

вяной соли и увеличивает диффузию окисленного продукта в катодное пространство.

В качестве электродов используют никель или нержавеющую сталь на аноде и сталь на катоде.

§ 3. Технология процесса

Электролиз можно осуществлять либо в электролизере, разделив анодное и катодное пространство диафрагмой, либо в электролизере с одним общим электролитом, в котором для устранения восстановления на катоде последний плотно обматывают асбестовым шнуром.

В первом случае при осуществлении электролиза в качестве анолита используют раствор, насыщеиный $K_4[Fe(CN)_6]$, и ведут процесс при перемешивании, пока анолит почти не насытится красной кровяной солью. Католитом является раствор гидроксида калия, содержащий 25 г/л КОН. При плотности тока 300—400 А/м^2 и температуре $\sim$50° С напряжение на ванне составляет $\sim$4 В. Полученный в анолите раствор после электролиза выпускают из ванны, охлаждают от 50° С до комнатной температуры, что приводит к выделению из него части красной кровяной соли в виде кристаллов. Отделенный на фильтре от кристаллов маточный раствор донасыщают при 50° С желтой кровяной солью и снова возвращают на электролиз.

Как указывалось, следует избегать большого обогащения анолита щелочью. Это особенно важно иметь в виду при работе в электролизере с одним общим электролитом и с катодами, обернутыми асбестовым шнуром. Для устранения излишнего подщелачивания донасыщение маточного раствора после кристаллизации производят двойной солью $CaK_2Fe(CN)_6$ при введении углекислоты. При этом гидроксид калия связывается в виде желтой кровяной соли, а кальций выделяется в виде карбоната кальция:

$$CaK_2Fe(CN)_6 + 2KOH + CO_2 \rightarrow K_4Fe(CN)_6 + CaCO_3 + H_2O$$

После отделения $CaCO_3$ раствор возвращают на электролиз. Выход по току составляет $\sim$90%, расход энергии 0,4 кВт·ч на 1 кг красной кровяной соли.

ГЛАВА XIII

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИМЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АНОДОВ [18, 19, 27]

В зависимости от условий анодного растворения металлов последние могут переходить в раствор в виде ионов с разной степенью окисления и образовывать либо растворимые, либо нерастворимые соединения. В тех случаях, когда получающееся нерастворимое со-

единение может образоваться непосредственно на аноде и запассивировать его, в электролит добавляют соль, с которой ионы растворимого металла дает легкорастворимое соединение. Тогда получение твердого осадка происходит на некотором расстоянии от анода и пассивации его не происходит.

Получение растворимого соединения при анодном растворении марганцевых сплавов описано при получении перманганата калия (с. 191). При анодном растворении железа в концентрированном едком натре получается растворимый феррит натрия. Ниже рассматриваются два производства нерастворимых соединений.

§ 1. Получение оксидов меди

Оксид меди (II) используется для изготовления положительного электрода медноокисного элемента в качестве компонента гопкалита. Оксид меди (I) применяется при изготовлении красок для подводной части морских кораблей, защищающей ее от обрастания водорослями. Применяется он для изготовления купроксных выпрямителей, получения хлорида меди (I) CuCl, используемой в производстве синтетического каучука «Совпрен».

Для получения оксида меди (I) в качестве электролита применяют раствор хлорида натрия. Анодом и катодом служит медь. Процесс ведут в деревянных ваннах при 70—90° С. При этом получается безводная Cu_2O в виде тонкого порошка кармино-красного цвета.

На аноде медь растворяется в виде Cu^+, а на катоде образуется щелочь и выделяется водород. Оксид меди (I) получается за счет взаимодействия анодных и катодных продуктов:

$$2Cu^+ + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O$$

Процесс электролиза осуществляют при одинаковой анодной и катодной плотности тока ~ 200 А/м^2. Выход по току составляет $\sim 99\%$, напряжение на ванне около 4,0 В, а расход энергии 1600 кВт·ч/т Cu_2O. Для предохранения от окисления Cu_2O хранят под водой. Сушат оксид меди (I) в вакуум-сушилке.

Оксид меди (II), как указывалось (с. 186), получают с растворимым медным анодом в растворе сульфата натрия.

§ 2. Получение свинцовых белил

Свинцовые белила $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ — очень хороший белый пигмент для масляных красок, отличающихся высокой кроющей способностью.

Получают свинцовые белила анодным растворением свинца по двум методам. По одному способу в электролит, содержащий Na_2CO_3, для получения растворимой соли свинца, добавляют хлорат натрия в отношении 1 : 4. Электролиз ведут при комнатной температуре и при анодной плотности тока 50 А/м^2. Через электролит продувают CO_2 для поддержания необходимой в нем концент-

рации CO_3^{2-}, так как последние выводятся из электролита в виде нерастворимого осадка $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

По другому способу для получения растворимой соли свинца в электролит добавляют ацетат натрия. Процесс осуществляют в диафрагменном электролизере. Анолит содержит 4% ацетата натрия, 0,2% соды и 0,05% гидрокарбоната натрия, а католит — 3—5% соды и 4% ацетата натрия. Донасыщение CO_2 осуществляют в католит. При 40° С и анодной плотности тока 300 А/м^2 напряжение на ванне составляет 3,5 В, а выход по току 97%. Расход энергии на 1 т свинцовых белил составляет 500 кВт·ч.

ГЛАВА XIV

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА [27]

При осуществлении процессов окисления или восстановления в качестве отходов производства получаются восстановленные или окисленные формы используемых реагентов. Создается проблема утилизации отходов и очистки сточных вод.

Применение электрохимических методов позволяет довольно рациональио решить эту проблему путем электрохимической регенерации получаемых отходов, возвращения их в цикл производства и создания, таким образом, замкнутой схемы производства без отходов. Ниже рассматриваются несколько примеров использования таких методов.

§ 1. Электрохимическая регеиерация марганцевых окислителей

Растворимая соль сульфата марганца (III) $Mn_2(SO_4)_3$ используется для проведения ряда процессов окисления, в частности для окисления толуола в бензойную кислоту или бензальдегид. В процессе окисления соль $Mn_2(SO_4)_3$ восстанавливается до $MnSO_4$. Предложены и разработаны электрохимические методы регенерации $MnSO_4$ в $Mn_2(SO_4)_3$ в промышленном электролизере емкостью 1000 л. В качестве анода применяется перфорированный свинцовый цилиндр, а катода — внутренняя освинцованная поверхность ванны. Электролитом служит раствор $MnSO_4$ в 50—60%-ной H_2SO_4. Применение концентрированной H_2SO_4 вызвано тем, что при уменьшении концентрации H_2SO_4 увеличивается степень гидролиза $Mn_2(SO_4)_3$. Однако использование концентрированной H_2SO_4 в ряде случаев приводит к осмолению органических веществ.

Предложен новый прием осуществления электрохимической регенерации $MnSO_4$ в менее концентрированной H_2SO_4. В этом случае электролиз проводят при добавке в сернокислый раствор $MnSO_4$ фосфорной кислоты [44], которая, как было установлено, стабилизирует $Mn_2(SO_4)_3$ в менее кислых растворах. Так, если к

раствору сернокислого электролита добавить ~20 г/л P_2O_5, то можно уже в слабокислом электролите, содержащем только 200 г/л H_2SO_4, получить раствор, содержащий ~130 г/л $Mn_2(SO_4)_3$.

§ 2. Электрохимическая регенерация двухромовой кислоты

Двухромовая кислота используется в качестве окислителя в целом ряде процессов органического синтеза, которые, как правило, осуществляются в сернокислой среде. При этом хром восстанавливается до сульфата хрома (III):

$$R + H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + R'O_3$$

где R — исходное органическое соединение; $R'O_3$ — продукт окисления.

При электрохимической регенерации осуществляется процесс:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O - 6e^- \rightarrow H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 6H^+$$

Предложены и разработаны несколько вариантов способа электрохимической регенерации: способы регенерации с применением диафрагмы и без нее. Применение диафрагмы увеличивает выход по току, но осложняет конструкцию электролизера. При электролизе без диафрагмы предложено осуществлять процесс при большой катодной плотности тока, при соотношениях анодной и катодной плотностей тока, равных 1 : 25 или даже 1 : 180. Это позволяет создавать катоды с малой поверхностью, соприкасающейся с окисленным электролитом, что уменьшает процент восстановления. При электролизе исходного раствора с диафрагмой, содержащего 590 г/л $Cr_2(SO_4)_3$ и 55 г/л H_2SO_4, получают раствор, в котором 280 г/л $H_2Cr_2O_7$ и 390 г/л H_2SO_4. При электролизе раствора без диафрагмы, содержащего 590 г/л $Cr_2(SO_4)_3$ и 450 г/л H_2SO_4, полученный раствор имеет ~230 г/л $H_2Cr_2O_7$ и ~647 г/л H_2SO_4. Из сточных вод, в которых мала концентрация $Cr_2(SO_4)_3$, хром осаждают известью в виде гидроксида хрома (III) и растворяют его в двухромовой кислоте. Образующийся раствор подвергают электролизу и получают раствор, содержащий 420—950 г/л $H_2Cr_2O_7$.

Процесс электрохимической регенерации обычно осуществляют при 30—70° на анодах из PbO_2. Выход по току составляет 80—98% в зависимости от условий электролиза, расход энергии на 1 кг $H_2Cr_2O_7$ составляет 7—9 кВт·ч, а при окислении $Cr(OH)_3$ в двухромовой кислоте ~4,5 кВт·ч/кг.

§ 3. Регенерация травильных растворов

Одним из методов травления медных печатных плат является стравливание лишних участков меди при помощи хлорида железа (III). При этом оно восстанавливается до хлорида железа (II):

$$2FeCl_3 + Cu \rightarrow 2FeCl_2 + CuCl_2$$

Разработан метод, который позволяет при помощи электролиза регенерировать хлорид железа (II) окислением на аноде Fe^{2+}, а на катоде осаждать металлическую медь. Процесс осуществляют в электролизере с диафрагмой. Катодом служит титан, а анодом — графит. При плотности тока ~800—2000 А/м² на катоде осаждается губчатая медь, легко снимаемая с катода. Раствор, частично освобожденный от меди, перетекает в анодное пространство, где на графитовом аноде происходит окисление $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ как за счет электрохимической реакции, так и за счет адсорбированного хлора. Полное извлечение меди в католите не выгодно, так как это приводит к уменьшению выхода по току.

Раствор, полученный после регенерации и направляемый на травление, содержит 375—400 г/л $FeCl_3$, 75—80 г/л $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 67—75 г/л KCl и 30—35 г/л HCl. Расход энергии на 1 кг полученной меди при катодной плотности тока ~800 А/м² составляет 8 кВт·ч.

§ 4. Другие способы электрохимической регенерации отходов производства

Предложены и разработаны способы регенерации загрязненных растворов $Cr_2(SO_4)_3$, сульфатов талия, церия и ванадия высшей степени окисления, иодной кислоты и пероксосульфата аммония, регенерация химических восстановителей — в частности цинкового порошка и хлорида хрома (II). Подробное описание этих процессов приводится в книге М. Я. Фиошина [27].

ГЛАВА XV

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОДУКТОВ НА КАТОДЕ [27]

Электрохимический синтез неорганических продуктов на катоде получил значительно меньшее применение, чем электрохимический синтез на аноде. Это объясняется тем, что в большинстве случаев химические процессы восстановления оказываются дешевле электрохимических.

§ 1. Получение пероксида водорода

Электросинтез пероксида водорода путем восстановления кислорода на катоде

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$

представляет большой интерес, так как таким методом получается H_2O_2 прямым путем, минуя стадии получения промежуточных продуктов (с. 164—176). Однако получение концентрированных растворов H_2O_2 этим способом до сих пор еще не удалось.

Для восстановления кислорода воздуха до H_2O_2 разработан специальный активный высокопористый катод. Такой катод готовят прессованием и последующей термической обработкой при 150—

175° С массы, приготовленной из смеси частиц активированного угля размером 0,045—0,15 мм и связующей добавки, состоящей из частиц полиэтилена размером 0,15—0,55 мм, взятых в отношении 1 : 1. Изготовленный катод обладает высокой пористостью — 0,6—1,1 $м^3/кг$, развитой поверхностью — 500—1000 $м^2/г$ и хорошей каталитической активностью.

Используя такой катод, через пористое тело которого проходит воздух, в электролизерах с диафрагмой при хорошей циркуляции электролита из анодного пространства в катодное удается получать растворы пероксида водорода, содержащие около 5 г/л H_2O_2. В качестве католита при этом используют 2%-ный NaOH, а анолита 2—5%-ный NaOH. Такие растворы оказались пригодными для отбелки древесиой целлюлозы. Напряжение на ваине 2 В, расход энергии составляет 4,4 кВт·ч/кг продукта.

§ 2. Получение гидросульфита (дитионата) натрия

Гидросульфит натрия $Na_2S_2O_4$ — сильиый восстановитель, применяется при крашении тканей, синтезе красителей, в пищевой и фармацевтической промышленности.

Гидросульфит натрия можно получать либо химическим путем—восстановлением сернистой кислоты или растворов бисульфита натрия цинковой пылью, либо электрохимическим путем. Согласно ГОСТ 246—76 технический гидросульфит натрия можно выпускать двух сортов — высшего и первого. Содержание гидросульфита натрия $Na_2S_2O_4$ должно быть не менее в высшем сорте 92,0%, а в первом — 86%.

Электрохимически гидросульфит натрия получают путем катодного восстановления водного раствора SO_2 в электролизере с катионитовой диафрагмой. Католитом служит 8%-ный раствор SO_2, а анолитом 2н. NaOH. Анодом и катодом является нержавеющая сталь. При электролизе происходят следующие реакции: на катоде

$$4SO_2 + 4e^- \rightarrow 2S_2O_4^{2-}$$

на аноде выделяется кислород:

$$4NaOH - 4e^- \rightarrow 4Na^+ + O_2 + 2H_2O$$

Ионы натрия проникают в катодное пространство через катионитовую диафрагму и образуют с анионами $S_2O_4^{2-}$ дитионат натрия. Суммарная реакция процесса

$$4SO_2 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2S_2O_4 + O_2 + 2H_2O$$

При проведении процесса требуется интенсивное перемешивание, так как при обеднении прикатодного слоя иоиами сульфита и обогащении дитионатом будет происходить восстановление его в тиосульфат. Побочной реакцией процесса является также гидролиз дитионата:

$$2S_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2HSO_3^-$$

Для уменьшения этих потерь необходимо осуществлять процесс

электролиза при большом отношении поверхности катода к объему католита — до $15 \cdot 10^2$ м^2/м^3, чтобы намного увеличить скорость образования дитионата по сравнению с его разложением. Температуру католита следует держать не выше 20° С, так как при повышении температуры с 10 до 28° С скорость разложения дитионата увеличивается в 5 раз. При конечной концентрации дитионата натрия в католите (50 г/л) выход по току составляет около 70%.

§ 3. Получение гидроксиламина

Гидроксиламин используется в производстве капролактама, в аналитической химии, фотографии и в ряде процессов органического синтеза. Гидроксиламин получают электровосстаиовлением азотной кислоты в сернокислой среде, в которой получают сернокислый гидроксиламин, или солянокислой среде, в которой получают солянокислый гидроксиламин:

$$2HNO_3 + 2H_2O + H_2SO_4 + 12e^- \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_2OH)_2H_2SO_4 + 3O_2$$

или

$$HNO_3 + 7HCl + 6e^- \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2OH \cdot HCl + 3Cl_2 + 2H_2O$$

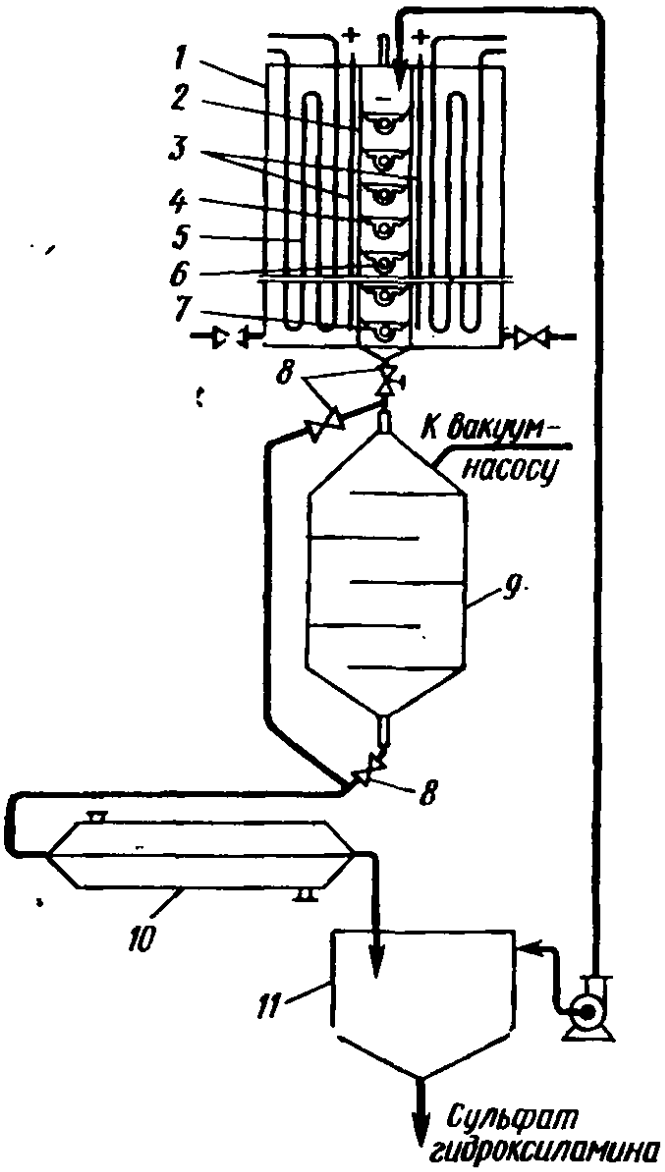


Рис. 83. Схема процесса получения кристаллического сульфата гидроксиламина:

1 — корпус электролизера; *2* — диафрагма; *3* — анод; *4* — катод; *5* — змеевик; *6* — катодная полка; *7* — труба для охлаждения катода; *8* — штуцер для вывода раствора; *9* — выпарной аппарат; *10* — холодильник; *11* — кристаллизатор

Электролиз осуществляют на ртутном катоде в ванне с диафрагмой. На выход по току гидроксиламина влияют концентрация HNO_3 и температура и не влияет катодная плотность тока вплоть до 7000 А/м^2. Оптимум выхода по току находится в интервале концентрации HNO_3 60—100 г/л, но при 80 г/л начинает сильно повышаться напряжение на ванне. В электролите поддерживают 50%-ные растворы H_2SO_4 или 20—25%-ные растворы HCl; повышение этих пределов снижает выход гидроксиламина. Повышение температуры в католите и особенно катода сильно снижает выход по току, поэтому применяют охлаждаемый катод. Анодом при получении солянокислого гидроксиламина служит графит, а для сернокислого—диоксид свинца.

Оптимальными условиями процесса получения сернокислого гидроксиламина являются: содержание 50—80 г/л HNO_3; 200—300 г/л H_2SO_4; температура католита 15—25° С; катодная плотность тока 4000—5000 А/м^2. Выход по току достигает 90%, а расход электроэнергии 17,4—18,5 кВт·ч/кг продукта.

На рис. 83 представлена схема процесса получения сернокислого гидроксиламина. Электролизер имеет ртутный катод, выполненный в виде полок, по которым перетекает ртуть. Раствор гидроксиламина из электролизера поступает на выпарку, откуда через холодильник подается в кристаллизатор. Раствор после отделения кристаллов донасыщается HNO_3 и H_2SO_4 и снова возвращается на электролиз.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. А.** Электролиз воды/Под ред. Якименко Л. М. — М.: Химия, 1970, с. 263.
2. **Серебрянский Ф. З.** Электролизеры для производства водорода и кислорода. — М.: Центральный институт научно-технической информации и технико-экономических исследований по химическому и нефтяному машиностроению, 1969, с. 87.
3. **Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Шляпников В. А.** Технология электрохимических производств /Под ред. Сучкова В. Н. — М.: Высшая школа, 1970, с. 424.
4. **Якименко Л. М.** Производство хлора, каустической соды и неорганических хлоропродуктов. — М.: Химия, 1974, с. 600.
5. **Якименко Л. М., Пасманик М. И.** Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1976, с. 437.
6. **Якименко Л. М.** Электродные материалы в прикладной электрохимии. — М.: Химия, 1977, с. 264.
7. **Якименко Л. М.** Электролизеры с твердым катодом. — М.: Химия, 1966, с. 301.
8. **Фурман А. А., Шрайбман С. С.** Приготовление и очистка рассола./Под ред. Якименко Л. М. — М.: Химия, 1966, с. 232.
9. **Волков Г. И.** Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом/Под ред. Якименко Л. М. — М.: Химия, 1968, с. 220.
10. **Файнштейн С. Я.** Производство хлора методом диафрагменного электролиза. — М. — Л.: Химия, 1964, с. 256.
11. **Круглый С. М.** Производство хлора, каустической соды и водорода. — М.: Высшая школа, 1967, с. 268.
12. **Чехладзе В. Д.** Обслуживание хлорных турбокомпрессоров. — М.: Химия, 1974, с. 69.
13. Электролизеры БГК с металлическими анодами. — М.: Министерство химической промышленности. Проспект НИИТЭХИМ для ВДНХ, 1975.
14. **Сучков В. Н.** Тепловые соотношения в диафрагменных электролизерах для получения хлора и каустика. — Хим. пром., 1964, № 8, с. 37.
15. **Сучков В. Н.** Определение потерь тока в производстве хлора и щелочи диафрагменным методом. — Хим. пром., 1969, № 2, с. 129—132.
16. **Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л.** Технология электрохимических производств. — М. — Л.: Госхимиздат, 1949, с. 676.
17. **Биллитер Ж.** Промышленный электролиз водных растворов: Пер. с нем./Под ред. Якименко Л. М. — М.: Госхимиздат, 1959, с. 406.
18. **Стендер В. В.** Прикладная электрохимия. Изд-во Харьковского университета, 1961, с. 541.
19. Прикладная электрохимия/Под ред. Ротиняна А. Л. 3-е изд., перераб. — М.: Химия, 1974, с. 536.

20. Прикладная электрохимия/Под ред. Кудрявцева Н. Т. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1975, с. 551.

21. **Меньшакова Н. И., Кришталик Л. И., Пинаева Л. Г.** — Сб. «Ионообменные мембраны в электродиализе». — Л.: Химия, 1970, с. 287.

22. Очистка диафрагменной каустической соды. Обзорная информация. Серия: «Хлорная промышленность». — М.: НИИТЭХИМ, 1976, с. 31.

23. **Ромашин О. П., Рябов Э. Ф., Кубасов В. Л.** Электролиз хлоридов с ионообменной мембраной. — Хим. пром., 1976, № 5, с. 353.

24. **Ромашин О .П., Полянская Л. А., Рябов Э. Ф., Кубасов В. Л.** Получение чистой каустической соды электролизом с катионообменными мембранами. Реф. сб. «Хлорная промышлениость», 4, НИИТЭХИМ, М., 1977.

25. **Шумахер И.** Перхлораты: Пер. с англ./Под ред. Гениа Л. С. — М.: Госхимиздат, 1963, с. 274.

26. **Фиошин М. Я.** Электрохимический синтез. — М.: Изд-во МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1971, с. 81.

27. **Фиошин М. Я.** Успехи в области электросинтеза неорганических соединений. — М.: Химия, 1974, с. 213.

28. **Вревский Б. М., Юркевич Б. Д.** Способ электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов. Авт. свид. СССР № 257465. — Бюлл. изобр. 1969, № 36, с. 22.

29. **Маху В.** Перекись водорода и перекисные соединения: Пер. с нем./Под ред. Позина М. Е. — Л.: Госхимиздат, 1951, с. 475.

30. Титано-платиновый охлаждаемый анод. Министерство химической промышленности СССР. Проспект НИИТЭХИМ для ВДНХ. Черкассы, 1973; С. С. Марков, Г. А. Серышев и др. Авт. свид. СССР № 311502. — Бюлл. изобр., 1973, № 10, с. 86—87.

31. **Зарецкий С. А.** Электролитическое получение марганцевых соединений. — В кн.: Сборник статей к двадцатилетию ГИПХ. — Л.: Госхимиздат, 1939, с. 174—182.

32. **Марков С. С.** Получение соединений марганца. Там же (31), с. 74—78.

33. **Алексеевский Е. В.** Активная двуокись марганца. — Л.: Хим.-теорет. изд-во, 1937, с. 768.

34. **Зарецкий С. А., Антоновская Э. И.** Электрохимия марганца. — Труды Всесоюзного семинара по электрохимии марганца. — Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, 1967, т. III, с. 232—238.

35. **Зарецкий С. А.** Некоторые технические проблемы электрохимии марганца. Там же (34), с. 220—228.

36. **Джапаридзе Л. Н.** и др. Электрохимический способ получения кристаллической двуокиси марганца. Авт. свид. СССР № 168658. — Бюлл. изобр., 1965, № 6, с. 24.

37. **Джапаридзе Л. Н.** и др. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии. — Тбилиси: Мецниереба, 1970, с. 130.

38. **Пурцеладзе Х. Г., Джапаридзе Л. Н.** и др. Исследование процессов восстановления и переработки низкосортного марганцевого сырья на высококачественные концентраты. Ферросплавы и ЭДМ-2. Марганец. Добыча, обогащение и переработка. Груз. НИИ тех. информ. и технико-эконом. исследований 4(25). — Тбилиси: 1970, с. 102.

39. **Зарецкий С. А.** Электролитический способ получения двуокиси марганца и окиси меди для гопкалита: Авт. свид. СССР № 3030.

40. Электрохимия марганца/Под ред. Агладзе Р. И. — Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, т. I, 1957, с. 518.

41. Электрохимия марганца/Под ред. Агладзе Р. И. — Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, т. III, 1967, с. 465.

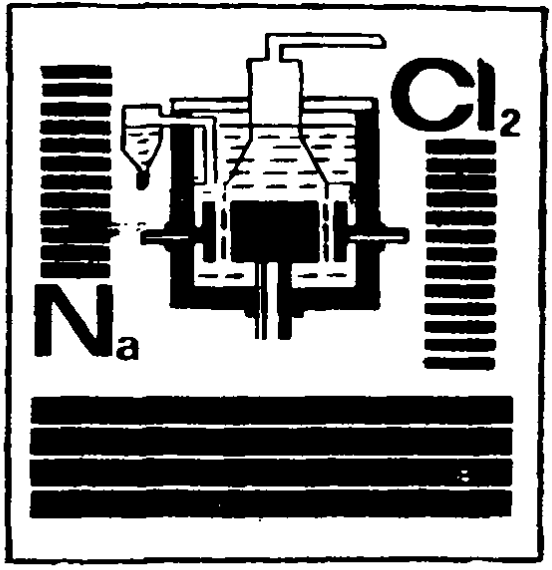
42. **Зарецкий С. А., Лившиц Р. Л.** Способ получения активной двуокиси марганца и медной губки. Авт. свид. СССР № 62742. — Бюлл. изобр., 1943, № 4—5.

43. **Зарецкий С. А., Жарницкий И. Г., Богданова И. А.** Анодное поведение марганца и его сплавов. — В кн.: Труды 4-го Совещания по электрохимии. — М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 723—728.

44. **Зарецкий С. А., Лившиц Р. Л.** Способ электролитического получения сернокислого марганца. Авт. свид. СССР № 61713, 1942. — Бюлл. изобр., 1942, № 7—8.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД [1—21]



ГЛАВА XVI

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД И ЕГО ОСОБЕННОСТЯХ [1, 2, 3, 5, 17]

Значение электролиза расплавленных сред. Электролизом водных растворов могут быть получены либо электроположительные металлы, либо такие электроотрицательные металлы, на которых перенапряжение для выделения водорода в условиях электролиза очень велико, например цинк и марганец. Такие же электроотрицательные металлы, потенциалы которых значительно отрицательнее потенциала выделения водорода, как щелочные и щелочноземельные, алюминий и магний, не могут быть получены электролизом водных растворов. Их готовят электролизом расплавленных сред, а также этим методом получают, как правило, и тугоплавкие металлы, такие, как бериллий, цирконий, торий, ниобий, тантал, и редкоземельные металлы. Разрабатываются методы электролитического получения титана и других металлов. Этим же способом получают фтор.

О значении электролиза расплавленных сред можно судить по тому, что этим методом в 1974 г. только в США производство первичного алюминия составило 4447 тыс. т, а общие поставки алюминия на рынок, включая производство первичного, вторичного металла, импорт составил 6543 тыс. т. Учитывая большой спрос на алюминий, намечается строительство новых заводов. Мировое производство магния составило 200 тыс. т. Строятся новые установки и к 1979 г. мировое производство должно достичь 454 тыс. т. Производство натрия в США в 1973 г. составило 160,5 тыс. т.

Свойства расплавленных электролитов. Многие расплавленные соединения (соли и гидроксиды) хорошо проводят электрический ток, являясь проводниками второго рода — электролитами. Электролиз расплавленных сред подчиняется в основном тем же законам электрохимии, как и электролиз водных растворов электролитов.

Расплавленные соли из-за отсутствия в них воды представляют собой более простую систему, и казалось бы, что процессы при электролизе расплавов должны протекать проще. В действитель-

ности же электролиз расплавленных сред сопровождается рядом специфических явлений, вызванных высокой температурой процесса, взаимодействием между расплавленным электролитом и продуктами электролиза и воздухом и др., что осложняет процесс.

Влияние температуры на процесс. При электролизе расплавленных сред очень важно поддерживать необходимую температуру. При слишком высокой температуре увеличивается растворимость выделившегося металла в электролите, усиливается скорость диффузии от катода к аноду и взаимодействие катодных и анодных продуктов, возрастает интенсивность испарения металла. Все это значительно уменьшает выход по току. Поэтому желательно поддерживать наиболее низкую температуру электролиза. Однако температура электролита должна быть выше температуры плавления выделяемого металла (кроме случаев получения тугоплавких металлов), чтобы его легко можно было удалить из электролизера; должна быть исключена возможность застывания электролита, так как это нарушает процесс.

Следует также иметь в виду, что изменение температуры может влиять на последовательность потенциалов разложения различных солей. Так, например, при более высоких температурах галогенные соли калия разлагаются легче, чем соли лития, а при более низких температурах наоборот.

Выбор электролита. Электролизу индивидуальные расплавленные соли, как правило, не подвергаются в связи с высокой температурой их плавления. Поэтому используют смеси солей. Применение смеси солей важно еще и потому, что помимо понижения температуры плавления электролита растворимость металла в них меньше, чем в индивидуальных расплавленных солях. Чтобы выбрать температуру электролита и его состав, необходимо знать диаграммы плавкости солевых систем, в которые входит основная соль, подвергающаяся электролизу. Иногда для получения легкоплавкого электролита применяют смеси из трех и более солей.

Для выбора электролита необходимо знать и другие физико-химические свойства расплавленных солей, такие, как электропроводность, плотность, вязкость, поверхностное натяжение. В электролит необходимо вводить такие соли, чтобы они не только понижали температуру плавления электролита, но и увеличивали его электропроводность и понижали вязкость. Однако в качестве добавок нельзя применять соли с более электроположительными катионами, так как в этом случае при электролизе будет идти процесс разложения добавки, а не основной соли.

Расплав электролита должен быть таким, чтобы его плотность была больше плотности выделяемого металла, если он должен собираться на поверхности электролита (например, при получении магния, натрия), и меньше плотности металла, если он собирается под электролитом — на дне электролизера (например, при получении алюминия).

При построении диаграмм плавкости систем и при некоторых расчетах часто бывает более удобно пользоваться мольными процентами, а не массовыми.

Допустим, смесь состоит из веществ A_1 и A_2 в количестве a_1 и a_2 соответственно. Как известно, содержание вещества A_1 (масс.%) определяется выражением

$$A_1 = 100a_1/(a_1 + a_2).$$

Чтобы определить мольные проценты вещества A_1, количество a_1 и a_2 делят на соответствующие молекулярные массы M:

$$A_1 = \frac{100a_1/M_1}{(a_1/M_1) + (a_2/M_2)}.$$

Катодные процессы при электролизе расплавов. При электролизе расплавленных сред применяется значительно более высокая катодная плотность тока, чем при электролизе водных растворов. Это объясняется тем, что электропроводность расплавов значительно больше электропроводности водных растворов. Увеличение катодной плотности тока увеличивает выход по току до определенного предела. Это объясняется тем, что при абсолютном увеличении количества выделяемого металла с единицы поверхности катода относительные потери его уменьшаются. В практике электролиза расплавов применяют катодную плотность тока до 20 000 А/м^2.

Электролиз расплавленных сред в зависимости от состояния катода может быть разделен на электролиз с твердым катодом и электролиз с жидким катодом. При электролизе на твердом катоде выделяющийся металл получают либо в жидком виде, когда температура электролита выше температуры плавления металла (натрий, магний), либо в твердом виде (порошки или дендриты), например при получении тугоплавких металлов. Во время электролиза необходимо, чтобы у поверхности катода всегда находилась большая концентрация той соли, которую подвергают электролизу. Этого достигают, добавляя в процессе электролиза необходимое количество соли в электролит. Если этого не делать вовремя, то произойдет обеднение основной соли у катода и могут создаваться такие условия, при которых начнут разряжаться на катоде посторонние катионы из находящейся в электролите другой соли. Необходимо, чтобы выделяемый на катоде металл хорошо смачивал его и получался в виде компактного слоя. Это происходит тогда, когда на катоде не осаждаются осадки частиц нерастворимых соединений — оксиды, сульфиды, карбиды, углерод и др. В противном случае металл выделяется в раздробленном виде, что увеличивает поверхность его соприкосновения с электролитом и растворимость в нем; увеличивается возможность контакта с анодными продуктами и уменьшается выход по току.

Для устранения этих явлений необходимо, чтобы в электролите отсутствовали примеси, образующие нерастворимые осадки, которые затем катафоретически переносятся из расплава на катод. Если на катоде получаются губчатые осадки, они при выгрузке из ванны захватывают с собой большое количество электролита.

Чтобы получить чистые кристаллы, захваченный ими электролит отмывают или отгоняют под вакуумом.

В процессах с жидким катодом в качестве такового берут в одних случаях одноименный металл, выделяемый при электролизе, например при получении алюминия или свинца. В других случаях в качестве жидкого катода применяют металл, с которым выделяемый металл образует сплавы. Электролиз с жидким катодом имеет ряд преимуществ по сравнению с электролизом на твердом катоде. На жидком катоде происходит хорошее разделение продуктов электролиза, что способствует увеличению выхода по току. Небольшое расстояние между электродами, отсутствие диафрагмы позволяют осуществлять процесс при небольшом напряжении, а следовательно, и при небольшом расходе электроэнергии.

В расплаве смеси солей с различными катионами устанавливается равновесие типа

$$Me_1X + Me_2 \rightleftarrows Me_1 + Me_2X$$

Эти равновесные реакции подчиняются закону действия масс, по которому может быть подсчитана константа равновесия.

Разбавление солевой или металлической фазы компонентами, не принимающими участия в реакции вследствие изменения активностей Me_1 или Me_2 или их солей, может сдвинуть равновесие в ту или другую сторону. Разбавление солевой фазы третьим «электрохимически нейтральным» компонентом смещает равновесие в сторону увеличения разности потенциалов действующих металлов. Разбавление металлической фазы более благородным металлом смещает равновесие в сторону сближения потенциалов действующих металлов. При этом смещение может быть настолько значительным, что может изменить направление реакции. Так, например, для реакции

$$BaCl_2 + 2Na \rightleftarrows Ba + 2NaCl$$

при 700° С константа равновесия $K = 100—200$, а при разбавлении металлической фазы свинцом значение константы становится равной 0,2—0,3. При электролизе на твердом катоде из указанного расплава будет выделяться натрий, а при электролизе на жидком — свинцовом — барий. Те же процессы будут происходить в электролите, содержащем и другие щелочноземельные металлы и магний и др. Объясняется это различной величиной эффекта деполяризации при образовании сплавов действующих металлов с добавкой, разбавляющей металлическую фазу по сравнению с твердым катодом.

Электролиз расплавленных сред с жидким катодом используют в технике для получения товарных сплавов, например тройного сплава Pb—Na—K, или для приготовления промежуточных сплавов, из которых затем вакуумной разгонкой выделяют нужный металл. При вакуумной разгонке полученного электролизом сплава отгоняют наиболее летучий компонент. В одном случае это может быть осажденный при электролизе на жидком катоде металл. В технике так получают металлический кальций, который

оттоняют из медно-кальциевого сплава, образуемого электролизом на жидком медно-кальциевом катоде. Таким же путем получают калий, разгоняя свинцово-калиевые сплавы, приготовляемые электролизом на жидком свинцово-калиевом катоде. В другом случае отгоняют более летучую основу жидкого катода. Например, из полученных электролизом сплавов цинка с редкими или редкоземельными металлами отгоняют цинк (получение иттрия, гадолиния, самария). Большое значение имеет скорость диффузии* выделяемого металла в жидкий катод. На жидком катоде в отличие от электролиза расплавов на твердом катоде повышение температуры до определенного предела улучшает процесс, так как ускоряет диффузию за счет конвективного перемешивания.

Катодная плотность тока должна быть взаимосвязана с процессом диффузии. Если выделяемый при большой плотности тока металл не будет успевать диффундировать в глубь жидкого катода, то с поверхности жидкого катода будет всплывать и теряться выделяющийся металл и сгорать. Перемешивание жидкого катода или его циркуляция, которые способствуют лучшей диффузии, позволяют применять более высокую катодную плотность тока и увеличивать выход по току.

Анодные процессы при электролизе расплавов. Процессы электролиза расплавленных сред осуществляются с растворимыми и нерастворимыми анодами. Растворимые аноды применяют при электролитическом рафинировании и получении чистых металлов (алюминий, магний, титан). При электрорафинировании алюминия и магния в качестве анодов используют металл-сырец, к которому добавляют утяжелитель. Это делается для того, чтобы в ванне можно было создать три слоя в соответствии с плотностями: нижний — жидкий анод (сплав алюминия и меди), средний — электролит и верхний — катод (чистый алюминий). При электрорафинировании магния в качестве утяжелителя магниевого анода применяют цинк, медь или свинец. При электрорафинировании титана берут твердый растворимый титановый анод.

Основные процессы электролиза расплавленных сред осуществляются с нерастворимыми угольными или графитовыми анодами. Одним из характерных явлений, наблюдаемых при электролизе с нерастворимым анодом, является анодный эффект. Это характеризуется повышением напряжения на ванне и уменьшением силы тока. Анодные газы как бы обволакивают анод и оттесняют от него электролит. Между анодом и электролитом появляется световая полоса, состоящая из множества искр. Механизм анодного эффекта очень сложен. Есть ряд теорий этого явления. Однако во всех случаях возникновение анодного эффекта связано с ухудшением смачиваемости поверхности анода электролитом.

Анодный эффект вреден для электролиза, так как он увеличивает расход электроэнергии, уменьшает производительность агрега-

---

* В понятие диффузия включаем все процессы, связанные и способствующие уводу металла, выделившегося на поверхности жидкого катода, в глубь него.

та, ускоряет разрушение анода. Для каждого электролита существует определенная плотность тока, называемая критической, выше которой наступает анодный эффект. Эта критическая плотность зависит от природы электролита, примесей в нем, температуры и материала аиода. Наличие оксидов в ваине предотвращает анодный эффект.

Технологические и аппаратурные особенности электролиза расплавленных сред. Электролиз расплавлеиных сред по сравнеиию с электролизом водных растворов характеризуется рядом технологических и аппаратурных особенностей. Так как электролиз идет при высоких температурах, то требуется рационально решить проблему поддержания необходимой температуры электролита. Подводить тепло можно либо путем внешнего подогрева электролизера, либо за счет тепла Джоуля—Ленца, развиваемого в электролизере при прохождении постоянного тока. Осуществление внешнего подвода тока к электролизеру очень сложно и громоздко. Поэтому во всех промышленных электролизерах тепловой режим поддерживается постоянным током. Электрическая энергия, подводимая к электролизеру, расходуется на электрохимическое разложение и на нагрев электролита; энергия на нагрев тем больше, чем выше напряжение на ванне.

Расход электроэнергии при получении продуктов электролизом расплавленных сред составляет одну из больших статей их стоимости. Решая проблему сиижения расхода электроэнергии, необходимо знать основные источники электрических и тепловых потерь электролизера, что, в свою очередь, требует знания баланса напряжения на электролизере и теплового баланса его.

Напряжение на ванне:

$$U=E+\frac{I\rho l}{S}+Ir_{\text{а}}+Ir_{\text{к}}+I(\Sigma r_1+\Sigma r_2),$$

где U — напряжение на зажимах электролизера, В; E — напряжение разложеиия, В; I — сила тока, А; ρ — удельное сопротивление электролита, Ом/м; l — расстояние между электродами, м; $S=\sqrt{S_{\text{а}}S_{\text{к}}}$ — средняя геометрическая площадь электродов, м^2; $r_{\text{а}}$ — сопротивление анода, Ом; $r_{\text{к}}$ — сопротивление катода, Ом; Σr_1 — сумма сопротивлений анодных и катодных контактов, Ом; Σr_2 — сумма сопротивлений шинопроводов, Ом.

В теплоту переходит энергия, пропорциональная разности напряжения электролиза и напряжения по Томпсону $E_{\text{т}}$.

С учетом выхода по току $B_{\text{т}}$ количество выделяющейся при электролизе теплоты Q может быть определено по формуле

$$Q=(U-B_{\text{т}}E_{\text{т}})3\cdot10^6I,$$

где $3\cdot10^6$ — тепловой эквивалент электрической энергии в кДж××ч=1 кВт·ч.

Подбирая плотиость тока и расстояние между электродами, можно получить необходимое тепло Джоуля—Ленца, которое бы

компенсировало тепловые потери электролизера. Для уменьшения тепловых потерь электролизера должна быть осуществлена хорошая тепловая изоляция его. Выбор межэлектродного расстояния и плотности тока связан не только с необходимостью получения соответствующего тепла Джоуля—Ленца, но и с рациональным решением основных технологических показателей процесса электролиза: выхода по току и расхода энергии. Выбор этих параметров характеризует в конечном счете конструкцию и габариты электролизера.

При разработке конструкции электролизера некоторые проблемы возникают и при выборе конструкционных материалов для него, стойких в условиях расплавов при высоких температурах. В ряде случаев иаружную теплоизоляцию электролизера подбирают так, чтобы на внутренней футеровке аппарата создавался небольшой слой гарнисажа (застывший слой электролита), который защищает футеровку от разрушения.

При коиструировании электролизеров необходимо учитывать применение диафрагм для разделения катодного и анодного пространств. Анодным продуктом в большинстве процессов является хлор, который необходимо изолировать от катодного продукта и создать устройства для его отвода из ванны в виде коицентрированного газа.

Кроме получения натрия электролизом расплавленной каустической соды, где применяются никелевые аноды, и электрорафинирования во всех процессах используют специально приготовленные угольные нли графитовые анодные блоки. Когда электролиз осуществляют при высоких температурах, например при получении алюминия, используют самообжигающиеся аноды, которые непрерывно формируются в самом электролизере из специальной анодной массы.

ГЛАВА XVII

ПРОИЗВОДСТВО НАТРИЯ [2, 4, 7, 8, 9, 11, 21]

§ 1. Общие сведения

Натрий — весьма реакционный металл. Он взаимодействует со многими неорганическими и органическими соединениями, образует сплавы с ртутью, свинцом, оловом, калием, кальцием и некоторыми другими металлами, но не взаимодействует с алюминием, медью, железом, никелем, хромом, титаном и рядом других металлов, что дает возможность использовать их в качестве конструкционных материалов в производстве натрия.

Натрий используется в химической промышленности в производстве красителей, синтетического каучука по методу С. В. Лебедева, для изготовления фармацевтических препаратов. В больших количествах он применяется в производствах свинцовых антидето-

наторов — тетраэтилсвинца (ТЭС) и тетраметилсвинца (ТМС), в которых он применяется в виде сплава Pb—Na:

$$4C_2H_5Cl + 4(Pb - Na) \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb + 4NaCl$$

Натрий применяют также в производстве марганцевого антидетонатора — циклопентадиенилтрикарбонила марганца (ЦТМ), который менее токсичен, чем ТЭС и ТМС. Из натрия получают перекись натрия, которая используется для изготовления средств регенерации воздуха и как отбеливающее вещество. В металлургии натрий применяют для получения тугоплавких металлов — титана, циркония и других путем их восстановления натрием из их соединений. Натрий и его сплав с калием используются в качестве жидкометаллических теплоносителей в атомных электростанциях с ядерными реакторами на быстрых нейтронах. Проводятся работы по использованию натрия в качестве проводника электричества в силовых кабелях. Учитывая, что его электросопротивление лишь в 2,85 раза больше меди и в 1,73 раза больше алюминия, но плотность натрия в 2,78 раза меньше алюминия и в 9,15 раза меньше меди, его использование становится выгоднее меди и алюминия. Разрабатывается использование натрия для изготовления серонатриевых аккумуляторов.

Натрий был получен впервые Г. Деви в 1807 г. электролизом гидроксида натрия NaOH. Затем были разработаны химические методы, из которых промышленное значение имел способ Сен-Клэр Девилля, основанный на реакции

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO$$

В 1890 г. Кастнер разработал промышленную технологию получения натрия электролизом расплавленного NaOH, который вытеснил все другие способы. До 1925 г. почти весь натрий готовили по методу Кастнера, но уже в 1930 г. 50% натрия было получено из хлорида натрия электролизом расплавленных хлоридов. В настоящее время основное количество натрия получают из хлоридных электролитов. До войны в Германии был разработан и проверен на крупной опытной установке метод приготовления натрия путем электрорафинирования с использованием в качестве жидкого анода амальгамы натрия, полученной предварительно электролизом водиого раствора хлорида натрия. Электролитом служила расплавленная смесь NaOH, NaBr и NaF при 230° С. В последние годы в Японии осуществили этот метод в промышленных условиях, заменив электролит на расплавленную смесь NaOH—NaCN с температурой 220—240° С. Надо полагать, что по экологическим соображениям этот метод, в котором на 1 т натрия расходуется около 1 кг ртути, не получит дальнейшего развития.

В СССР существуют и щелочиой, и хлоридиый методы получения натрия электролизом расплавов. Выпускаемый натрий должен содержать по ГОСТ 3273—75 общей щелочности в пересчете на натрий не менее 99,7%, калия не более 0,1%, железа не более 0,0001% и кальция не более 0,15%.

§ 2. Теоретические основы

Гидроксид натрия в расплаве диссоциирует с образованием иоиов Na^+ и гидроксила OH^-, следовательно, при прохождении постоянного тока на катоде должен происходить разряд ионов Na^+ с получением натрия:

$$4Na^+ + 4e^- \rightarrow 4Na$$

а на аноде — разряд ионов OH^-:

$$4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Натрий и вода растворяются в расплаве едкого натра, причем растворение увеличивается с повышением температуры, а так как с повышением температуры увеличиваетея коивекционное перемешивание электролита, то происходит взаимодействие натрия с водой:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

Таким образом, получается, что теоретически выход по току может быть около 50%, так как из 4 атомов натрия, образующихся на катоде, два будут взаимодействовать с водой. Так как кроме взаимодействия иатрия с водой происходят еще другие побочные реакции — окисление его кислородом, взаимодействие с примесями и растворение натрия в расплаве NaOH с образованием гидрида натрия и оксида натрия

$$2Na + NaOH \rightarrow NaH + Na_2O$$

то практически выход по току получался ниже 40%, что и имело место во всех процессах, осуществленных за границей. Однако при правильиой организации процесса электролиза, что было осуществлено советскими учеными И. С. Голинкером и Я. М. Верблюнским (с. 222), выход по току может быть получен значительно выше 50%.

На выход по току влияют состав электролита, примеси в нем, электродиая и объемная плотиости тока и состояние поверхности катода.

Состав электролита. С минимально возможной температурой плавления расплав NaOH может быть получен путем добавок к NaOH соединений, понижающих его температуру плавления, при этом катионы их должны быть не более электроположительные, чем Na^+, а анионы более электроотрицательные, чем OH^-. Для этих целей возможны лишь две добавки: Na_2CO_3 и NaCl. На рис. 84 приведена диаграмма состояния системы NaOH—Na_2CO_3, из которой видно, что система образует эвтектику при 291,8° С и 17,6% Na_2CO_3.

Данные по исследованию тройной системы NaOH—Na_2CO_3—NaCl в области составов, богатых NaOH, показывают, что

при постоянном содержании NaCl (0—25 масс. %) увеличение содержания Na_2CO_3 до 14—16 масс.% приводит к некоторому снижению температуры плавления. При выборе количества добавки Na_2CO_3 и NaCl следует учитывать, что эти добавки уменьшают электропроводность гидроксида натрия, в то же время присутствие NaCl в электролите уменьшает растворимость Na в расплаве NaOH.

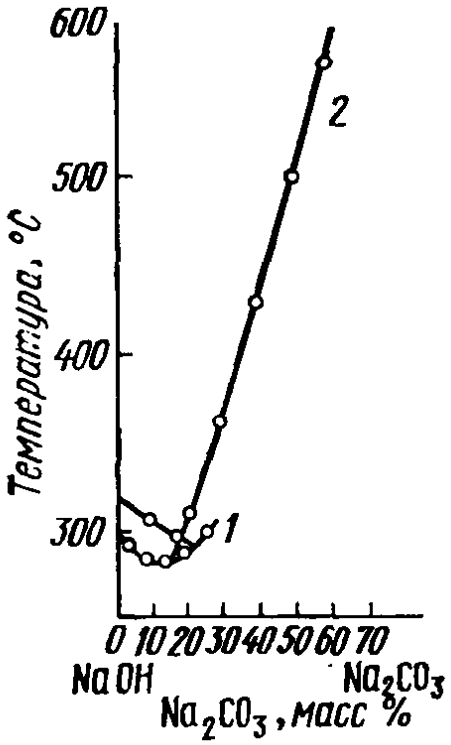


Рис. 84. Диаграмма состояния системы NaOH—Na_2CO_3:
1 — данные Неймана и Бергве; *2* — данные Лантратова и Алабышева

Примеси в электролите. Такие соединения, как железо, кремний, кальций и сульфаты, снижают выход по току. Первые три способствуют образованию трудноудалимых корок на катоде, которые нарушают процесс электролиза, а также способствуют увеличению растворимости натрия в расплаве NaOH. Образованию корки на катоде способствует и оксид натрия, который может получаться и в чистом электролите, если в нем созданы условия для реакции

$$2Na + NaOH \rightarrow NaH + Na_2O$$

Имеющиеся в электролите ионы SO_4^{2-} восстанавливаются натрием до сульфидных ионов:

$$Na_2SO_4 + 8Na \rightarrow 4Na_2O + Na_2S$$

Сульфидные ионы могут окисляться выделяющимся на аноде кислородом до сульфат-ионов, которые на свое восстановление опять будут потреблять определенное количество натрия и т. д., чем и объясняется уменьшение выхода по току за счет ионов SO_4^{2-}.

Увеличение *электродных плотностей тока и объемной плотности тока в анолите* улучшает процесс электролиза, а состояние *поверхности катода,* близкой к полированной, препятствует образованию корки.

§ 3. Технология производства

Процесс получения натрия электролизом расплавленного гидроксида натрия состоит из следующих основных операций: подготовки электролита, электролиза с получением натрия, очистки натрия-сырца и укупорки его, рафинирования шлама, розлива и укупорки отработанного электролита (красного каустика).

Подготовка электролита. Первоначальный электролит, так называемый содовый электролит, должен содержать 12—14% Na_2CO_3. Исходное сырье — технический гидроксид натрия и кальцинированная сода. Практика работы установила, что технический NaOH (твердый) должен содержать NaOH не менее 92%, Na_2CO_3 не бо-

лее 3%, NaCl не более 3%, кремиия не более 0,07%, Fe_2O_3 не более 0,01% и SO_4^{2-} не более 0,35%. Используемая кальцинированная сода должна содержать не менее 98% Na_2CO_3, ие более 1% NaCl и не более 0,1% Na_2SO_4 в прокаленном продукте.

Подготовка электролита заключается в расплавлении и очистке расплава NaOH от примесей и обезвоживании его. Плавка твердого каустика производится при 500° С в течение 3—6 ч для обезвоживания его. Но окончательное обезвоживаиие и очистка электролита от железа производятся добавлением металлического натрия в охлажденный до 350 °С расплав.

Электролиз. Для получения выхода по току выше 50%, как показали советские ученые, необходимо соблюдать следующие условия: уменьшать растворение в электролите получающегося натрия, ускорять вывод из электролита образующейся при электролизе воды и создавать условия для правильного обмена анолита с католитом и взаимодействия при этом влаги и натрия. Электролиз осуществляют при *высокой катодной плотности тока:* $1{,}3—2{,}0 \cdot 10^4$ А/м^2.

Необходимо следить, чтобы ие происходил перегрев католита, так как это приводит к усилению растворения натрия в расплаве и снижению выхода по току. В этом случае в католите может прекратиться вообще выделение натрия и водорода за счет образования гидрида натрия, и электролизер, как говорят, «стаиовится на зеркало».

Для ускорения вывода из анолита воды было предложено создать в анолите большую *объемную плотность тока,* т. е. получить малый объем анолита, который способствовал бы концентрированию в нем влаги, а это ускорило бы вынос ее из анолита за счет усиления процесса испарения ее и выделяющимся на аноде кислородом. Правильный обмен влажного анолита с католитом, в котором растворен натрий, — очень важный фактор поддержания правильного проведения процесса электролиза.

Необходимо, чтобы обмен проходил в католите и выделяющийся при этом водород создавал бы защитную против окисления натрия водородную атмосферу, а количество поступающей влаги в католит было таким, которое бы поддерживало определенный уровень растворенного натрия в католите и устраняло возможность пересыщения католита растворенным иатрием. Хорошее разобщение аиолита и католита достигается путем установки между ними металлической сетки-диафрагмы репсового плетения. Осуществляя хорошее разобщение при помощи двух концентрически расположенных сеток с небольшим промежутком между ними, в котором происходило взаимодействие между анолитом и католитом, И. С. Голинкер и Я. М. Верблюнский в лабораторных условиях получали выход по току около 80%.

Электролизеры перед пуском загружают содовым электролитом, содержащим 12—14% Na_2CO_3. В процессе работы ванн по мере расхода NaOH происходит доливка ее несодовым расплавом, т. е. расплавом NaOH, не содержащим Na_2CO_3. При электролизе в электролите увеличивается содержание Na_2CO_3, а также количест-

во примесей в нем, так как питающий несодовый расплав содержит до 3% Na_2CO_3 и примеси NaCl, Fe_2O_3, CaO и др. Примерно через 60 сут содержание Na_2CO_3 в электролите возрастает до 20%, и тогда ванну останавливают. Отработанный электролит из нее сливают, проводят необходимый ремонт и заполняют электролизер свежим содовым расплавом.

Очистка натрия-сырца и укупорка его. Полученный в электролизере расплавленный натрий вычерпывается с поверхности католита при помощи специальных черпаков с сетчатым дном и сливается в стоящий на ванне рафинер, в который предварительно было залито трансформаторное масло. Из рафинера натрий сливают в тару, а оставшийся в нижней части его шлам собирают и передают в отделение рафинирования шлама.

Рафинирование шлама. Шлам после рафинирования натрия, содержащий остатки электролита, оксидов натрия, масла и небольшого количества натрия, рафинируют в специальной печи. Здесь шлам вываривается в масле при 100—110° С и при перемешивании из него удается извлечь ~25% натрия, всплывшего на поверхность. Оставшиеся отходы после отделения из них масла гасят водой.

Розлив и укупорка отработанного электролита. Слитый из ванн отработанный электролит под названием «красный каустик» поступает в продажу как каустическая сода второго сорта. Из ванн он выгружается в железные барабаны.

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве натрия из гидроксида натрия

Для приготовления содового или несодового электролита используются котлы стальные с электрообогревом либо из легированного чугуна с огневым обогревом емкостью от 1,5 до 10 м³. В качестве рафинеров натрия служат железные сварные цилиндры емкостью до 10 л, имеющие на высоте 40—50 мм от дна в стенке железную трубку диаметром 20—25 мм с пробковым краном. Печь для рафинирования натрия представляет собой железный котел емкостью 200—400 л, вмазанный в кирпичную кладку и имеющий в зазоре между котлом и кладкой электрический обогрев.

Электролизеры. Первым аппаратом для получения натрия электролизом расплавленного NaOH был электролизер Кастнера (1890). Характерной особенностью этого электролизера является ввод катода через низ ванны, имеющей трубу (тубус), через которую проходит токоподвод к катоду. Катодная трубка заливается расплавом NaOH, имеющим более высокую температуру плавления, чем используемый при электролизе электролит. Между анодом и катодом помещалась сетка-диафрагма. Электролизеры работали при нагрузке 1250 А при анодной плотности тока 15 000 А/м², катодной плотности тока 20 000 А/м² и расстоянии между электродами 20—30 мм, имели напряжение ~5 В. Выход по току составлял не более 40%.

Отечественные электролизеры, схема которых представлена на

рис. 85, изготовлены с учетом основных требований, изложенных на с. 219—220. Электролизер представляет собой прямоугольный ящик размером 1,0×1,0×0,5 м, корпус которого выполнен из котельной стали толщиной 10 мм. В днище электролизера имеются две трубки, через каждую проходят токоподводы к двум катодам, которые выполнены в виде разветвленной гребенки из полированной меди. Катодная гребенка состоит нз 12 медиых полосок размером 3×20×210 мм, приваренных к горизонтальной медной шине

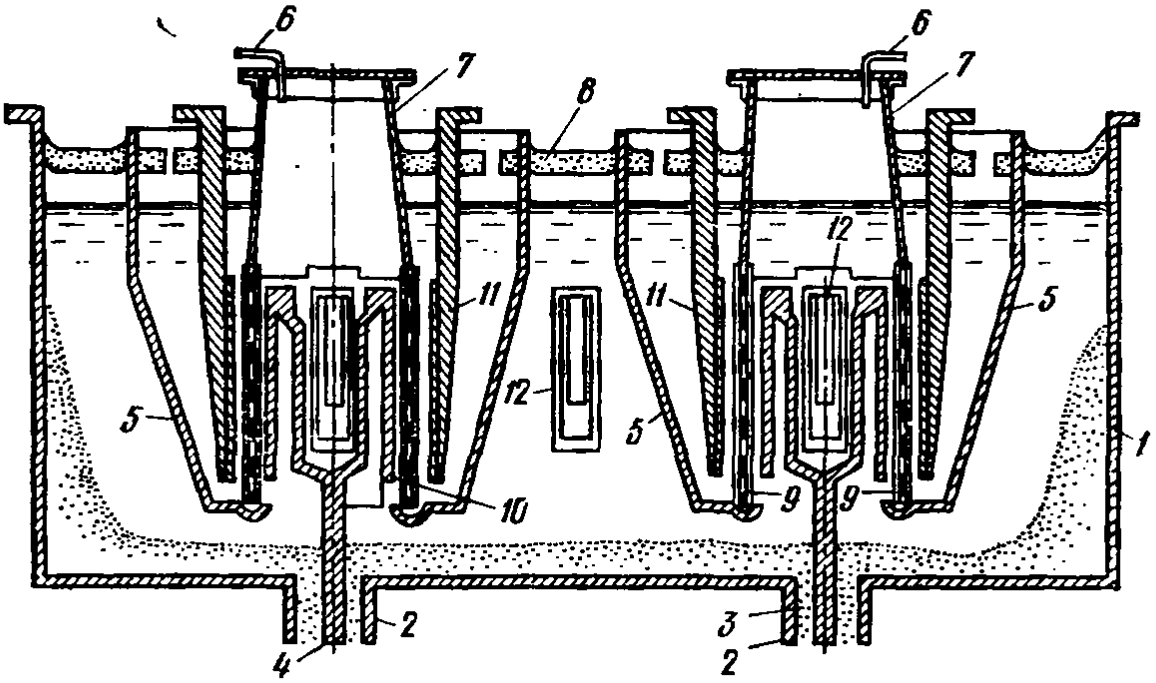


Рис. 85. Электролизер Голинкера и Верблюнского:

1 — корпус ванны; *2* — катодная трубка; *3* — изолятор катода от корпуса; *4* — катодная шина; *5* — анодный карман; *6* — трубка для отвода азота; *7* — сборник натрия; *8* — корка электролита; *9* — сетка — диафрагма; *10* — катодная гребенка; *11* — анод; *12* — продухи для охлаждения католита

зубцами вниз. Над катодами расположен конусный сборник натрия, в верхней части которого имеется крышка для выборки натрия и трубки для ввода и выхода азота. С двух длинных сторон горловины сборника приварены анодные карманы, имеющие конусное устройство в нижней части и вмещающие иебольшой объем анолита, который отделяется от остального электролита плотными стальными или никелевыми сетками-диафрагмами репсового плетения. Сетки-диафрагмы укрепляют на одной из сторон каждого анодного кармана, обращеиной к катоду. В анодные карманы опущены аноды, изготовленные из никелевых листов размером 0,2× ×0,7 мм и толщиной 2—3 мм в виде жалюзи. Они прикреплены к никелевым стойкам, соединенным с общей стальной анодной штангой.

Над уровнем анолита создают корку электролита, между которой и уровнем электролита должно быть буферное газовое пространство. На стенках электролизера и на днище его создают гарнисаж. Охлаждают католит путем просасывания воздуха через трубки-продухи, распбложенные между катодами и в центре ванны. В корке анодных карманов должно быть отверстие для выхода анодных газов. Для уменьшения тепловых потерь корпус электро-

лизера устанавливают в кирпичную футеровку. Такой электролизер, общая емкость которого составляет около 800 кг, работает на нагрузку в 4200 А.

Точно такой же конструкции работают электролизеры на 8000 А вместимостью 1500 кг электролита. При чистом электролите и правильном соблюдении технологического режима электролизер при катодной плотности тока $1{,}3—2{,}0 \cdot 10^4$ А/м^2, анодной плотности тока $1 \cdot 10^4$ А/м^2 и расстоянии между электродами 25—30 мм работает при напряжении 4,5—5,5 В с устойчивым 50—54% выходом по току.

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЯ ИЗ ХЛОРИДА НАТРИЯ

§ 5. Теоретические основы процесса

Температура плавления металлического натрия 97,9° С, а температура кипения его 883° С. При температуре выше 800° С натрий почти полностью испаряется, очень сильно растворяется в расплаве NaCl и энергично взаимодействует с кислородом воздуха, поэтому получать натрий электролизом на твердом катоде из чистого расплавленного NaCl, имеющего температуру плавления ~800° С, невозможно. Из чистого расплава NaCl его можно получать электролизом лишь в виде сплава, например со свинцом на жидком свинцовом катоде (с. 239), в котором активность натрия намного меньше, чем у чистого натрия.

Для использования в качестве сырья хлорида натрия необходимо понизить температуру плавления электролита путем солевых добавок к NaCl. При выборе солевых добавок следует исходить из того, что э. д. с. химических цепей $Me|MeCl_x|Cl_2$ в чистых хлоридах для катионов щелочных и щелочноземельных металлов при 700° С изменяется в следующем ряду: $Cs^+ > Rb^+$, $Ba^{2+} > Sr^{2+} > K^+ > Li^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+}$. Последовательность разряда некоторых анионов из расплавленной эквимолекулярной смеси хлоридов натрия и калия при 700° С следующая: $OH^- \rightarrow NO_3^- \rightarrow S^{2-} \rightarrow S_4^{2-} \rightarrow Cl^-$. Следовательно, в качестве солевых добавок могут быть соли, имеющие катионы, которые в первом ряду стоят левее Na^+ и не содержат анионов, стоящих левее хлора.

Если не считать малодоступные соединения, то в качестве электролитов для получения натрия из NaCl могут быть использованы двойные или тройные электролиты, составленные из NaCl, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ и NaF (имея в виду, что нормальный потенциал хлора 1,36, а фтора 2,85 В). В практике получения натрия были использованы следующие электролиты: NaCl—NaF—KCl (электролит Даниэля); NaCl—$CaCl_2$ (электролит Матиссена, использованный Даунсом в своих электролизерах) и NaCl—$CaCl_2$—$BaCl_2$ (электролит Алабышева—Лантратова).

Вначале в практике получения натрия был использован электролит Даниэля. Фторидный электролит, содержащий 62,5% NaCl, 25% NaF и 12,5% KCl, имеет температуру плавления ~600° С.

Такой электролит по сравнению с другими наиболее электропроводен, он менее гидроскопичен, но более агрессивен по отношению к футерующим материалам ванны. При работе с таким электролитом приходится точно регулировать его состав, что вызывает некоторые затруднения. Поэтому необходимо поддерживать небольшую анодную плотность тока, в противном случае возникают анодные эффекты. Полученный натрий содержит повышенное содержание калия.

Хлоридные электролиты имеют более низкую температуру плавления, как видно из диаграммы состояния системы $NaCl—CaCl_2$ (рис. 86). Эвтектика, состоящая из 51,5 моль% $CaCl_2$, имеет температуру плавления 505° С, а в системе $NaCl—CaCl_2—BaCl_2$, представленной на рис. 87, тройная эвтектика, отвечающая составу 35,75 моль% NaCl, 46,75 моль% $CaCl_2$ и 17,5 моль% $BaCl_2$, имеет т. пл. 454° С.

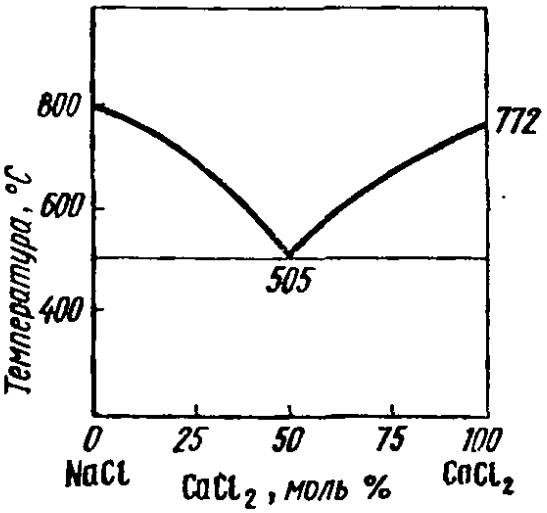


Рис. 86. Диаграмма состояния системы $NaCl—CaCl_2$

Однако недостатком хлоридных электролитов является их несколько повышенная гигроскопичность и меньшая по сравнению с фторидным электролитом электропроводность. При использовании двойного электролита $NaCl—CaCl_2$ натрий содержит кальций, что вызывает некоторые затруднения при конструировании электролизера. Из тройного электролита $NaCl—CaCl_2—BaCl_2$ образуется натрий с меньшим содержанием кальция.

В последнее время для получения натрия реакторной частоты предложено использовать двойной электролит $NaCl—BaCl_2$, содержащий 28—32 масс.% NaCl, остальное $BaCl_2$. Хотя этот электролит имеет несколько более высокую температуру плавления, однако увеличение электропроводности электролита в связи с этим позволяет получать натрий при расходе электроэнергии по постоянному току почти такой же, как и при работе на тройном электролите.

На процесс электролиза влияют состав электролита и его свойства, температура, электродные плотности тока и примеси в электролите.

Состав электролита. Уменьшение содержания NaCl в двойном электролите $NaCl—CaCl_2$ снижает выход по току, в то время как в тройном электролите $NaCl—CaCl_2—BaCl_2$ уменьшение NaCl при одной и той же температуре электролита незначительно сказывается на выходе по току. Небольшие добавки фторида натрия способствуют собиранию натрия в компактные капли.

Одно из важных свойств электролита, кроме электропроводности, вязкости, поверхностного натяжения, — плотность его, знание которой должно позволить в конструкции электролизера рассчи-

тать высоту натриепровода, по которому он должен отводиться из электролизера.

Подробные данные плотностей расплавов систем NaCl—$CaCl_2$, NaCl—$BaCl_2$ и NaCl—$CaCl_2$—$BaCl_2$ разных составов приведены в [21].

Температура. Как и следовало ожидать, повышение температуры уменьшает выход по току. Так, повышение температуры с 590 до 750° С в двойном электролите уменьшает выход по току с 90—93% до 64%. В тройном электролизе это влияние несколько меньше.

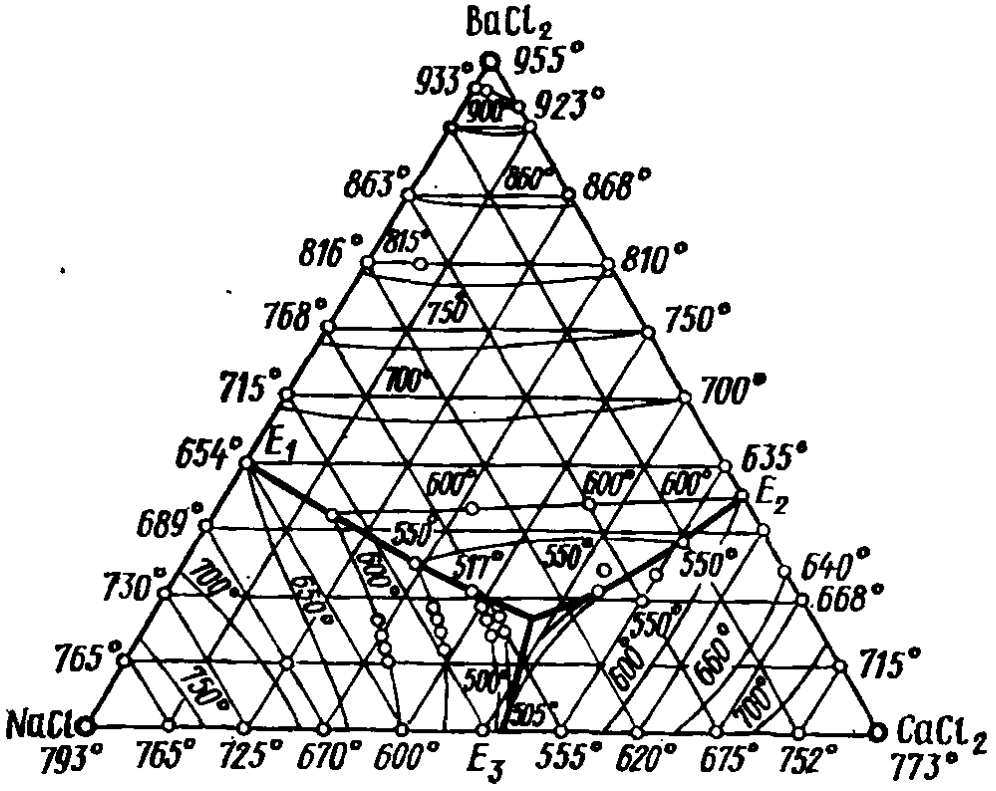


Рис. 87. Диаграмма состояния системы NaCl—$CaCl_2$—$BaCl_2$

Электродные плотности тока. В лабораторных условиях было показано, что увеличение катодной плотности тока с $0{,}3 \cdot 10^4$ до $1{,}0 \cdot 10^4$ А/м^2 при постоянной анодной плотности тока в двойном электролите NaCl—$CaCl_2$, содержащем 50 масс.% NaCl и 50 масс.% $CaCl_2$, увеличивает выход по току с 31,5 до 91,5%, после чего с повышением катодной плотности тока выход по току практически не изменяется. Такая же закономерность наблюдается и в тройном электролите NaCl—$CaCl_2$—$BaCl_2$. Увеличение же анодной плотности тока выше определенной критической плотности тока, которая различна для разных сортов графита, вызывает образование анодного эффекта. Особенно это сказывается во фторидном электролите, для которого практика работы установила, что анодная плотность тока не должна превышать $0{,}23 \cdot 10^4$ А/м^2. Для тройного электролита анодная плотность тока может быть выше в 4—6 раз.

Примеси в электролите. Примеси по-разному влияют на процесс электролиза. Примеси железа вызывают образование на катоде губчатого железа. Губчатый осадок может приводить к получению диспергированного натрия. Твердая железная губка может замы-

кать металлическую сетку-диафрагму на катод, вследствие чего начнется выделение натрия на анодной стороне диафрагмы и снижение его выхода по току. Отлагаясь на диафрагме, осадки железа приводят к забиванию ячеек диафрагмы и увеличивают ее электросопротивление. Содержание хлорида железа (II) выше 0,04 масс.% $FeCl_2$ вызывает пенообразование, что ухудшает процесс электролиза, снижая выход по току.

Примеси магния в электролите способствуют образованию на катоде губчатого осадка, что ухудшает смачивание катода натрием.

Примеси сульфат-ионов приводят к тому, что часть натрия расходуется на их восстановление по реакции

$$Na_2SO_4 + 8Na \rightarrow 4Na_2O + Na_2S$$

В присутствии кислорода воздуха сульфид-ион окисляется вновь до иона SO_4^{2-} и т. д. В отсутствие кислорода воздуха в атмосфере хлора влияние малых количеств ионов SO_4^{2-} на выход по току объясняется тем, что сульфид окисляется хлором до элементарной серы

$$2Na_2S + 2Cl_2 \rightarrow 4NaCl + S_2$$

которая, растворяясь в электролите, взаимодействует с натрием и вновь образует ионы сульфида

$$4Na + S_2 \rightarrow 2Na_2S$$

которые опять окисляются хлором, и т. д.

На аноде ионы SO_4^{2-} начинают электрохимически разряжаться лишь при содержании их в электролите выше 1%, тогда в анодных газах обнаруживаются SO_2, SO_3.

В электролите, содержащем $CaCl_2$, сульфид натрия взаимодействует с $CaCl_2$ и частично выпадает в виде малорастворимого CaS, который приводит к диспергированию натрия. Содержание SO_4^{2-} в электролите не должно превышать 0,1%.

Если в электролите присутствуют оксиды натрия, то они приводят к выпадению в осадок оксида кальция. Последний обволакивает шарики натрия и не позволяет им слипаться в крупные капли, ухудшает смачивание катода натрием и приводит к диспергированию его, кроме этого, он является также одной из причин шламообразования.

Присутствующие в электролите примеси карбонатов приводят к загрязнению электролита мелкодисперсным углем и оксидами, которые получаются при термическом разложении карбонатов. На вредное действие оксидов уже указывалось, а дисперсный уголь создает на катоде рыхлую корку, которая способствует диспергированию натрия, а также является одной из причин пенообразования электролита.

Кислородсодержащие примеси приводят к расстройству анодного процесса, так как на аноде наряду с хлором происходит выделение кислорода, или при повышенном содержании этих примесей

происходит выделение на аноде лишь одного кислорода, что приводит к усиленному износу графитового анода. Кислородсодержащие примеси могут попадать в электролит за счет окислеиия натрия кислородом и влагой воздуха, а также за счет взаимодействия растворенного в электролите натрия с шамотовой футеровкой электролизера.

Для устранения этих причин в практике принято создавать на шамотовой футеровке ванны гарнисаж из слоя электролита, а на поверхности электролита корку застывшего электролита.

§ 6. Технология и технологическая схема производства

Технология получения натрия из хлоридного электролита состоит из следующих стадий производства: приготовления чистой соли хлорида натрия, электролиза, рафинирования натрия-сырца, извлечения натрия из отходов после рафинирования, розлива и упаковки натрия, переработки и гашения отходов компримирования хлора для передачи потребителям и очистки абгазов от хлора.

Приготовление чистой соли хлорида натрия. Этот процесс осуществляют растворением технического NaCl в воде, очистке от примесей, главным образом сульфатов путем обработки раствора хлористым барием. Отфильтрованный от примесей раствор подвергают выпарке и сушке и направляют на электролиз.

Электролиз. Его проводят из двойного электролита NaCl—$CaCl_2$ или тройного электролита NaCl—$CaCl_2$—$BaCl_2$. В СССР используют тройной электролит. Перед пуском ванна просушивается и разогревается. Сушку производят электронагревателями с постепенным повышением температуры до 400° С, после просушки ванны начинается пуск ее. Пуск первых ванн осуществляют путем засыпки на подину ванны смеси солей NaCl и $CaCl_2$ в соотношении 2 : 1, а центральный канал анода доверху засыпают хлоридом кальция. С помощью трансформатора переменного тока и штанги-свечи зажигают дугу между свечой и анодом и наплавляют «болотце» электролита. Наплавку производят до тех пор, пока электролитом не перекроется нижняя кромка катода, после чего трансформатор отключают и дальнейшее наплавление производят постоянным током. Затем ванну шунтируют, в электролизер устанавливают катодный колпак с сеткой-диафрагмой и хлорную камеру подсоединяют к коллектору слабого хлора. Когда концентрация хлора достигает 87%, хлорную камеру подсоединяют к основному хлоропроводу.

В работающем цехе пуск ванны осуществляют путем заливки в нее электролита при помощи вакуум-ковша из ванны, подготовленной к остановке.

При электролизе на катоде выделяется натрий, а на аноде хлор. Однако вследствие очень малой разницы в напряжении разложения $CaCl_2$ и NaCl (3,05 и 3,08 В) одновременно с натрием выделяется и кальций, т. е. на катоде практически идет выделение сплава Na—Ca. Этот сплав, поднимаясь вверх по стояку, охлаждается,

что приводит к частичному выпадению твердого металлического кальция, вследствие уменьшения растворимости кальция при понижении температуры. Часть его осаждается на стенках стояка и сборника натрия, а другая часть опускается вниз стояка и при контакте с электролитом по реакции

$$Ca + 2NaCl \rightarrow CaCl_2 + 2Na$$

дает хлорид кальция и натрий. В натрии-сырце, собирающемся в сборнике, содержание кальция составляет 1—1,5%. Выпадение кальция вызывает некоторые осложнения. Для удаления осадка кальция установлены вращающиеся скребки в стояке и в сборнике натрия.

На графитовом аноде за счет небольшого количества кислородсодержащих примесей происходит выделение кислорода и образование CO_2. Обычно в анодном газе содержится ~0,4—0,5% CO_2, около 2% O_2 и 96—98% хлора. При нормальном режиме работы электролизера перепад напряжения на участке катод—сетка должен составлять 1,9—2,4 В, а общее напряжение 6,5—8,3 В. Выход по току по натрию-сырцу составляет 70—80%.

Электролизер начинает работать при напряжении ~6 В и 600° С. Продолжительность цикла электролиза 300—350 сут, сетку-диафрагму меняют через 20—30 сут. Питают электролизер сухой солью, которую подают в анодное пространство или в пространство между хлоросборной камерой и футеровкой электролизера.

Электролизеры устанавливают так, что основная часть их заглубляется в первый этаж. Обслуживание электролизеров осуществляют со второго этажа. Над площадкой обслуживания возвышается только бетонная плита, перекрывающая монтажный проем и частично шахту электролизера. Наличие плиты, являющейся также частью конструкции электролизера, позволяет исключить попадание расплава солей и натрия в нижний этаж, где имеется вода. Такое расположение электролизеров в помещении цеха позволяет свести к минимуму поступление теплоты от корпусов электролизеров в зону обслуживания. На рис. 88 показан общий вид цеха с установленной в нем серией электролизеров.

Рафинирование натрия-сырца. Натрий-сырец из электролизера при помощи вакуум-ковша перевозят в рафинер, закрытый герметичной крышкой и заполненный азотом. Натрий в рафинере отстаивается в течение 5—6 ч при 120—150° С. При этом происходит осаждение кальция и оксидов кальция и натрия. Если натрий после отстоя соответствует ГОСТу, то его сливают, а на дне рафинера остается шлам, состоящий из натрия, кальция и их оксидов. Шлам при помощи вакуум-ковша отсасывают из рафинера и направляют на переработку для извлечения из него натрия. Нестандартный натрий, содержащий повышенное количество кальция, поступает на повторное рафинирование в открытом рафинере под слоем парафина, где он выдерживается при 120—150° С. Товарный натрий сливают, а шлам поступает на вторичное рафинирование.

Вторичное рафинирование. Этот процесс осуществляют в печах при 170—200° С. В шлам вставляется специальная металлическая корзина с перфорированным дном и стенками. При перемешивании шлама натрий попадает внутрь корзины, откуда выбирают и передают в рафинер открытого типа. Оставшийся шлам поступает для переработки на дистилляционную установку.

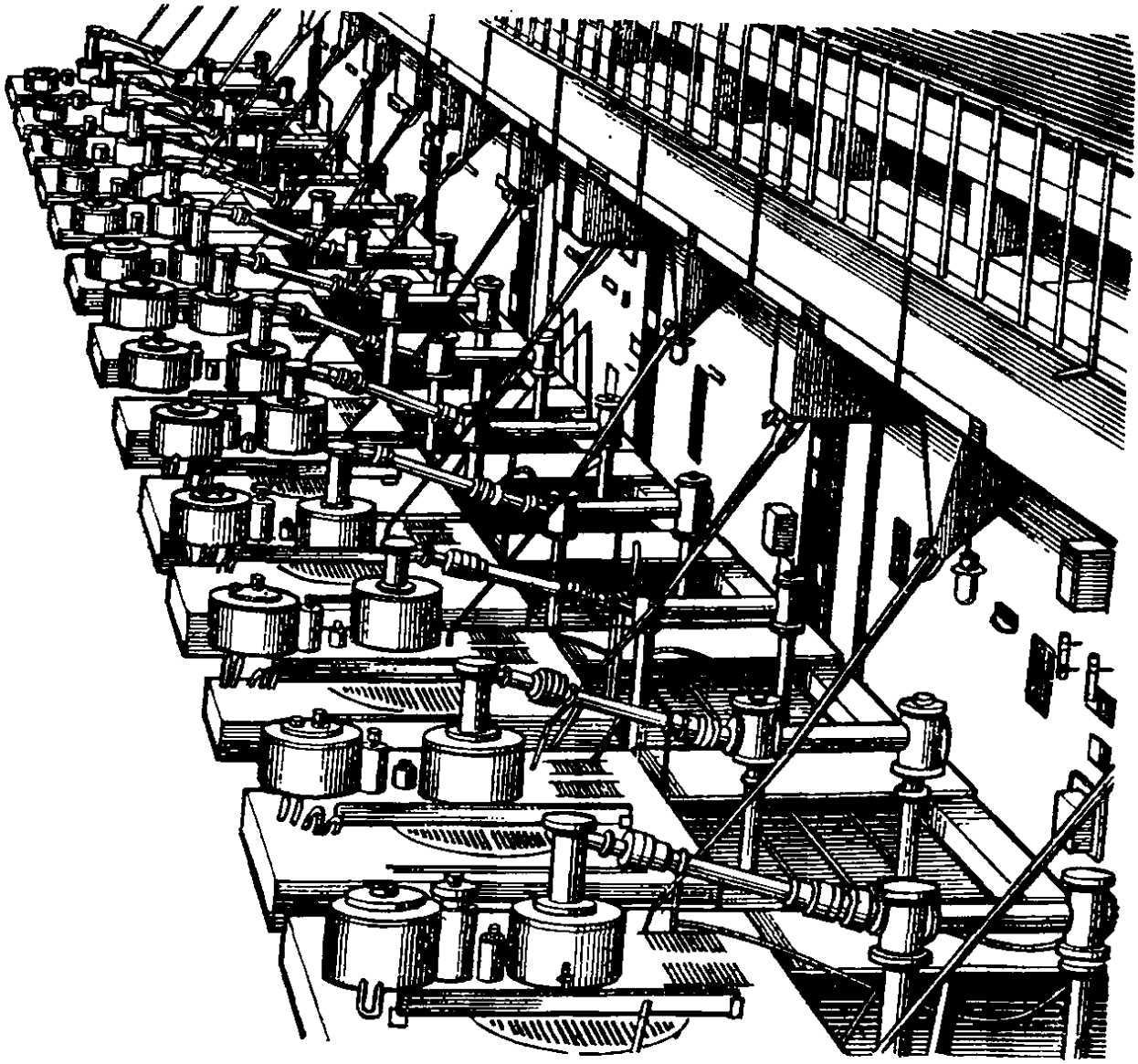


Рис. 88. Общий вид цеха получения натрия

Вместо вторичного рафинирования можно перерабатывать шлам расплавленным свинцом. При этом натрий и кальций полностью экстрагируются свинцом и используются для получения баббитов.

Розлив и упаковка. Розлив и упаковку товарного натрия производят в специальные герметичные стальные контейнеры вместимостью от 0,1 до 17 м³ и в стальные барабаны до 100 л. В виде слитков до 2 кг натрий упаковывают в стальные фляги. Контейнеры заполняют натрием до 80% их объема в токе инертного газа (азота или аргона), очищенного от кислорода и осушенного от влаги (содержание кислорода 0,05%, точка росы —40° С). Натрий, упакованный в барабаны и фляги, транспортируют под слоем не менее 3 мм

толщины обезвоженного минерального масла с добавкой 80% парафина или 40% озокерита (для летнего времени) и не менее 20% парафина или 10% озокерита (для зимнего времени).

Переработка и гашение отходов. Переработку беспарафинистого шлама, содержащего натрий и кальций, осуществляют обменным способом путем пропускания шлама через слой плава, содержащего 65—95,5% NaOH, 3—20% Na_2CO_3 и 1,5—15% NaCl. При этом протекают следующие реакции:

$$Ca + 2NaOH \rightarrow Ca(OH)_2 + 2Na$$

$$2Na + NaOH \rightarrow Na_2O + NaH$$

Гидрид натрия хорошо растворим в NaOH и после насыщения расплава растворение натрия прекращается. Необходимый для операции плав из указанного количества компонентов расплавляют в реторте и подогревают до 450—500° С для удаления влаги из него, после чего окончательное обезвоживание осуществляется добавлением небольших порций металлического натрия. Под слой обезвоженного плава подается шлам, который, проходя снизу вверх за счет разности плотностей, очищается от примесей. Натрий собирается компактным слоем на поверхности плава, откуда его выбирают вакуум-ковшом. После проведения ряда циклов загрязненный гидроксидом кальция и оксидом натрия плав из охлажденной реторты вымывают водой.

Предложен способ обработки натрий-кальциевого шлама метиловым спиртом. При этом в виде готовых продуктов получают метилат натрия и кристаллы металлического кальция.

Компримирование хлора и улавливание абгазов. Получающийся при электролизе газообразный хлор поступает в рукавный фильтр, где очищается от возгона солей, увлеченных из электролизеров. Очищенный хлор компрессором РЖК-600/1,5 или 1000/1,5 через кислотоотделитель передают потребителю. Хлорсодержащие газы из различных аппаратов поступают на очистку от хлора в скруббер. Поглощение хлора из абгазов производится известковым молоком, содержащим 60—90 г/л CaO, или раствором смеси щелочей. Скруббер работает периодически при пуске электролизера и при остановке хлорного фильтра. После снижения концентрации CaO до 30 г/л раствор поступает в дехлоратор, где происходит его разложение при нагреве раствора паром при 80° С в присутствии катализатора — хлорида никеля, где образующийся при поглощении хлора $Ca(ClO)_2$ переходит в $CaCl_2$.

Для получения 1 т натрия и 1,61 т хлора из тройного электролита NaCl—$CaCl_2$—$BaCl_2$ расходуется 2,745 т хлорида натрия (99,6%); 29,6 кг хлорида кальция; 28,0 кг хлорида бария; 14,3 кг парафина; 17,0 кг трансформаторного масла; 5,0 кг известкового молока (в пересчете на 85%-ную известь); 6,0 кг раствора смеси щелочей; 7,9 кг олеума; 23,0 кг технического гидроксида натрия (100%); 2,6 кг кальцинированной соды (95%); 426,0 м³ воздуха; 200 м³ воды; 1,34 кДж пара и 16 200 кВт·ч электроэнергии.

На рис. 89 приведена технологическая схема производства натрия из хлорида натрия.

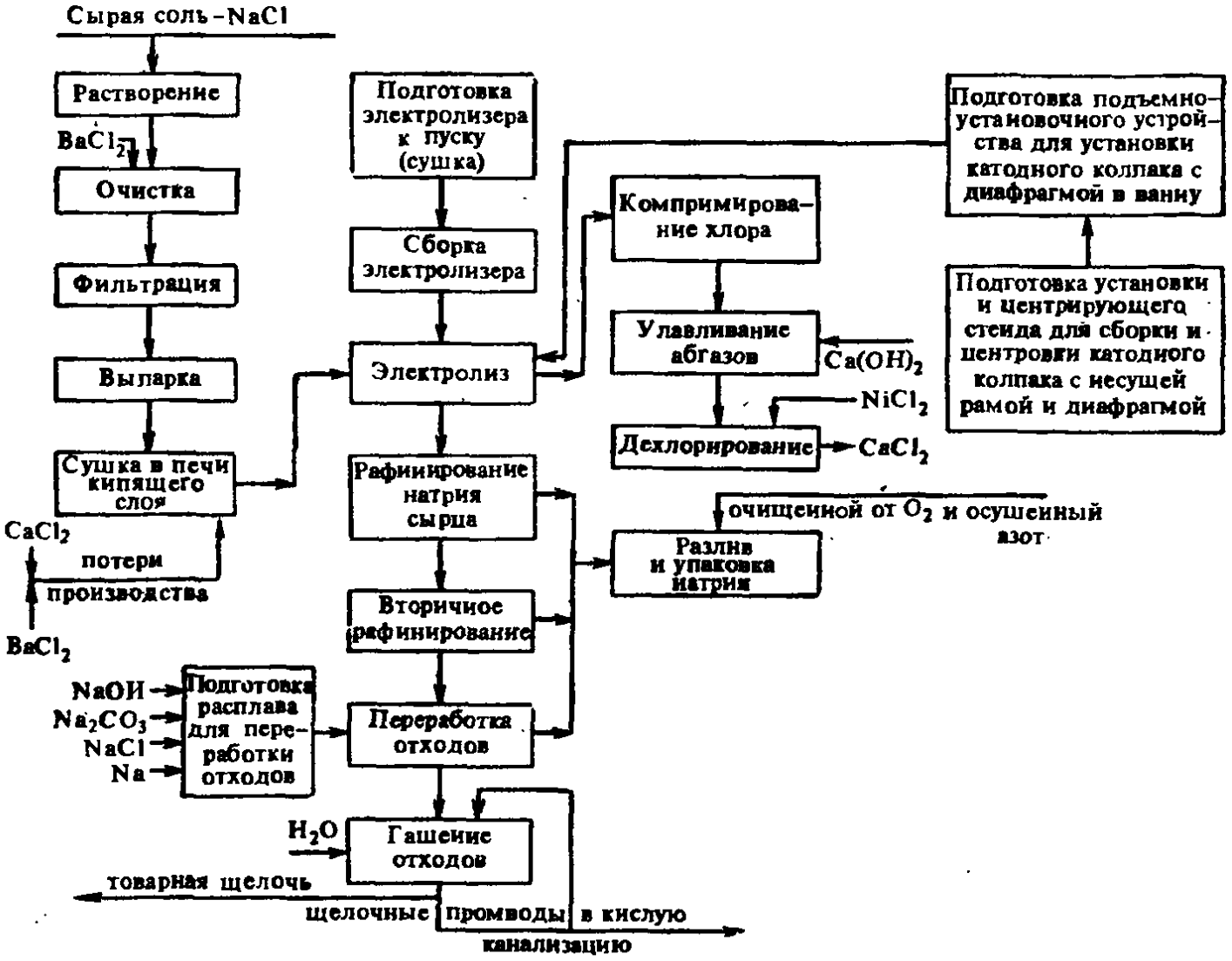


Рис. 89. Технологическая схема производства натрия из NaCl

§ 7. Аппаратура, используемая в производстве натрия из хлорида натрия

Для приготовления чистой соли хлорида натрия используются следующие аппараты, принципы работы и описание которых дано в разделе электролитического получения хлора и каустической соды диафрагменным методом.

Раствор хлорида натрия выпаривается на кристалл и кристаллы отделяются на центрифуге, после чего они поступают на сушку в печи кипящего слоя.

Для рафинирования натрия используется вертикальный сварной аппарат из листовой стали толщиной 5 мм с плоскими крышкой и днищем. Высота аппарата 2 м, диаметр 1,4 м, объем 3 м^3. Для вторичного рафинирования используются вертикальные сварные печи высотой 1,55 м, диаметром 1,0 м и высотой 1,1 м с диаметром 0,9 м.

Установка для переработки натриево-кальциевого шлама обменным способом состоит из: 1) обменного аппарата, изготовленного из стали 1Х18Н10Т толщиной 16 мм, высотой 2,7 м, диаметром 1,3 м, со сферическим днищем; 2) электропечи, изготовленной

из листовой стали, футерованной шамотовым кирпичом с электрообогревом, равным 150 кВт. Высота электропечи 3,7 м, диаметр 2,3 м; 3) вакуум-ковшей. Ниже приводится подробное описание основного специфического аппарата — электролизера.

Электролизеры для получения натрия. Первыми электролизерами для получения натрия из хлоридно-фторидного электролита были электролизеры Даниэля—Лонца, а в СССР — электролизеры Моиастырского — Мурашкина, которые работали до тех пор, пока не появились электролизеры Даунса для получения натрия из хлоридного электролита. Схема электролизера Даунса показана на рис. 90.

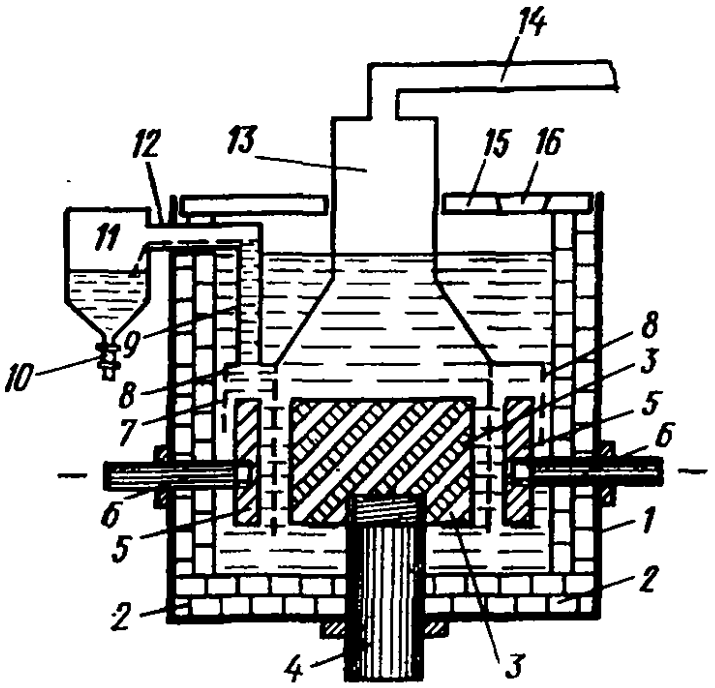


Рис. 90. Принципиальная схема электролизера Дауиса:

1 — кожух; *2* — футеровка; *3* — анод; *4* — анодный токоподвод; *5* — катод; *6* — катодный токоподвод; *7* — сетка-диафрагма; *8* — катодный колпак; *9* — стояк; *10* — кран для слива натрия, *11* — сборник натрия; *12* — труба для слива натрия; *13* — хлоросборная камера; *14* — труба для отвода хлора; *15* — крышка; *16* — отверстие для загрузки соли

Принцип работы такого электролизера заключается в том, что в центр цилиидрической ванны, изготовленной из стального кожуха, футерованного изнутри огнеупорным кирпичом, снизу вводится цилиидрический анод, окруженный снаружи кольцеобразным стальным катодом. Над анодом расположена хлоросборная камера, в которой собирается хлор и отводится по трубе в общий хлорный коллектор. Для разделения анолита и католита от нижней части хлорного колпака опускается сетка-диафрагма. Над катодом в кольцеобразном пространстве собирается натрий, который, поднимаясь по стояку, вытекает в сборник, откуда сливается и поступает на рафинирование. Эта схема электролизера явилась основой для разработки ряда промышленных конструкций как за рубежом, так и в СССР. В СССР разработаны конструкции электролизеров на 30 и 50 кА.

Электролизер состоит из следующих основных частей: корпуса электролизера, катода, анода, группы катодного колпака (катодный колпак со стояком, сборник металлического натрия, хлоросборная камера и верхняя плита).

Корпус электролизера — стальной кожух, состоящий из двух царг цилиндрической формы, футерованных изнутри шамотовым кирпичом. Верхняя царга снабжена кольцеобразным вентиляционным коробом для бортового отсоса. Нижняя царга имеет днище с окнами для ввода анода и два окна для прохода катодных токоподводов. На нижней царге под окнами для прохода катодных токоподводов размещены два кронштейна со специальными стойками

для установки и центровки катода. Анод представляет собой блок, собранный из десяти графитовых электродов трапецеидального сечения. Рабочая поверхность электродов цилиндрическая, три другие стороны плоские. Анод имеет цилиндрический канал, который сообщается с межэлектродным пространством через щели между графитовыми стержнями по всей высоте его в шахте ванны.

Аноды электролизеров имеют стойкую к износу рабочую поверхность, что увеличивает их срок службы. Это достигается тем, что для изготовления анода применяются графитовые стержни с рабочей поверхностью, не подвергающейся механической обработке, и имеющие поэтому ненарушенный, наиболее устойчивый поверхностный слой.

Ток к аноду подводится от контактного блока, в кольцевом желобе которого залиты свинцом нижние концы графитовых стержней аиода. Контактный блок имеет водяной холодильник для отвода избыточной теплоты.

Катод представляет собой цилиндр с двумя токоподводами, расположенными диаметрально один против другого. Катодный цилиндр перфорирован наклонными отверстиями. Токоподводы на участках, выходящих из корпуса ванны, охлаждаются водой через подсоединенные к ним трубки.

Для сбора натрия, всплывающего с катода, наверху литого катода имеется наклонный открытый снизу кольцевой желоб, который направляет собирающийся в нем натрий в стояк. Из стояка натрий под действием более плотного электролита поднимается и перетекает в сборник, представляющий собой цилиндрическую емкость со сферическим днищем, в котором имеется мешалка для чистки стенок сборника от осадков кальция. Внутри стояка расположена мешалка-скребок в виде стержня с лопастями и рукояткой для проворачивания ее. Периодическими прокручиваниями мешалки стояк очищается от осевших на нем осадков.

Катодный колпак сужается кверху, образуя конус, через который газообразный хлор направляется в хлоросборную камеру. В центральной части катодного колпака крепится промежуточное кольцо с диафрагмой. Сетка-диафрагма служит для разделения продуктов электролиза. Катодный колпак со стояком, диафрагмой и сборником натрия подвешивается к раме катодного колпака четырьмя шпильками (тягами).

На опорное кольцо катодного колпака устанавливается хлоросборная камера, представляющая собой стальной сварной кожух, состоящий из горловины и цилиндрического корпуса, футерованного изиутри жаростойким огнеупорным кирпичом. Хлоросборная камера подсоединяется к хлорной коммуникации цеха при помощи переходного асбоцементного патрубка.

Для осуществления правильной сборки и точной установки в ванну катодных колпаков с диафрагмой, а также периодической замены их в работающей ванне по мере выхода из строя в цехе имеются специальные приспособления. Эти приспособления состоят из стенда для центрирования и монтажа катодного колпака с ди-

аффрагмой и также для крепления их на несущей раме; из подъемно-установочного приспособления, которое последовательно устанавливается сначала над стеидом для зацепления рамы, на которой находится колпак с диафрагмой, а затем над ванной для опускания ее в межэлектродиое пространство. Причем стенд и указанное устройство центрируются по отношению к вертикальным осям электродов в электролизере. Эти приспособления обеспечивают стандартность сборки любого катодного колпака, возможность установки его в любой электролизер работающей серии, обеспечивая точную и центричную установку сетки в межэлектродное пространство и плавность посадки колпака. При установке катодного колпака в ванну подъемно-установочное приспособление одновременно является санитарным укрытием, позволяющим частично препятствовать выбросу в атмосферу цеха аэрозолей натрия. На рис. 91 показан общий вид отечественного электролизера БГК-Н-30 на 30 кА, а на рис. 92 — общий вид электролизера БГК-Н-50 на 50 кА.

Основное конструктивное отличие электролизера БГК-Н-50 от электролизера БГК-Н-30 то, что он состоит из четырех анодных цилиндрических стержней и катода в виде блока, объединяющего четыре катодных цилиндра, внутри которых помещаются анодные стержни.

Установка катодного колпака электролизера БГК-Н-30 производится с помощью стенда для центрирования (рис. 93) и подъемно-установочного устройства (рис. 94). Центрирующий стенд состоит из цилиндра *1*, смонтированного на основании *2*. На верхнем крае цилиндра *1* помещаются центрирующие лапы *3*. Над цилиндром *1* на подпорках *4* крепится пластина *5*, на которой имеются центрирующие штифты *6*. Для монтажа центрирующих штифтов *6* и *6'* и пластины *5* применяется шаблон.

Подъемно-установочное устройство (см. рис. 94) состоит из стального цилиндра *13*, образующего камеру, в которую вставлены вертикальные направляющие устройства *14*, по которым передвигаются втулки *15* с прорезями для вилок *16*, жестко прикрепленных к раме *17*, снабженной зажимами *18*. Для осуществления движения рамы *17* вдоль вертикальных направляющих *14* предусмотрен полиспаст-*19*.

Чтобы осуществить замену у электролизера катодного колпака *9*, новый колпак монтируется в лапах *3* цилиндра *1*. Рама *10* электролизера опускается на пластину *5* и соединяется с катодным колпаком с помощью стоек *12*. Затем подъемно-установочное устройство помещается на центрирующие штифты на стенде и рама *10* с катодным колпаком прикрепляется к раме *17* установки.

После этого подъемно-установочное приспособление вместе с новым колпаком переносятся и устанавливаются на центрирующие штифты электролизера. Рамы *17* и *10* разъединяются и подъемно-установочное приспособление снимается с электролизера.

В табл. 22 приводятся основные показатели отечественных электролизеров БГК-Н-30 и БГК-Н-50.

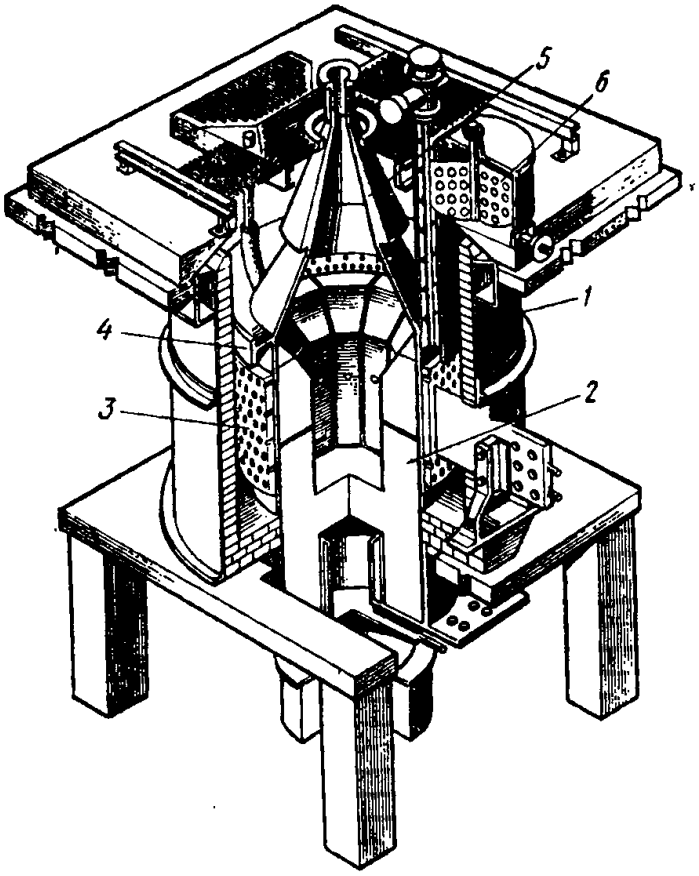


Рис. 91. Электролизер БГК-Н-30:
1 — корпус; *2* — анод; *3* — катод; *4* — катодный колпак; *5* — хлорная камера; *6* — сборник натрия

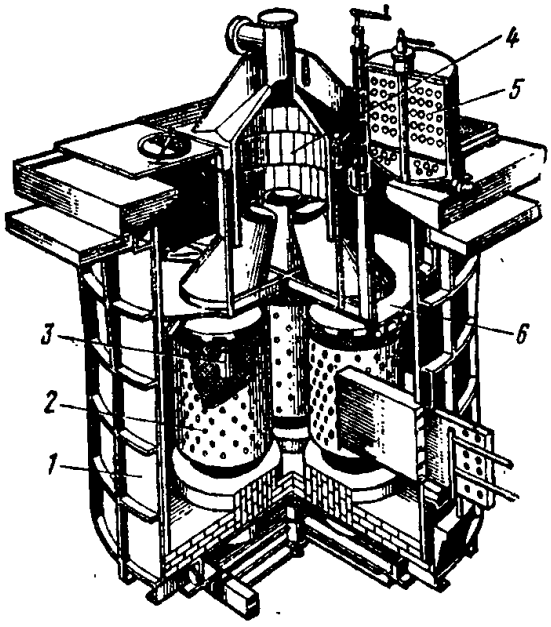


Рис. 92. Электролизер БГК-Н-50:
1 — корпус; *2* — катод; *3* — анод; *4* — хлорная камера; *5* — сборник натрия; *6* — катодный колпак

Электрический и тепловой балансы электролизера. Расход электроэнергии на получение натрия — одна из основных статей в стоимости натрия. Кроме выхода по току на расход электроэнергии влияет напряжение на электролизере, которое всегда стараются по возможности свести к минимуму. Для этого надо знать составляющие баланса напряжения, а также данные теплового баланса электролизера, чтобы можно было определить источники потерь теплоты и способы уменьшения этих потерь. В табл. 23 и табл. 24 приведены составляющие электрического и теплового балансов электролизера

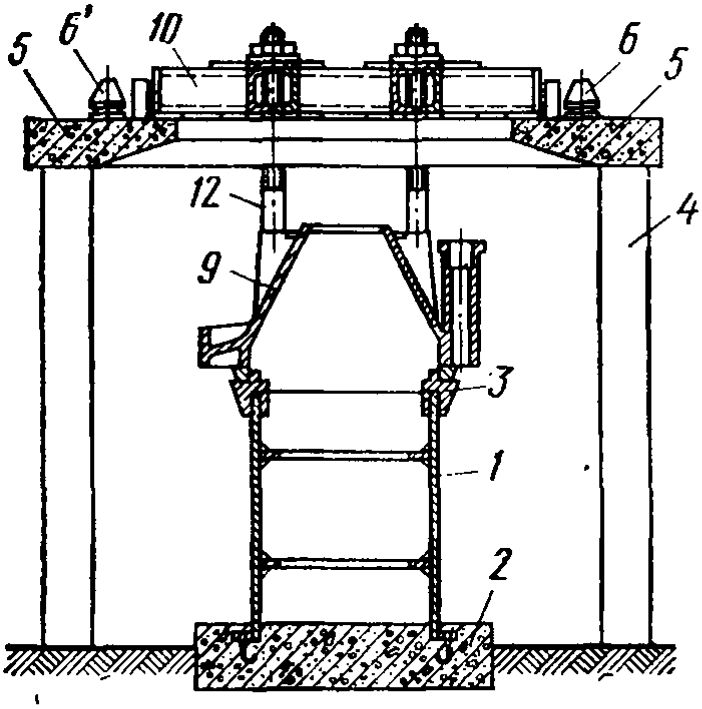


Рис. 93. Продольный разрез установки катодного колпака и центрирующего стенда

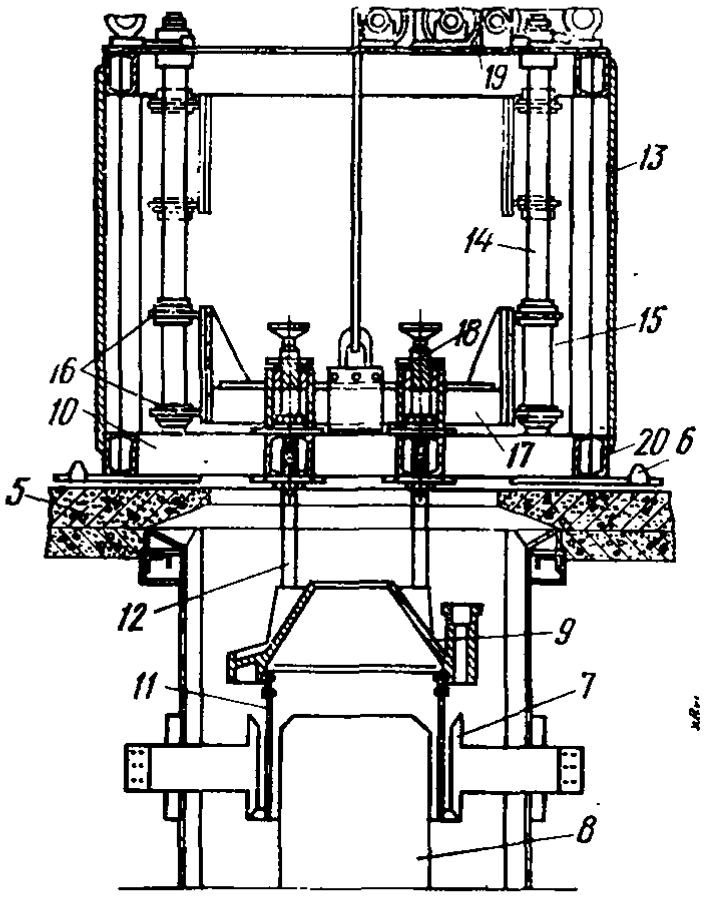


Рис. 94. Продольный разрез подъемно-установочного устройства

Таблица 22

Основные показатели электролизеров БГК-Н-30 и БГК-Н-50

Показатели	Тип электролизера	
	БГК-Н-30	БГК-Н-50
Нагрузка, А	30 000	50 000
Напряжение, В	7,3	7,0
Выход по току, %	75	78
Расход энергии постоянного тока на 1 т натрия, получаемого в электролизере, кВт·ч	11 300	10 500
Концентрация хлора, %	98	98
Чистота натрия, %	98,5	98,5
Производительность по натрию, кг/ч	19,3	33,5
Срок службы между капитальными ремонтами, дн	500	500
Габариты, м	3×3,7×4,9	3,7×4,4×5,8

Таблица 23

Электрический баланс электролизера

Составляющие баланса	Падение напряжения	
	в	% от общего напряжения
Напряжение разложения	3,47	46,5
Падение напряжения в электролите и сетке (электролит $NaCl—CaCl_2$)	2,00	25,7
Падение напряжения в аноде, включая контакты	0,90	12,0
Падение напряжения в катоде и токоподводах, включая контакты	0,48	7,4
Падение напряжения в токоподводящих шинах и контактах	0,62	8,4
	7,47	100

Таблица 24

Тепловой баланс электролизера на 30 000 кА

Составляющие балансы	Количество теплоты	
	кДж/ч	% от общего количества
Приход теплоты от электроэнергии	804 899 000	100
Расход теплоты:		
энергия на разложение	349 919 470	43,5
теплота, уносимая натрием	2 262 600	0,3
теплота, уносимая хлором	15 922 000	2,0
потери с наружных поверхностей электролизера (приблизительно)	320 116 000	39,8
теплота, уносимая водяным охлаждением катода и анода	116 678 930	14,4

на силу тока 30 000 А при плотности тока на катоде 0,8—0,95 и на аноде $0,9—1,0 \cdot 10^4$ А/м^2.

Как видно, около 53% напряжения на электролизере приходится на падение напряжения в электролите, контактах и электродах. Следовательно, для уменьшения напряжения на ванне необходимо улучшить контактные соединения, подыскать хорошо электропроводящие добавки в электролит, не ухудшающие процесс электролиза, например фторид лития, как это делают в производстве алюминия, и по возможности уменьшить межэлектродное расстояние. Для уменьшения падения напряжения в контактах в отечественной практике принята система заливных контактов.

Приход теплоты рассчитан на часовую производительность электролизера для 76%-ного выхода по току при напряжении на электролизере 7,5 В.

§ 8. Новые направления в технологии получения щелочных металлов

Получение натрия электролизом расплавленных сред с использованием электролизеров типа «Даунса» — относительно сложный процесс. Электролизер — сложная электрохимическая конструкция, требующая ряд приспособлений для ее монтажа и эксплуатации, что вызывает повышенный расход трудовых затрат. Процесс связан с большим расходом электроэнергии (13 000—16 000 кВт·ч/т натрия).

Способ может быть значительно усовершенствован, если организовать процесс электролиза с использованием жидкого свинцового катода. Как показали лабораторные исследования, при электролизе расплавленной индивидуальной соли хлорида натрия даже при 850° С можно при получении сплава Pb—Na, содержащего ~10% Na, получать высокие выходы по току, если электролиз осуществлять на жидком катоде небольшой толщины (4—5 мм), как это видно из рис. 95. При использовании жидких катодов бо́льшей толщины требуется хорошее перемешивание. Затем натрий получают вакуумной отгонкой его из сплава Pa—Na с возвратом кубового сплава обратно в электролизер на донасыщение. Для наиболее рационального осуществления такого технологического процесса у нас в СССР было предложено оригинальное его решение, заключающееся в том, что применяется непрерывная циркуляция жидкого катода в тонком слое через электролизер и вакуум-дистилляционный аппарат. Скорость циркуляции свинцового сплава регулируется при помощи теплового, центробежного или электромагнитного насосов [11]. Это позволит получать в электролизере высокие выходы по току при небольшом напряжении на ванне, так как возникает возможность вести процесс при небольшом расстоянии между электродами. Непрерывная подача сплава из электролизера непосредственно в вакуум-дистилляционный аппарат позволит рационально использовать выделяющуюся при электролизе теплоту для вакуумной разгонки сплава. Разработка такой промышленной конструкции позволяет создать электролизер на амперные нагрузки выше 200 кА с хорошими энергетическими показателями (расход электроэнергии на процесс электролиза 6500 кВт·ч/т Na в сплаве).

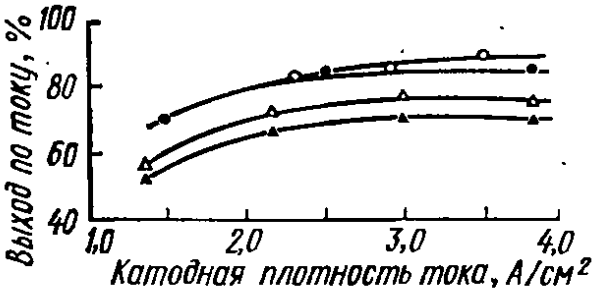


Рис. 95. Выход по току при выделении натрия на жидком свинцовом катоде в зависимости от катодной плотности тока и высоты катода (электролит NaCl, температура 850° С, концентрация натрия в сплаве после электролиза 8,5—10% по массе):

● — высота катода до электролиза 4 мм, катод неперемешиваемый, тигель из Al_2O_3; ○ — высота катода 20 мм, катод перемешиваемый, тигель из Al_2O_3; △ — высота катода 4 мм, катод неперемешиваемый, тигель из фарфора; ◆ — высота катода 10 мм, катод неперемешиваемый, тигель из фарфора (по данным С. А. Зарецкого, В. Б. Буссе-Мачукаса, В. Н. Сучкова, Л. М. Якименко, А. Ф. Алабышева)

Проведенное проектной организацией технико-экономическое сопоставление двух методов получения натрия электролизом на твердом катоде и на жидком циркулирующем свинцовом катоде при организации крупнотоннажного производства натрия показало, что в сопоставимых условиях способ электролиза с циркулирующим свинцовым катодом с электролизерами на 200 кА позволит сократить капитальные вложения на 20%, повысить производительность труда в 2,3 раза и снизить себестоимость натрия на 20%.

Аналогичный эффект при сравнении обоих методов указывает фирма «Клорметалз», которая, по имеющимся данным, разработала электролизер с циркулирующим свинцовым катодом на 180 кА.

ГЛАВА XVIII

ПРОИЗВОДСТВО КАЛИЯ [4, 10, 11]

§ 1. Общие сведения

Калий впервые получил Г. Дэви электролизом расплава гидроксида калия KOH. Он по своим свойствам может вступать в те же реакции, что и натрий. Однако он — более реакционноспособный, чем натрий, что приводит к целому ряду осложнений при его использовании. В отличие от натрия он более энергично вступает в реакции и может давать соединения, которые в аналогичных условиях с натрием не образуются. Так, гидрид калия в отличие от гидрида натрия способен при высокой температуре присоединять оксид углерода и давать малоустойчивый взрывоопасный карбонил калия.

Калий выше 200 °С поглощается графитом до 40% от его массы, в то время как натрий даже при высокой температуре не поглощается им.

В отдельных случаях все же используют повышенную реакционную способность калия, чтобы получать необходимые продукты по более простой технологии, чем с натрием. Так, при сжигании калия на воздухе образуется супероксид калия K_2O_4 — продукт, содержащий ~33% активного кислорода, в то время как при сжигании натрия получается только пероксид Na_2O_2, содержащий ~20% активного кислорода. Поэтому для создания средств регенерации воздуха используется главным образом K_2O_4, на приготовление которого расходуется основное количество получаемого калия. Ценность кислородных соединений щелочных металлов заключается в том, что они не только выделяют кислород при действии на них влаги выдыхаемого человеком воздуха, но и поглощают углекислоту, содержащуюся в нем.

Калий с рядом металлов дает сплавы, промышленное значение из которых имеют сплав натрий—калий и свинец—калий. Сплавы натрия с калием, содержащие 40—90% калия, — жидкие при комнатных температурах и применяются в качестве жидкометалличес-

ких теплоносителей. Сплав натрия с содержанием калия до 8% используется при синтезе тетраэтилсвинца.

Калий дает богатые сплавы с рядом тяжелых металлов: висмутом, сурьмой, оловом, свинцом. В промышленности принят свинец как наиболее доступный металл. Сплав свинец — калий используется в качестве промежуточного продукта для получения из него калия.

Калий в СССР по ГОСТ 10588—75 может выпускаться двух марок: А и Б. Продукт должен содержать калия в марке А не менее 98%, а в марке Б — 97%; натрия в марке А не более 1,5%, а в марке Б 2%. В марке Б допускается содержание тяжелых металлов в пересчете на свинец не более 0,8%.

§ 2. Способы получения калия

В мировой практике известны два метода получения калия, основанные на реакции обмена между натрием и гидроксидом калия или хлоридом калия. Многочисленные попытки получить калий электролизом расплавленных сред на твердом катоде или в неводных растворах не увенчались успехом. В отдельных случаях происходили взрывы электролизеров. В СССР предложен и разработан новый метод получения калия вакуумной разгонкой свинцово-калиевого сплава, приготовляемого электролизом расплавленных сред на жидком свинцовом катоде. Были разработаны вакуум-термические способы получения калия, основанные на восстановлении хлорида калия карбидом кальция, алюминием, силико-алюминием, ферросилицием или смесью этих восстановителей, но эти методы не вышли далее стадии опытной проверки.

Химические (обменные) методы получения калия основаны на вытеснении его натрием из расплавленных соединений. В основе процессов лежит равновесная реакция

$$Na + KX \rightleftarrows NaX + K$$

где X — анион.

Направление реакции в этой системе очень сильно зависит от аниона используемой соли (рис. 96). Анионы OH^- и F^- смещают равновесие в сторону получения калия в значительно большей степени, чем хлор-ион. При использовании хлорида калия необходимо осуществлять процесс так, чтобы образующийся калий быстро выводить из зоны реакции, например в виде паров, тогда использование хлорида калия становится эффективным.

Реакции обменного разложения являются гетерогенными. Взаимодействие между натрием и солевой фазой происходит на поверхности раздела фаз, так как металлическая и солевая фазы не смешиваются друг с другом. Чтобы организовать наиболее эффективный процесс, в котором было бы усилено взаимодействие реагирующих веществ, необходимо увеличить их контакт, максимально развив поверхность их взаимодействия. В промышленных условиях это осуществляют путем использования многополочных колонн или

колонн с насадками, в которых осуществляют противоточный процесс натрия и расплавов KOH или KCl.

В СССР используют обменный процесс между натрием и гидроксидом калия. Обмен проходит при 380—450° С в никелевой трубе, в которой расположены никелевые тарелки—диски, имеющие прорези. Выход по KOH составляет 47%, по натрию 87%. Отработанный плав содержит около 50% NaOH и 50% KOH и используется как каустическая сода пониженного качества. Получение калия и его сплавов с натрием из хлорида калия и натрия осуществлено в США. Расплавленный хлорид калия около 840—850° С поступает в середину колонны, заполненную насадкой из колец. Вниз колонны навстречу KCl подают пары натрия, которые взаимодействуют с расплавом при 760—883° С. Из верха колонны выходят пары натрия и калия, которые конденсируются в виде сплава K—Na. Для получения чистого калия пары подвергают ректификации. Готовый продукт содержит 99,5% калия. На 1 т получаемого калия расходуется 3,2 т KCl, 0,73 т натрия, 620 м³ очищенного азота и ~8000 кВт·ч электроэнергии.

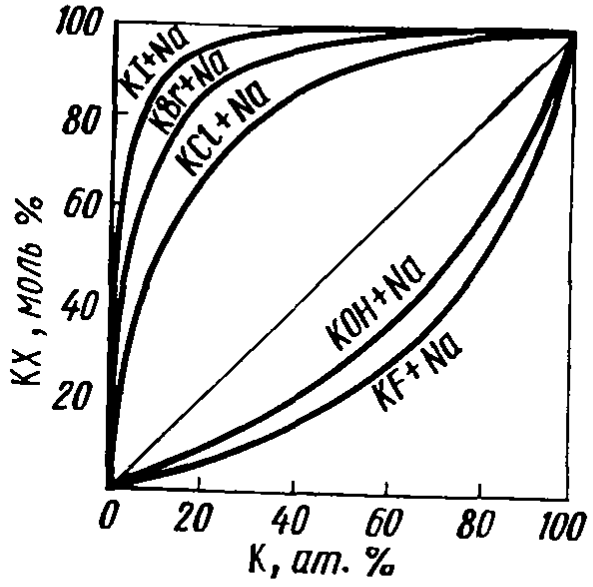


Рис. 96. Изотерма равновесия в системе KX+Na⇄K+NaX в зависимости от аниона (X) (данные Ринка)

§ 3. Электрохимический способ получения калия

Этот способ состоит из двух стадий: электролитического получения сплава свинец — калий и вакуумной разгонки сплава Pb—K, поэтому он не является чисто электрохимическим.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ СПЛАВА СВИНЕЦ — КАЛИЙ И ВАКУУМНОЙ ЕГО РАЗГОНКИ

Сплав получают электролизом расплавленных сред на жидком свинцовом катоде. На рис. 97 приведена диаграмма плавкости системы K—Pb. Как видно, наиболее прочное соединение в данной системе плавится при 568° С, остальные при более низких температурах. Процесс электролиза осуществляют при 680—720° С. Повышение температуры при электролизе с жидким катодом до определенного предела, как указывалось, увеличивает выход по току даже для такого реакционного металла, как калий. Это происходит потому, что при электролизе получают сплав с тяжелым металлом, в котором он менее активен, чем в чистом состоянии.

Электролит. Для получения сплава Pb—K электролитом может служить либо расплав чистого хлорида калия, либо расплавы KCl—KF или K_2CO_3—KCl. Для разработки промышленной технологии остановились на электролите K_2CO_3—KCl, так как не была

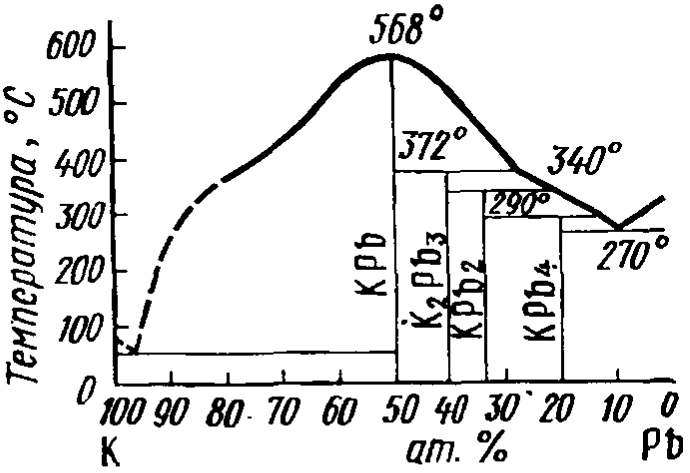


Рис. 97. Диаграмма плавкости системы K—Pb (данные Д. Н. Шойхета, А. Г. Морачевского, А. Ф. Алабышева)

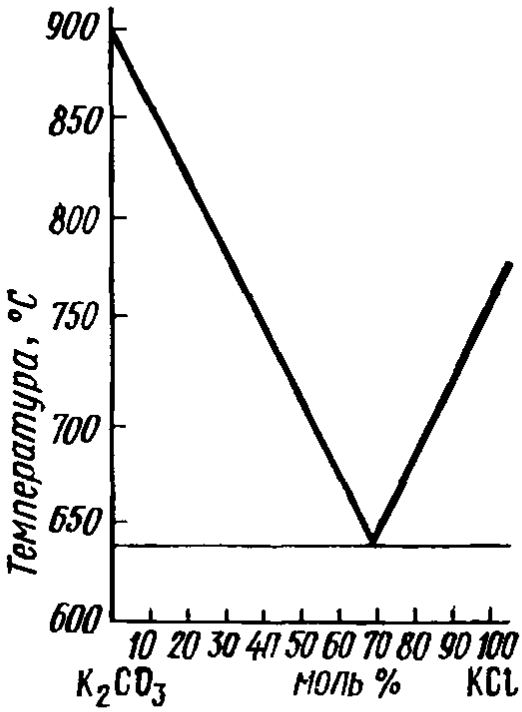


Рис. 98. Диаграмма состояния системы K_2CO_3—KCl

разработана конструкция герметичной ванны, а для электролита K_2CO_3—KCl можно было использовать электролизер, применяемый для получения тройного сплава из хлоридно-содового электролита (с. 252). На рис. 98 приведена диаграмма плавкости системы



Рис. 99. Зависимость выхода по току калия от его содержания в сплаве Pb—K (данные С. А. Зарецкого и В. Б. Буссе-Мачукаса)

K_2CO_3—KCl. Температура плавления эвтектической смеси, состоящей из 35 моль.% K_2CO_3 и 65 моль.% KCl, равна 639° С. Этот электролит и был принят вначале для электролиза. Затем было доказано, что лучше использовать электролит, содержащий 27—35 масс.% K_2CO_3, остальное KCl, так как снижение содержания K_2CO_3 в расплаве приводит к уменьшению шламообразования и увеличению выхода по току и увеличивает срок работы электролизера.

Концентрация калия в сплаве, катодиая плотность тока, высота (толщина) жидкого катода. На выход по току влияют концентрация калия в сплаве, катодная плотность тока, высота (толщина) жидкого катода. Увеличение средней концентрации калия в сплаве на неперемешиваемом (стационарном) катоде уменьшает выход по то-

ку (рис. 99). При электролизе на стационарном катоде с увеличением концентрации калия в сплаве происходит увеличение его объема, за счет разности в плотностях исходного катода (свинец) и получаемого сплава происходит расслоение, и легкий сплав сосредоточивается на поверхности катода. Увеличивается поверхностная концентрация калия в сплаве, что приводит к усилению его растворения и уменьшению выхода по току.

Имеется определенная взаимозависимость между выходом по току, катодной плотностью тока и высотой жидкого катода. Уменьшение катодной плотности тока ниже $0{,}8 \cdot 10^4$ А/м^2 приводит к снижению выхода по току тем большему, чем больше высота катода. При малых катодных плотностях тока возрастает время нахождения сплава под электролитом для получения необходимой средней концентрации калия в сплаве, а следовательно, возрастает количество растворившегося калия. Увеличение катодной плотности тока уменьшает время соприкосновения сплава с электролитом и за счет местного разогрева поверхности катода способствует конвективному перемешиванию сплава в тонком слое катода, что способствует увеличению выхода по току. Однако для большей высоты жидкого стационарного катода повышение катодной плотности тока уже приводит к уменьшению выхода по току, так как при этом происходит увеличение поверхностной концентрации калия и возрастает соответственно время пребывания сплава под электролитом. При получении сплава, содержащего до 8 масс.% калия, можно иметь 80—90%-ный выход по току в довольно широком диапазоне катодной плотности тока: от 0,8 до $3{,}3 \cdot 10^4$ А/м^2. При электролизе расплавленной смеси K_2CO_3—KCl на стационарном свинцовом катоде высотой 4 мм и катодной плотности тока $2{,}48 \cdot 10^4$ А/м^2 при получении сплава со средней концентрацией калия в нем ~8 масс.% выход по току составляет 90%, а при высоте катода 32 мм — 18%. Перемешивание жидкого катода, которое устраняет указанные выше явления, приводит к повышению выхода по току с увеличением катодной плотности тока и при больших высотах жидкого катода.

Как видно из диаграммы состояния системы Pb—K (см. рис. 97), калий и свинец образуют ряд химических соединений. Исследования активности калия в сплаве Pb—K показали, что в этой системе наблюдаются большие отрицательные отклонения от закона Рауля. Это связано со значительным сродством калия к свинцу. Несмотря на то что упругость паров калия над сплавом Pb—K значительно подавлена по сравнению с чистым калием, все же разница в упругостях паров калия и свинца еще достаточно велика, чтобы обеспечить отгонку калия. Скорость отгонки зависит от следующих факторов: состава сплава, температуры, притока теплоты в единицу времени, температуры конденсации пара, остаточного давления, удельной поверхности испарения, состояния этой поверхности и других условий, затрудняющих или облегчающих удаление пара. Как указывают В. А. Пазухин и А. Я. Фишер: «Взаимная зависимость первых шести условий в аналитическом виде неизвестна.

Влияние прочих условий, как, например, состояние поверхности или перемешивание металла, вообще не поддается расчету. Таким образом, для вычисления скоростей испарения и конденсации металлов в практических условиях пока нет достаточно надежных данных, и они должны находиться опытным путем» [10].

На рис. 100 и рис. 101 приведена зависимость активности калия от температуры для сплавов разного состава и зависимость упругости паров калия от температуры при различных концентрациях его в сплаве Pb—K. На основании этих данных рассчитывают аппараты для отгонки калия из сплава.

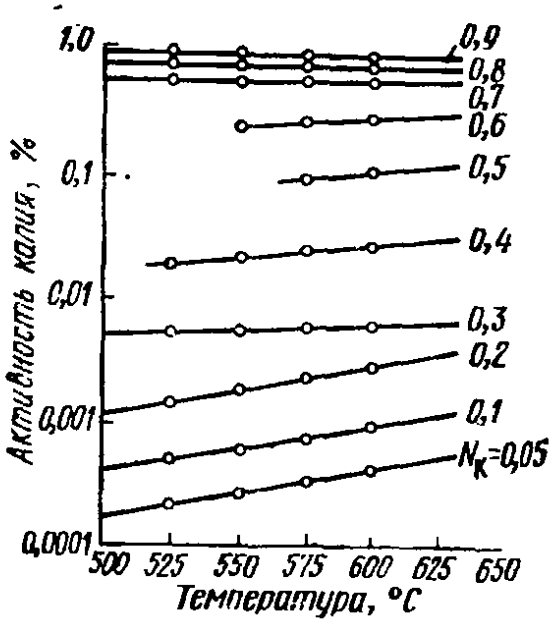


Рис. 100. Активность калия в сплавах Pb—K разиых составов в зависимости от температуры (N_K — атомные проценты калия) (даииые А. Г. Морачевского, М. Ф. Лантратова)

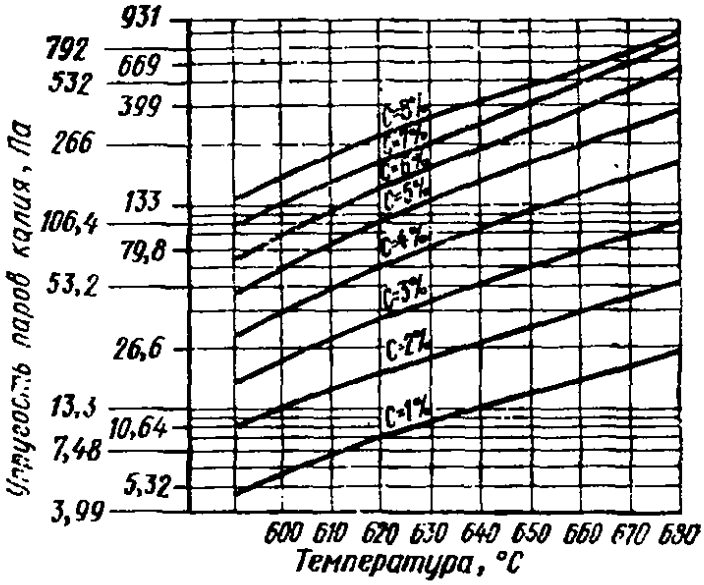


Рис. 101. Упругость паров калия в зависимости от температуры при различном содержании калия в сплаве Pb—K: (*C* — масс.% калия) (данные В. Н. Сучкова)

Несмотря на значительную разницу в значениях упругости паров калия и свинца, невозможно при однократной отгонке получить в конденсате чистый калий без свинца. Для получения чистого калия без свинца необходима либо вторичная дистилляция, либо такое аппаратурное оформление процесса, при котором предусматривалась бы частичная дефлегмация паров металлов.

§ 4. Технология и технологическая схема производства

Технология производства калия включает в себя следующие стадии: подготовку сырья и анодов; получение двойного сплава свинец—калий электролизом; отстой сплава перед дистилляцией; получение калия вакуумной разгонкой сплава свинец—калий; затаривание калия и передачу потребителю.

Подготовка сырья. В качестве сырья используется поташ, полученный при комплексной переработке нефелинов. Его состав (масс.%): K_2CO_3—97,63; Na_2CO_3—0,82; K_2SO_4—0,68; Cl^-—0,07; Al_2O_3—0,043; Fe_2O_3—0,02; H_2O—17,22. Поташ отгружают в виде

полутораводного продукта, поэтому перед электролизом его следует просушить при температуре ~300° С. Просушенные поташ и хлорид калия передаются на питание электролизеров. Подготовку анодов осуществляют по технологии, описанной при производстве тройного сплава (с. 252).

Получение двойного сплава свинец—калий. Этот процесс осуществляют в электролизерах на 18 кА при 680—720° С и напряжении 6,2—7,5 В. Подготовка электролизера к пуску, техника процесса электролиза так же, как и конструкция электролизера, аналогичны описанным в производстве тройного сплава Pb—Na—K, получаемого электролизом хлоридно-содового электролита на жидком свинцовом катоде (с. 250—252).

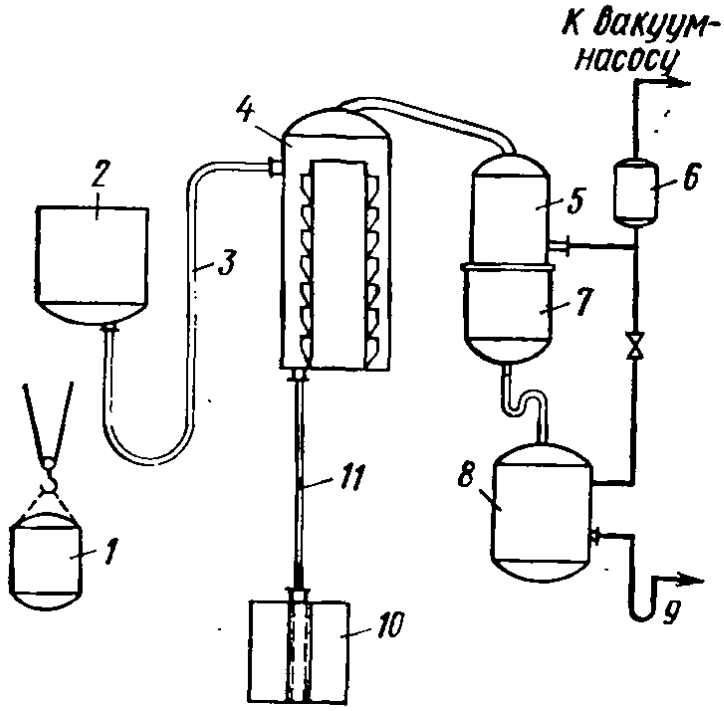


Рис. 102. Технологическая схема получения калия вакуумной дистилляцией из сплава Pb—K:

1 — вакуум-ковш; *2* — приемник-питатель; *3* и *11* — барометрические трубы; *4* — вакуум-дистиллятор; *5* — конденсатор; *6* — вакуум-ловушка; *7* — промежуточный сборник; *8* — приемник калия; *9* — замораживаемый затвор калия; *10* — миксер

Электролиз осуществляют при катодной плотности тока ~3000 А/м² и анодной 10 000—12 000 А/м², считая на торец анода (применительно к использованию указанной выше конструкции).

На электролиз поступает кубовый сплав, содержащий ~3% калия. Наличие щелочного металла в начальном сплаве увеличивает выход по току.

Отстой сплава. Сплав свинец—калий, полученный при электролизе и содержащий по массе ~8% калия, отсасывают из электролизера при помощи вакуум-ковша и направляют на отстой. Было показано, что в сплаве, содержащем ~8% калия и полученном при 680—720° С, растворяется некоторое количество электролита, главным образом KCl, который затем выкристаллизовывается в процессе дистилляции, так как растворимость KCl в бедных сплавах меньше. Солевые отложения, образующиеся на стенках конденсатора, нарушают тепловой режим. Это усугубляется еще тем, что при выборе сплава из ванны может механически захватываться некоторое количество электролита.

Понижение температуры уменьшает растворимость электролита в сплаве, поэтому перед подачей сплава на дистилляцию производят отстой его при температуре ~550° в течение 1 ч. После этого сплав из отстойника отбирают вакуум-ковшом из глубины не менее 300 мм от поверхности сплава и направляют его на дистилляцию.

Получение калия вакуумной разгонкой сплава свинец—калий. Технологическая схема процесса дистилляции приведена на

рис. 102. Сплав самотеком из вакуум-ковша поступает в приемник-питатель, в котором установлен стакан с сетчатым дном. Профильтрованный сплав заполняет стакан и по находящейся в нем барометрической трубе *3* засасывается в вакуум-дистиллятор *4*. В приемнике-питателе имеется устройство для непрерывной дозировки сплава. Сплав по барометрической трубе поступает на верхнюю тарелку дистиллятора, далее он перетекает последовательно с тарелки на тарелку. Кубовый сплав непрерывно сливается самотеком по барометрической трубе *11*, вваренной в днище дистиллятора, и собирается в миксере *10*. Обедненный калием кубовый сплав, содержащий около 3% калия, по мере заполнения миксера отсасывают из него вакуум-ковшом и передают на повторное насыщение в электролизер. Пары калия поступают в конденсатор *5*, откуда он непрерывно сливается в промежуточный сборник *7* и далее через замораживаемый затвор, который перед этим расплавляется, периодически спускается в приемник *8*. В приемнике *8* перед заполнением его калием создают такой же вакуум, как и в конденсаторе. После слива калия затвор на сливной трубе из сборника *8* замораживают вновь и отключают вакуум-насос. Калий отгоняют при 650° С и остаточном давлении около 1,33 Па (температура отгонки лимитируется материалом, из которого сделан дистиллятор). Все аппараты и трубопроводы снабжены обогревом и теплоизоляцией, благодаря чему поддерживается необходимая температура.

Описанная технологическая схема позволяет осуществлять процесс, при котором непрерывно при ~650° С подается на вакуумную разгонку сплав Pb—K, отводится кубовый сплав из дистилляционной колонны и сливается калий при непрерывной работе вакуум-дистилляционной установки, не отключая вакуума.

Затаривание калия. Слив калия осуществляют из приемника в герметичный контейнер, в котором он передается потребителю, или сливают в изложницы под слой парафина, смешанного с обезвоженным трансформаторным маслом. Остывшие чушки упаковывают в банки. Контейнеры заполняют калием на 80% их объема в токе инертного газа (азот или аргон), очищенного от кислорода и осушенного от влаги (содержание кислорода 0,05%, точка росы —40° С).

Защитную инертную среду во время работы во всех аппаратах и дистилляторе во время его остановки создают указанным инертным газом.

§ 5. Аппаратура, используемая в производстве калия

Для сушки поташа используют вращающиеся печи. Транспортировку сухих продуктов осуществляют в бункерах, а жидкого сплава свинец—калий (богатого и кубового) вакуум-ковшом, у которого имеются хобот для отсоса сплава из ванны и внутренняя труба, позволяющая передавливать сплав из вакуум-ковша, а также нижний штуцер, по которому можно сливать сплав. Для получения сплава Pb—K электролизом используют электролизеры на

18 кА, описание которых дано при производстве тройного сплава (с. 252).

Отстой сплава осуществляют в электрообогреваемом отстойнике, в котором поддерживается необходимая температура.

Дистилляционная колонна для вакуумной разгонки сплава Pb—K представляет собой трубу, на внутренней части ее расположены конусные тарелки, по которым перстекает сплав и которые полностью перекрывают греющую поверхность колонны, благодаря чему осуществляется хороший подвод теплоты к подлежащему вакуумной разгонке сплаву. Для непрерывной подачи жидкого сплава свинец—калий на дистилляционную колонну через барометрическую трубу используют приемник-питатель, из которого осуществляют непрерывную подачу сплава поршневым устройством. При помощи специального механизма поршень, опускаясь в сплав, выдавливает определенный объем сплава. На аппарате имеется градуировочная шкала, которая непрерывно показывает количество передаваемого сплава на дистилляционную колонну.

ГЛАВА XIX

ПОЛУЧЕНИЕ ТРОЙНОГО СПЛАВА СВИНЕЦ—НАТРИЙ—КАЛИЙ [2, 4]

§ 1. Общие сведения

Тройной сплав Pb—Na—K используется в производстве тетраэтилсвинца (ТЭС) и тетраметилсвинца (ТМС). ТЭС и ТМС являются антидетонаторами и при добавлении в горючее увеличивают ее октановое число. За границей для производства ТЭС используют двойной сплав Pb—Na. Производство ТЭС основано на взаимодействии сплава Pb—Na, содержащего по массе ~10% натрия, с хлористым этилом:

$$4(Na-Pb)+4C_2H_5Cl \rightarrow Pb(C_2H_5)_4+3Pb+4NaCl$$

В СССР для получения ТЭС используют тройной сплав Pb—Na—K, содержащий ~9,2—9,3% натрия и 0,8—0,7% калия по массе. Небольшие добавки калия ускоряют реакцию взаимодействия хлористого этила со свинцово-натриевым сплавом. Тройной сплав используется в виде гранул неправильной формы, размер которых 1—5 мм. Плотность гранулированного сплава 5,1—5,2 г/см³. В нем не допускаются комки, а содержание фракции менее 1 мм не должно быть более 20%. Сплав гранулируют либо в веретенном масле, либо применяют сухой способ грануляции. Сплав на воздухе склонен к самовозгоранию, поэтому его хранят либо в атмосфере инертного газа, либо защищают маслом. В сплаве масляной грануляции содержится 2—4% масла.

Существуют два способа получения тройного сплава. По одному способу процесс состоит из двух стадий. На первой стадии по-

лучают двойной сплав сплавлением натрия со свинцом. На второй — проводят обменную реакцию между двойным сплавом (натрием) и хлоридом калия в расплаве и получают так называемый термический тройной сплав. Получение термического тройного сплава в части введения в него калия является довольно трудоемкой операцией, связанной с тяжелыми санитарно-гигиеническими условиями труда. Улучшением этой технологии может быть непосредственное получение электролизом сплава натрий — калий, который следует получать в тех же электролизерах, в которых получают натрий (с. 236). Получение тройного сплава можно осуществить непосредственно электролизом расплавленных сред на жидком свинцовом катоде из электролита, содержащего соли натрия и калия. Этим способом получают так называемый электролитический тройной сплав.

§ 2. Теоретические основы процесса получения электролитического тройного сплава

Состав электролита. Он имеет важное значение при получении тройного сплава заданного состава. Электролитом может служить расплав солей хлоридов натрия и калия. Изменяя отношение хлоридов калия и натрия в электролите, можно получать тройной сплав с различным содержанием в нем натрия и калия (рис. 103). Для получения тройного сплава, в котором отношение масс. % Na: масс. % K было бы равно 11,5—13,3, необходимо в электролите иметь ~ 45—40 масс. % KCl. Из диаграммы состояния системы NaCl—KCl следует, что минимальная температура плавления в этой системе 660° С получается при почти эквимолекулярном составе. При работе на электролите, состоящем из хлоридов натрия и калия, при повышенных анодных плотностях тока возникают анодные эффекты, для устранения которых добавляют в электролит до 3% фторида натрия.

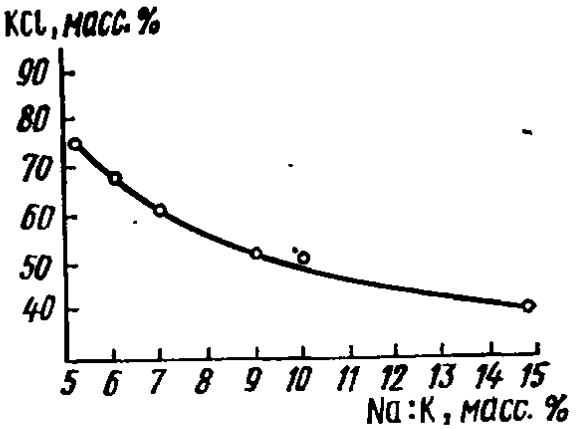


Рис. 103. Состав тройиого сплава в зависимости от состава расплава в системе K+NaCl⇄⇄KCl+Na (данные А. Т. Колотухиина и А. Ф. Алабышева)

Для получения тройного сплава указанного состава был рекомендован электролит, состоящий из 45 масс.% NaCl, 45 масс.% KCl и 10 масс.% NaF, из которого при катодной плотности тока $0{,}5—1{,}0 \cdot 10^4$ А/м² и 650—700° С можно получать 70—80% выход по току при работе на чистых солях. При работе с хлоридным электролитом, при котором на аноде выделяется хлор, встретились с трудностями при создании герметичного электролизера. Поэтому перешли на работу с электролитом, в который кроме хлоридов натрия и калия добавлялась кальцинированная сода. Известно,

если в электролите будет хотя бы 2% ионов CO_3^{2-}, то на аноде хлор выделяться не будет.

В электролите, содержащем Na_2CO_3, на аноде будет выделяться кислород, а не хлор, что упрощает решение конструкции электролизера, однако при этом происходит большой износ углеродистых анодов. На практике пользовались электролитом с 30—40 масс.% Na_2CO_3, 25—30 масс.% KCl и 30—40 масс.% NaCl. Из такого электролита при 650—700° С и катодной плотности тока $0{,}3 \cdot 10^4$ А/м² выход по току составлял 58—60%. В дальнейшем заводская практика установила, что повышенное содержание Na_2CO_3 в электролите приводит к значительному зашламлению ванны, затрудняет удаление анодных газов из толщи электролита и увеличивает окисляемость графитовых анодов, в связи с чем было предложено использовать электролиты, содержащие 4—23 масс.% Na_2CO_3, 41—64 масс.% NaCl и 16,5—52,7 масс.% KCl.

Влияние *высоты жидкого катода, катодной плотности тока, степени насыщения жидкого катода щелочным металлом, температуры и начального содержания щелочного металла в сплаве* на выход по току было рассмотрено ранее (с. 243). Эти закономерности относятся и к условиям электролитического получения тройного сплава.

§ 3. Технология производства

Технология получения электролитического тройного сплава состоит из следующих стадий: подготовка сырья и графитированных анодов; электролитическое получение тройного сплава; корректировка сплава; грануляция и упаковка сплава; очистка абгазного воздуха.

Подготовка сырья. Кальцинированная сода со склада сырья при помощи пневмотранспорта подается в цех электролиза. Туда же подаются KCl и NaCl. Эти продукты мостовым краном доставляются к электролизерам. Графитированные аноды предварительно пропитывают ортофосфорной кислотой 4—6 ч при комнатной температуре и нормальном давлении, после чего их 6—8 ч сушат в электропечи при 110—150° С. Подготовленные графитовые аноды комплектуют в анодные блоки, в которых падение напряжения в контактах при рабочем токе не должно превышать 35—40 мВ. В качестве анодов используют также огарки от анодов электролизеров для получения магния. Веретенное масло при помощи двухступенчатого отстаивания освобождают от влаги.

Электролитическое получение тройного сплава. Подготовленный к пуску электролизер предварительно просушивают газовыми горелками, затем в него загружают свинцовые чушки или заливают жидкий свинец до 2 000 кг. Свинец наплавляют равномерно по катодному корыту, устанавливают анодные блоки и проверяют

правильность установки их по поверхности зеркала жидкого свинца. В ванну заливают два вакуум-ковша расплавленного электролита (~600 кг), отсосанного из работающих ванн; погружают аноды в электролит и включают ток. Включают отсос из рабочего пространства электролизера и устанавливают его на рабочее напряжение (~6,5 В). Добавляя соду, KCl и NaCl, наращивают уровень электролита до высоты ~20 см. После доведения температуры электролита до 650° С и создания гарнисажа электролита на бортах корыта, электролизер считается введенным в нормальный режим.

Состав электролита в работающем электролизере поддерживают таким, чтобы содержание кальцинированной соды в нем находилось в пределах до 17 масс.%. Уменьшение содержания соды облегчает удаление анодных газов из электролита, снижает пенообразование, а также удельный расход графитированных анодов и шламообразование в электролизере. Все это приводит к увеличению выхода по току. Электролиз осуществляют в электролизерах на силу тока в 18 кА и 680—720° С при плотности тока на катоде ~$0{,}3 \cdot 10^4$ А/м² и на аноде ~$1 \cdot 10^4$ А/м² (считая на торец анода). Напряжение на ванне 6,5 В, выход по току ~75% и расход электроэнергии ~1 000 кВт·ч/т сплава в ванне.

Во время работы уровень электролита поддерживают 20 см. Необходимая температура регулируется напряжением, а также количеством просасываемого воздуха по бортам корыта. Когда содержание щелочных металлов в катодном сплаве достигнет ~10%, сплав отсасывают вакуум-ковшом, оставляя в ванне такое количество сплава, чтобы при добавлении в него новой порции чистого свинца содержание натрия в начальном сплаве было ~3 масс.%, что повышает выход по току по сравнению с тем, если бы начальный катод был из чистого свинца.

Корректировка сплава. Сплав, идущий на синтез ТЭС, должен содержать сумму щелочных металлов не более 10% и быть однородным. Если в полученном при электролизе сплаве больше или меньше щелочных металлов, то осуществляют его корректировку добавлением свинца или натрия, и сплав перемешивают в специальном миксере в течение 20—40 мин.

Грануляция сплава. В СССР грануляцию сплава осуществляют в веретенном масле. К гранулятору подходят линии веретенного масла, азота, перелива и слива масла. Температура масла на выходе из гранулятора не должна превышать 90° С. Нагретое масло поступает в систему трубчатых холодильников, откуда возвращается вновь в гранулятор. Гранулированный сплав самотеком выгружается из аппарата в бункера, в которых после отделения масла поступает в отделение синтеза ТЭС. За границей осуществляют процесс сухой грануляции в токе инертного газа.

Очистка абгазного воздуха. Абгазный воздух из электролизеров, содержащий CO_2, CO и аэрозоли свинца, проходит ловушки, теплообменник, рукавный фильтр, задерживающий аэрозоли свинца, после чего выбрасывается в атмосферу.

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве электролитического тройного сплава

Кальцинированная сода поступает на завод в содовозах, из которых перегружается в аппараты типа силосных башен, откуда при помощи пневмотранспорта передается в зал электролиза. Корректировка электролитического сплава осуществляется в специальном миксере с мешалкой, устройство которой обеспечивает хорошее перемешивание сплава и получение однородности его состава.

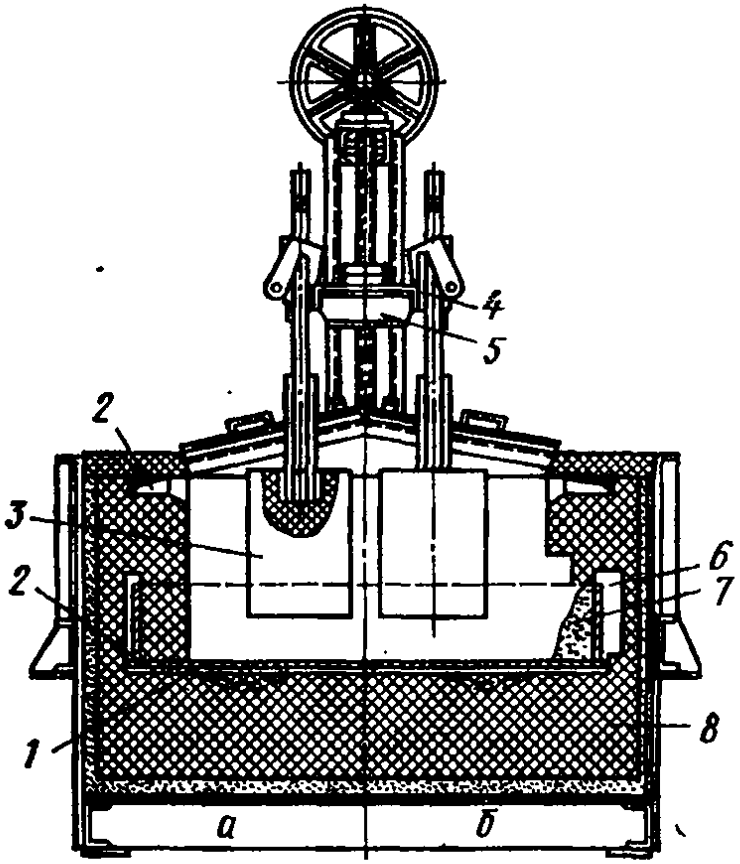


Рис. 104. Схема электролизера для получения тройного сплава:

а — старая конструкция с внутренней футеровкой корыта; *б* — новая конструкция с гарнисажным покрытием: *1* — катодное кольцо; *2* — бортовой отсос; *3* — аноды; *4* — анодные шины; *5* — рама; *6* — воздушный канал; *7* — настыль (гарнисаж); *8* — футеровка

Масляный гранулятор — стальной аппарат с коническим днищем, которое заканчивается разгрузочным штуцером для выгрузки гранулированного сплава. Для сухой грануляции сплава используют рифленые валки.

Электролизер. Он состоит из следующих основных узлов: кожуха, катодного и анодного устройств и механизма для регулирования межэлектродного расстояния.

Анодное устройство состоит из системы анодных графитированных блоков квадратного сечения, расположенных в два ряда над поверхностью жидкого катода. Подвод тока к анодам осуществляется при помощи стальных штанг, концы которых заделываются в тело анода и заливаются чугуном. Используются также прижимные контакты. Токоподводящая анодная штанга при помощи специального зажимного устройства подсоединяется к анодным шинам, которые присоединены к подъемному механизму, позволяющему перемещать аноды в вертикальном положении и регулировать межэлектродное расстояние, а следовательно, и напряжение на ванне и температуру электролита. Катодное устройство представляет собой штампованное корыто, к которому подсоединен подвод тока. В нем находится расплавленный свинцовый сплав, являющийся жидким катодом. Под катодным корытом, которое снаружи футеровано шамотовым кирпичом, насыпается слой сухой соды, играющий роль мягкого буфера. Между бортами катодного корыта и футеровкой имеются каналы, через ко-

торые просасывается охлаждающий воздух для создания гарнисажа на бортах катодного корыта, защищающего его от коррозии электролитом. Электролизер накрыт составной крышкой и снабжен тремя отсосами под крышкой для удаления выделяющихся газов и аэрозолей свинца. На рис. 104 показана конструкция электролизера.

§ 5. Усовершенствование технологии процесса получения электролитического и термического тройного сплава

Как указывалось, снижение концентрации кальцинированной соды в электролите улучшает процесс электролиза. Это вполне закономерно, так как в чисто хлоридном электролите отутствуют все недостатки содового электролита. Переход с хлоридного электролита на содовый явился вынужденной мерой из-за трудностей, возникших при создании герметичного электролизера. В последнее время возникли предложения, позволяющие вернуться к использованию хлоридного электролита для получения электролитического тройного сплава. Это позволит отказаться от использования в качестве сырья дефицитной кальцинированной соды и вместо нее использовать хлориды, получающиеся в виде отхода при синтезе ТЭС. В производстве металлического кальция для получения сплава Cu—Ca используют хлоридный электролит. Электролизеры при этом аналогичны таковым при получении тройного сплава из содового электролита (с. 262). Чтобы устранить выделение хлора в помещение цеха, вся система отвода газов из электролизеров работает под небольшим разрежением и через электролизеры просасывается воздух. Воздух, содержащий небольшое количество хлора, используется затем для получения хлорида кальция. Аналогичный прием следует использовать и при получении электролитического тройного сплава из хлоридного электролита, используя существующие конструкции электролизеров, в которых съемные крышки могут быть уплотнены несколько лучше. Такие решения разработаны. Образующийся при просасывании через электролизеры воздух, содержащий 2—5% хлора, следует направлять для приготовления из него хлорида железа (III), потребность в котором велика. Были проведены исследования, которые показали, что из такого газа можно получать концентрированные растворы хлорида железа (III), отвечающие техническим требованиям.

Как указывалось, процесс введения калия в двойной сплав Pb — Na, получаемый сплавлением свинца и натрия, сопряжен рядом трудностей. Для усовершенствования этой технологии предложено в электролизерах на твердом катоде вместо Na получать сплав натрия с калием, содержащий по массе ~8% калия, а сплав Na — K направлять на сплавление со свинцом.

Для такого сплава можно использовать электролит, состоящий из расплава $NaCl — KCl — BaCl_2$.

§ 6. Системы автоматического регулирования, сигнализации и автоматического контроля в производствах натрия и калия

Аппараты в производствах натрия и калия снабжены системами автоматического регулирования и контроля производства, что устраняет участие человека в их обслуживании, а системы сигнализации своевременно оповещают о нарушениях режима. Температура в обогреваемых аппаратах регулируется автоматически в заданных пределах с помощью электронных приборов, имеющих позиционные регуляторы. Аппараты, баки, хлоропроводы, а также связь между помещениями, например залами электролиза, контрольно-измерительных приборов и электростанцией, оснащены системами сигнализации, которые оповещают об аварийном падении давления хлора в магистральном хлоропроводе при разгерметизации последнего; о величине разрежения во внутрицеховом хлоропроводе; о нарушении давления в вакуумной системе отгонки калия, осуществляя одновременно автоматическое натекание инертного газа в систему. Автоматической сигнализацией снабжены все вентиляционные устройства, которые немедленно сообщают о нарушении ее работы. Осуществляется сигнализация верхнего уровня натрия и калия в вакуум-ковшах, контейнерах и рафинерах; о повышении температуры воды и прекращении ее протока через холодильники анодных блоков электролизеров натрия; о нарушении в процессе электролиза и необходимости аварийного отключения амперной нагрузки с серии электролизеров. На аппаратах, в системе непрерывной дистилляции свинцово-калиевого сплава, в которые сливается калий, установлены следящие радиационные уровнемеры, а барометрические трубы, подающие богатый свинцово-калиевый сплав в дистилляционную систему и отводящие кубовый сплав, оснащены ультразвуковыми приборами. Эти приборы позволяют непрерывно показывать содержание калия в движущемся по трубам свинцово-калиевом сплаве в замкнутом контуре системы. В производстве калия установлены течеискатели, которые обнаруживают место натекания в вакуумную систему дистилляции.

§ 7. Вопросы техники безопасности, охраны труда и охраны окружающей среды в производствах натрия, калия и тройного сплава

Первым условием соблюдения техники безопасности в производствах натрия и калия должен быть тщательный контроль за тем, чтобы системы сигнализации были в полном порядке.

При нагревании натрия свыше 200° С и калия свыше 150° С в присутствии воздуха они самовозгораются. Поэтому расплавление и передавливание жидкого натрия производится в атмосфере

инертного газа при температуре ~200° С, а калия при 150° С. При контакте натрия и калия с водой выделяется водород, образующий с кислородом или воздухом взрывчатую смесь.

Взаимодействие натрия и калия с галогенозамещенными органическими соединениями сопровождается взрывом.

Попадание крошек натрия и калия, их пероксидов на кожу вызывает химические ожоги, а попадание на кожу горящих металлов вызывает глубокие термические ожоги. Дым оксидов, пероксидов и гидроксидов вызывает сильное раздражающее действие на легкие и горло. Даже мелкие крошки натрия и калия и их пероксидов, брызги щелочей тяжело поражают глаза, вплоть до потери зрения.

При попадании натрия или калия на кожу и слизистые оболочки их необходимо снять при помощи ватного тампона, промыть пораженное место обильной струей воды из источника низкого давления, обработать 5%-ным раствором борной кислоты, смазать мазью против ожогов и обратиться в медсанчасть.

Работающие с натрием, калием и тройным сплавом должны быть обеспечены спецодеждой, а также капюшоном, защитными очками, респиратором и противогазом марки БКФ для производств, где возможно выделение хлора. При резании металлов брюки надо носить навыпуск, чтобы кусочки металла не попадали в ботинки. Вся одежда должна быть свободна от складок, чтобы устранить возможность попадания туда крошек металла. При работе с жидкими металлами спецодежда должна быть изготовлена из огнеупорного материала.

При возникновении пожара натрий и калий следует тушить порошковым составом ПС-1, глиноземом марок ГА-6, ГА-8, сухим песком, кальцинированной содой и асбестовым полотном. Не допускается применение воды, пены, снежной углекислоты и галогеноуглеводородов. Огнетушители ОП-100 можно заряжать порошком ПС-1 и глиноземом.

Все работающие должны уметь оказывать первую помощь пострадавшему.

В производствах натрия, калия не допускается наличие сточных вод, кроме небольшого количества от дегазации хлорных абгазов. Гашение отходов металлов осуществляется в специальных помещения с последующим использованием полученных щелочных растворов. В производстве тройного сплава очистка абгазов, содержащих аэрозоли свинца, осуществляется сухим способом с окончательной очисткой выбросов в атмосферу пропусканием их через фильтры Петрянова, после которых содержание свинца соответствует нормам жилого помещения.

ГЛАВА XX

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЯ [12, 13]

§ 1. Общие сведения

Кальций — один из самых распространенных элементов в земной коре. Используется он как восстановитель в химической и металлургической промышленности, раскислитель при получении ряда сплавов и специальных сталей, в аккумуляторной промышленности при изготовлении свинцовых положительных пластин. Кальций применяют при очистке свинца и олова от висмута. Учитывая большую восстановительную способность кальция и его гидрида, он применяется для производства тугоплавких металлов, таких, как титан, цирконий, тантал, ниобий, уран, торий и др.

Впервые кальций был получен Матиссеном в 1855 г. электролизом. Моасан же получал кальций действием металлического натрия на иодистый кальций.

Предложены и разработаны термические способы получения кальция восстановлением оксида кальция порошками алюминия или ферросилиция в вакууме, термической диссоциацией карбида кальция. Из электрохимических методов были разработаны и освоены в промышленных условиях два способа получения кальция: электролизом с катодом касания и вакуумной отгонкой его из медно-кальциевого сплава, приготовляемого электролизом на жидком медно-кальциевом катоде.

§ 2. Теоретические основы получения кальция

Получение кальция с катодом касания. Расплавленный металлический кальций очень сильно растворяется в расплаве хлорида кальция, образуя субхлорид:

$$Ca + CaCl_2 \rightleftarrows 2CaCl$$

Причем эта растворимость увеличивается с повышением температуры. Субхлорид кальция очень легко окисляется кислородом воздуха; этот процесс сопровождается большим выделением теплоты, что вызывает увеличение растворения металлического кальция в расплаве хлорида кальция. В результате этих реакций потери выхода по току при электролитическом получении кальция электролизом хлорида кальция настолько возрастают, что выход по току становится равным нулю. Успешное решение получения кальция электролизом $CaCl_2$ стало возможным лишь тогда, когда Ратенау усовершенствовал предложение Матиссена получать кальций, используя катод касания. Смысл предложенного способа сводится к тому, что под стальным железным катодом (штангой), который соприкасается с поверхностью электролита, создаются такие условия электролиза, при которых кальций выделяется в расплавленном состоянии и, соприкасаясь с холодной железной штангой, застывает на ней. По мере выделения металла стержень

медленно и равномерно поднимается вверх, вытягивая штангу кальция, которая сама уже становится катодом. Снаружи штанга покрывается корочкой электролита, который предохраняет кальций от взаимодействия с воздухом (рис. 105).

Для создания таких условий электролиза необходимо его осуществлять при большой катодной плотности тока ($12—60 \cdot 10^4$ А/м^2), что позволяет под катодом получать температуру несколько выше температуры плавления кальция (851° С), в то время как в остальном электролите поддерживается температура 780° С (т. пл. $CaCl_2$ равна 774° С). Если осуществлять равномерный подъем

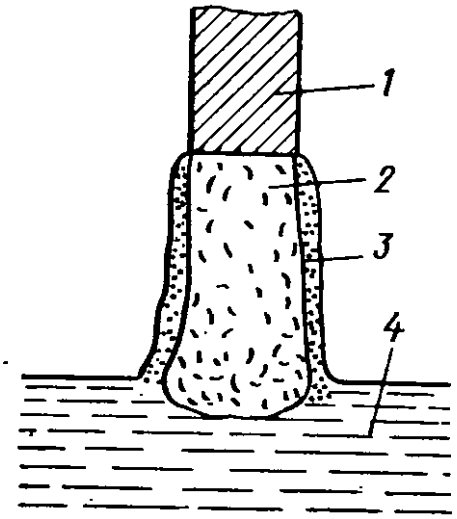


Рис. 105. Катод касания:
1 — катод стальной (полый стержень); *4* — электролит; *2* — застывший кальций; *3* — корочка застывшего электролита

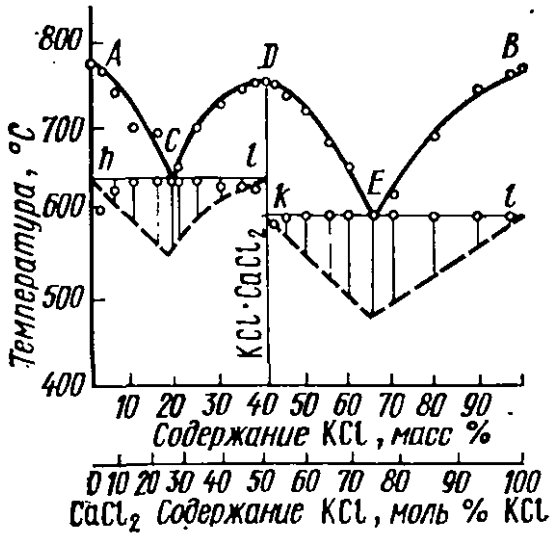


Рис. 106. Диаграмма состояния системы $CaCl_2$—KCl

катода, так чтобы пленка образовавшегося расплавленного кальция сразу же застывала на катодном стержне, то можно получать выход по току ~80%.

Примеси воды, железа и оксида кальция в электролите ухудшают процесс электролиза. Наличие влаги в электролите приводит к электролизу воды, а выделяющийся на катоде водород затрудняет осаждение кальция в компактном виде. Влага способствует гидролизу хлорида кальция, а наличие в электролите $FeCl_3$ каталитически ускоряет степень гидролиза. Образующийся при этом оксид кальция ведет к шлакованию ванн, поэтому содержание CaO в электролите не должно превышать 0,25%.

Получение кальция электролизом хлорида кальция с жидким катодом. Метод получения кальция с катодом касания имеет ряд недостатков: очень велик расход электроэнергии (до 97 кВт·ч/кг металла), расход обезвоженного $CaCl_2$ около 7 кг, металлический кальций даже после дистилляции содержит 0,3—0,4% хлора; очень мала производительность электролизера (9 кг кальция в сутки) и большой расход рабочей силы, в связи с чем был разработан более усовершенствованный и более экономичный способ приго-

товления кальция путем дистилляции его из сплава, получаемого электролизом на жидком катоде. Кальций дает богатые сплавы с алюминием, цинком, магнием, свинцом, серебром и медью. Из указанных сплавов наиболее пригодным в качестве жидкого катода оказался сплав кальций—медь, так как сплавы с одними металлами (цинк, магний) имеют высокую упругость пара второго компонента, с другими металлами — алюминий, свинец — сплавы получаются при высоких температурах, сплав же кальция с медью, содержащий ~65% кальция, можно получать при температуре ниже 700° С, а при температуре дистилляции до 1200° С под вакуумом медь обладает малой упругостью паров. Плотность такого сплава составляет $2{,}1—2{,}2 \cdot 10^3$ кг/м^3, благодаря чему он легко располагается на дне электролизера.

Электролит. Для получения медно-кальциевого сплава был выбран расплав $CaCl_2$ — KCl. Эта система (рис. 106) имеет две эвтектики с т. пл. = 640° С при содержании 19—20 масс.% KCl и 595° С при 65 масс.% KCl. Это позволяет вести процесс электролиза при температурах 650—715° С, при этом плотность электролита меньше плотности получаемого медно-кальциевого сплава.

Электродные плотности тока и межполюсное расстояние. Они влияют на процесс электролиза, так как необходимая температура в электролите поддерживается за счет тепла Джоуля — Ленца. Это достигается при межэлектродном расстоянии ~40 мм. Регулирование температуры осуществляется поднятием и опусканием анода. Катодная плотность тока должна увязываться со скоростью увода выделившегося на поверхности катода кальция в глубь катода. Увеличение анодной плотности тока несколько увеличивает выход по току кальция, так как позволяет быстрее отводить выделившийся на аноде хлор, но превышение критической плотности тока вызывает анодный эффект. Практика установила, что анодную плотность тока следует держать в интервале $1{,}5—2{,}5 \cdot 10^4$ А/м^2, а соотношение катодной и анодной плотностей тока $0{,}64 : 1{,}67 = 0{,}38$ позволяет вести нормальный режим электролиза как по тепловому режиму, так и по выходу по току.

Примеси в электролите. Примеси натрия, углерода являются нежелательными. Натрий, имея близкий потенциал разряда к кальцию, будет выделяться на катоде одновременно с кальцием. При последующей дистилляции кальция натрий возгоняется вместе с ним и при вскрытии реторт загорается, вызывая воспламенение и кальция. Иногда при вскрытии реторт получаются взрывы. Практика показала, что содержание NaCl в электролите не должно превышать 7,6%, после чего электролит вычерпывают и заменяют.

Попадание углерода в электролит, особенно в виде пыли, вызывает образование на поверхности электролита «угольной пены», которая вызывает утечки тока через боковые чугунные стенки ванны. Крупные частицы углерода, оседая на поверхность жидкого медно-кальциевого катода, образуют карбид кальция. Это увеличивает вязкость электролита, повышает напряжение на ванне. При накоплении углерода в электролите его заменяют.

§ 3. Технология процесса получения кальция электролизом с жидким катодом

Технология производства кальция включает в себя три основные стадии: электролиз с получением медно-кальциевого сплава, его дистилляцию и улавливание и регенерацию хлора с получением хлорида кальция.

Электролиз. Ванна перед пуском в течение 3 ч прогревается горящими дровами, после чего ее тщательно очищают от золы, загружают электролитную медь или бедный кубовый медно-кальциевый сплав, полученный после дистилляции, устанавливают аноды на расстоянии не более 30 мм от слоя меди, засыпают пространство между электродами шихтой, содержащей 80—85% $CaCl_2$ и 15—20% KCl, и заливают ~60 кг предварительно расплавленного электролита. В действующем цехе расплавленный электролит берут из работающих ванн. В период пуска напряжение до вывода ванны на нормальный режим поддерживают 30—40 В.

Для нормального режима работы необходимо соблюдать следующие параметры процесса: состав электролита: 80—85 масс.% $CaCl_2$, 15—20 масс.% KCl; температура электролита 650—715° С; уровень электролита 190—240 мм; уровень сплава в ванне 50—200 мм; содержание кальция в богатом сплаве 62—65%; межполюсное расстояние 10—40 мм; напряжение на ванне 7,0—10,0 В; сила тока 11,3—13,0 или 18—24 кА (в зависимости от конструкции электролизера); анодная плотность тока $1{,}5—4{,}5 \cdot 10^4$ А/м^2, катодная плотность тока $0{,}64—0{,}74 \cdot 10^4$ А/м^2.

Очень важно поддерживать температуру не выше 715° С, так как повышение температуры электролита — так называемый «горячий» ход ванны — приводит к усилению растворения кальция в электролите. Для ликвидации «горячего» хода уменьшают межполюсное расстояние и добавляют холодные куски электролита. При температуре ниже 650° С ванна работает на «холодном» режиме, что ухудшает проникновение кальция в глубь жидкого катода. Для ликвидации этого явления увеличивают межполюсное расстояние.

Первоначальная высота жидкого катода 50 мм. Электролиз ведут до увеличения уровня жидкого медно-кальциевого катода до 140—200 мм. Содержание кальция в богатом сплаве при этом не должно превышать 65%, так как плотность сплава может оказаться меньше плотности электролита и он будет всплывать и сгорать. Выход по току при получении 65% сплава составляет 76—77%.

Дистилляция кальция. Ее осуществляют из медно-кальциевого сплава при температуре около 1180° С и остаточном давлении 1,33 Па. Полученный из ванны сплав в твердом виде в загрузочных стаканах опускают в реторту, сверху загрузочного стакана устанавливают сетку, на которую укладывают слой колец Рашига высотой 100—150 мм, которые задерживают капли сплава, уносимые парами кальция. Пары металла передвигаются к охлажденной

поверхности конденсатора, где при 300—700° С кальций конденсируется в твердую фазу. В горячей части конденсатора металл получается более плотным, чем в холодной. Продолжительность одного цикла дистилляции 4—4,5 ч. Скорость дистилляции кальция составляет около 0,005 г/(см^2·с).

В кубовом сплаве после дистилляции содержание кальция составляет 30—35%, который возвращается обратно в электролизер на донасыщение.

Реторту со сплавом после окончания процесса дистилляции вынимают из печи, охлаждают и из нее выбирают полученный кальций. Кальций после дистилляции получается не монолитный, поэтому производят его переплавку при 940—1080° С в атмосфере аргона при остаточном давлении 2660—3225 Па. Полученный компактный металл поступает на упаковку.

На 1 т металлического кальция расходуется 3,1 т хлорида кальция; 0,017 т меди (ГОСТ 859—66); 0,02 т хлорида калия; 0,05 т графита; 0,04 т фторида кальция, 120 м^3 воды. Расход электроэнергии на получение кальция составляет 21 000 кВт·ч, в том числе на дистилляцию 1 т кальция — 5060 кВт·ч. Извлечение кальция в производстве составляет около 94%. Готовый продукт содержит 98% активного кальция.

Улавливание и регенерация хлора с получением хлоридного кальция. Отсасываемый из электролизеров газ, объемное содержание которого 0,7—0,8% хлора, поступает на адсорбцию известковым молоком для получения хлорида кальция. Так как при взаимодействии хлора с известковым молоком образуются кислородные соединения хлора, то для их уничтожения абсорбция хлора осуществляется в присутствии катализаторов ($NiCl_2+CuCl_2+FeCl_3$). Полученный раствор, содержащий около 300 г/л $CaCl_2$, подвергается очистке от железа, алюминия и магния, которые выделяются в виде гидроксидов, и от ионов SO_4^{2-} — в виде $BaSO_4$.

Очищенный раствор $CaCl_2$ подвергается сушке в распылительных сушилках горячим воздухом при 290—320° С. На 1 т $CaCl_2$ расходуется 0,81 т негашеной извести, 0,39 т соляной кислоты, 0,6 кг хлорида меди, 1,2 кг хлорида никеля, 3,1 кг хлорида железа (III), 4,7 кг марганцевой руды, 1,4 т угля.

Полученный хлорид кальция используется в качестве исходного сырья для получения электролизом медно-кальциевого сплава.

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве кальция

Электролизер для получения кальция с катодом касания. Он используется на заводе «Норд» в Битерфельде на силу тока 1000—1200 А, диаметром 400 мм и высотой 350 мм. Изнутри ванна выложена восемью боковыми и одним подовым угольными блоками, стянутыми стальными обручами. Швы заделываются пастой, состоящей из графитового порошка и пека. Между стальным кожухом и угольными блоками помещена теплоизоляция. Над ванной установлена на подвеске стальная катодная штанга диаметром

60 мм, которая штурвалом передвигается вверх и вниз и может передвигаться радиально по всей ширине ванны. Когда длина кальциевой штанги на катоде достигает ~500 мм, электролиз прекращают, кальциевую штангу отбивают, а стальную штангу возвращают снова на электролиз.

Полученный кальций содержит ~98% кальция и имеет ряд примесей — электролит, железо, марганец, алюминий, кремний и др., поэтому его подвергают дистилляции под вакуумом при 1050—1100° С.

Электролизер для получения медно-кальциевого сплава. Электролизер представляет собой чугунную ванну прямоугольной формы, которая является катодом. Над поверхностью катода располагаются графитовые блоки — аноды. Аноды крепятся к металлической траверзе стяжными болтами или контакт графит — сталь осуществляют заливкой чугуном. Подвод тока к анодам производят при помощи гибких медных пакетов, прикрепленных к траверзе.

Регулировка межэлектродного расстояния производится автоматически в зависимости от напряжения на ванне опусканием или подъемом анодов специальным подъемным механизмом с электроприводом. Укрытие ванн выполнено из асбоцементных плит. Чугунная ванна снаружи футерована огнеупорным кирпичом и заключена в металлический кожух. Электролизер не представляет собой герметичный аппарат, поэтому во избежание загрязнения атмосферы цеха хлором ванна работает под небольшим разрежением, которое создается специальным вентилятором, и через ванну просасывается воздух. Хлор получается очень разбавленным: объемное содержание его в отходящих газах составляет 0,7—0,8%. Температура отходящих газов после электролиза 250—350° С. Эти газы проходят через сборный канал, охлаждаясь, и поступают в абсорберы, где улавливаются известковым молоком. На рис. 107 показан электролизер на 20 000 А.

Аппарат для дистилляции кальция из медно-кальциевого сплава представляет собой реторту диаметром 0,351 м, высотой 1,6 м, изготовленную из жароупорной стали марки ЭЯ-1Т с толщиной стенок 10 мм. По высоте реторты установлены ребра жесткости. Снаружи реторты в верхней ее части имеется охлаждаемая проточной водой рубашка. В реторту вставляется загрузочный стакан с кусками медно-кальциевого сплава. Конденсация паров кальция происходит в верхней охлаждаемой части реторты, в которой установлен приемный цилиндр для кальция. Реторта помещается в вакуумную электропечь шахтного типа Ш-1 (ЦЭП-18), мощность которой 45 кВт. Медно-кальциевый сплав из электролизеров выбирается при помощи вакуум-ковша. Для разливки сплава в загрузочные стаканы, направляемые затем в отделение дистилляции, используются вакуум-ковши, в которых имеются устройства для установки шести загрузочных стаканов и специальная поворотная кассета, которая при помощи поворотного механизма позволяет загружать сплав в каждый из стаканов.

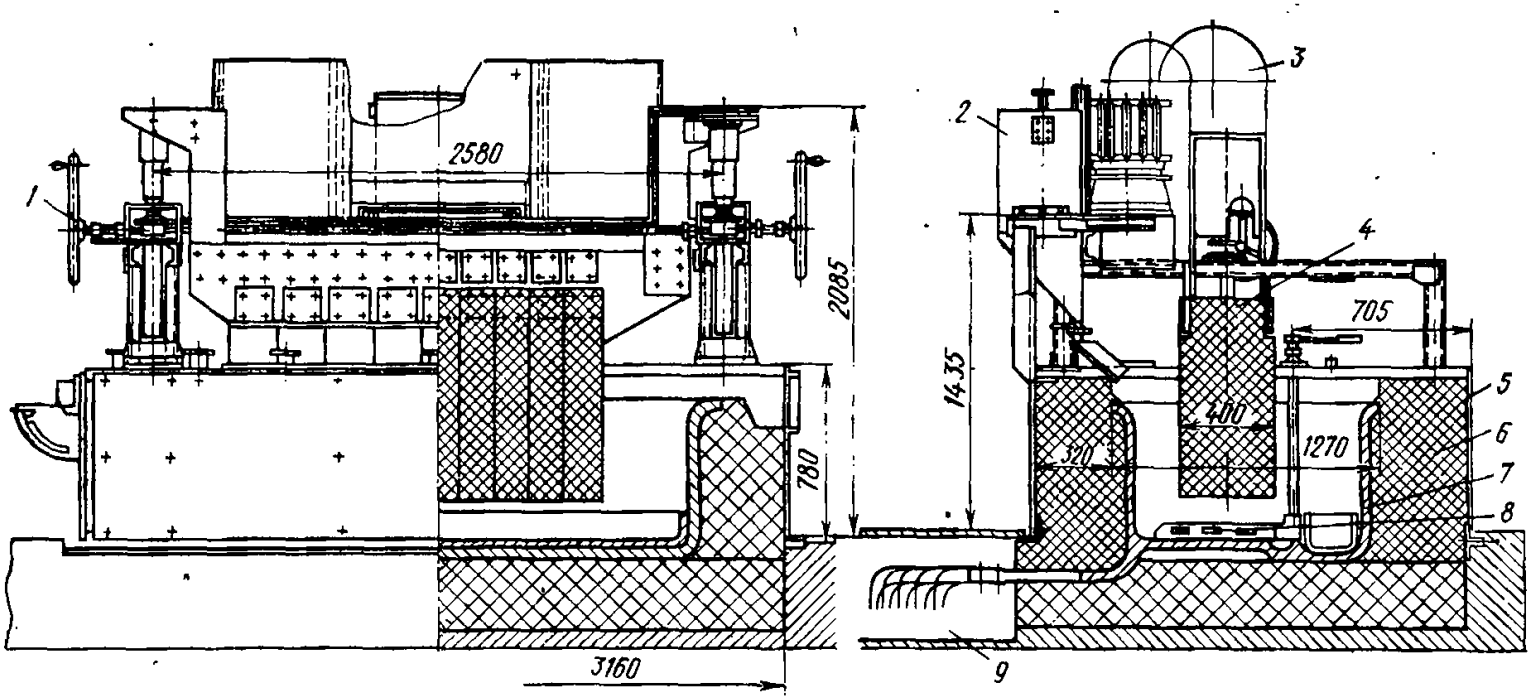


Рис. 107. Электролизер на 20 000 А для получения медно-кальциевого сплава:

1 — подъемные устройства; *2* — бункер; *3* — гибкие шины, *4* — анод; *5* — кожух; *6* — теплоизоляция; *7* — ванна; *8* — скребок; *9* — канал для шин

Абсорбция хлора осуществляется либо в механических абсорберах, которые представляют собой прямоугольную камеру, состоящую из девяти отсеков с горизонтальными мешалками, либо в пенных аппаратах, которые являются наиболее эффективными. Для полноты улавливания хлора устанавливают последовательно два пенных аппарата, работающих по принципу противотока.

Сушка хлорида кальция производится в распылительной сушилке, в которой работает по 12—14 форсунок, позволяющих осуществлять подачу раствора хлорида кальция равномерно по всей окружности сушильной башни.

ГЛАВА XXI

ПРОИЗВОДСТВО ФТОРА [14, 15]

§ 1. Общие сведения

Фтор — один из самых активных элементов периодической системы и образует соединения со всеми элементами. С рядом органических соединений он дает весьма ценные продукты, которые находят широкое применение в целом ряде отраслей народного хозяйства. Отдельные продукты, полученные на его основе, открывают новые широкие перспективы и новые направления использования их в качестве конструктивных материалов для развития новой техники. Широкое применение получили такие фторорганические соединения, как трифторхлорэтилен (фторопласт-3) и тетрафторэтилен (фторопласт-4). Соединения фтора используются в атомной технике для разделения изотопов урана, в качестве фторустойчивых смазочных материалов и др.

Элементарный фтор впервые был получен Муассаном в 1886 г. электролизом безводного фтористого водорода. Надо полагать, что в использованном им фтористом водороде были примеси фторида калия, потому что неоднократные дальнейшие попытки получать фтор из чистой безводной HF оказывались безуспешными, так как безводная чистая плавиковая кислота не проводит электрический ток. Фтор активно реагирует со всеми металлами, однако на некоторых металлах, таких, как медь, никель, железо, он образует настолько прочные пленки, особенно на меди и никеле, что их используют в качестве конструкционных материалов при работе с концентрированным фтором при повышенных температурах. Нержавеющая сталь и мягкое железо могут быть использованы при работе с сухим фтором до температур 400°С. Единственный метод получения элементного фтора—электролиз. Все попытки приготовления фтора химическими методами окончились безуспешно. При получении фтора электролизом имеется, однако, ряд проблем, которые должны быть разрешены для разработки промышленной технологии его получения.

Стандартный потенциал разряда ионов фтора при 25°С равен +2,85 В, следовательно, образование фтора возможно лишь в от-

сутствие других анионов. Поскольку чистая безводная плавиковая кислота не проводит ток, то должны быть найдены такие токопроводящие добавки, которые не реагировали бы с получающимся фтором и позволяли успешно осуществлять процесс электролиза. Такой же вопрос возникает и при выборе анодного материала, на котором должен выделяться фтор, при подборе конструктивных материалов на всех стадиях его производства, при создании особо герметичных аппаратов, учитывая особую токсичность элементарного фтора, и охране природы.

§ 2. Теоретические основы процессов получения фтора

Электролит. Для подбора электропроводящего электролита в качестве добавок к безводной плавиковой кислоте могут быть использованы лишь фториды щелочных металлов, которые хорошо растворяются в безводной HF. Пригодными для этих целей оказались лишь кислые соли фторида цезия и фторида калия. Другие кислые соли фторидов оказались непригодными, так как гидрофторид натрия разлагается без плавления при температуре выше 100° С, а гидрофторид лития уже при комнатной температуре диссоциирует на фторид лития и HF. Использование кислого фторида аммония невозможно, так как при электролизе может происходить образование фторидов азота.

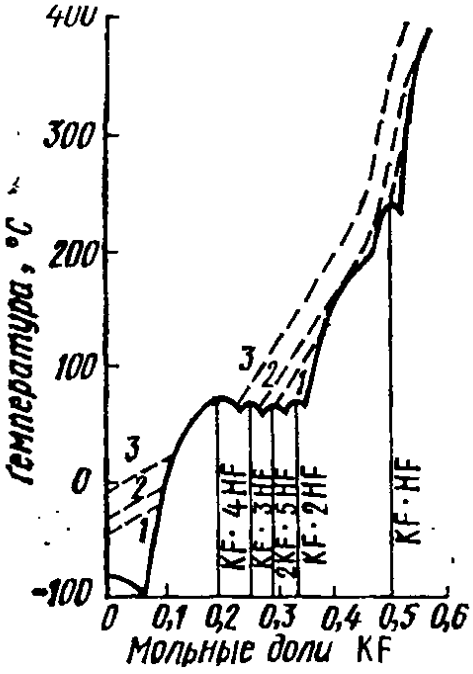


Рис. 108. Диаграмма плавкости системы KF—HF. Пунктиром показаны изобары, отвечающие давлению паров HF над расплавами при температуре их плавления:
1 — при 6650 Па; *2* — при 13 300 Па; *3* — при 33 250 Па

Хотя кислый фторид цезия CsF·3HF очень заманчив для использования его в качестве электролита, так как он плавится при 32,6° С, однако из-за дефицитности цезиевых солей он не применяется. Единственной электропроводящей добавкой, нашедшей использование в промышленной практике производства фтора, оказался фторид калия. С плавиковой кислотой фторид калия дает несколько конгруэнтно плавящихся соединений. Из диаграммы плавкости системы KF—HF, приведенной на рис. 108, видно, что соединение KF·HF плавится при 239,0° С, а соединение KF·2HF — при 71,7° С. Эти два электролита и были приняты для использования, однако, еще и потому, как видно из рис. 108, что над этими электролитами образуется меньшая упругость паров HF. Это позволяет получать фтор, менее загрязненный парами HF.

В практике электролит KF·HF, содержащий ~25% HF, используется при осуществлении так называемого высокотемпературного электролиза при ~250°С, а электролит KF·2HF, в котором 40%

HF, применяется при организации среднетемпературного или трифторидного электролиза при ~100°С.

При электролизе на аноде выделяется фтор, а на катоде — водород. Учитывая большое сродство фтора к водороду при электролизе должны быть приняты меры к полному их разделению.

Примеси в электролите. Такие примеси, как сульфаты, хлориды, силикаты, сильно снижают выход по току, а присутствие в электролите влаги приводит к тому, что фтор, выделившийся на аноде, взаимодействует с водой по реакциям

$$2F_2 + H_2O \rightarrow F_2O + 2HF$$

или

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4HF$$

Кроме этих реакций идут еще на аноде электрохимические реакции:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+ \text{ и } 2H_2O + 4F^- - 4e^- \rightarrow 2F_2O + 4H^+$$

Анодный материал. К используемым в производстве фтора анодным материалам предъявляются следующие требования: они должны обладать небольшим электросопротивлением и хорошими свойствами для создания электрического контакта к токоподводу; плотность их должна быть больше плотности электролита, чтобы в случае поломки они тонули в электролите, и главное, конечно, должны быть стойки к фтору. Материалами, удовлетворяющими этим требованиям, являются уголь и графит, причем на качество анодов влияет технология их изготовления. Наиболее стойкими оказались обожженные угольные аноды, полученные из термоантрацита или нефтяного кокса и изготовленные прессованием в «глухую» матрицу, а не на «прошивных» прессах. Недостаток угольных анодов — их склонность к анодным эффектам и большая чувствительность к влаге.

§ 3. Технология и технологическая схема производства

Технологическая схема производства фтора состоит из следующих стадий: подготовки фтористого водорода и электролита; электролиза; очистки полученных при электролизе газов; компримирования, хранения и транспортировки фтора.

Подготовка фтористого водорода и электролита. Исходное сырье для получения фтора — жидкий фтористый водород. Последний, содержащий 99,95% HF, поступает на завод в железнодорожных цистернах, откуда передается в имеющиеся на заводах танки. Необходимый для пуска электролиза электролит готовят смешением фтористого водорода и чистого гидрофторида калия в стальных обогреваемых баках емкостью 2270 л. Фтористый водород поступает из испарителей, куда он передавливается азотом из танков; по-

лученный газообразный HF поступает также и для питания электролизеров. При приготовлении электролита фтористый водород поступает в бак через специальный барботер, чем одновременно достигается и хорошее перемешивание подготавливаемого электролита. Электролит должен быть хорошо очищен от влаги, что достигается путем пропускания фтора через электролит со скоростью ~450 г/ч в течение 16 ч, после чего содержание влаги снижается с 1 до 0,4 масс. %. В полученный электролит для уменьшения анодных эффектов добавляют ~2% фторида лития.

Электролиз. Как указывалось, для придания безводной HF электропроводности в электролит добавляют KF. Удельная электропроводность электролита составляет около 18 См/м, а плотность при 100°С ~$1{,}9 \cdot 10^3$ кг/м³, при работе на гидрофторидном электролите, содержащем 75% фторида калия и 25% HF. Процесс осуществляют при 250°С.

При катодной плотности тока ~600 А/м², анодной 700—800 А/м² выход по току составляет ~80%. Для автоматической подачи фтористого водорода по мере его израсходования во время электролиза некоторые электролизеры устанавливают на весы. Сложность проведения высокотемпературного процесса заключается в трудности поддержания температуры в довольно небольшом интервале, что осуществляется при помощи внешнего обогрева и охлаждения. В отдельных конструкциях электролизеров использовано особое устройство для охлаждения при помощи дифенилоксида, температура кипения которого (259°С) ненамного превышает температуру электролита в электролизере. Когда температура дифенилоксида поднимается до 260°С, он начинает испаряться из стальной рубашки, находящейся в электролизере. Пары его поступают в конденсатор, охлаждаемый водой, откуда конденсат дифенилоксида возвращается обратно. Некоторые электролизеры работают с принудительной циркуляцией электролита, что позволяет легче регулировать температурный режим и работать при несколько более высокой плотности тока. Аноды для гидрофторидного процесса выполняют из графита, а катоды из магниевого сплава (Mg+2%Mn) или из меди.

При осуществлении трифторидного процесса используется электролит, содержащий по массе ~60% KF и 40% HF, что позволяет вести процесс при температуре ~100°С. Применение такого электролита облегчает поддержание необходимого температурного режима, так как отпадает необходимость внешнего подогрева, а также создается возможность поддержания содержания HF в электролите в более широком диапазоне. Катоды для этого процесса выполняют из мягкой стали, а аноды из угля, изготовленного из термоантрацита, так как графитовые аноды оказались непригодными. Процесс осуществляют при анодной плотности тока ~1000 А/м² и катодной ~1500 А/м², напряжение на ванне 8—12 В и выход по току ~90%. На получении 1 т фтора расходуется 1,2 т фтористого водорода, 50 кг гидрофторида калия и ~20 000 кВт·ч электроэнергии.

В цехе производительностью 3,5 т фтора в сутки установлено 40 электролизеров трифторидного типа на силу тока 16 кА. Для устранения анодных эффектов, которые иногда возникают при работе, электролизер подключается к независимому источнику тока, и кратковременно напряжение между электродами повышается до 40—60 В. Предполагается, что анод очищается от образовавшейся на нем пленки фторуглеродистых соединений за счет повышения

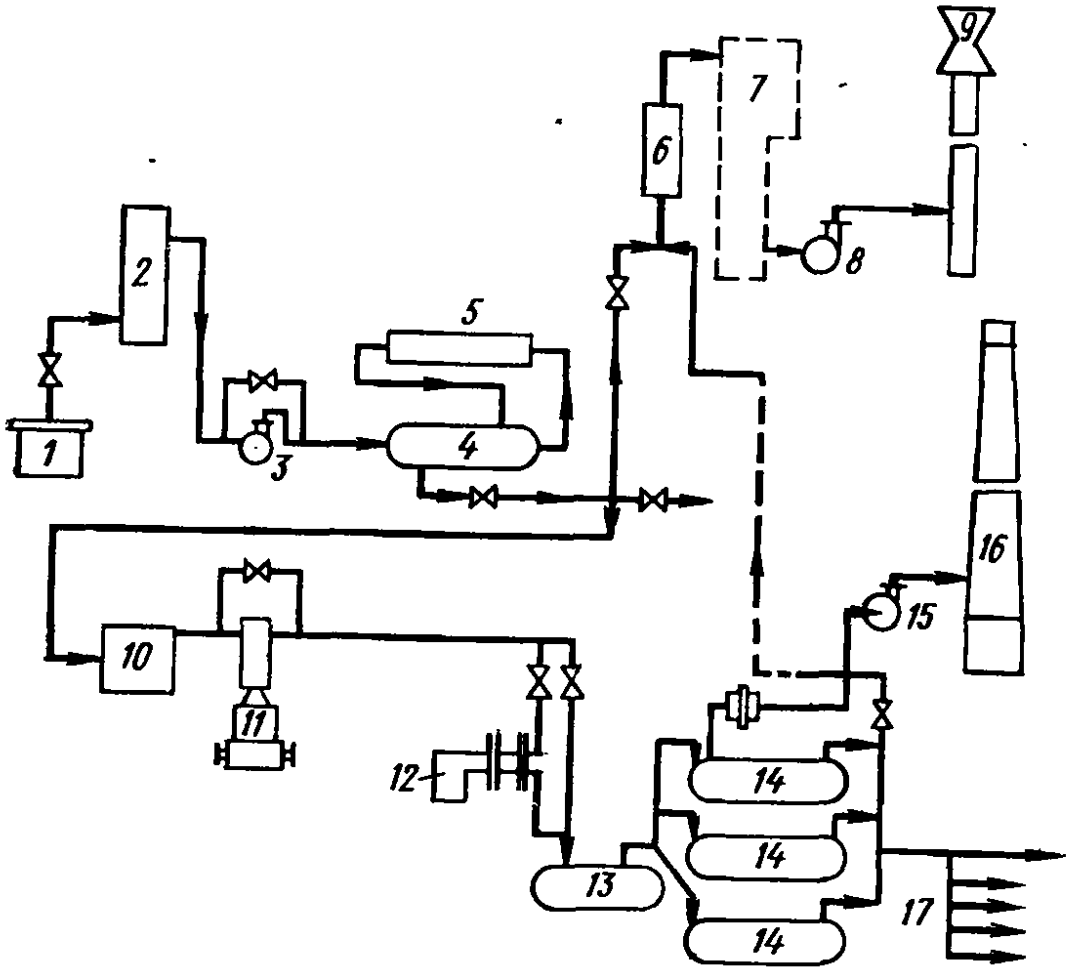


Рис. 109. Принципиальная схема цеха по производству фтора: *1* — электролизер; *2* — металлокерамические фильтры; *3* — газодувка; *4, 5* — низкотемпературный конденсатор; *6* — теплообменник; *7* — потребитель; *8* — вентиляционная система; *9* — вентиляционная труба; *10* — абсорбер; *11* — поршневой компрессор; *12* — диафрагменный компрессор; *13* — ресивер; *14* — хранилище для сжатого фтора; *15* — вентилятор; *16* — вентиляционная труба; *17* — раздаточный коллектор

температуры на нем. Отработанный после отключения ванн электролит через монтежю передавливается в баки-отстойники, откуда ~80% его возвращается обратно в цикл производства.

Очистка полученных при электролизе газов. Газы, выходящие из электролизера, особенно фтор, захватывают с собой некоторое количество пылеобразного электролита, который может забивать арматуру и контрольно-измерительные приборы, поэтому проводят очистку фтора пропусканием его через пылеотстойники и металлокерамические фильтры. Газы уносят с собой также от 7 до 15 об.% HF, 0,5—1,0% кислорода, небольшие количества оксида фтора и фторуглеродных соединений и ~1% инертных газов.

От фтористого водорода газы (водород и фтор) очищают охлаждением их до —50°С; при этом происходит конденсация его,

что снижает содержание HF в водороде до ~3 об.%, а во фторе до 4 об.%. Сконденсированный фтористый водород собирается в емкость на 700 л, откуда азотом передавливается через испарительную систему обратно на питание электролизеров. В случае необходимости, для более полной очистки фтористый водород пропускают через пористые таблетки из фторида натрия. Последний присоединяет к себе HF, благодаря чему содержание HF в газе снижается до 0,5 об.%. После прогрева таблеток до 350°С из них отщепляется HF.

Компримирование, хранение и транспортировка фтора. Полученным при электролизе фтором заполняют танки емкостью 13 м³, откуда по трубопроводам он передается в цехи-потребители. Емкости снабжены предохранительными разрывными мембранами. Компримирование фтора осуществляют мембранными компрессорами до 98,1—196,2 Па. Сжатым фтором заполняют стальные или никелевые баллоны с сильфонными или мембранными вентилями. Для перевозки фтора используют большие емкости (2—6 м³), оборудованные на автоприцепах. Принципиальная технологическая схема производства американского фторного цеха производительностью 3,5 т в сутки показана на рис. 109.

§ 4. Контроль производства

Производство фтора в высшей степени автоматизировано. Электролизеры оснащены автоматической системой питания их фтористым водородом. Производство оборудовано самопишущими приборами, сигнализаторами, уровнемерами, плотномерами и другими приборами, которые позволяют фиксировать и поддерживать на необходимом уровне следующие параметры процесса: в электролизерах — силу тока, напряжение, температуру электролита, концентрацию фтористого водорода в электролите, уровень электролита в ванне, давление в газовых камерах электролизера, электрическую изоляцию ванн. Определяется также расход фтористого водорода, выход фтора, качество исходного фтористого водорода и состав полученного фтора, а также состав воздуха, выбрасываемого в атмосферу.

§ 5. Аппаратура, используемая в производстве фтора *

Доставку фтористого водорода осуществляют в железнодорожных цистернах емкостью в 45,4 т, а танки для приемки фтористого водорода устанавливаются вместимостью в 54,4 т. Фтор на очистку подается пятиступенчатой центробежной газодувкой под избыточным давлением 19,285 Па, а водород под избыточным давлением 7980 Па стандартной лопастной газодувкой. Пятиступенчатая газодувка используется и для транспортировки фтора по коммуника-

* Приводится описание аппаратов, установленных в американском фторном цехе производительностью 3,5 т в сутки.

циям. Корпус газодувки и рабочее колесо изготовлены из монель-металла, а для уплотнения применяется алюминий.

Для охлаждения фтора используют конденсаторы трубчатого типа из монель-металла, в которых хладагентом является фреон, циркулирующий по медным трубкам, а анодный газ поступает в межтрубное пространство.

Для заполнения фтором танков-хранилищ, емкость которых составляет 13 т, применяются диафрагменные компрессоры, повышающие давление фтора на $5{,}6 \cdot 10^5$ Па.

Компримирование фтора до $10—20 \cdot 10^5$ Па производят мембранными компрессорами, производительность которых может достигать нескольких десятков кубометров газа в час.

Электролизеры для получения фтора. Для получения фтора предложено два принципиальных направления в конструировании электролизеров, в которых было бы предусмотрено хорошее разделение электродных продуктов — фтора и водорода, т. е. электролизеры U-образного типа и диафрагменные электролизеры коробчатого типа с плоскопараллельным расположением электродов. Преимущественное распространение получили электролизеры второго типа, которые могли позволить создавать электролизеры большой мощности.

Основные положения конструирования электролизеров диафрагменного типа заключаются в том, что электроды (анод и катод) выполняются в виде плоских устройств, прикрепленных к крышке электролизера, а между ними устанавливаются перегородки — колокола, играющие роль диафрагмы. Иногда к нижнему краю колокола крепится еще сетка-диафрагма. Эти колокола-диафрагмы погружают в электролит на 100—150 мм для создания гидравлического затвора, препятствующего попаданию фтора в катодное пространство.

Для охлаждения или подогрева электролита применяют змеевиковые устройства или устанавливают рубашки на корпусе ванны. В отдельных конструкциях высокотемпературных электролизеров используют оригинальные устройства для охлаждения электролита при помощи дифенилоксила.

В зависимости от состава электролита корпус ванны выполняют из монель-металла, магниевого сплава, хромоникелевой стали, никеля и его сплавов или стали. Катоды для гидрофторидных ванн делают из меди или магниевого сплава (Mg+2% Mn), а для трифторидных — из мягкой стали. Аноды изготавливают из угольных или графитовых блоков, которые размещаются в колоколах-диафрагмах.

На рис. 110 приведена в качестве примера схема диафрагменного типа электролизера. В таких электролизерах к анодной крышке прикреплен колокол-диафрагма, погруженный в электролит, внутри которого помещается угольный анод, выполненный в виде плоского блока, к которому осуществлен подвод тока при помощи медного стержня, заделанного в тело анода и изолированного от анодной крышки тефлоновыми прокладками. С двух сторон колокола-ди-

афрагмы подвешены катоды, изготовленные в виде плоских перфорированных стальных листов, подвешенных и приваренных ко второй стальной крышке электролизера, служащей одновременно катодным токоподводом. Между анодной и катодной крышками

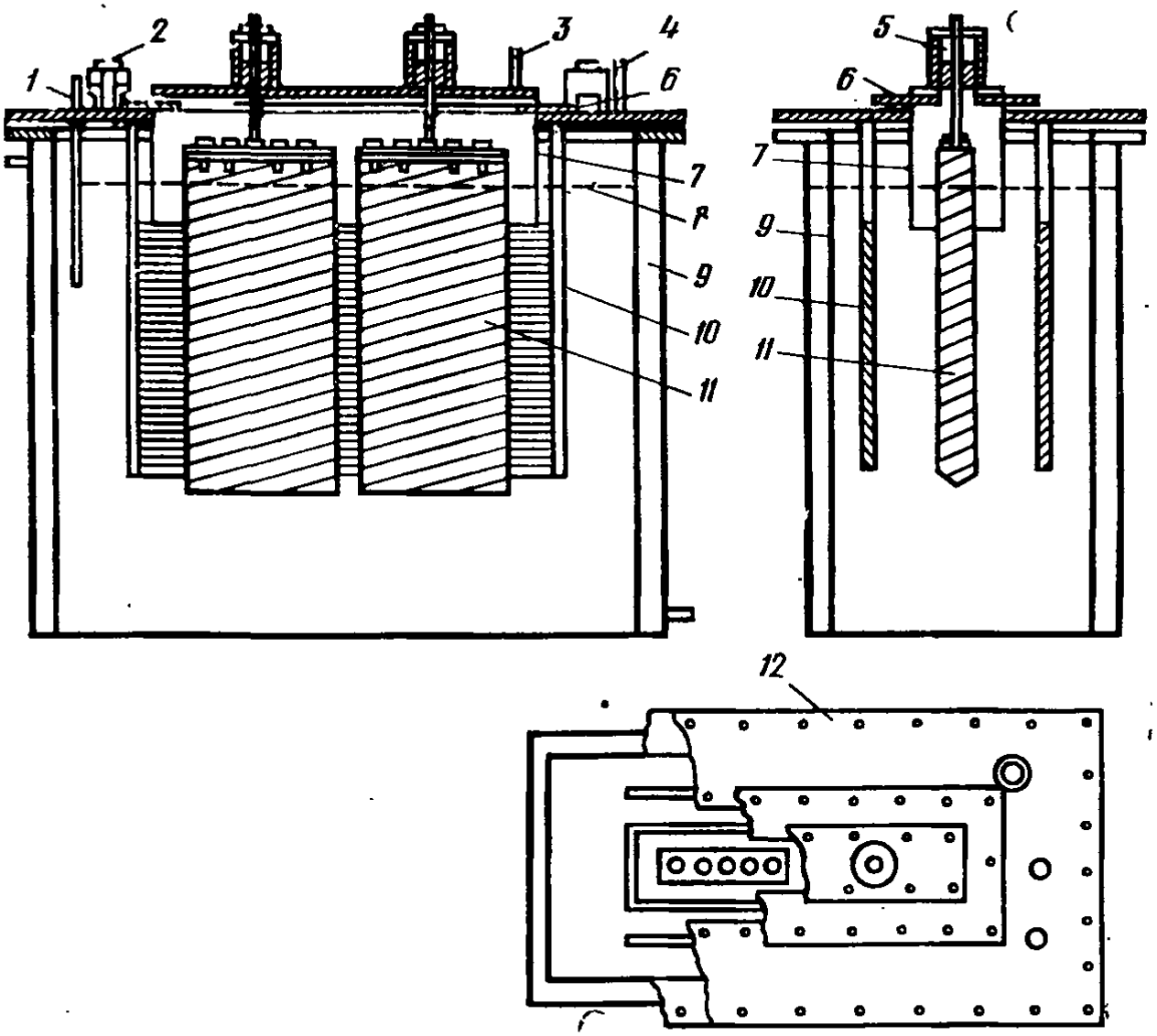


Рис. 110. Электролизер. Схема диафрагменного электролизера:
1 — ввод HF; *2* — предохранительный клапан; *3* — вывод фтора; *4* — вывод водорода; *5* — изолятор анода; *6* — изоляционная прокладка; *7* — колокол-диафрагма; *8* — уровень электролита; *9* — паро-водяная рубашка; *10* — катоды; *11* — аноды; *12* — крышка

прокладывается изоляционная плита. В катодной крышке имеются две трубки: одна для отвода водорода, а вторая, углубленная в католит, для питания электролизера фтороводородом. Фтор отводится из трубки, приваренной к анодной крышке. Обе крышки герметично закрывают электролизер, а катодная крышка электрически изолирована от корпуса ванны, который снабжен паро-водяной рубашкой.

Широкое распространение в США получили трифторидные электролизеры на 6 кА фирмы «Хукер». Такой электролизер представляет собой прямоугольную коробку, изготовленную из листового монель-металла толщиной 10 мм, и состоит из двух секций, которые разделены друг от друга системой охлаждения. В каждой секции

размещается по одному анодному и катодному комплекту. Катодный комплект изготовляется из стальных пластин толщиной 6 мм. На расстоянии 35 мм от катодных пластин размещаются анодные

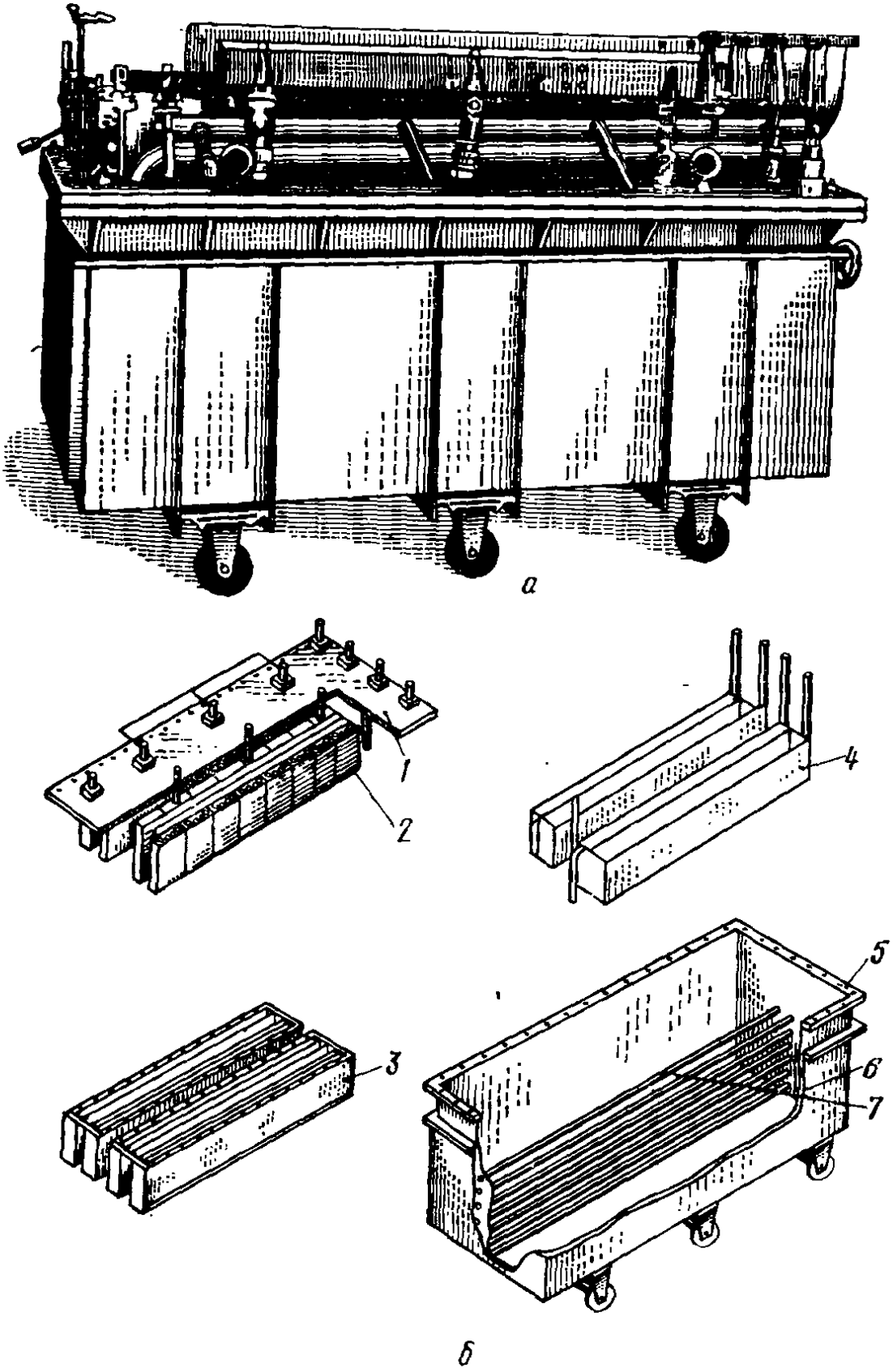


Рис. 111. Электролизер на 6000 А:
а — внешний вид; *б* — отдельные детали; *1* — крышка; *2* — анодный блок; *3* — диафрагмы; *4* — катодный блок; *5* — корпус; *6* — водяная рубашка; *7* — трубчатый теплообменник для охлаждения

угольные плиты размерами 200×500×50 мм, которые собираются в анодный комплект, состоящий из 8 пар таких плит, прикрепленных к обеим сторонам бруса из хромомолибденовой стали. Анод-

ный комплект крепится на крышке ванны. Между электродами размещена перегородка-колокол, приваренная к крышке ванны и погруженная на 100 мм в электролит, к которой при помощи электрически изолирующих тефлоновых муфт присоединена сетка-диафрагма.

Система охлаждения, разделяющая ванну на две секции, состоит из 20 трубок из монель-металла диаметром 50 мм. Для охлаждения используется также стальная водяная рубашка, прикрепленная к корпусу ванны. Общая поверхность теплопередачи системы 7,5 м^2. Внешний вид ванны и устройство отдельных узлов показаны на рис. 111.

Имеются предложения осуществлять электролиз при помощи переменного тока промышленной чистоты. Для этого предложено воспользоваться выпрямляющим свойством кобальта, который позволяет при пропускании через него переменного тока выделяться на нем водороду при 8 В, в то время как фтор даже при 20 В не выделяется.

Используя в качестве анода уголь, а в качестве катода кобальт, электролиз осуществляют в трифторидном электролите с добавкой 1% фторида лития при 100° С и напряжении 8—20 В.

Разработана интересная конструкция открытого электролизера для получения фтора из трифторидного электролита. Герметичной является только анодная ячейка. В этой конструкции используется полый пористый угольный анод. Выделяющийся на аноде фтор под давлением наружного слоя электролита проходит через поры во внутреннюю полость анода, из которого удаляется по медной трубке, укрепленной в крышке анода. Медная трубка является одновременно токоподводом к аноду. Положительной особенностью такой конструкции является еще и то, что расстояние между электродами в ней может быть минимальным.

§ 6. Техника безопасности, охрана труда, промышленная санитария и охрана окружающей среды

Фтористый водород и фтор — это яды, поражающие слизистые оболочки глаз, рта, гортани, бронхов, желудка и легких; они вызывают общее токсическое действие, вызывая явления общего отравления. Порогом раздражающего действия фторсодержащих газов является концентрация $6—8 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3, а при содержании в воздухе $50 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3 наступает сильное раздражение слизистых оболочек.

В производстве фтора поэтому необходимо строго выдерживать основные правила ведения технологического процесса, который должен быть максимально механизирован и автоматизирован. Должна быть осуществлена абсолютнейшая полная герметизация аппаратуры, а наиболее ответственные аппараты — электролизеры — устанавливают в изолированные кабины. Аппаратчики контролируют их работу по приборам, вынесенным в отдельное помещение.

Все газовые выбросы и сточные воды подлежат специальной очистке, которая устраняет попадание соединений фтора в сточные воды и не позволяет иметь концентрацию фтористого водорода в воздухе выше $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3.

Работающие с фтористым водородом и фтором должны пользоваться защитными очками, маской и резиновыми перчатками и иметь при себе противогаз марки Е(БКФ). При выполнении особо опасных работ работающие должны находиться в герметичных пневмокостюмах и использовать шланговые противогазы. Все работающие обеспечиваются специальным профилактическим питанием, которое дополнительно должно содержать много молочной кислоты, витамины С и D и до 2 г кальция в сутки.

ГЛАВА XXII

ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЯ [1, 2, 5, 16, 17, 18]

§ 1. Общие сведения

Сплавы на основе алюминия широко используются в различных областях машиностроения, в авиа- и автомобилестроении, в транспортном машиностроении, в домостроительной технике и строительстве мостов. Чистый алюминий используется в электротехнике для изготовления конденсаторов, выпрямителей, шинопроводов и кабелей, а также и для предметов бытового пользования. Порошок алюминия применяют для получения ряда тугоплавких металлов путем восстановления их из оксидов в процессах алюмотермии, так как при горении алюминия выделяется большое количество теплоты. Это свойство используется и при применении его в ракетных топливах.

О значении алюминия в развитии ряда отраслей техники говорит то, что только в США в 1974 г. его было произведено 4474 тыс. т.

Впервые алюминий был получен путем вытеснения его калием из хлорида алюминия.

Затем алюминий готовили действием натрия на расплавленную смесь солей $AlCl_3 \cdot NaCl$. Алюминий оказался дорогой и не мог найти широкого использования, и только после открытия электролитического способа его получения производство начало сильно развиваться. Электролитический способ получения алюминия, предложенный в 1886 г. почти одновременно Эру во Франции и Холлом в США, заключался в электролизе оксида алюминия, растворенного в расплавленном криолите. Процесс осуществляют в таких условиях, что алюминий осаждается в нижней части электролизера на катоде, изготовленном из подовых угольных блоков, покрывая которые, он уже сам становится катодом. Графитовые аноды располагаются вдоль поверхности катода.

Большое значение в разработке теории, технологии и технического оформления процессов имели работы советских ученых и ин-

женеров. Благодаря работам К. И. Байера, А. А. Яковкина, И. С. Лилеева, А. И. Кузнецова, Е. И. Жуковского, И. П Талмуда, Я. М. Песина и других было организовано производство чистого оксида алюминия, а на основании работ П. П. Федотьева, П. Ф. Антипина, Ю. В. Баймакова, В. П. Машовца, В. М. Гуськова, Г. А. Абрамова, А. И. Беляева, М. М. Ветюкова, А. А. Костюкова и других было организовано производство электролитического алюминия.

Первое производство алюминия в СССР было организовано в 1932 г. на базе Волховской гидроэлектростанции. Основной принцип электролитического получения алюминия из растворенного в криолите оксида алюминия сохранился и сейчас на всех заводах, однако произошло значительное усовершенствование технического оформления всех стадий производства.

В последнее время появились сообщения о том, что в США разработан новый процесс получения алюминия, в котором электролизу подвергают расплав электролита, содержащего хлорид алюминия. При электролизе образуются алюминий на катоде и хлор на аноде. Хлор используется для хлорирования алюминиевого сырья с целью приготовления хлорида алюминия. Указывается, что по новому способу расход электроэнергии на получение алюминия сокращается на 30%.

§ 2. Теоретические основы процесса

Электролит. Электролитом для получения алюминия является раствор оксида алюминия в криолите Na_3AlF_6. Как видно из диаграммы состояния системы $NaF—AlF_6$ (рис. 112), в ней имеется одно конгруэнтно плавящееся соединение — криолит (25 моль. % AlF_3) с температурой плавления 1008,5° С. При растворении в криолите около 20 моль. % оксида алюминия *температура* расплава понижается до 960° С. Это последнее позволяет осуществлять процесс электролиза при указанной температуре, так как повышение температуры электролита значительно понижает выход по току.

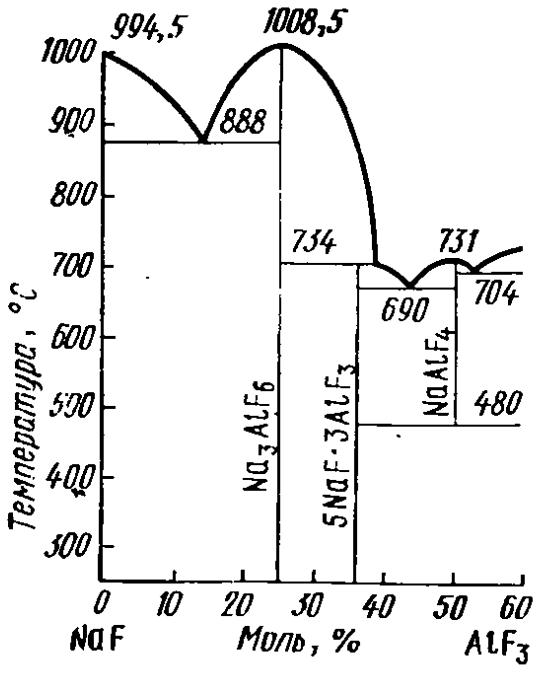


Рис. 112. Диаграмма состояния системы $NaF—AlF_6$

Добавки. Добавками в электролит отдельных солей можно добиться некоторого снижения температуры, однако при выборе их следует иметь в виду, что катионы добавок должны быть более электроотрицательные, чем Al^{3+}, а анионы более положительные, чем O^{2-}, иначе будет происходить загрязнение алюминия и анодных газов нежелательными примесями. Кроме этого, добавки должны незначительно изменять физико-химические свойства электролита:

вязкость, электропроводность и особенно плотность его, так как плотность электролита должна быть меньше плотности алюминия, который должен собираться на дне электролизера. Полезными добавками в определенных количествах являются CaF_2, MgF_2, NaCl, $BaCl_2$ и LiF.

В последнее время много работают над введением в электролит алюминиевых ванн соединений лития, так как, понижая электросопротивление электролита, они уменьшают расход электроэнергии. Кроме того, присутствие их в электролите уменьшает выделение фторидов.

Примеси. Примеси в электролите, такие, как железо, кремнезем, диоксид титана, сульфаты и сульфиды, оксиды натрия, кальция и влага, ухудшают процесс электролиза. Железо переходит в катодный алюминий. Кремнезем частично восстанавливается алюминием и тоже попадает в катодный металл, загрязняя его так же, как и железо. Часть кремнезема взаимодействует с криолитом, давая летучее соединение SiF_4, что ведет к потерям фтора. Кремнезем может давать карбид кремния, который оседает на подине и повышает сопротивление, а также может образовывать алюмосиликаты, что увеличивает вязкость электролита. Аналогично кремнезему ведет себя диоксид титана. Влага, попадающая в электролит, взаимодействует с криолитом, разлагая его на фторид натрия, оксид алюминия и фтористый водород. Последний улетучивается из ванн, вызывая потери фтора.

Сульфаты в расплаве реагируют с криолитом и углем по реакции

$$3Na_2SO_4 + 2Na_3AlF_6 + 3C \rightarrow 12NaF + Al_2O_3 + 3SO_2 + 3CO$$

или восстанавливаются алюминием до сульфида натрия:

$$3Na_2SO_4 + 8Al \rightarrow 4Al_2O_3 + 3Na_2S$$

Сульфид натрия, как было установлено в производстве натрия, окисляется кислородом вновь до сульфата, который опять будет вступать во взаимодействие с алюминием, и т. д., что будет приводить к потерям выхода по току алюминия.

Оксиды натрия, взаимодействуя с криолитом, разлагают его на оксид алюминия и фторид натрия.

Как видно, ряд примесей приводит к изменению состава электролита в неблагоприятную сторону, увеличивая в нем содержание NaF и уменьшая концентрацию фторида алюминия, а это уже может привести к выделению при электролизе металлического натрия.

Электродные плотности тока. Выбор электродных плотностей тока является существенным фактором при проведении процесса электролиза. Как показали лабораторные исследования, имеется максимум на кривой зависимости выхода по току от катодной плотности тока; причем этот максимум с ростом плотности тока сдвигается в сторону меньших криолитовых отношений *. Это объ-

---

* Криолитовым отношением называется отношение числа молей NaF к 1 молю AlF_3 в системе NaF—AlF_3.

ясняется концентрационной поляризацией на катоде за счет обеднения прикатодного слоя ионами Al^{3+}. Повышение анодной плотности тока приводит к уменьшению расхода материала анода на 1 А·ч, однако при этом следует иметь в виду, что повышение анодной плотности тока выше определенной критической плотности вызывает образование анодных эффектов.

В электролите, состоящем из криолита и глинозема, согласно теории П. П. Федотьева криолит полностью диссоциирован на ионы Na^+ и AlF_6^{3-}, а глинозем диссоциирован в очень малой степени по уравнению

$$Al_2O_3 \rightleftarrows Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

Электрический ток переносится главным образом ионами Na^+ и AlF_6^{3+}.

На аноде происходит разряд анионов AlO_3^{3-}; при этом прианодный слой обедняется глиноземом, так как в анодном процессе расходуются два аниона AlO_3^{3-}, а при распаде Al_2O_3 образуется один анион AlO_3^{3-} и обогащается фторидом алюминия

$$2Al_2O_3 \rightleftarrows 2Al^{3+} + 2AlO_3^{3-}$$

$$2AlO_3^{3-} - 6e^- \rightarrow Al_2O_3 + 1{,}5O_2$$

$$Al_2O_3 - 6e^- \rightarrow 2Al^{3+} + 1{,}5O_2$$

$$Al^{3+} + AlF_6^{3-} \rightarrow 2AlF_3$$

На катоде происходит разряд Al^{3+}:

$$2Al^{3+} + 6e^- \rightarrow 2Al$$

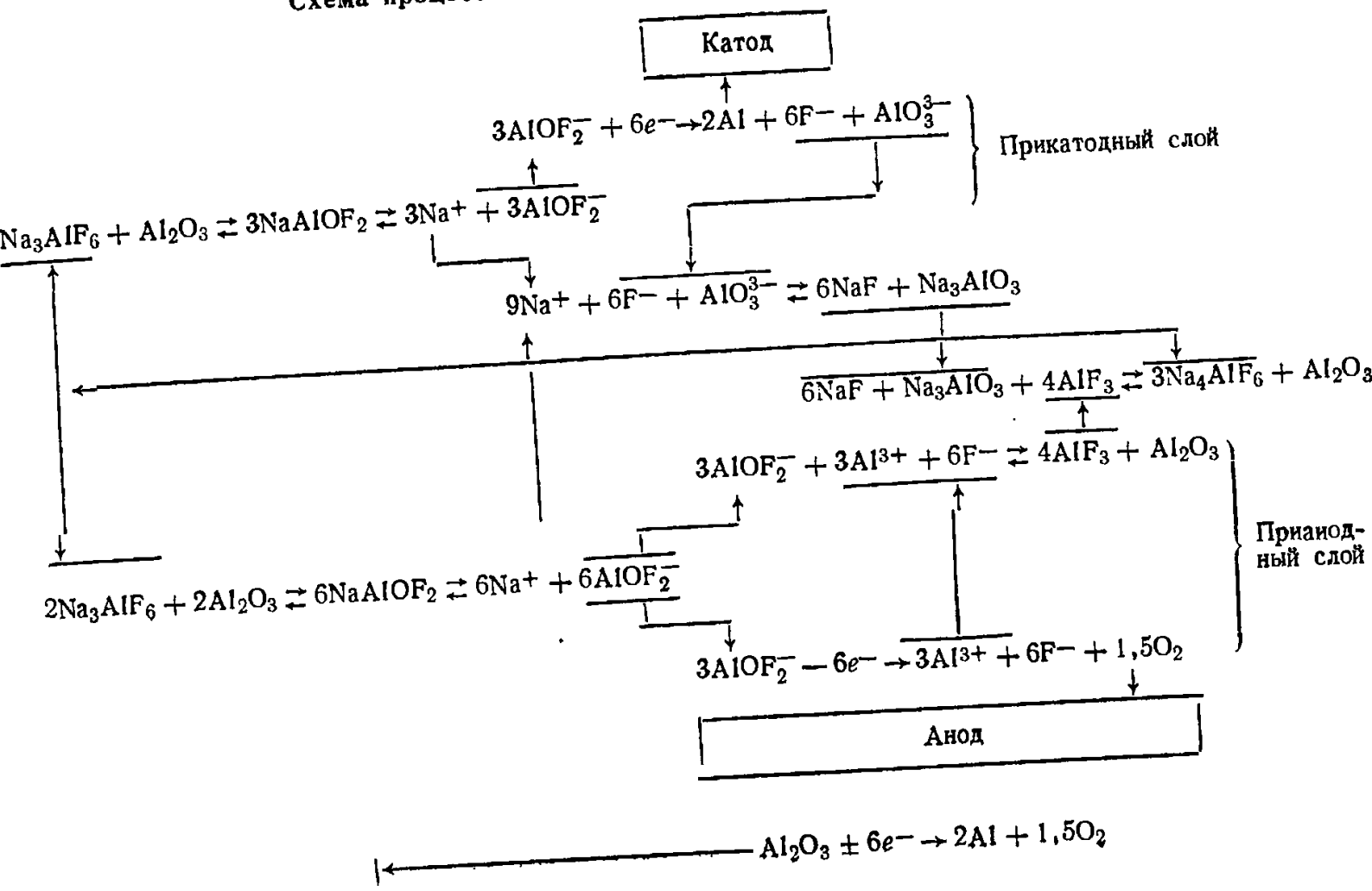
При этом в прикатодном слое, который будет обогащаться катионами натрия и анионами AlO_3^{3-}, будет накапливаться алюминат натрия. При перемешивании электролита, которое происходит в промышленной ванне, алюминат натрия взаимодействует с фторидом алюминия и вновь образуются криолит и глинозем. Следовательно, единственным продуктом, который подвергается электролизу, является глинозем.

Дальнейшим развитием теории П. П. Федотьева являются представления, основанные на криоскопических исследованиях криолит-глиноземных расплавов, о том, что расплав состоит из катионов натрия и оксифторидных анионов:

$$Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \rightleftarrows 3NaAlOF_2 \rightleftarrows 3Na^+ + 3AlOF_2^-$$

и что промежуточные процессы происходят с участием этих анионов. Учитывая малоподвижность анионов $AlOF_2^-$, считается, что перенос тока осуществляется только ионами Na^+. Для наглядности приводится примерная схема процессов, происходящих в ванне:

Схема процессов в аллюмииевой ванне



Кроме указанных процессов, ухудшающих электролиз, связанных с присутствием примесей, электролиз нарушается еще рядом других явлений. На аноде периодически возникают анодные эффекты, которые устраняются добавлением глинозема.

Выделение натрия, происходящее при изменении состава электролита, приводит к разрушению угольной футеровки. Алюминий может взаимодействовать с углеродом и образовывать карбид алюминия, который способствует проникновению металла в трещины и поры катодных блоков, разрушая их. Для устранения разрушения угольной футеровки на последней организуют гарнисаж.

Уменьшение выхода по току происходит за счет взаимодействия растворенного в электролите алюминия с анодными газами и кислородом воздуха, чему способствуют циркуляция электролита и повышение температуры.

§ 3. Технология производства алюминия

Технология производства алюминия состоит из следующих основных процессов: подготовки сырья и исходных материалов, электролиза и рафинирования алюминия. Каждый из этих процессов состоит из ряда стадий, которые кратко рассматриваются ниже.

Подготовка сырья и исходных материалов. *Получение глинозема.* Основным исходным сырьем для получения алюминия является глинозем. Природным сырьем, содержащим алюминий, являются бокситы, алуниты, нефелиновый концентрат и каолины. Наиболее богатое сырье — бокситы, в которых содержание Al_2O_3 колеблется от 30 до 70%.

Алуниты — основной сульфат алюминия и калия (или натрия), хотя и содержат Al_2O_3 всего около 20—22%, но включают в себя другие ценные продукты.

Небольшое количество оксида алюминия (20—30%) содержится и в нефелиновом концентрате, полученном после переработки апатито-нефелиновой породы, но присутствие в нем до 10% щелочей (N_2O+K_2O) делает это сырье выгодным для переработки его на глинозем, содопродукты ($Na_2CO_3+K_2CO_3$) и цемент. Каолины содержат до 40% Al_2O_3, но большое количество в них SiO_2 затрудняет их переработку на глинозем. Из каолинов путем хлорирования получают хлорид алюминия. Это сырье представит, по-видимому, интерес для разработки нового метода получения алюминия электролизом хлоридов.

Для получения чистого оксида алюминия из бокситов К. И. Байером был предложен способ, заключающийся в выщелачивании глинозема из измельченного боксита 40%-ными щелочными растворами под давлением $29{,}4—39{,}2\cdot10^{-4}$ Па при 160—170°С. При этом получают алюминатный раствор:

$$Al(OH)_3+NaOH\rightarrow NaAlO_2+2H_2O$$

Кремнезем, имеющийся в боксите, также растворяется и образует силикат натрия:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

Алюминат натрия, реагируя с силикатом, образует нерастворимый натриевый алюмосиликат:

$$2NaAlO_2 + 2Na_2SiO_3 + 4H_2O \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4NaOH$$

После отделения осадка из раствора алюмината натрия, содержащего ~120 г/л Al_2O_3 и 135 г/л Na_2O, выделяют гидролизом гидроксид алюминия. Для этого раствор разбавляют и в него добавляют в качестве затравки небольшое количество ранее полученного гидроксида алюминия и осуществляют так называемый процесс выкручивания или декомпозиции, который длится 75—90 ч.

Полученный гидроксид алюминия после отделения от раствора подвергают кальцинации до полного обезвоживания при 1200° С. Раствор после отделения $Al(OH)_3$ выпаривают и возвращают обратно в автоклавы на выщелачивание. Из образовавшегося после выпарки карбоната натрия регенерирует NaOH гашеной известью. На 1 т Al_2O_3 расходуется около 2,5 т боксита, до 200 кг NaOH и около 120 кг извести.

При большом содержании SiO_2 в бокситах способ Байера неприменим. Для этого случая используют разработанный А. А. Яковкиным и И. С. Лилеевым процесс, в котором боксит смешивают с содой и известняком. Смесь спекают и выщелачивают из нее алюминат натрия. После отделения SiO_2 раствор карбонизируют. Раствор соды после отделения $Al(OH)_3$ возвращают обратно в цикл производства, а $Al(OH)_3$ подвергают кальцинации.

При использовании нефелинового сырья процесс несколько упрощается, так как для получения спека не требуется добавлять соды. Более того, из-за высокого содержания щелочей в исходном нефелине содо-поташная смесь образуется в качестве побочного продукта при получении Al_2O_3 из этого сырья. Разработана технология разделения содо-поташной смеси на товарные продукты кальцинированной соды и поташа.

Получение криолита. Криолит, являясь компонентом электролита, теоретически не должен расходоваться. Однако в процессе производства происходят потери фторидов (NaF и AlF_3) и криолита, которые необходимо восполнять. Криолит получают обработкой плавиковой кислоты гидроксидом алюминия:

$$12HF + 2Al(OH)_3 \rightarrow 2H_3AlF_6 + 6H_2O$$

а затем полученную H_3AlF_6 нейтрализуют солой:

$$2H_3AlF_6 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_3AlF_6 + 3H_2O + 3CO_2$$

Осадок криолита после отделения от раствора сушат при 150° С.

Фторид натрия и фторид алюминия готовят нейтрализацией плавиковой кислоты соответственно Na_2CO_3 и $Al(OH)_3$. Получение

фторидов и криолита осуществляют на отдельном заводе, где организовано производство плавиковой кислоты.

Производство углеродистых материалов. Углеродистые материалы в алюминиевых ваннах используются в качестве анодов, для футеровки ванн и для изготовления подовых блоков, являющихся катодом. В алюминиевых ваннах используются два типа анодов: обожженные угольные блоки и самообжигающиеся аноды.

Угольные обожженные аноды так же, как и угольные блоки для футеровки ванн и угольные подовые блоки, изготовляют на электродных заводах из смеси прокаленного и размолотого антрацита с нефтяным коксом, к которым в качестве связующего добавляют пек — 16—18% от веса массы. Из этой массы прессуют блоки, которые затем обжигают без доступа воздуха при 1300—1400°С.

Для изготовления непрерывно самообжигающихся анодов, установленных на электролизерах, готовят анодную массу смешением молотого нефтяного или пекового кокса с расплавленным пеком при 100°С. Пек играет роль связующего, и он составляет 28—32% от общей массы. Такая масса в виде охлажденных брикетов загружается в анодный кожух, в котором она за счет выделяемой при электролизе теплоты спекается в монолитный блок. Такая же угольная масса с меньшим количеством связующего используется для забивки швов при монтаже катодной угольной подины ванны.

Электролиз. Процесс электролиза сводится к следующим стадиям: подготовки электролизера к пуску, питанию электролизера глиноземом, формированию и обслуживанию непрерывно самообжигающихся анодов или замены обожженных анодов, регулированию напряжения, корректировки электролита и извлечению алюминия из ванны.

Подготовка нового электролизера к пуску осуществляется путем обжига анода и подины, наплавления электролита и введения работы электролизера в нормальный режим. Нормальный режим характеризуется следующими показателями работы: напряжением на ванне 4,0—4,5 В при межполюсном расстоянии 40—50 мм и температурой электролита 945—960°С, криолитовым отношением электролита 2,5—2,8, уровнем электролита в ванне 150—200 мм и уровнем металла после выборки его 200—300 мм, числом анодных эффектов на ванну в сутки 0,2—0,6. Первые три параметра тесно связаны между собой, и их поддерживают регулированием межполюсного расстояния, учитывая тепловую изоляцию ванны и другие теплопотери, так как оптимальная температура электролита поддерживается только за счет тепла Джоуля — Ленца. Питание ванн глиноземом производят обычно разрушением корки электролита, на которой находится слой глинозема. Используются механизмы для непрерывного питания ванн глиноземом. Вместе с глиноземом подают необходимое количество фторидов. Извлечение алюминия из ванн производят по графику через 1—3 сут, оставляя в ванне слой в 200—300 мм. Обслуживание самообжигающихся анодов осуществляется путем своевременного наращивания кожуха и перемещения в нем анодной массы по мере сгорания анода во время

электролиза, выдергивания старых и забивки новых токоподводящих штырей. При работе с обожженными анодами производят их замену по мере сгорания анода. Для предупреждения анодных эффектов в электролит загружают порции глинозема за некоторое время до предполагаемой анодной вспышки. Анодные газы увлекают с собой пыль глинозема и криолита, содержат фтористый водород, оксиды углерода и смолистые вещества. Для обезвреживания их промывают слабым раствором соды, и из полученных растворов регенерируют фториды.

Общий контроль за работой процесса электролиза осуществляют путем замера напряжения на каждой ванне, периодических замеров уровней электролита в ванне и металла на ее подине, замеров температуры, периодических химических и кристаллооптических анализов электролита.

На 1 т алюминия расходуется 1,92—1,94 т глинозема, 40—50 кг криолита, 20—25 кг фторида алюминия и 0,52—0,60 т анодной массы. При напряжении на ванне 4,2—4,5 В и выходе по току 85—90% расход электроэнергии составляет 14 000—16 000 кВт·ч.

Рафинирование алюминия. Полученный из ванны алюминий содержит ряд примесей в виде неметаллических включений (глинозем, фториды, углерод) и газов. Очистку алюминия осуществляют путем барботирования через расплавленный алюминий при 750—770°С газообразного хлора.

Образующиеся при этом пары хлорида алюминия адсорбируются взвешенными в алюминии частицами, которые затем всплывают на поверхность алюминия в виде порошка, который удаляют с поверхности специальными ложками. Получают металл, содержащий 99,5—99,7% алюминия. Для получения алюминия высокой чистоты (99,99%) его подвергают еще дополнительному электролитическому рафинированию. Алюминий, подлежащий электролитическому рафинированию, используют в качестве анода. Для утяжеления к нему добавляют медь. Электролитом служит расплав, состоящий из смеси 60% $BaCl_2$, 23% AlF_3 и 17% NaF, а чистый катодный алюминий собирается на поверхности электролита. Плотности этих трех слоев подобраны таким образом, что при температуре электролиза 740—760°С анодный сплав имеет плотность 3,5, электролит 2,7, а катодный алюминий $2{,}3 \cdot 10^3$ кг/м^3.

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве алюминия

В производстве глинозема и электролитического получения алюминия используются следующие основные аппараты. Спекание алюминиевого сырья с содой осуществляют во вращающихся трубчатых печах; в таких же печах производят кальцинацию гидроксида алюминия.

Выщелачивание глинозема по способу Байера производят в автоклавах под давлением не менее 29,4—39,2 Па. Для выкручивания гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия исполь-

зуют специальные аппараты — декомпозеры, сущность работы которых заключается в том, что в них для ускорения процесса выкрутки осуществляют специальное перемешивание. Процесс электролитического получения алюминия осуществляют в специальных конструкциях электролизеров.

Электролизеры. Для получения алюминия были разработаны две принципиально отличные конструкции: электролизеры с обож-

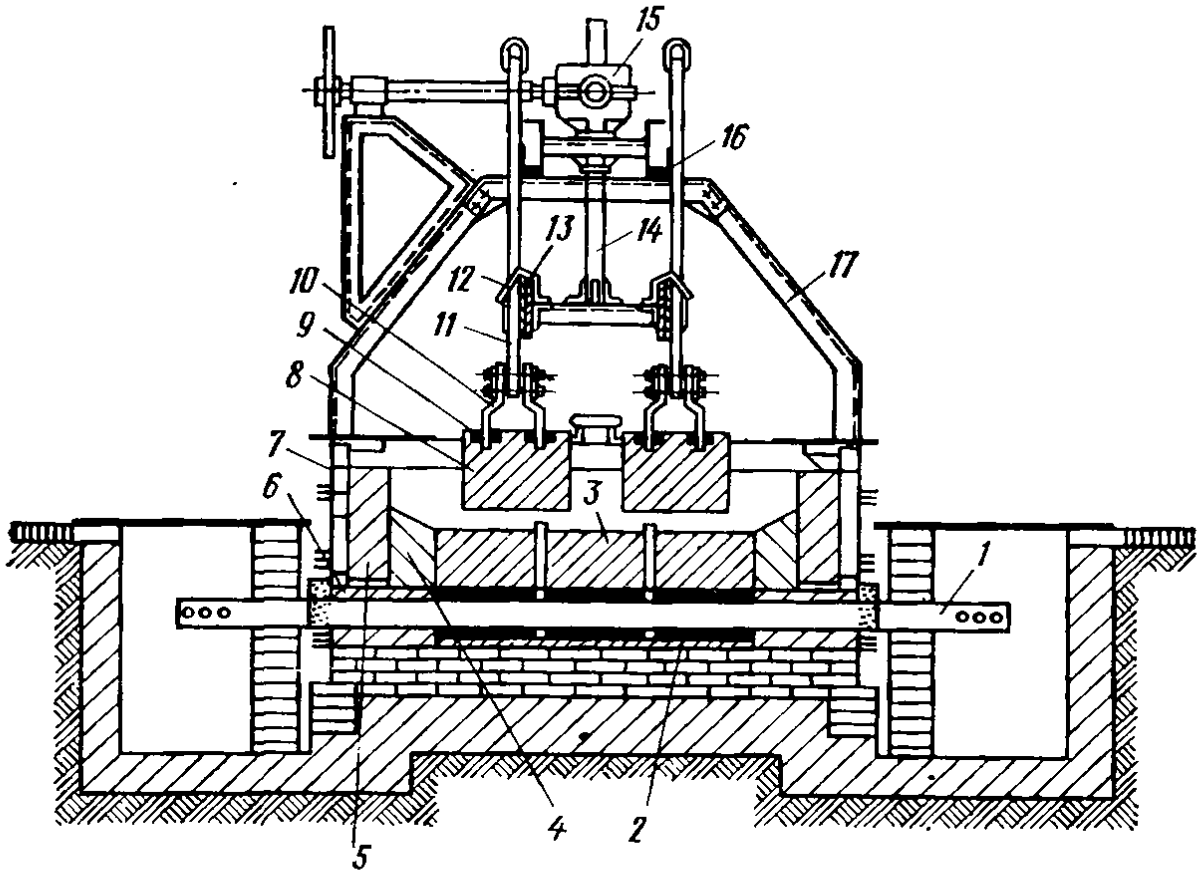


Рис. 113. Электролизер с обожженными анодами (поперечный разрез):

1 — катодный стержень; *2* — заливка чугуном; *3* — подовый блок; *4* — угольная масса; *5* — угольная боковая футеровка; *6* — огнеупорный кирпич; *7* — кожух электролизера; *8* — анод; *9* — чугунная заливка ниппеля; *10* — стальные полосы; *11* — анодная шина; *12* — стальной хомут; *13* — клин; *14* — подъемный винт; *15* — редуктор; *16* — анододержатель; *17* — рама

женными анодами и электролизеры с непрерывно самообжигающимися анодами. Причем электролизер с самообжигающимся анодом имеет два варианта устройства анода — в одном, когда электрический ток подводится сбоку, а в другом, когда ток подается сверху.

Катодное устройство электролизеров у всех одинаковое: оно состоит из стального кожуха, выложенного изнутри огнеупорным кирпичом, на поверхность которого наносится слой подовой углеродистой массы. На последнюю укладываются подовые угольные блоки, в нижнюю часть которых заливают чугуном токоподводящие катодные стержни. Боковую футеровку электролизера выполняют из угольных плит, на которых по условиям процесса электролиза создают гарнисаж из застывшего электролита.

Вначале была разработана конструкция с обожженными анодами (рис. 113). Анодное устройство представляет собой ряд обож-

женных анодов — блоков, которые при помощи токоподводящих шин крепятся к анодной раме, и специальным механизмом может опускаться или подниматься.

Дальнейшим развитием явилась конструкция с одним непрерывно самообжигающимся анодом. Анод представляет собой прямоугольный алюминиевый каркас, состоящий из отдельных царг, внутри которых загружают брикеты из анодной массы. Под действием теплоты анода брикеты размягчаются, и по мере сгорания анода анодная масса постепенно передвигается в зону более высоких температур, где она коксуется, а в нижней части анода она спекается и превращается в монолитную электропроводящую часть анода. Конструкция электролизера с самообжигающимся анодом и боковым токоподводом представлена на рис. 114. С целью упрощения обслуживания самообжигающегося анода была предложена конструкция с верхним подводом тока к нему в стальном неподвижном каркасе. Схема такого электролизера показана на рис. 115.

Конструкции с самообжигающимися анодами позволили создать электролизеры на большие амперные нагрузки до 150 кА. Недостаток электролизеров с самообжигающимися анодами — несколько повышенный расход электроэнергии и выделение в атмосферу цеха вредных канцерогенных погонов пека. Это заставило вернуться обратно к разработке конструкций электролизеров с обожженными анодами. Разработаны конструкции на силу тока выше 200 кА, позволяющие работать при меньшем рас-

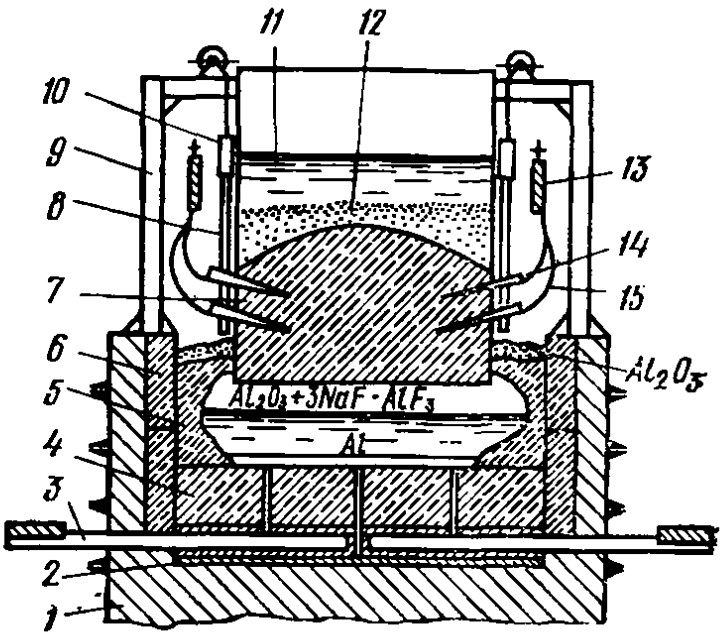


Рис. 114. Электролизер с самообжигающимся анодом (боковой токоподвод):
1 — шамотный кирпич; *2* — чугунная заливка; *3* — стержень; *4* — угольные блоки; *5* — гарнисаж; *6* — угольная плита; *7* — анод; *8* — ребро жесткости; *9* — стойка для анода; *10* — рама анода; *11* — жидкая масса; *12* — тестообразная масса; *13* — медная шина; *14* — штырь; *15* — гибкие шины

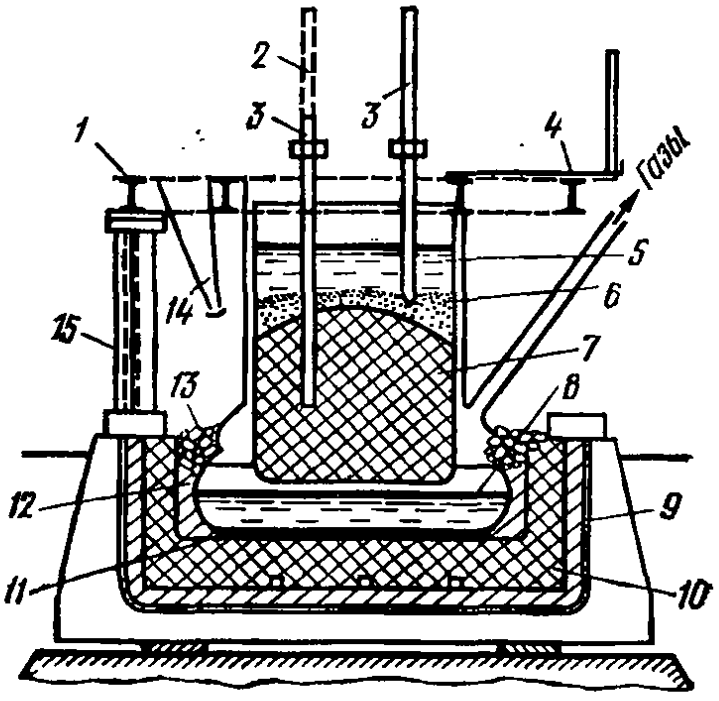


Рис. 115. Электролизер с самообжигающимся анодом (верхний подвод тока):
1 — опорные балки; *2* — штырь в крайнем положении; *3* — токоподводящие штыри; *4* — площадка для обслуживания; *5* — жидкая анодная масса; *6* — полутвердая анодная масса; *7* — скоксовавшаяся анодная масса; *8* — электролит; *9* — кожух; *10* — угольная футеровка; *11* — алюминий; *12* — гарнисаж; *13* — корка электролита с глиноземом; *14* — бункер для глинозема; *15* — опорные колонны

ходе электроэнергии (улучшение отвода газа из-под меньшей площади анодных блоков, имеющих между собой промежутки), с улучшенными условиями охраны труда и усовершенствованием механизации обслуживания ванн.

Выборка алюминия из ванн производится при помощи вакуум-ковшей. Для непрерывного питания ванны глиноземом используется специальная установка, состоящая из пробивного штокового механизма, объемно-вакуумного дозатора, воздухораспределительного устройства и системы автоматического управления работой штокового механизма и дозатора. На рис. 116 представлена конструкция электролизера для электролитического рафинирования алюминия.

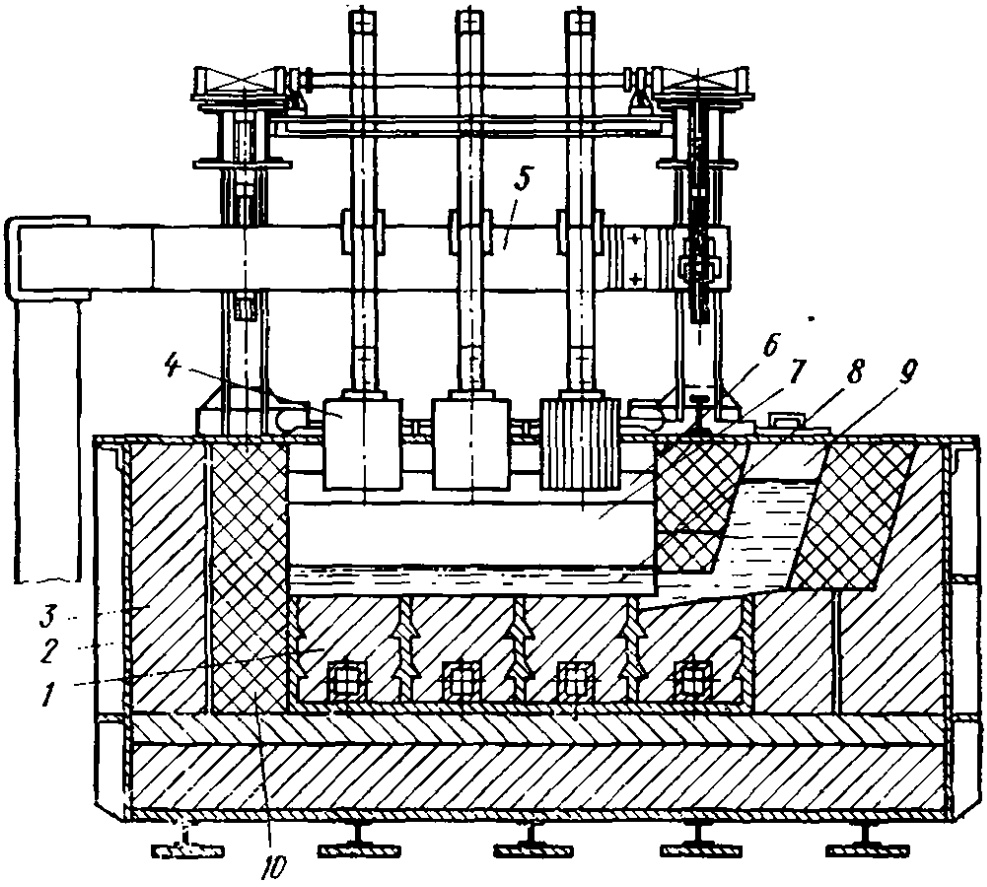


Рис. 116. Электролизер для электролитического рафинирования алюминия:

1 — подина; *2* — кожух; *3* — футеровка; *9* — загрузочный карман; *4* — катод; *5* — катодная шина; *6* — рафинированный алюминий; *7* — электролит; *8* — анодный сплав; *10* — магнезитовая футеровка

ГЛАВА XXIII

ПРОИЗВОДСТВО МАГНИЯ [2, 19, 20]

§ 1. Общие сведения

Магний применяют для производства легких сплавов, используемых в самолето-, станко-, приборостроении, транспортном машиностроении и др. Учитывая восстановительную способность магния, его используют для получения тугоплавких металлов в процессах так называемой магниетермии. Применяется магний также для раскисления и модификации специальных сталей и сплавов цветных металлов, в магнийорганическом синтезе, в пиротехнике и пр.

Впервые магний был получен Фарадеем в 1830 г. электролизом расплавленного $MgCl_2$. В настоящее время магний производят электротермическим методом восстановлением его оксида углеродом, ферросилицием или силикоалюминием в вакууме и электрохимическим путем. Термические способы очень дорогие и не позволяют организовать непрерывные процессы. Основное количество магния в мире готовят электролитическим путем.

Первые попытки получить магний электролизом растворенного во фторидах оксида магния по аналогии с образованием алюминия показали экономическую нецелесообразность этого метода, и магний стали получать электролизом хлорида магния. Процесс приготовления магния состоит из трех основных стадий: получения безводного электролита, осуществления процесса электролиза и рафинирования магния. В качестве исходных материалов для получения хлорида магния служат его природные соединения: бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, магнезит $MgCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и др.

Природный карналлит содержит большое количество хлорида натрия, некоторое количество сульфатов, поэтому для приготовления чистого карналлита его подвергают фракционному выщелачиванию и дробной кристаллизации.

Магниевые соли получают также из морской воды, в 1 $м^3$ которой содержится до 1 кг магния. Процесс получения чистого безводного хлорида магния очень сложный и в зависимости от источника исходного сырья применяют различные схемы его получения.

§ 2. Теоретические основы процесса электролиза

Температура плавления чистого хлорида магния 718°С, а температура плавления магния 651°С. В чистом расплаве хлорида магния при температуре его плавления довольно высока растворимость металлического магния с образованием легко окисляющегося субхлорида магния MgCl. Кроме этого, чистый хлорид магния обладает высокой летучестью и малой электропроводностью, все это делает невыгодным электролиз чистого хлорида магния. Для осуществления процесса электролиза необходимо поэтому подобрать такой электролит, который обладал бы хорошей электропроводностью, невысокой вязкостью, имел бы меньшую летучесть и более высокую плотность, чем плотность расплавленного металлического магния. В таком электролите при температуре электролиза, превышающей температуру плавления магния, должна быть небольшая растворимость магния и он должен обладать такими поверхностными свойствами, которые обеспечивали бы хорошее смачивание катода магнием.

Состав электролита, влияние добавок и примесей в электролите. Для снижения температуры электролита в качестве добавок к $MgCl_2$ могут быть хлориды калия, натрия, кальция и бария.

Двойные системы $MgCl_2$—KCl и $MgCl_2$—NaCl показывают, что в обеих системах образуются соединения типа карналлита $KCl \times$

×$MgCl_2$ и $NaCl \cdot MgCl_2$ и соединение $2KCl \cdot MgCl_2$. Температура плавления $KCl—MgCl_2$ 490°С, а $2KCl \cdot MgCl_2$ 437°С. Путем добавления хлорида натрия к системе $MgCl_2—KCl$ можно понизить температуру расплава еще до 385—400° С. Однако такие низкие температуры даже вредны для процесса электролиза, так как не позволят получать магний в жидком состоянии, который мог бы всплывать. В то же время добавки хлоридов калия и натрия увеличивают удельную электропроводность электролита; при этом на процесс выделения магния эти добавки (в определенных соотношениях) никак не повлияют, так как напряжение разложения хлоридов калия и натрия значительно выше, чем у $MgCl_2$ (при 800°С для KCl 3,29; для NaCl 3,16, а для $MgCl_2$ 2,42 В). Добавки хлоридов калия и натрия понижают гидролиз $MgCl_2$ и уменьшают вязкость электролита. В расплавах, обогащенных KCl, выход по току несколько выше, чем в расплавах, обогащенных NaCl. При снижении концентрации $MgCl_2$ в электролите выход по току повышается, так как уменьшается растворимость магния в электролите, но снижение $MgCl_2$ приводит к уменьшению плотности электролита. Для увеличения плотности электролита к нему добавляют $CaCl_2$ или $BaCl_2$, плотность которых выше плотности $MgCl_2$.

Обычно в качестве электролита используют смеси, содержащие 6—15 масс.% $MgCl_2$, до 40—70 масс.% KCl и до 20—40 масс.% NaCl. Однако состав электролита зависит от природы исходного сырья. Если сырьем является карналлит, то электролит, как правило, состоит из $MgCl_2$, KCl и NaCl. Если для питания электролизеров используется $MgCl_2$, то электролит кроме указанных компонентов может содержать $CaCl_2$ или $BaCl_2$.

Присутствие в электролите примесей сульфатов, железа, влаги и бора снижает выход по току. Влага в электролите повышает гидролиз хлорида магния с образованием оксида магния, который затем обволакивает капли магния. Кроме этого, при разложении влаги на аноде выделяющийся кислород разрушает графитовый анод. Содержание влаги в электролите не должно превышать 0,02%.

Ионы железа, присутствующие в электролите, восстанавливаются магнием до губчатого железа, которое, осаждаясь на катоде, способствует диспергированию магния, а также увлекает капли магния в шлам. Содержание железа в поступающем электролите не должно превышать 0,05—0,1%.

Ионы сульфата взаимодействуют с металлическим магнием по реакциям

$$MgSO_4 + Mg \rightarrow 2MgO + SO_2$$

и

$$MgSO_4 + 3Mg \rightarrow 4MgO + S$$

На катоде образуется пассивирующая пленка из MgO и MgS.

Надо полагать, что и в хлормагниевом электролите, как и при получении натрия (с. 227), растворяется сера и взаимодействует с магнием с образованием MgS, который при взаимодействии с хлором окисляется до элементарной серы и т. д. Содержание

SO_4^{2-} в $MgCl_2$, поступающем в электролизер, не должно превышать 0,01%, а в карналлите 0,04%. На уменьшение выхода по току влияют примеси в электролите титана и бора. Уже содержание в электролите около 0,001% бора приводит к сильному диспергированию магния. Присутствие в электролите более электроположительных примесей приводит к осаждению их магнием и самоочистке электролита, при этом, однако, образуется много шлама в электролизере.

Для устранения вредного влияния оксида магния в электролит добавляют 1—2% CaF_2, который способствует десорбции оксида магния с поверхности мелких капель магния и слиянию их в крупные. Такое же действие частично оказывают и добавки $CaCl_2$ и $BaCl_2$.

В электролите *температуру* поддерживают в пределах 700—720°С. Эта температура обеспечивает большой выход по току и хорошее всплывание магния. Дальнейшее повышение температуры электролита приводит к некоторому понижению выхода по току магния, что объясняется ростом упругости его паров.

§ 3. Технология производства магния

Как указывалось, технология производства магния состоит из трех основных стадий.

Приготовление безводного электролита. Это очень сложный и трудный технологический процесс. Хлорид магния в присутствии влаги очень легко гидролизуется. Если производить обезвоживание бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ без принятия необходимых мер, то в итоге получается только один оксид магния. Обезвоживание бишофита производят в две стадии: сначала нагревают бишофит на воздухе при 200° С. При этом отщепляется пять молекул воды, а вторую стадию проводят в присутствии хлористого водорода или хлористого аммония при температурах ~600°С с тем, чтобы в газовой фазе был избыток хлористого водорода, который бы уменьшал степень гидролиза. Хлористый аммоний при высокой температуре диссоциирует, создавая соответствующее парциальное давление HCl. При охлаждении газов вновь образуется хлористый аммоний, аэрозоли которого улавливают и возвращают NH_4Cl обратно в цикл.

Обезвоживание карналлита так же, как и бишофита, производят в две стадии, но в этом случае процесс идет легче, так как активность хлорида магния в карналлите меньше. Карналлит сначала обезвоживают при 120—140° С без расплавления карналлита. На второй стадии карналлит обезвоживают при 800—850° С в расплавленном состоянии. Эту операцию производят в присутствии древесноугольной пыли, которая, начиная с 500°С, взаимодействует с имеющимся в расплаве сульфатом по реакциям

$$2MgSO_4 + C = 2MgO + 2SO_2 + CO_2$$

$$MgSO_4 + 2C = MgS + 2CO_2$$

После переплавки карналлита и отстоя расплав карналлита направляют на электролиз. Практикой установлено, что около 70% серы уходит с отходящими газами, 27,5% — в шлам и 2,5% остается в расплаве.

При использовании в качестве сырья магнезита, доломита или оксида магния, полученного из морской воды, хлорид магния получают путем хлорирования этих продуктов. Хлорируют шихту, полученную брикетированием магниевого сырья, с пылью углеродистого материала, который связывает кислород и компенсирует потери теплоты.

Для хлорирования обычно используют хлор, полученный при электролизе хлорида магния. Так как часть хлора используется для хлорирования примесей, имеющихся в шихте, то в шихту добавляют бишофит.

Электролиз. Техника процесса электролиза включает в себя следующие операции: подготовка электролизера к пуску; пуск и обслуживание нормальной работы электролизера; выбор магния; удаление отработанного электролита и шлама; отсос газов из катодных ячеек.

Перед пуском электролизер должен быть хорошо просушен, что осуществляют электрическими спиральными нагревателями с постепенным подъемом температуры до 500°С, после чего его заполняют перегретым расплавом и включают электролизер в серию. Вновь включенный электролизер иногда работает ненормально: происходит «кипение» электролита. Это указывает на то, что электролиз был плохо просушен и происходит разложение воды.

После вывода электролизера на нормальный режим при 700—720°С осуществляют питание электролизера расплавом. При работе на хлориде магния его содержание в электролите должно быть в пределах 10—15%, но не ниже 7%, а при питании карналлитом 7—20%.

Необходимо строго следить, чтобы не нарушался температурный режим электролиза в сторону понижения температуры, когда электролизер начинает работать на «холодном» режиме, так как это может привести к образованию магниевой губки на катоде и большому слою настылей на подине. Для устранения этого необходимо увеличить содержание хлорида магния в электролите, что увеличит сопротивление электролита и потребляемую электролизером мощность.

Электролизеры в зависимости от конструкции работают при плотности тока 0,4—0,5·10^4 А/$м^2$, межэлектродном расстоянии 60—80 мм, напряжении на ванне 5,0—6,0 В, с выходом по току 75—90%, удельный расход электроэнергии при этом составляет около 15 000 кВт·ч/т магния.

Выбор магния из ванн осуществляют 2—3 раза в сутки и направляют его на рафинирование, после чего в ванны добавляют очередную порцию хорошо обезвоженного и очищенного от примесей расплава. Периодически, один раз в несколько суток, выбирают накопившийся на дне ванны шлам, количество которого

достигает 100—200 кг/т металла, слой его на подине не должен превышать 100 мм.

В последние годы предложена и отрабатывается в промышленных условиях непрерывная схема работы электролизеров, установленных в серии. Расплавленный электролит поступает в первый электролизер, из которого специальным насосом передается в следующий электролизер, и таким образом расплав перетекает по всей серии электролизеров. В первых электролизерах происходит дополнительная очистка электролита от примесей, а из последнего электролизера серии вытекает отработанный электролит.

На аноде при электролизе получается хлор, концентрация которого в анодном газе, в зависимости от герметичности газосборного устройства, колеблется от 70 до 90%. Хлор после очистки от возгона солей и осушки серной кислотой компримируют и направляют к месту потребления. В производствах, где отсутствуют природные соли $MgCl_2$, хлор используют для получения $MgCl_2$. В производствах титана, который получают восстановлением хлорида титана (IV) по реакции

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow 2MgCl_2 + Ti + 517{,}05 \text{ кДж}$$

хлор используется для получения $TiCl_4$, а полученный $MgCl_2$ возвращается в электролизеры для получения магния.

При электролизе часть газов, содержащих небольшое количество хлора, попадает в катодные ячейки. Для устранения загазованности помещений хлором газы из катодных ячеек отсасываются. Хлоровоздушная смесь пропускается через скрубберы, орошаемые известковым молоком. В последнее время разработан способ использования хлоровоздушной смеси для получения растворов хлорида железа (III), используемых при очистке сточных вод.

Рафинирование магния. По ГОСТ 804—72 магний должен содержать 99,9% Mg. Магний-сырец, извлеченный из электролизеров, может содержать несколько процентов примесей, поэтому он подвергается рафинированию. Рафинирование осуществляют или переплавкой, или возгонкой. Разработаны также методы рафинирования магния с помощью присадки некоторых металлов и их хлоридов, а также электрорафинированием. Для получения магния высокой чистоты (99,99% Mg) его возгоняют в вакууме.

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве магния

Для обезвоживания карналлита в практике используются два типа аппаратов. По одной схеме карналлит сначала на первой стадии обезвоживают во вращающихся печах, отапливаемых газом или мазутом. Вторую стадию обезвоживания ведут в мощных однофазных или трехфазных электропечах непрерывного действия. Обезвоженный расплав карналлита переливается из печи через порог в миксер, откуда он сливается в ковши и направляется на электролиз. По другому варианту вторую стадию обезвоживания осуществляют в хлораторах.

По другой схеме обезвоживание карналлита производят в трехкамерной печи кипящего слоя, в которой при введении в пространство газовой топки печи некоторого количества хлора получается за одну стадию при 120—240°С практически безводный карналлит.

Для хлорирования магнезита и оксида магния используют шахтные электропечи (ШЭП) и хлораторы специальной конструкции. Принцип действия хлораторов основан на том, что хлорируется взвесь минерала или оксидов металла в расплавленной смеси NaCl и KCl в присутствии угольного восстановителя.

Электролизеры. Первыми аппаратами для получения магния были электролизеры тигельного типа. Они имеют внешний обогрев и применяются и в настоящее время в США на силу тока до 90 000 А. Широкое распространение получили, однако, электролизеры с плоскопараллельными электродами, обогреваемые за счет тепла Джоуля — Ленца и состоящие из многих ячеек, что позволило создать электролизеры на большие силы тока. Такие электролизеры различаются в основном конструкцией анодного узла. В одних подвод тока к анодам производится сверху электролизера, в других через боковые стенки. В СССР промышленные электролизеры были спроектированы в 1930—1932 гг. под руководством А. А. Моисеева, который и организовал первое производство.

На рис. 117 показан электролизер с боковым вводом анодов. Аноды собирают из графитовых блоков, склеенных замазкой из графитовой пыли и каменноугольного песка. Токоподвод к графитовым блокам осуществлен при помощи чугунной заливки. В верхней части ванны над анодами установлены газосборные камеры из керамических брусьев, имеющие отверстие для отвода хлора. Брусья частично погружены в электролит, где играют роль диафрагмы. Катоды, которые устанавливают по обеим сторонам анода, изготовляют из стальных листов, приваренных к изогнутым железным штангам. Электролизер состоит из ячеек, которые монтируют в стальном кожухе из листовой стали. Недостатком электролизера является необходимость разборки боковых стенок ванны при смене анодов, а также возможность попадания железа в электролит при проникновении его через защитную футеровку.

В этом отношении имеют преимущество электролизеры с верхним вводом анодов, замену которых осуществляют без остановки электролизера. Такие электролизеры, однако, имеют меньший срок службы вследствие более быстрого разрушения анодов в газовой фазе над электролитом. Для увеличения стойкости выступающих частей графитовых анодов их пропитывают ортофосфорной кислотой и обмазывают огнестойкой замазкой. Подвод тока к анодам производится при помощи медных шин, прижимаемых к графиту болтами, что создает несколько большее падение напряжения в контактах, чем в ванне с боковым вводом анодов.

Стальные катоды устанавливают с обеих сторон анода, а между электродами помещают диафрагмы из шамота, герметизирующие одновременно анодное пространство. Для удаления вредных газов

из катодных пространств устроен специальный отсос, а в перекрытии катодного пространства для вычерпывания металла, выбирания шлама, откачки отработанного электролита и заливки исходного сырья имеются открывающиеся наклонные крышки.

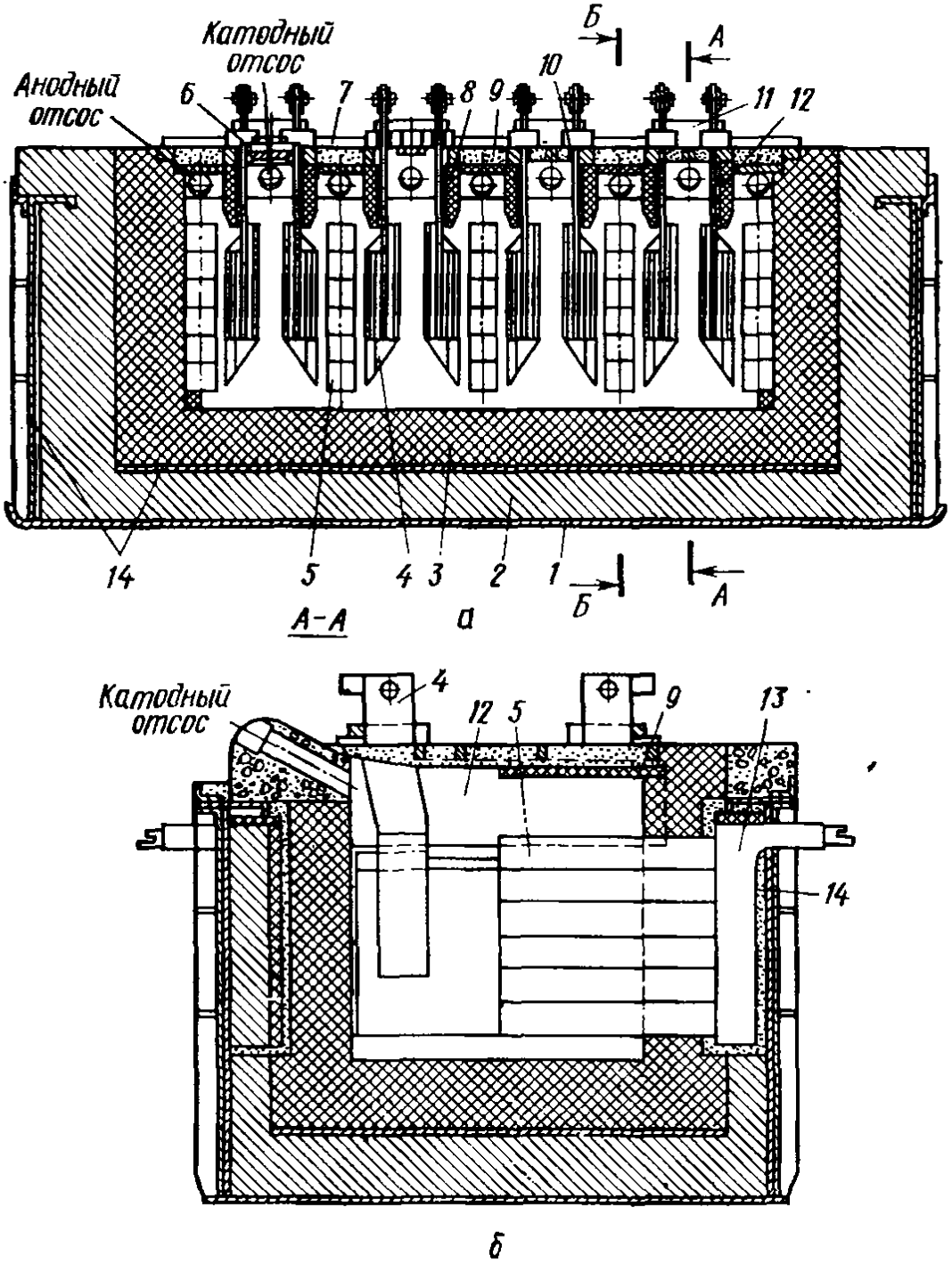


Рис. 117. Электролизер для получения магния с боковым вводом анодов:

а — продольный разрез; *б* — поперечный разрез по *А—А* и *Б—Б*: *1* — кожух ванны; *2* — футеровка (диатомит); *3* — футеровка (шамот); *4* — катод с противовесом; *5* — анод; *6* — крышка; *7* — анодное перекрытие; *8* — анодный камень; *9* — плита; *10* — катодное перекрытие; *11* — катодный камень; *12* — диафрагма; *13* — чугунная заливка анодов; *14* — футеровка

На рис. 118 показаны электролизеры с верхним вводом анодов. Электролизеры таких типов работают на нагрузку в 60—70 кА. Была проведена интенсификация электролизеров путем повышения силы тока на электролизер, а не плотности тока, так как увеличение плотности тока при малом содержании $MgCl_2$ может привести к

совместному разряду щелочных металлов. Сила тока была поднята за счет увеличения площади электродов и некоторого умеиьшения межэлектродного расстояния. Это позволило поднять нагрузку до 120—130 кА.

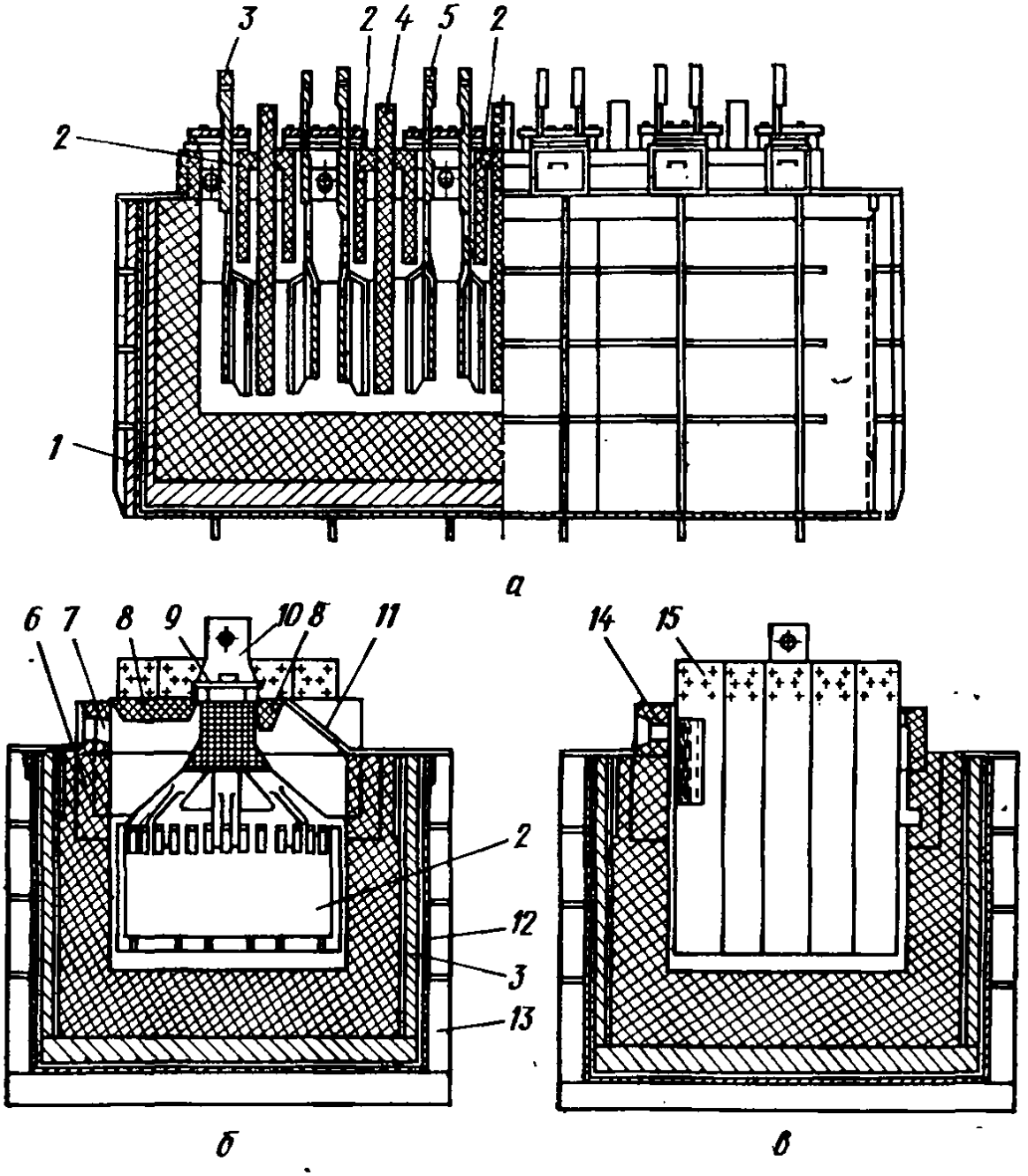


Рис. 118. Электролизер для получения магния с верхним вводом анодов:

(*а* — продольный разрез; *б* — поперечный разрез по катодной ячейке; *в* — поперечный разрез по анодной ячейке): *1* — теплоизоляция; *2* — газосборные перегородки; *3* — катод; *4* — анод графитовый; *5* — места наложения катодных шин; *6* — кладка; *7* — отсос от катодного пространства; *8* — укрытие катодных ячеек; *9* — плечики катода на несущих швеллерах с уплотнениями; *10* — ушко катода; *11* — рабочее окно с крышкой; *12* — кожух; *13* — ребра жесткости; *14* — отбор газообразного хлора; *15* — места наложения анодных шин

Поскольку было показано, что магний, плавающий в расплаве и находящийся в кратковременном контакте с газообразным хлором, мало с ним реагирует, то начали разрабатывать новые типы так называемых бездиафрагменных электролизеров, в которых электроды устанавливают на строго фиксированном расстоянии около 50 мм друг от друга, а получающийся магний, благодаря на-

правленной циркуляции, отводится через боковой продольный канал в общий сборник.

Такие решения позволяют создавать герметизированные электролизеры с получением более концентрированного хлора, снизить потери напряжения в электролите, увеличить объемную плотность тока, что дает возможность повысить удельную производительность электролизера на 30—40% и снизить удельный расход электроэнергии до 13 500 кВт·ч/т Mg при напряжении на ванне около 4,5 В. На рис. 119 показана схема такого электролизера. Для выбора металла из электролизера используют вакуум-ковш. Удаление шлама из ванн также начали осуществлять при помощи вакуум-ковша, на нижний штуцер которого насаживают специальный поворачивающийся собиратель, посредством которого отсасывают из ванны донный шлам с электролитом (из карналлитных ванн шлам используют в качестве удобрения). Отработанный электролит из ванн откачивают специальным переносным вертикальным центробежным насосом, погружаемым в расплав. Передача электролита из ванны в следующую ванну, которая находится в серии электролизеров, работающих по поточной линии, осуществляется при помощи автоматического насоса-дозатора.

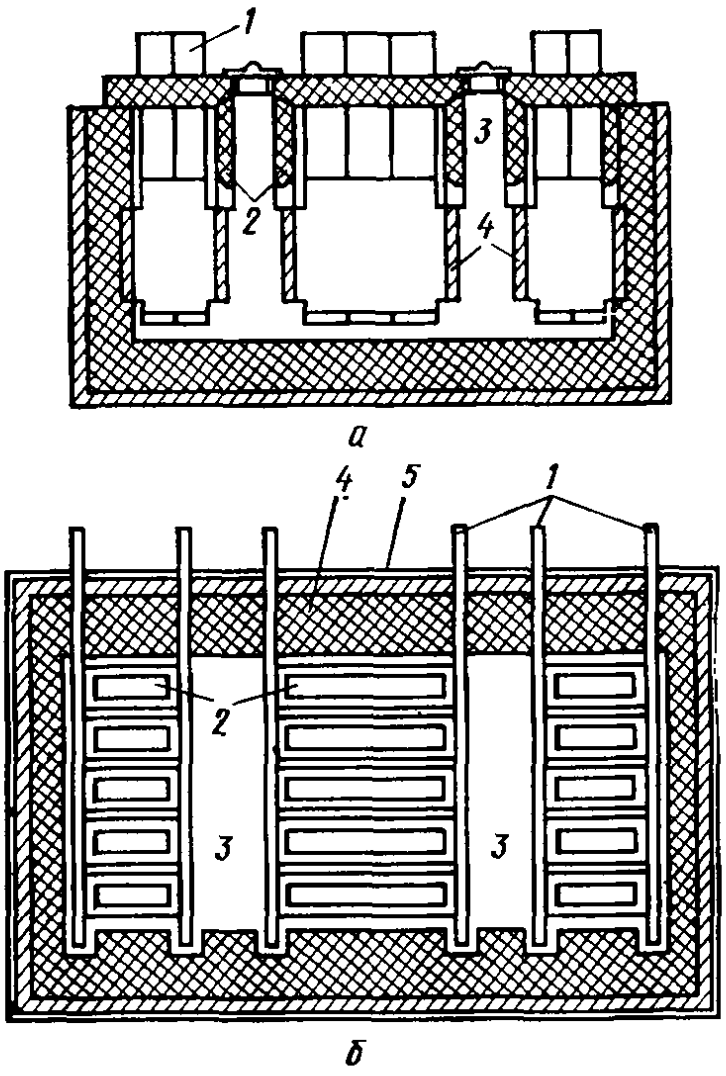


Рис. 119. Бездиафрагменный электролизер с верхним вводом анодов и рамным катодом (*а* — разрез, *б* — вид сверху):

а — *1* — анод; *2* — перегородка; *3* — ячейка для сбора магния; *4* — катоды;
б — *1* — катоды; *2* — аноды; *3* — ячейка для сбора металла; *4* — футеровка; *5* — кожух

ЛИТЕРАТУРА

1. **Баймаков Ю. В., Ветюков М. М.** Электролиз расплавленных солей. — М.: Металлургия, 1966, с. 560.

2. **Алабышев А. Ф.** Электролиз расплавленных соединений. — В кн.: Прикладная электрохимия. 3-е изд., перераб./Под ред. Ротиняна Л. П. — Л.: Химия, 1974, с. 536.

3. **Хомяков В. Г., Мащовец В. П., Кузьмин Л. А.** Технология электрохимических производств. — М. — Л.: Госхимиздат, 1949, с. 676.

4. **Алабышев А. Ф., Грачев К. Я., Зарецкий С. А., Лаитратов М. Ф.** Натрий и калий. — Л.: Госхимиздат, 1959, с. 391.

5. **Беляев А. И.** Металлургия легких металлов. 6-е изд., испр. и доп. — М.: Металлургия, 1970, с. 368.

6. **Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Шляпников В. А.** Технология электрохимических производств./Под ред. Сучкова В. Н. — М.: Высшая школа, 1970, с. 424.

7. **Ситтиг М.** Натрий. — М.: Атомиздат, 1961, с. 440.

8. **Адаев Е. И., Блинов А. В., Сучков В. Н., Новоселов В. А., Камарьян Г. М., Якименко Л. М.** Электролизер. Пат. США № 3544443 от 1.XII.1970.

9. U/o Licensintorg. SSSR, Moskva. Внешторгиздат, № 21М, 725.

10. **Пазухин В. А., Фишер А. Я.** Разделение и рафинирование металлов в вакууме. — М.: Металлургия, 1969, с. 203.

11. **Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Буссе-Мачукас В. Б., Якимейко Л. М., Алабышев А. Ф. и др.** Способ получения щелочных металлов в электролизерах с катодом из расплавленного металла. Авт. свид. № 108492 от 20.VIII.1957.

12. **Мнкулниский А. С.** Новый способ получения металлического кальция. — Труды УНИХИМ, 1957, вып. IV, 184.

13. **Доронин Н. А.** Кальций. — М.: Атомиздат, 1962, с. 191.

14. **Галкин Н. П., Майоров А. А.** Химия и технология фтористых соединений урана/Под ред. Галкина Н. П. — М.: Атомиздат, 1961, с. 348.

15. **Галкин Н. П., Крутнков А. Б.** Технология фтора. — М.: Атомиздат, 1968, с. 188.

16. **Мазель В. А.** Производство глинозема. — М.: Металлургиздат, 1955, с. 430.

17. **Абрамов Г. А., Ветюков М. М., Гупало И. П., Костюков А. А., Ложкин Л. Н.** Теоретические основы электрометаллургии алюминия. — М.: Металлургиздат, 1953, с. 583.

18. **Машовец В. П., Форсблюм Г. В.** Электролитическое производство алюминия. — М.: Металлургиздат, 1951, с. 220.

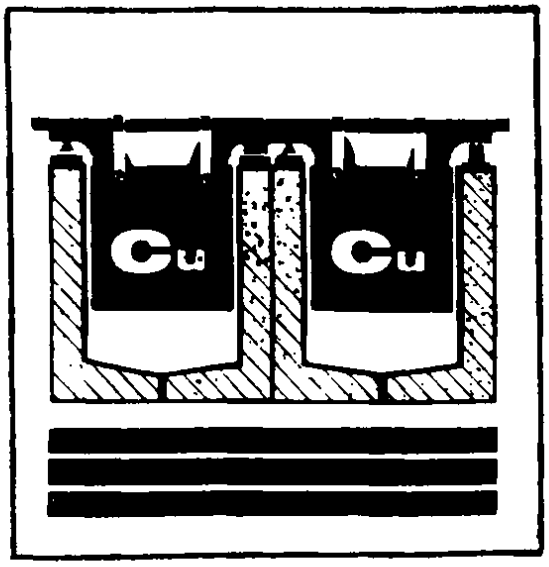
19. **Стрелец Х. Л., Тайц А. Ю., Гуляницкий Б. С.** Металлургия магния. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургиздат, 1960, с. 480.

20. **Стрелец Х. Л.** Электролитическое получение магния. — М.: Металлургия, 1972, с. 336.

21. **Зарецкий С. А., Буссе-Мачукас В. Б., Юркова Л. С.** Плотность расплавов системы $NaCl$—$CaCl_2$—$BaCl_2$. — Прикл. хим. 36, 506 (1963).

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ГИДРОЭЛЕКТРО-МЕТАЛЛУРГИЯ [1—8]



ГЛАВА XXIV

ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

§ 1. Основы процессов

Многие металлы, такие, как медь, цинк, марганец, никель, кобальт, хром, железо, серебро, золото, часть промышленного выпуска олова, свинца, кадмия, висмута, сурьмы и других металлов, получают электролизом водных растворов.

Электролизу должны подвергаться очищенные от вредных примесей водные растворы электролитов, которые перед этим должны проходить специальную подготовку. Приготовление электролита состоит из следующих стадий: подготовка руды или концентрата с целью перевода металла, подлежащего извлечению, в растворимую форму; растворение (выщелачивание) руды; очистка полученного раствора от вредных для электролиза примесей; корректировка электролита. Все эти операции составляют общее понятие — гидрометаллургия в отличие от пирометаллургии, которая для извлечения металлов из руд или концентратов использует высокотемпературные процессы.

Для отдельных процессов осуществляют комбинирование пирометаллургических и электролитических процессов. Пирометаллургический так называемый черновой металл используют в качестве растворимого анода. В этом случае в электролит с анода переходят ионы более электроотрицательного основного металла, и на катоде происходит разряд их с выделением чистого металла. Этот процесс известен как процесс электрорафинирования.

Если для процесса электролиза используются водные растворы, полученные путем гидрометаллургической переработки концентратов, то электролиз осуществляют с нерастворимым анодом. На катоде получают чистый металл, а на аноде происходит регенерация кислоты, которая возвращается в цикл для выщелачивания металла, или выделяется хлор в случае электролиза хлоридов. Этот прием электролиза называют процессом электроэкстракции металлов.

Технология получения металлов, включающая и гидрометаллургические переделы с процессами электроэкстракции, и процессы

электрорафинирования, носит общее название — *гидроэлектрометаллургия.*

Приемы и аппаратура процессов гидрометаллургии. *Подготовка руды или концентрата.* В зависимости от природы руды она подвергается различным приемам переработки. Концентраты, которые легко разлагаются кислотами, например карбонатные, сразу подвергаются выщелачиванию кислыми растворами, другие концентраты

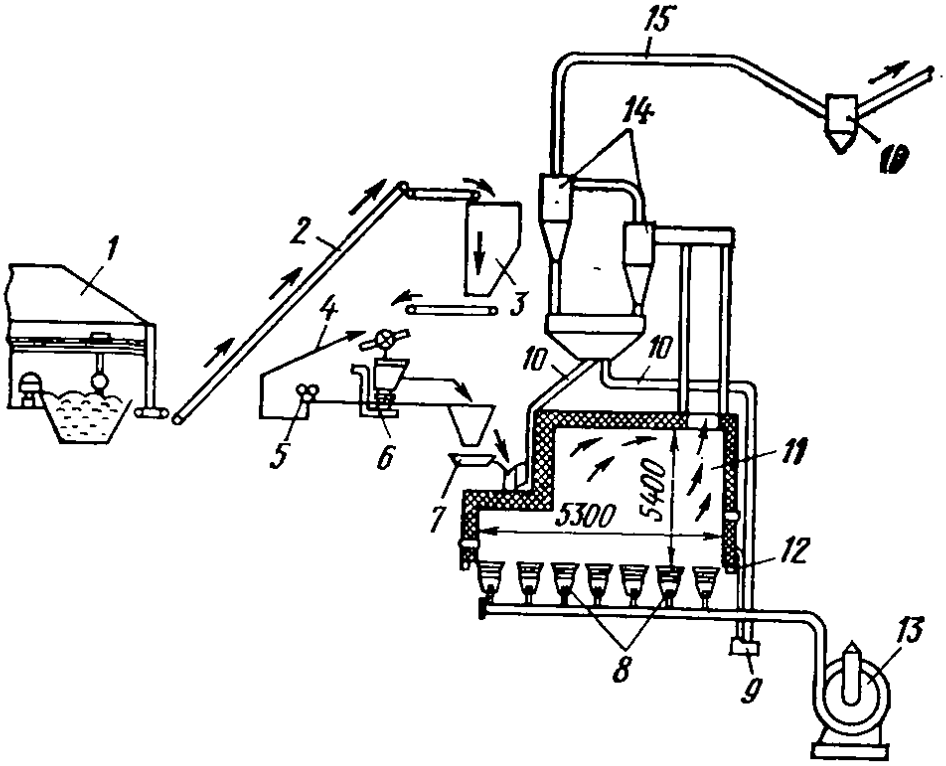


Рис. 120. Схема обжига концентрата в «кипящем слое»:
1 — склад; *2* — транспортер для концентрата; *3* — грохот; *4* — элеватор; *5* — валки; *6* — весы; *7* — тарельчатый питатель; *8* — воздушные камеры подины; *9* — желоб; *10* — выход пыли в циклон; *11* — печь; *12* — выгрузка огарка; *13* — турбовоздуходувка; *14* — циклоны; *15* — пыле- и газопровод; *16* — ловушки

проходят предварительный обжиг. В гидрометаллургии применяют следующие виды обжига: окислительный; сульфатизирующий; восстановительный; хлорирующий.

Окислительному обжигу, как правило, подвергают сульфидные руды, которые при этом переходят в хорошо растворимый в кислоте оксид металла, а сера выделяется в виде диоксида серы SO_2, используемого для получения серной кислоты. В отдельных случаях, в зависимости от схемы производства, осуществляют сульфатизирующий обжиг с получением растворимого сульфата металла. Когда концентраты представлены оксидными рудами, плохо растворимыми в кислотах, их подвергают восстановительному обжигу. Хлорирующий обжиг может производиться или действием газообразного хлора, или в присутствии хлорида натрия. Образующиеся при этом хлориды направляют на электролиз с получением металла на катоде и хлора на аноде.

Для обжига руд применяют высокопроизводительные аппараты, такие, как печи «кипящего слоя» (рис. 120). В последнее время у нас в Союзе по предложению Х. Г. Пурцеладзе начали применять

так называемые вихревые печи (рис. 121). Исходная руда из бункера *1* проходит через тарельчатый питатель *2* в промежуточный бункер *3*, а затем в шнековый питатель *4*. Этот питатель имеет переменный шаг витков, что обеспечивает затвор от выбивания газа на загрузочном узле. Тарельчатым питателем *2* осуществляется грубая регулировка производительности установки, а более точ-

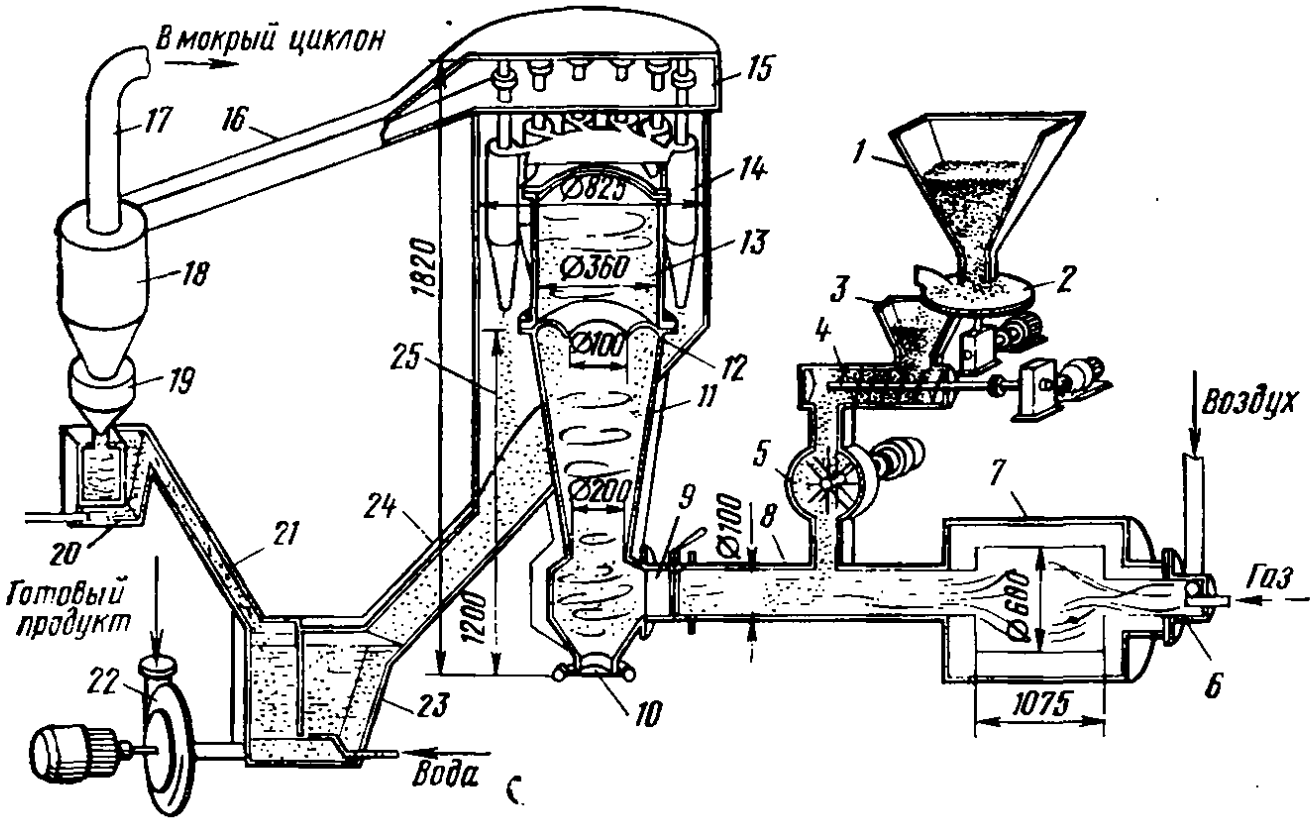


Рис. 121. Установка вихревой печи

ная — шнековым питателем за счет изменения числа оборотов спирали. Из шнекового питателя материал поступает в цепной рыхлитель *5*, а затем в разгонный канал *8*. В выносной топке *7* с помощью газовой горелки *6* проводится неполное сгорание природного газа. Топочные газы проходят разгонный канал *8* и затвор со скоростью 20—40 м/с, захватывают обрабатываемый материал и попадают в улитку с тангенциальным вводом газовзвеси *10*, а затем в вихревую камеру *11*. Конусная часть вихревой камеры заканчивается подпорной диафрагмой *12*.

Вводимый в камеру материал поднимается снизу вверх, а дойдя до подпорной диафрагмы, поток делает петлю, создавая нисходящую и восходящую циркуляцию твердых частиц. При этом загружаемый материал проходит через диафрагму в цилиндрическую часть вихревой камеры *13*, а оттуда в циклоны *14*, вмонтированные внутри осадительной камеры *25*. Отходящие газы вместе с мелкой фракцией материала из улитки *15* по дымоходу *16* поступают в наружный циклон. Затем, пройдя дымоход *17*, направляются для окончательной пылеочистки в мокрый циклон *18*. Уловленная пыль через промежуточный бункер *19*, емкость *20*, течку *21* поступает в виде пульпы в емкость для готового продукта *23* с агитатором *22*. Вос-

становленная руда из позиции *25* по течке *24* направляется также в емкость готового продукта *23*.

Выщелачивание. Выщелачивание металлов из руд или концентратов может осуществляться либо: 1) так называемой *перколяцией*; путем пропускания раствора через крупный материал. Такой прием используется для подземного, кучного выщелачивания или выщелачивания в чанах: 2) растворением пульп так называемой

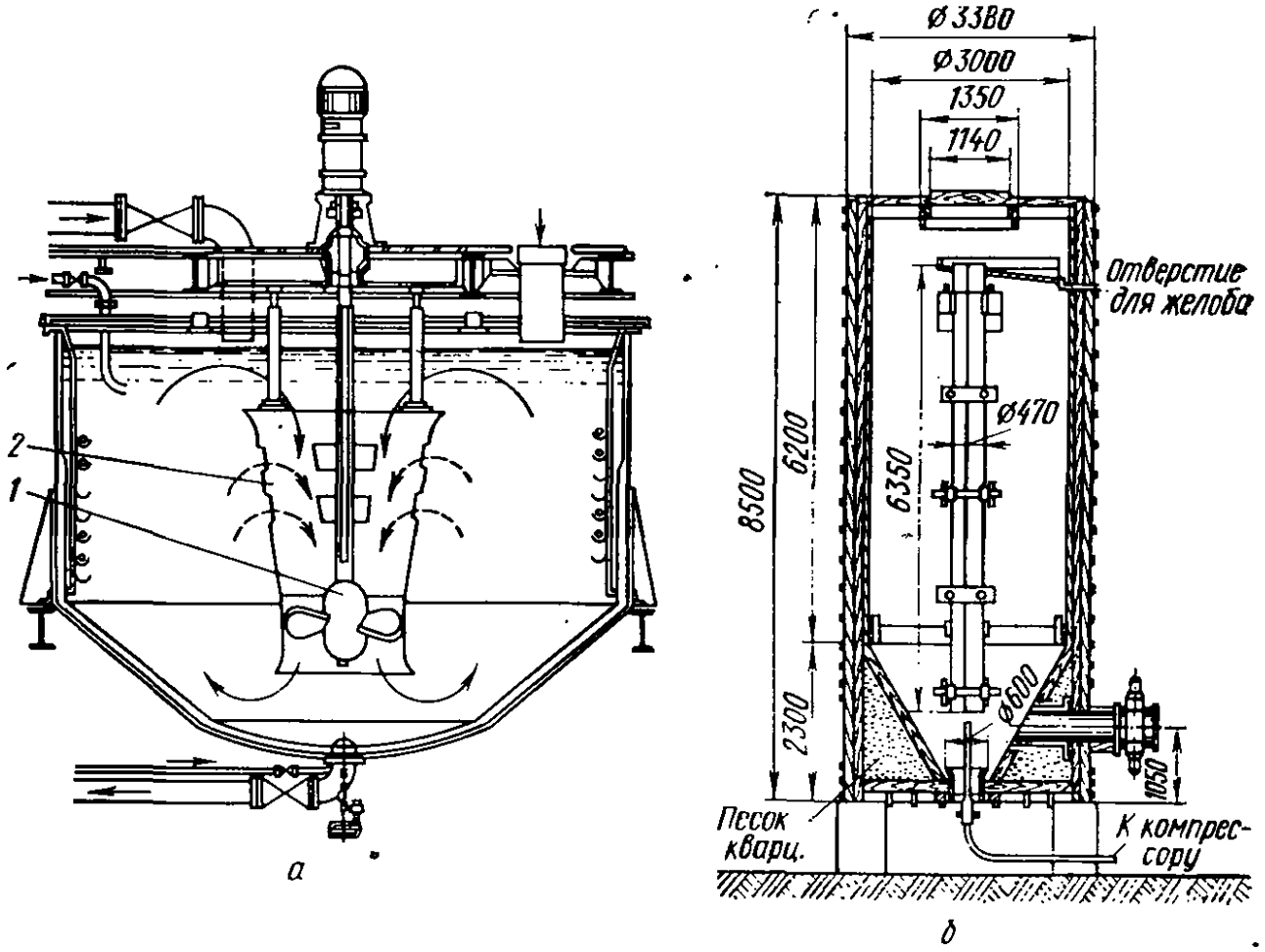


Рис. 122. Схемы агитаторов для выщелачивания:
1 — пропеллерная мешалка; *2* — диффузор

агитацией с использованием механического (рис. 122, *а*) или пневматического (рис. 122, *б*) перемешивания. Схемы агитаторов для выщелачивания показаны на рис. 122.

Для обработки руд используются также *автоклавные* методы. Они используются для переработки бокситов. Их применение начинает изучаться для целей гидрометаллургии, так как здесь могут сочетаться в одном процессе обжиг и выщелачивание.

Очистка растворов. От вредных примесей очистка растворов основана на том, что их удаляют из растворов главным образом в виде легко отделяемых осадков. Основная очистка производится в виде труднорастворимых гидроксидов. В отдельных случаях осаждение гидроксидов осуществляют так, чтобы свежеосажденные гидроксиды сорбировали трудноотделяемые из раствора примеси мышьяка, сурьмы, фосфора. Оставшиеся в растворе после гидроксидной очистки примеси очищают в виде сульфидов.

Иногда примеси из растворов удаляют при помощи цементации, т. е. осаждение металла примеси более электроотрицательным металлом, который является составной частью основного раствора, подлежащего очистке. Оставшиеся следы примесей иногда удаляют при помощи адсорбции активированным углем. Для очистки отдельных примесей используют экстракционные, ионообменные или электрохимические методы очистки.

Основные аппараты очистки растворов — осветлители и фильтры. Разработаны осветлители большой производительности, принцип работы которых заключается в том, что подлежащий очистке раствор пропускают через взвешенный слой осадка, находящегося в нижней конусной части осветлителя, что способствует лучшему осветлению осадка.

Корректировка раствора. В отдельных процессах, например при электролитическом рафинировании меди и никеля, вследствие разницы между анодным и катодным выходом по току и других процессов, происходит изменение состава электролита. При электрорафинировании меди происходит обогащение электролита медью и уменьшение концентрации H_2SO_4. При электрорафинировании никеля происходит обеднение электролита никелем. В таких случаях требуется осуществлять корректировку электролита.

Приемы и аппараты процессов электролиза. Для извлечения металлов из водных растворов используются приемы вытеснения металла другим более электроотрицательным металлом — так называемые процессы цементации или вытеснение металла водородом в автоклавах. Однако основным приемом извлечения металлов из водных растворов является электролиз.

При осуществлении процесса электрорафинирования с растворимыми анодами нужно иметь в виду следующее. Если при электролизе на аноде может происходить несколько процессов, то в первую очередь пойдут те из них, для проведения которых требуется наименьший положительный потенциал. Поэтому при анодном растворении чернового металла в раствор вместе с основным металлом будут переходить примеси более электроотрицательных металлов. Примеси более электроположительных металлов могут переходить в раствор в небольших количествах либо вовсе растворяться не будут, а будут осыпаться в шлам.

На катоде преимущественно идут процессы, требующие наименьшего отрицательного потенциала. Поэтому если с основным металлом с анода перейдут в раствор ионы более электроотрицательных металлов, то на катоде будет осаждаться только основной металл. Метод электролитического рафинирования широко используется для получения чистой меди из черновой меди, содержащей примеси серебра, золота, для получения чистого никеля из чернового никеля с целью очистки от меди, железа и платиновых металлов. Электрорафинированием получают серебро и золото, а также используют этот метод для получения чистого свинца, висмута, олова и сурьмы. Как правило, процессы электрорафинирования осуществляют в бездиафрагменных электролизерах.

В тех случаях, когда при анодном растворении чернового металла выпадающий в шлам осадок будет загрязнять получающийся чистый металл, электролиз осуществляют с применением диафрагмы (получение серебра). Применение диафрагмы при электрорафинировании используют и в том случае, когда в черновом металле содержится много электроположительного металла. При анодном растворении часть его все же будет переходить в раствор и это

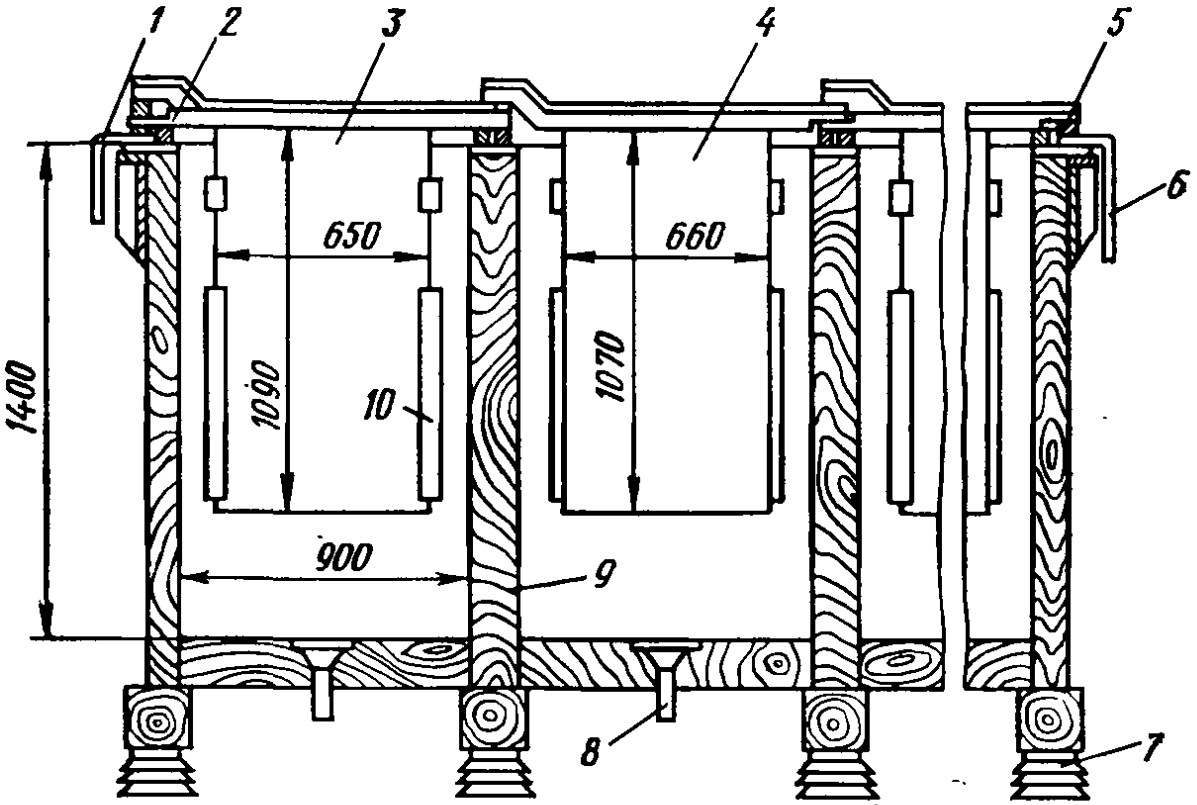


Рис. 123. Блок деревянных электролизеров для электролизера цинка (поперечный разрез):

1 — катодный токоподвод; *2* — катодная шина; *3* — катод; *4* — анод; *5* — анодная шина; *6* — анодный токоподвод; *7* — изолятор; *8* — сливной патрубок; *9* — корпус; *10* — ограничитель

может расстроить катодный процесс. В этом случае катод помещают в диафрагменную ячейку, в которую подают очищенный от примесей раствор и держат в ней уровень католита выше уровня анолита. Этим приемом должна обеспечиваться такая скорость протекания католита в анолит, которая превышала бы скорость движения катионов примесей из анолита в католит под действием электрического тока. Такой прием применяют при электрорафинировании никеля, когда используется в качестве анодов черновой никель, содержащий медь.

Описанные приемы электролиза осуществляют с использованием твердых электродов. Известны, однако, приемы электролиза с применением жидких электродов в так называемой амальгамной металлургии. Предлагается применять ртуть в качестве жидкого катода и получать соответствующую амальгаму, которая далее в другом электролизере или другой ячейке электролизера служит в качестве анода, а на катоде получают чистый металл, т. е. будет осуществляться процесс электрорафинирования с использованием

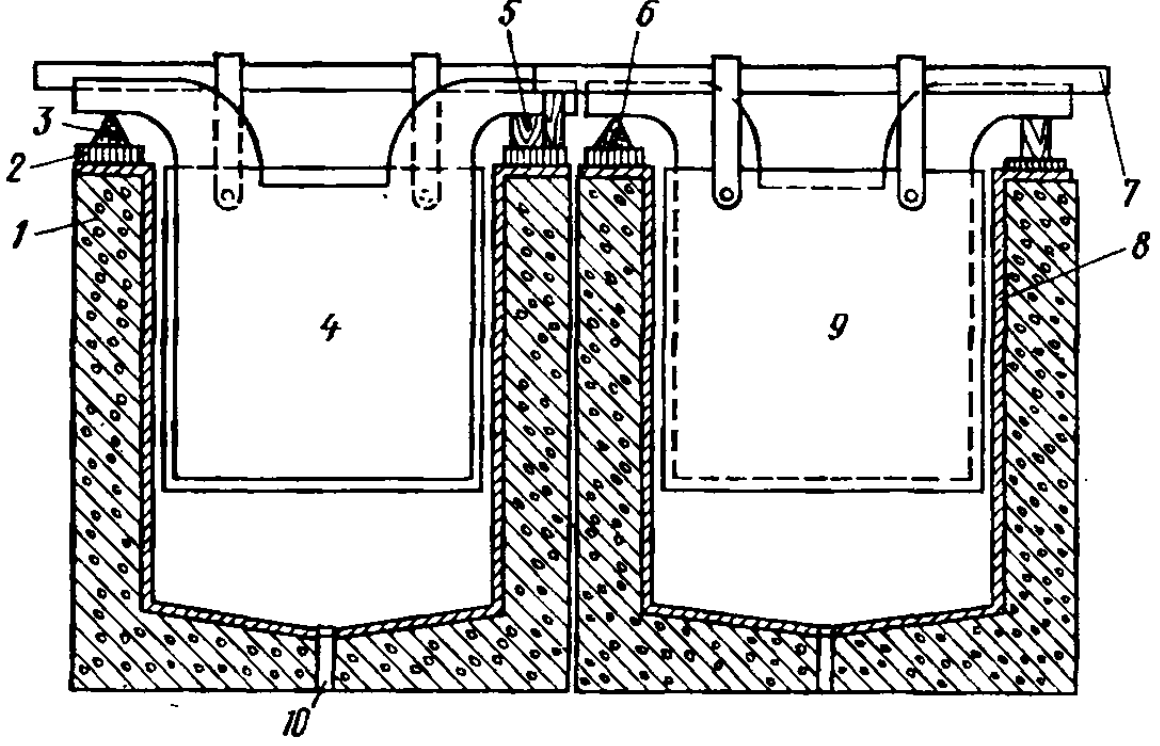


Рис. 124. Железобетонные меднорафинированные электролизеры (поперечный разрез двух электролизеров, включенных последовательно):

1 — корпус; *2* — стеклянная изоляция; *3* — главная шина; *4* — анод; *5* — деревянные брусы-подпорки; *6* — промежуточная шина; *7* — катодная штанга; *8* — винипластовая футеровка; *9* — катод; *10* — отверстие для спуска шлама

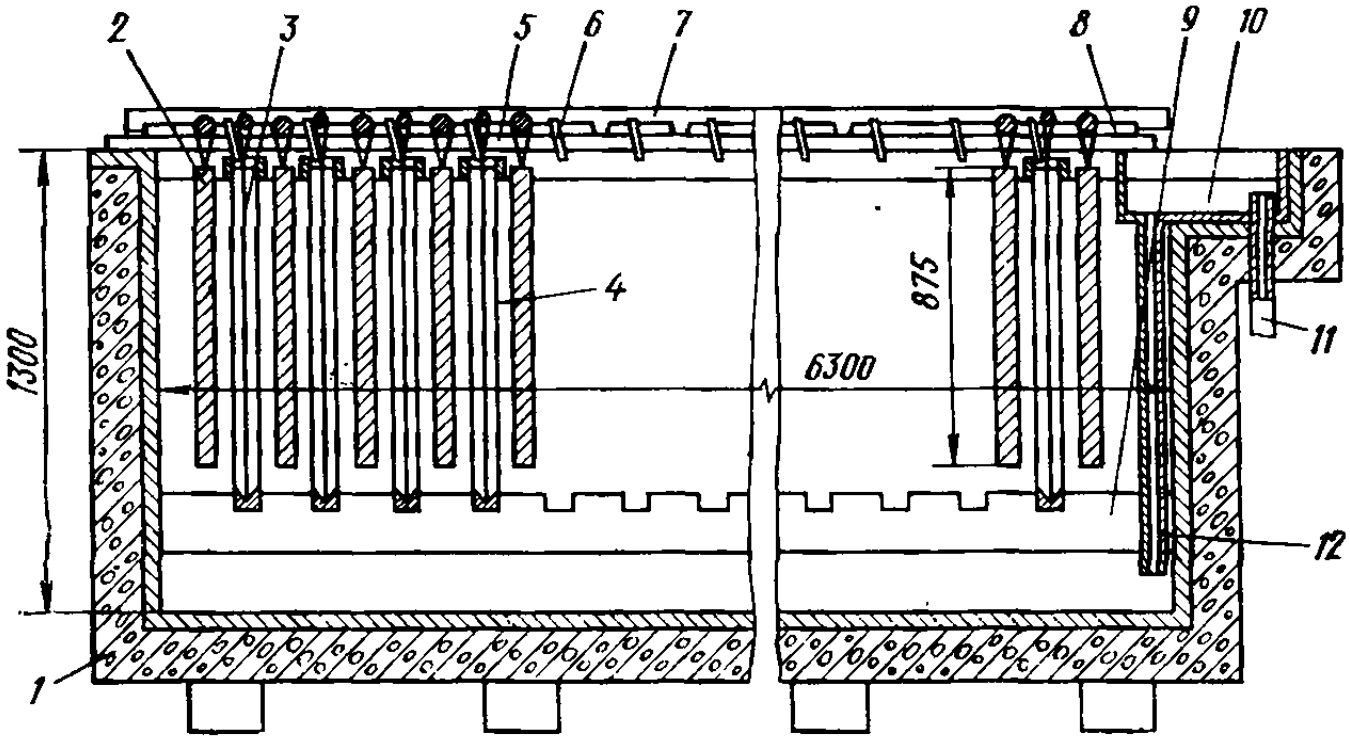


Рис. 125. Электролизер для электролитического рафинирования никеля с металлическими анодами:

1 — корпус; *2* — анод; *3* — катод; *4* — катодная ячейка; *5* — анодная шина; *6* — патрубок для ввода электролита; *7* — бортовой трубопровод электролита; *8* — опора-изолятор; *9* — брус-опора катодных ячеек; *10* — сливной карман; *11* — сливной патрубок; *12* — патрубок для забора анолита

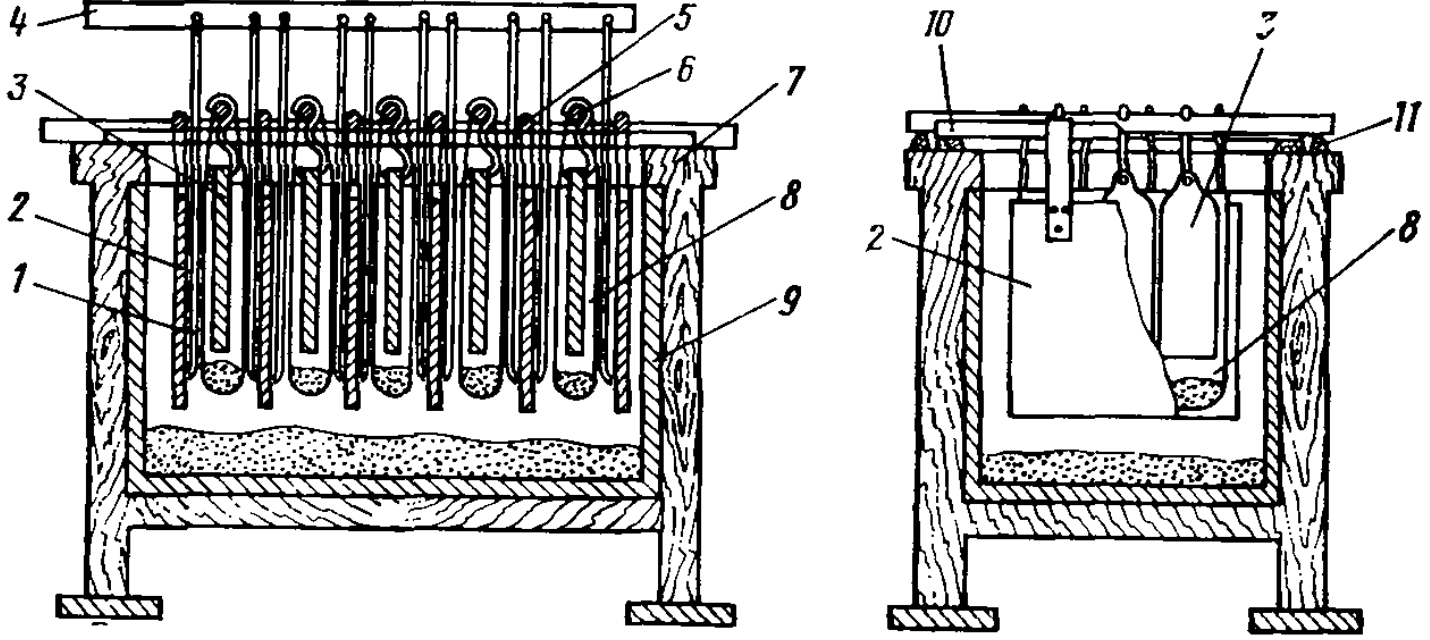


Рис. 126. Электролизер для рафинирования серебра с вертикальными анодами:

1 — щетка-скребок; *2* — катод; *3* — анод; *4* — рама крепления скребков; *5* — катодная штанга; *6* — анодная штанга; *7* — деревянный корпус; *8* — анодный мешок; *9* — эбонитовый сосуд; *10* — катодная шина; *11* — анодная шина

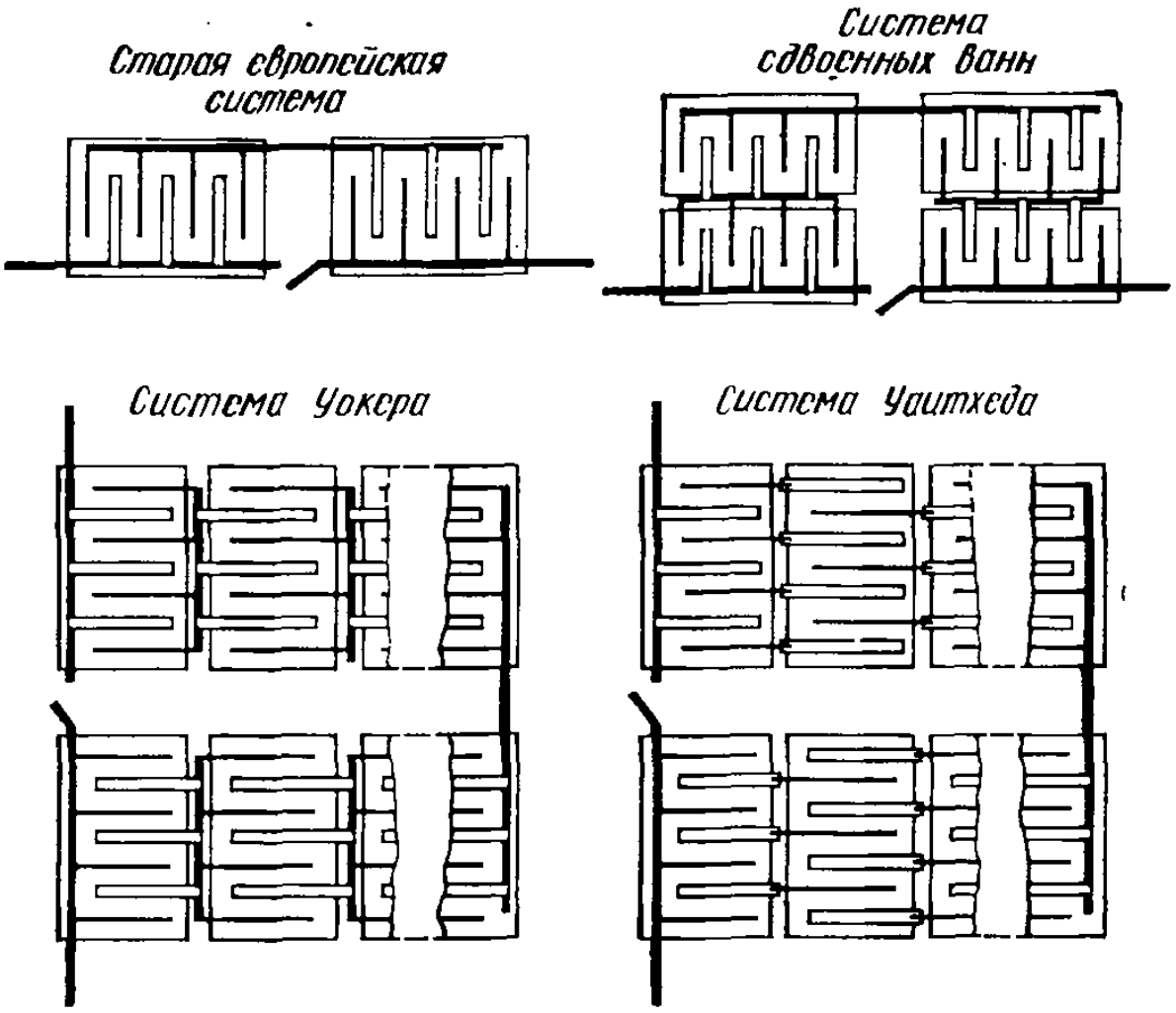


Рис. 127. Схемы параллельного включения электродов и последовательного включения ванны

амальгамы в качестве промежуточного электрода. Применяя электролизеры с большим количеством отсеков, в каждом из которых в электролите будет оставаться часть примесей, можно в последнем отсеке получать очень чистый металл.

Надо полагать, что способы амальгамной металлургии не смогут найти применение для процессов большой металлургии из-за экологических соображений. Амальгамная металлургия сможет быть использована для получения небольших количеств особо чистых металлов.

Аппараты-электролизеры для процессов гидроэлектрометаллургии изготовляют деревянными или железобетонными футерованными внутри свинцом, или пластмассами, или кислотоупорными плитками. Используются электролизеры без диафрагм (рис. 123, 124) или диафрагменного типа (рис. 125, 126). Ванны, например при электрорафинировании меди, соединяют в блоки (секции). Секция иногда представляет собой один большой сосуд, разделенный перегородками, и включает в себя от 5 до 100 ванн.

Для уменьшения затрат на шинопровод часто применяются сдвоенные ванны, а при соединении ванн в серии применяются схемы, показанные на рис. 127.

В отдельных процессах электролит следует подогревать, а в других охлаждать для снятия тепла Джоуля—Ленца. Охлаждение или подогрев осуществляют либо в каждой ванне, установив в ней соответствующий змеевик, либо организуют это централизованным путем.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ

§ 2. Электролитическое рафинирование меди

Медь в природе встречается в сульфидных и окисленных рудах. Из медных концентратов пирометаллургическим путем получают черновую медь, содержащую 98,0—99,5% меди. Медь в виде примесей содержит серебро и золото. В 1 т меди может содержаться до 2—7 кг серебра и до 0,05—0,3 кг золота.

Медь, используемая в электротехнической промышленности, являющейся основным потребителем меди, должна содержать 99,92—99,96% Cu. Такую медь получают электролитическим путем.

Почти всю медь в мире готовят методом электрорафинирования. Извлекаемые при этом серебро и золото практически окупают стоимость рафинирования. Для осуществления процесса электрорафинирования черновая медь отливается в аноды, которые завешиваются в электролизер, а между ними помещаются катоды из тонких листов меди. Электролитом служит сульфат меди, к которому для увеличения электропроводности добавляется серная кислота. В процессе электрорафинирования медь и более электроотрицательные примеси переходят из анода в электролит, а на катоде

осаждается чистая медь. Электроотрицательные примеси накапливаются в электролите и загрязняют его, а электроположительные примеси — серебро и золото — не переходят в раствор и в виде шлама падают на дно ванны. Шлам поступает на дальнейшую переработку для извлечения из него серебра и золота. Применяемые электролиты содержат 30—50 кг/м³ меди и 150—200 кг/м³ H_2SO_4.

При анодном растворении могут получаться ионы Cu^{2+}. В присутствии металлической меди устанавливается равновесие:

$$Cu^{2+} + Cu \rightleftarrows 2Cu^{+}$$

Константа равновесия этой реакции при 25°С составляет:

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]^2} = 1{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Это указывает, что концентрация ионов Cu^{+} очень мала. Однако поляризация для образования ионов Cu^{2+} больше, чем для образования ионов Cu^{+}, и поэтому в прианодной зоне концентрация ионов Cu^{+} может быть равновесной, чему способствует также повышение температуры. Это может привести к получению медного порошка, так как равновесие $Cu^{2+} + Cu \rightleftarrows 2Cu^{+}$ будет сдвинуто влево.

В присутствии кислорода воздуха возле анода и на аноде возможно протекание следующих побочных реакций:

1. Окисление сульфата меди (I):

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightleftarrows 2CuSO_4 + H_2O$$

2. Растворение металлической меди анода и особенно медного порошка:

$$Cu + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

3. Растворение оксида меди (I), находящегося на аноде:

$$Cu_2O + 2H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

Все это приводит к обогащению электролита $CuSO_4$ и обеднению H_2SO_4.

Для устранения этих побочных явлений необходимо: избегать попадания воздуха и других окислителей; поддерживать большую концентрацию кислоты в электролите; осуществлять хорошее перемешивание электролита путем циркуляции его; поддерживать не слишком высокую температуру.

Для поддержания необходимого состава электролита и вывода из него избыточной меди и примесей электроотрицательных металлов осуществляют корректировку электролита, для чего часть его выводят на регенерацию. Электролит регенерируют двумя способами. По одному способу отбирают часть кислого электролита, циркулирующего в цикле производства, и пропускают его через башню, заполненную отходами металлической меди, где при продувке воздуха и пара медь растворяется в кислоте. После выпарки из полученного раствора выкристаллизовывают товарный медный купорос. По другому способу проводят электролиз с нерастворимыми

анодами. При этом на катоде получают медь, а на аноде выделяется кислород и регенерируется H_2SO_4.

Электролизеры для получения меди представляют собой сосуды прямоугольной формы, в днище которых имеется штуцер для спуска шлама. Ванны изготовляют деревянными, облицованными изнутри свинцом или винипластом, а также железобетонными, футерованными винипластом (см. рис. 124). Длина ванны 3—4 м, ширина 1м, глубина 1,1—1,3 м. Электролизеры работают с 90—94%-ным выходом по току. Напряжение на ванне 0,2—0,26 В при электродной плотности тока 160—220 А/м² и 50—60° С. Расход электроэнергии на 1 т катодной меди 175—200 кВт·ч.

В цехе устанавливают большое количество ванн. Электролизеры электрически соединены в серии. Электролит циркулирует через все ванны и проходит через подогревающее устройство. В специальных матричных ваннах получают тонкие листы чистой меди, которые используют затем в качестве катодов для получения меди. В матричные ванны вешают катоды-матрицы из прокатанной тонкой меди, алюминия или нержавеющей стали. Матрицы перед осаждением меди смазывают маслом или керосином, а кромки матриц защищают специальными накладками. При достижении толщины осадка меди на матрице 0,4—0,7 мм его сдирают и готовят из него катоды для основного электролиза.

§ 3. Электролитическое рафинирование серебра

При получении цинка и свинца из полиметаллических руд образуются отходы, содержащие серебро и золото. Последние содержатся также в шламах после рафинирования меди. Эти отходы сначала рафинируют пирометаллургическим путем и получают металл Дорэ, содержащий 80—95% серебра и 5—20% золота. Из металла Дорэ отливают аноды толщиной 5—10 мм для электролитического рафинирования из них серебра и отделения его от золота. Катодами являются листы из нержавеющей стали или алюминия.

Электролитом служит смесь нитрата серебра и азотной кислоты (последняя добавляется для увеличения электропроводности), содержащая 15—25 кг/м³ серебра и 10 кг/м³ HNO_3. Серебро осаждается в виде иглистого осадка, который скребками периодически счищается с катода и падает на дно ванны. Аноды помещают в диафрагменные мешки для сбора анодного шлама, образующегося при анодном растворении металла Дорэ и содержащего золото, серебро и металлы платиновой группы. Если не диафрагмировать аноды, то шлам будет падать на дно ванны и загрязнять серебро.

Электролиз осуществляют при плотности тока 200—300 А/м², напряжении 1,5—2,0 В и 40—50°С. Выход по току при этом составляет 95—97%, а расход электроэнергии — 0,4—0,6 кВт·ч/кг серебра. Периодически из ванны вынимают электроды и выбирают серебро, чистота которого составляет 99,99%. Электролизеры размерами 1000×600×500 мм изготовляют железобетонными и

футерованными винипластом. Устройства ванн см. рис. 126. Анодный шлам, содержащий золото и платиновые металлы, поступает на дальнейшую переработку.

§ 4. Электролитическое рафинирование золота

Электролитическому рафинированию подвергают золотой лом, рудное золото и черновое золото — полученное после переработки шлама от рафинирования серебра. Электролитом служат солянокислые растворы хлоридов. Другие соединения золота плохо растворимы и неустойчивы. Цианидные растворы золота не применяют, так как на катоде наряду с осаждением золота происходит соосаждение меди и серебра. Но и анодное растворение золота в солянокислом электролите осложняется образованием ионов разной степени окисления, пассивированием анода и образованием пленок хлорида серебра на аноде.

Для снятия с анода плохо проводящих пленок хлорида серебра электролиз осуществляют асимметричным током, накладывая на постоянный ток переменный. В то время когда анод становится катодом, от него отделяются пленки хлорида серебра. Оптимальные условия процесса; электролит — 50—70 кг/м^3 золота и 60—70 кг/м^3 соляной кислоты; температура 60—70°С; плотность постоянного тока 500—1500 А/м^2, напряжение на ванне 0,6—0,8 В, расход электроэнергии 0,3—0,35 кВт·ч/кг золота.

§ 5. Электролитическое рафинирование никеля

В природе никель встречается главным образом в виде сульфидных и окисленных руд. В сульфидных рудах кроме никеля содержатся медь, железо, кобальт и платиновые металлы. Никелевый концентрат подвергают пирометаллургической переработке и после плавки получают медно-никелевый штейн. Из штейна после последующей пирометаллургической переработки и отделения сульфида меди выплавляют черновой никель, содержащий 1,5—6,0% Cu, 0,5—2,5% Fe, 0,5—2,0% Co и 0,5—2,0 S. Его разливают в аноды для последующего электрорафинирования. Из окисленных руд после пирометаллургической переработки получают более чистый никель, который, однако, тоже электролитически рафинируют.

Для электроосаждения никеля необходимо в прикатодном слое электролита поддерживать pH в интервале 4,5—5,5. В более кислых электролитах получать никель нельзя, так как перенапряжение водорода на никеле мало, а в нейтральных и щелочных электролитах выпадает гидроксид никеля. Необходимый pH в прикатодном слое поддерживают путем введения в электролит борной кислоты, играющей роль буферной добавки, а также путем питания католита кислым раствором с pH 3. Повышение концентрации никелевой соли в электролите, катодной плотности тока и температуры значительно подавляет скорость выделения водорода и позволяет получать никель с выходом по току выше 90%.

Примеси меди, попадающие в электролит при растворении анода, расстраивают катодный процесс выделения никеля. Для устранения этого Хибинетом было предложено помещать катоды в ячейки, окруженные плотной диафрагмой, и поддерживать в католите уровень на 100 мм выше уровня анолита. В католит подают чистый раствор, который фильтруют через диафрагму в анолит со скоростью, превышающей электроперенос ионов меди к катоду. Вытекающий из ванны загрязненный раствор после соответствующей очистки возвращается в католит.

Очистку от меди осуществляют путем цементации ее никелевым порошком, железо и кобальт удаляют в виде гидроксидов, а для очистки от цинка раствор пропускают через слой ионообменной смолы — анионита, избирательно поглощающей из электролита ионы цинка.

Электролиз осуществляют при катодной плотности тока 130—270 А/м^2 в зависимости от состава электролита и природы анода. При сульфидных анодах катодную плотность тока держат 170 А/м^2, а при металлических анодах — 200—270 А/м^2. Температуру поддерживают 60—70°С. При плотностях тока 200—270 А/м^2 электролит должен содержать около 150—200 кг/м^3 $NiSO_4$, 40—80 кг/м^3 Na_2SO_4, 40—100 кг/м^3 NaCl и до 15 кг/м^3 H_3BO_3.

Продолжительность растворения анодов составляет 20—39 сут. Выход анодного скрапа 15—20%. Катоды наращиваются от 3—10 сут. Скорость циркуляции электролита зависит от плотности тока и составляет $40—80 \cdot 10^{-3}$ л (А·ч). Катодный выход по току 95—98%, он превышает анодный выход никеля по току, так как на аноде кроме никеля растворяется еще большое количество примесей. Это приводит к обеднению электролита никелем. Восполнение никеля осуществляется в процессе очистки анолита от примесей. Расход электроэнергии в зависимости от напряжения на ванне составляет 1800—3500 кВт·ч/т катодного никеля.

Процесс электрорафинирования осуществляют в железобетонных электролизерах, футерованных кислотоупорными плитками (см. рис. 125). При размерах анодов 0,8—0,9 м — длина, 0,7—0,8 м — ширина и 55—65 мм толщина и при 41 аноде и 40 катодах в ванне размеры ее составляют: длина 9 м, ширина около 1,0 м и глубина 1,2—1,5 м. Катоды из никелевой жести помещают в ячейки, обтянутые диафрагмой из льнолавсанового брезента или перхлорвиниловой ткани.

Получающийся в процессе электролиза шлам, который в зависимости от исходного сырья содержит от 0,1—2,0% платиновых металлов, поступает на дальнейшую переработку.

§ 6. Электролитическое рафинирование свинца

Черновой свинец, полученный после пирометаллургической переработки, содержит примеси висмута, который не удаляется при огневом рафинировании. Чистый свинец без висмута получают электрорафинированием. Для электролиза используют кремнефто-

ридный, борфторидный и сульфаминовый электролиты, так как более простые хлориды или сульфаты свинца практически нерастворимы в воде.

Кремнефторидный электролит является токсичным, так как он частично разлагается с выделением HF. Более устойчивым является борфторидный электролит, однако он дорогой.

Сульфаминовый электролит, содержащий 70—90 кг/м³ свободной сульфаминовой кислоты HSO_3NH_2 и 80—100 кг/м³ Pb в виде $Pb(NH_2SO_3)_2$, обладает преимуществами перед кремне- и борфторидными электролитами, так как в нем практически не растворяются висмут, мышьяк, сурьма и олово, что позволяет электролизом получать чистый свинец (99,95% Pb). Электролиз ведут при плотностях тока 100—250 А/м² и 30°С. Для ликвидации дендритообразования на катодном осадке добавляют в электролит желатину или клей 6—15 г/л.

§ 7. Электролитическое рафинирование сурьмы

Полученная пирометаллургическим способом сурьма содержит большое количество примесей, таких, как железо, свинец, олово, медь, висмут и др. Черновую сурьму подвергают электролитическому рафинированию и получают металл, содержащий 99,9% сурьмы. Электролиз ведут при обычной температуре, применяя электролит, содержащий 80—100 кг/м³ SbF_3, около 20 кг/м³ HF и 150—300 кг/м³ H_2SO_4. Анодами служат литые пластины сурьмы, катодами — медные листы. При катодной плотности тока 100 А/м² напряжение получается 0,4—0,5 В.

§ 8. Электролитическое рафинирование олова

Электрорафинированию подвергают черновое олово, полученное пирометаллургическим путем, так как этим способом не удается очистить его от висмута, а при электрорафинировании получают чистое олово — 99,99%.

Для электрорафинирования используются щелочные и кислые электролиты. Наибольшее распространение получили кислые электролиты, так как щелочные все же не дают полной очистки от висмута, мышьяка, сурьмы и свинца. Кислыми являются кремнефтористоводородные, фенолсульфоновые ($C_6H_4OHSO_3H$) и крезолсульфоновые ($CH_3C_6H_3OHSO_3H$) электролиты. Кремнефтористоводородный электролит является токсичным, так как он малостойкий и при разложении выделяется очень вредный фтористый водород.

При использовании электролитов, содержащих 40 кг/м³ фенол- или крезолсульфоновой кислоты, 80 кг/м³ H_2SO_4 и 30 кг/м³ Sn в виде $SnSO_4$, получаются гладкие осадки олова, так как сульфокислоты играют также роль поверхностно-активных добавок. При 35°С и 85—100 А/м² катодной плотности тока напряжение на ванне

составляет 0,36 В, выход по току 85—90%, а расход электроэнергии 270 кВт·ч/т олова.

Процесс электрорафинирования используют также для снятия олова с консервных банок. Скрап белой жести обезжиривают, прессуют в пакеты и заполняют им корзины из железной сетки, которые используются в качестве анодов, между которыми помещают железные катоды.

Поскольку электрорафинированию подвергают чистое олово, то электролитом служит щелочной раствор оловянноокислого натрия, содержащий 100—120 кг/м³ NaOH и 20 кг/м³ Sn. В этом электролите олово анодно растворяется, а железо пассивируется. При температуре электролита 70°С и катодной плотности тока 100 А/м² выход по току получается ~90%. Полученное на катодах олово в виде губки промывают, отжимают на центрифугах и переплавляют.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ

§ 9. Электроэкстракция меди

Бедные окисленные медные руды или смешанные окисленносульфидные руды трудно подвергаются обогащению и их перерабатывают гидрометаллургическим путем. Технологический процесс состоит из трех операций: выщелачивания руды, приготовления электролита и электролиза. Для выщелачивания руды применяют либо метод перколяции, либо кучное выщелачивание, подземное выщелачивание или выщелачивание пульпы в агитаторах. Полученные растворы подвергают очистке обработкой их известняком. При этом железо и алюминий выделяются в виде гидроксидов, которые адсорбируют примеси мышьяка, сурьмы и фосфора. Для удаления примесей азотной кислоты и других часть раствора выводят в отвал, предварительно выделив из него медь цементацией. К чистому раствору $CuSO_4$ добавляется H_2SO_4, и электролит направляют на электролиз с нерастворимым анодом, в качестве которого применяют сплавы свинца с серебром или сурьмой. Катодами являются медные листы, полученные в матричных ваннах. Электролизеры работают по каскадной схеме. Питающий раствор содержит 25—35 кг/м³ Cu, а отходящий 10—15 кг/м³. Катодная плотность тока ~150 А/м². Напряжение на ванне ~2 В. Расход электроэнергии ~2000—3000 кВт·ч/т меди. Этот метод используется в Африке и Южной Америке. В СССР он практически не используется.

§ 10. Электролитическое получение цинка

Цинковые руды в основном состоят из цинковой обманки.

Для перевода плохо растворимого в кислоте сульфида цинка в

хорошо растворимый оксид цинка цинковый концентрат подвергают окислительному обжигу. При этом ZnS превращается в ZnO:

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

Обожженный концентрат-огарок выщелачивают серной кислотой, т. е. отработанным после электролиза кислым электролитом, содержащим 100—120 кг/м³ H_2SO_4. Выщелачивание ведут в две стадии. Первую стадию осуществляют при избытке кислоты (кислое выщелачивание). При этом получают слабокислые растворы, содержащие 6 кг/м³ H_2SO_4. Эти растворы передаются на вторую стадию (нейтральное выщелачивание), на которой кислота полностью нейтрализуется избытком огарка. Такой прием позволяет получать более полное извлечение цинка из руды. Выщелачивание огарка осуществляют в агитаторах при интенсивном перемешивании (см. рис. 122). При выщелачивании наряду с цинком в раствор переходит ряд примесей:

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O$$

$$CdO + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2O$$

$$NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Раствор должен быть очищен от более электроположительных примесей. Для очистки от железа последнее переводят сначала из $FeSO_4$ в $Fe_2(SO_4)_3$ путем окисления его диоксидом марганца. После нейтрализации кислоты $Fe_2(SO_4)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ осаждаются в виде гидроксидов, которые, осаждаясь, адсорбируют соединения мышьяка и сурьмы. Электроположительные ионы выделяют из раствора цементацией цинковой пылью. Марганец, перешедший в раствор при окислении железа, не являясь вредной примесью, окисляется на аноде до диоксида марганца, который опять используется для окисления железа. Очищенный от примесей раствор сульфата цинка подкисляют для увеличения электропроводности и направляют на электролиз.

При электролизе кислых растворов $ZnSO_4$ возможны два катодных процесса:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn, \quad E = -0{,}76\text{В}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2, \quad E = 0\text{В}$$

Исходя из соотношения потенциалов, можно было ожидать, что будет идти процесс выделения водорода. Однако в условиях электролиза водород на цинке выделяется с большим перенапряжением, вследствие чего практически выделяется цинк.

При электролизе сульфата цинка на катоде осаждается цинк, а на аноде выделяется кислород и регенерируется серная кислота:

$$ZnSO_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + H_2SO_4 + 1/2O_2$$

Поддерживают определенный состав электролита: содержание цинка 50—60 кг/м³, а серной кислоты 100—120 кг/м³. Увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению выхода по току. Необходимый состав электролита поддерживают путем питания электролизеров концентрированным нейтральным раствором сульфата цинка, организуя при этом соответствующую скорость циркуляции электролита. Применяется также так называемый интенсифицированный процесс, при котором содержание серной кислоты в электролите может быть ~250 кг/м³. При этом, однако, процесс электролиза следует вести при повышенной плотности тока до 1500 А/м² и усиленной циркуляции электролита. Расход электроэнергии в связи с увеличением плотности тока не возрастает, так как повышение кислотности увеличивает электропроводность электролита. Недостаток этого способа: повышенная коррозия аппаратуры. При «стандартном» способе электролиз осуществляют при катодной плотности тока 300—450 А/м² и температуре электролита 35—40°С. Выход по току 88—94%. Расход электроэнергии 3000—3500 кВт·ч/т цинка, который получается чистотой 99,7—99,99%.

Электролизеры делают деревянными или железобетонными. Это прямоугольные ящики длиной 2—3 м, шириной 0,8—1,1 м и глубиной 1,1—1,5 м. Аноды готовят из сплава Pb—Ag (1% Ag), а катоды из алюминия или титана. На края катода надевают планки, чтобы цинк не срастался с обеих сторон, что облегчает его сдирку, которую осуществляют 1 раз в сутки. Электролизеры строят на нагрузку до 13 500 А (см. рис. 123).

§ 11. Электролитическое получение марганца

Марганец — один из наиболее электроотрицательных металлов, который еще удается получить электролизом водных растворов. Это происходит потому, что перенапряжение выделения водорода на марганце велико. В природе марганец встречается в виде окисленных (MnO_2, Mn_2O_3) и карбонатных руд. Технология получения электролитического марганца состоит из следующих стадий: подготовка руды для выщелачивания, выщелачивание марганца, очистка растворов и электролиз.

Окисленные руды подвергают восстановительному обжигу для перевода марганца в растворимую в кислоте форму (MnO), карбонатные руды растворяются непосредственно в кислоте. Восстановленную руду обрабатывают отработанным после электролиза кислым анолитом ($H_2SO_4 + MnSO_4$), и полученный раствор очищают от примесей: железо и алюминий в виде гидроксидов, а тяжелые металлы в виде сульфидов. Для электролитического осаждения Mn необходимо поддерживать pH в электролите 4—7. Для этого к раствору $MnSO_4$ добавляется буферная добавка — сульфат аммония.

Электролиз осуществляют в диафрагменном электролизере, в котором на катоде осаждается марганец и выделяется водород, а на аноде — кислород, частично марганец окисляется до диоксида марганца и регенерируется серная кислота.

Для получения марганца с выходом по току 55—65% выбраны следующие оптимальные условия: состав электролита: $MnSO_4$ в католите 44—50 кг/м³, в питающем растворе 90—110 кг/м³, а в отработанном анолите ~35 кг/м³. Содержание сульфата аммония 150 кг/м³. Температура электролита 25—35°С. Катодная плотность тока 200—400 А/м². Скорость циркуляции электролита 33 л на 1 А·ч. Аноды изготавливают из свинца, содержащего 1% серебра, а катоды — из нержавеющей стали или титана. Съем металла производится один раз в сутки при напряжении на ванне 5 В. Расход электроэнергии составляет 7 000—8 000 кВт·ч/т Mn. Марганец получается чистотой 99,7%, в нем содержится до 0,1% S.

§ 12. Электролитическое получение железа

Электролизом можно получать чистое безуглеродистое железо, обладающее высокой магнитной проницаемостью. Электролиз может быть использован для получения готовых изделий из железа — ленты, трубы и др., а также для восстановления изношенных частей железных изделий — так называемый процесс осталивания.

Перенапряжение выделения водорода на железе невелико, поэтому, чтобы увеличить выход по току железа, необходимо иметь в электролите максимально возможную концентрацию ионов железа, вести процесс электролиза при высокой температуре выше 85°С. Повышение плотности тока до 500—1000 А/м² также ведет к увеличению выхода по току. В электролите следует поддерживать pH в пределах 2—4. В более кислых растворах начнет выделяться водород, в нейтральных выпадать гидроксид. Для приготовления электролитов используют сульфаты или хлориды. Предпочтительными являются хлоридные электролиты, содержащие 500—1000 кг/м³ $FeCl_2$ с добавками NaCl или $CaCl_2$.

Электролиз осуществляют с растворимым железным анодом — процессе электрорафинирования, или с нерастворимым анодом — электроэкстракция железа.

Выход по току составляет 90—95%. Напряжение в процессе электрорафинирования 0,5—0,1 В, в процессе электроэкстракции 4,5—5,5 В. Расход электроэнергии в первом случае 350—800 кВт×ч/т, во втором 4000—8000 кВт·ч/т железа.

§ 13. Электролитическое получение кобальта

Электролизом кобальт может быть получен только из очень чистых растворов, из которых кроме электроположительных примесей удалены и электроотрицательные.

Очистка кобальтового электролита от примесей является очень

сложной. Разработан метод очистки кобальтового электролита при помощи экстрагентов, например жирных кислот, которые экстрагируют примеси из раствора и позволяют получать кобальтовый электролит практически свободным от всех вредных примесей. Сущность метода заключается в проведении обменных реакций между ионами металлов, находящихся в различных фазах; в органической (о) — в виде солей жирных кислот и в водной (в) — в виде солей минеральных кислот;

$$({}^1MeSO_4)_в + ({}^2MeR_2)_о \rightleftarrows ({}^1MeR_2)_о + ({}^2MeSO_4)_в$$

По способности образовывать соли жирных кислот ионы металлов располагаются в следующий ряд: Sn^{4+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ln^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{+2}, Mg^{2+} Na^+. Таким образом, все примеси, стоящие левее кобальта, могут быть удалены из кобальтового электролита.

Электроэкстракция кобальта может быть осуществлена двумя способами. По одному процесс осуществляют в электролизере без диафрагмы, в котором в качестве анодов используют сплав Pb—Sb (6 : 1), и поддержание необходимого pH в ванне производят путем добавки гидроксида кобальта, поддерживая в электролите содержание $CoSO_4$ ~30 кг/м³. При катодной плотности тока 180—500 А/м², 50—60°С и pH 6,0—6,3 выход по току составляет ~80%. По другому способу ведут электролиз в ванне с диафрагмой из полихлорвинила. По этому способу при катодной плотности тока 300—500 А/м², 60°С получают кобальт чистотой 99,99% при удельном расходе электроэнергии 4000 кВт·ч/т кобальта. Аноды применяют из графита, а катоды — из титана.

§ 14. Электролитическое получение хрома

Хром может быть получен либо электролизом хромовой кислоты, либо электролизом хромоаммонийных квасцов. Для электроэкстракции хрома из хромовой кислоты используют электролит, содержащий 250—350 кг/м³ CrO_3 и 2,5—5 кг/м³ H_2SO_4. Процесс ведут при плотности тока 3 000—10 000 А/м² и 25—35°С. Катодный выход по току составляет 20—35%, считая на Cr (VI), а расход электроэнергии 40 000—70 000 кВт·ч/т хрома при напряжении на ванне 5—8 В. Процесс ведут в прямоугольных электролизерах без диафрагмы, футерованных свинцом или фторопластом. Более экономичен процесс получения из хромоаммонийных квасцов. Их получают анодным растворением феррохрома. Получение хрома производят в электролизере с диафрагмой. Электроэкстракцию Cr ведут при катодной плотности тока 800—1000 А/м² и 50—55°С из электролита, содержащего в католите 10—15 кг/м³ Cr^{3+} и 10—150 кг/м³ Cr^{2+} и сульфата аммония 200—250 кг/м³. В анолите содержание хрома составляет 15 кг/м³, в том числе Cr^{3+} ~2 кг/м³, а содержание H_2SO_4 ~280 кг/м³. В этих условиях катодный выход по току составляет 40—50% на Cr (III), напряжение на ванне 4—4,5 В, а расход электроэнергии 18 000—20 000 кВт·ч/т хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Баймаков Ю. В., Журин А. И.** Электролиз в гидрометаллургии. — М.: Металлургиздат, 1963, с. 616.

2. **Стендер В. В.** Прикладная электрохимия. Изд-во Харьковского университета, 1961, с. 541.

3. Электрометаллургия водных растворов: Пер. с нем./Под ред. Гульдина И. Т. — М.: Металлургия, 1966, с. 550.

4. **Плаксин Т. Н., Юхтанов Д. М.** Гидрометаллургия. — М.: Металлургиздат, 1949, с. 732.

5. **Чижиков Д. М.** Металлургия тяжелых цветных металлов. — М. — Л.: АН СССР, 1948, с. 1058.

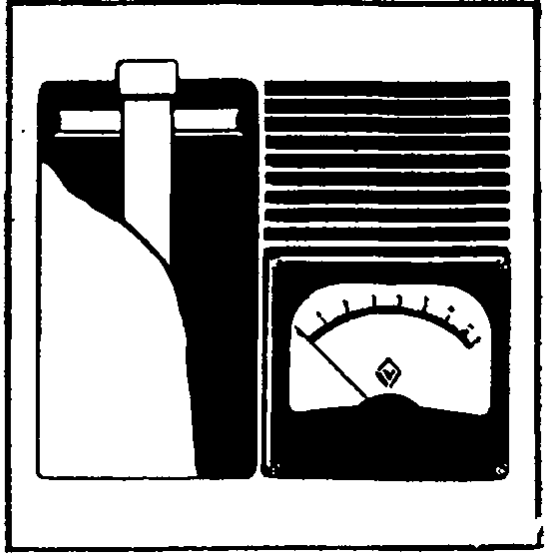
6. Прикладная электрохимия. 3-е изд. перераб./Под ред. Ротиняна А. А. — Л.: Химия, 1974, с. 536.

7. Прикладная электрохимия. 2-е изд., перераб. и доп./Под ред. Кудрявцева Н. Т. — М.: Химия, 1975, с. 551.

8. Маргаиец. Добыча, обогащение и переработка. — Сб. 4(25). — Тбилиси: Грузниитехинформ и тех. эконом. исследований. 1970, с. 102.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА И ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ТОКА



ГЛАВА XXV

ВВЕДЕНИЕ [4]

§ 1. Назначение химнческих источников тока. Их роль в народном хозяйстве

Химические источники электрической энергии (ХИЭЭ) или, как их чаще называют, химические источники тока (ХИТ) — устройства, позволяющие получать электрическую энергию за счет какой-либо химической реакции. В ХИТ переход химической энергии в электрическую осуществляется непосредственно без промежуточного образования тепловой и механической энергии, как это имеет место при использовании химической энергии горения топлива под паровыми котлами тепловых электростанций или в двигателях внутреннего сгорания.

Значение ХИТ в современной технике и быту очень велико. Это объясняется тем, что очень много машин и аппаратов нуждается в автономном питании электрической энергией, не связанном со стационарными электростанциями, а также тем, что высокая надежность химических источников тока делает их незаменимыми для всякого рода аварийных устройств. Можно указать следующие области применения ХИТ:

1. Для приведения в действие стартеров и других вспомогательных устройств на автомобилях, тепловозах, тракторах, катерах, мотоциклах и других средствах транспорта и тяги.

2. Как основной источник энергии для тяги в рудничных электровозах, электрокарах, электропогрузчиках, подводных лодках и т. п.

3. Для освещения вагонов, в шахтных лампах, карманных фонарях и т. п.

4. Для питания различных средств связи и сигнализации, в различных радиосхемах, в электроизмерительной аппаратуре и т. п.

5. В стационарных установках для питания различных аварийных устройств, для регулирования колеблющихся нагрузок местных электростанций и др.

Химические источники электрической энергии изготавливают самых разных размеров: с массой в несколько граммов и до сотен килограммов.

§ 2. Принцип действия и основные типы химических источников тока

При протекании химических реакций, которые можно использовать для получения электрической энергии, происходит изменение заряда веществ, участвующих в реакции. Электроны с веществ, которые подвергаются окислению, переходят к веществам, которые при этом восстанавливаются. Однако если допустить непосредственный контакт окисляющихся и восстанавливающихся веществ, то, хотя переход электронов произойдет, химическая энергия реакции перейдет не в электрическую энергию, а в тепловую. Например, если опустить цинковую и медную палочки в раствор смеси цинковой и медной солей, пройдет реакция $Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$. Цинк отдаст электроны и окислится до иона цинка, а медь получит электроны и восстановится до металла. Раствор при этом нагреется. Если же окислительный и восстановительный процессы разделить пространственно, например если опустить цинковую палочку в раствор цинковой соли, а медную в раствор медной соли и растворы отделить друг от друга пористой перегородкой, сквозь которую могут проходить ионы, то ни окисление, ни восстановление не смогут протекать, пока Zn и Cu не будут соединены проводником, по которому электроны будут проходить с одного электрода (Zn) на другой (Cu). Создается движение электронов по внешней цепи, т. е. начнет протекать электрический ток и химическая энергия реакции будет переходить в электрическую энергию. Таким образом, пространственное разделение окислительного и восстановительного процессов является необходимым для работы химического источника тока.

Химические источники тока бывают однократного и многократного действия. Источники одноразового действия обычно называют первичными элементами или просто элементами, а источники многократного действия — аккумуляторами.

Первичные элементы могут быть использованы с перерывами, но, раз отдав полностью свой запас энергии (разрядившись), они уже больше непригодны. Аккумуляторы после разряда могут быть снова приведены в рабочее состояние. Для этого через разряженный аккумулятор пропускают электрический ток от постороннего источника энергии, т. е. заряжают его. Запас химической энергии, истраченный при разряде, возобновляется при заряде. Таким образом, аккумуляторами могут служить только такие ХИТ, основные процессы в которых протекают обратимо.

Основными частями ХИТ являются положительные и отрицательные электроды, содержащие активные массы, т. е. вещества, вступающие в токообразующую реакцию, электролит, сепараторы-разделители, предохраняющие электроды разного знака заряда от прямого контакта, и сосуды. В некоторых элементах отрицательные электроды одновременно служат сосудами. В зависимости от конструкции ХИТ могут содержать еще ряд деталей: крышки, пробки, токоотводы и др.

При разряде ХИТ на положительном электроде протекают реакции восстановления, а на отрицательном — окисления. При зарядке аккумуляторов направление процесса меняется: положительный электрод окисляется, а отрицательный — восстанавливается.

Впервые химические источники тока появились в 1800 г., когда А. Вольта предложил свой «Вольтов столб» — батарею из медных и цинковых кружков, переложенных сукном или картоном, смоченным раствором гидроксида калия. В 1801 г. В. В. Петров в Петербургской медико-хирургической академии соорудил «Вольтов столб» из 4200 кружков, переложенных бумагой с раствором нашатыря, с помощью которого открыл и изучил явление электрической дуги.

В 1835 г. М. Фарадей опубликовал «Некоторые практические указания по вопросу конструирования гальванической батареи и пользования ею». К 1836 г. относится появление элемента Даниэля—Якоби. Количество предложенных вариантов первичных элементов начало затем бурно расти.

В 1859 г. Гастон Планте предложил накапливать электрическую энергию с помощью двух свинцовых пластин, погруженных в раствор серной кислоты. Дальнейшее усовершенствование свинцовых аккумуляторов связано с работами Фора, начавшего в 1881 г. наносить на свинцовые пластины пасту из оксидов свинца, и Фолькнера, в 1884 г. заменившего свинцовые гладкие пластины свинцовыми решетками.

В России первые аккумуляторы были изготовлены в Минном офицерском классе в Кронштадте в 1884 г. под руководством Н. Ф. Иорданского и Е. П. Тверетинова. До Великой Октябрьской социалистической революции промышленность ХИТ в России была представлена в основном мелкими предприятиями, более крупные из которых принадлежали иностранным фирмам. После Великой Октябрьской социалистической революции производство ХИТ в нашей стране пришлось создавать заново и оно превратилось в крупную, хорошо развитую отрасль промышленности. В настоящее время из элементов наиболее широко распространены марганцево-цинковые и ртутно-цинковые источники тока, а из аккумуляторов — свинцовые кислотные, никель-железные, никель-кадмиевые и серебряно-цинковые с щелочными электролитами. Так как напряжение, которое можно получить от одного элемента или аккумулятора, невелико (у большинства типов от 0,8 до 2 В), то их чаще применяют соединенными последовательно в батареи.

§ 3. Основные характеристики ХИТ

Основные характеристики ХИТ — количество энергии, которое можно от них получить, и напряжение, при котором они работают. Напряжение при разряде зависит от э.д.с. применяемой электродной пары, т. е. от разности потенциалов электродов при отсутствии отбора от них тока, от поляризации электродов при работе (т. е. от изменений потенциалов электродов при отборе тока) и от паде-

ния напряжения на преодоление внутреннего омического сопротивления ХИТ. Величина э.д.с. обусловлена свойствами активных материалов электродов, составом и концентрацией электролита и температурой ХИТ. С ростом температуры э.д.с., как правило, немного возрастает.

Напряжение при разряде $U_р$ меньше э. д. с.:

$$U_р = E - E_{пол.р} - Ir, \quad (1)$$

где E — э. д. с., В; $E_{пол.р}$ — поляризация электродов при разряде, В; I — сила тока при разряде А; r — омическое сопротивление аккумулятора, Ом.

Напряжение при заряде $U_з$ выше э. д. с.:

$$U_з = E + E_{пол.з} + Ir. \quad (2)$$

Поляризация при разряде возникает в силу ряда причин. Основная — это пассивация электродов, из-за которой при разряде потенциал положительного электрода становится отрицательнее, а отрицательного — положительнее, чем в отсутствие тока. Пассивация, в первую очередь, происходит из-за покрытия поверхности активных масс пленками, плохо проводящими ток. В ряде случаев (например, у железного электрода) это тончайшая пленка кислорода или оксидов, иногда пленка состоит из слоя труднорастворимых солей (например, в свинцовом аккумуляторе). Как известно из курса теоретической электрохимии, на потенциалы электродов и э. д. с. влияет концентрация электролита, с которым соприкасаются электроды. При разрядах и зарядах ХИТ из-за участия ионов в химическом процессе и переносе тока часто происходит местное (локальное) изменение концентрации электролита непосредственно у поверхности электродов и в их порах. Эти изменения концентрации у электродов изменяют их потенциалы: появляется концентрационная поляризация. При разряде она так же, как и пассивация, снижает напряжение ХИТ и при заряде увеличивает его. Если произошло общее изменение концентрации электролита в сосуде, то и после прекращения разряда в отсутствие тока э. д. с. может быть ниже, чем была до разряда (например, в свинцовых аккумуляторах).

При заряде поляризацию, т. е. увеличение потенциалов электродов по сравнению с потенциалами в отсутствие тока, вызывают концентрационные явления (концентрационная поляризация) и необходимость преодолевать замедленный характер некоторых стадий электрохимического процесса (перенапряжение).

Чем большую плотность тока требуется создать на электродах, тем быстрее должны происходить процесы на них. Для ускорения процессов приходится затрачивать энергию, что и проявляется в возрастании потенциалов и напряжения. Как следует из формул (1) и (2), напряжение на клеммах зависит и от омического сопротивления ХИТ. Эта величина слагается из сопротивления проводников первого рода — токоотводов, активных масс и т. п. — и сопротивления электролита. Во многих конструкциях электролит находится в порах сепараторов, изготовляемых из изоляционных ма-

териалов. В этих случаях часто условно говорят о сопротивлении сепараторов. При разрядах и зарядах при изменении концентрации электролита может меняться и омическое сопротивление ХИТ. Иногда $E_{пол}$ и падение напряжения на преодоление омического сопротивления ХИТ Ir объединяют одним термином: «внутреннее сопротивление ХИТ» и рекомендуют способы приближенного определения такой условной величины. Это не всегда допустимо, так как $E_{пол}$ и Ir по-разному меняются при изменении плотности тока.

При разряде ХИТ их напряжение уменьшается. Для оценки ХИТ пользуются значением среднего напряжения при разряде в заданных условиях (при заданных плотности тока, температуре, вибрации и т. п.). Средним напряжением при разряде является среднее арифметическое значение напряжений, измеренных через равные промежутки времени в течение всего разряда. Его можно также вычислить по формуле

$$U_{ср}=\frac{\frac{U_1+U_2}{2}t_1+\frac{U_2+U_3}{2}t_2+\ldots+\frac{U_n+U_{n+1}}{2}t_n}{\Sigma t},$$

где U_n и U_{n+1} — напряжение, измеренное в начале и конце промежутка времени t_n.

Энергия A в ватт-часах, которую можно получить от ХИТ при разряде, зависит от среднего напряжения при разряде и емкости:

$$A=QU,$$

где Q — емкость, А·ч.

При разряде постоянной силой тока емкость равна $Q=It$, т. е. произведению силы тока I на время его протекания t. Если сила тока выражена в амперах, а время в часах, емкость получим в ампер-часах. При разряде на постоянное внешнее сопротивление R сила тока постепенно падает, так как по мере разряда уменьшается напряжение ХИТ. В этом случае емкость равна произведению средней (средневзвешенной) силы тока на время его протекания или точнее

$$Q=\int_0^t Idt.$$

Для такого случая емкость можно найти графически, вычерчивая график зависимости силы тока I от времени t (рис. 128) и определяя площадь, соответствующую емкости (в А·ч). Точке M соответствует напряжение, принятое для данного разряда как конечное, при котором возможно полезно использовать энергию.

Емкость зависит от количества активных веществ в ХИТ и степени их использования. Неполное использование происходит из-за пассивации активных материалов и в случае появления побочных процессов. Большую роль играют потери активных веществ из-за саморазряда, т. е. расхода материала на процессы, протекающие в

ХИТ без использования энергии во внешней цепи. Саморазряд может происходить из-за растворения активных материалов в электролите, разложения активных материалов с выделением кислорода, из-за утечки тока по внутренним замыканиям и т. п. Ниже это будет рассмотрено применительно к отдельным типам ХИТ.

Существуют ХИТ, саморазряд которых так велик, что их приходится хранить сухими и заполнять электролитом только в момент начала использования. Сохранность ХИТ одноразового действия непосредственно зависит от саморазряда. Сроком сохранности является время, в течение которого элементы при хранении сохраняют запас электрической энергии, оговоренной для данного типа ХИТ. Для аккумуляторов сохранение емкости также является важным, но если саморазряд превышает допустимую величину, аккумулятор можно во многих случаях подзарядить. Для аккумуляторов очень важным показателем является срок службы, выражаемый либо временем пригодности аккумулятора для работы, либо числом циклов заряда и разряда, которые можно произвести до потери аккумуляторами установленной для них величины емкости. Для автомобильных аккумуляторов срок службы иногда выражают в километрах пробега автомобиля до смены аккумулятора. В большинстве типов аккумуляторов заряд сопровождается значительными потерями энергии, которая расходуется на побочные процессы, главным образом разложение воды с выделением водорода и кислорода. Долю полезно использованной энергии характеризуют отдачей по энергии, т. е. отношением количества энергии, отдаваемой аккумулятором при разряде, к количеству ее, сообщенному за время предшествующего заряда. Аналогично этому характеризуют и отдачу аккумулятора по емкости.

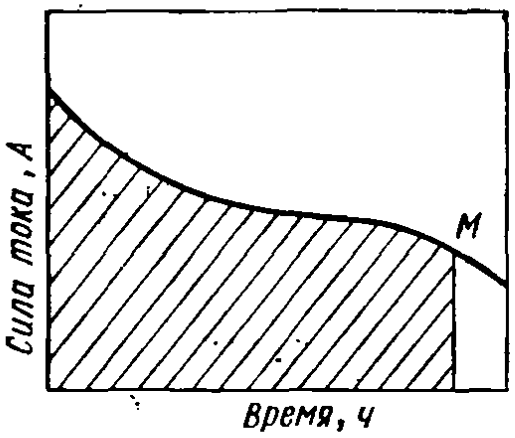


Рис. 128. Зависимость силы тока от времени разряда на постоянное сопротивление

ГЛАВА XXVI

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА ОДНОРАЗОВОГО ДЕЙСТВИЯ [1, 4, 5]

§ 1. Электрохимические системы, используемые в элементах. Предъявляемые к ним требования и их назначение

До 70-х годов XIX в. пока в промышленности не было освоено применение динамомашин, элементы были единственным источником электрической энергии, с помощью которых проводились работы, требующие электрического тока. Например, в 1830 г. элементы были использованы Шиллингом для работы изобретенного им электрического телеграфа. Число предложенных систем элементов очень велико (более 200), но только небольшая часть из них нашла

практическое применение. В основном раньше применяли стационарные установки из элементов Даниеля — Якоби, Мейдингера, Бунзена, Грене и некоторых других. В начале XX в. в быту для электрических звоиков телефона и других использовали марганцево-цинковые элементы Лекланше с жидким электролитом. Все эти элементы представляют только исторический интерес. В табл. 25 приведены краткие сведения об элементах, широко распространенных в прошлом, но потерявших промышленное значение.

Таблица 25

Характеристики некоторых элемеитов, распространенных в прошлом

Элемент	Положительный электрод	Электролит	Отрицательный электрод	Реакция в элементе	Э. д. с., В
Даниеля-Якоби	Cu	$CuSO_4/ZnSO_4$	Zn	$CuSO_4+Zn\rightarrow Cu+ZnSO_4$	1,09
Бунзена	C	HNO_3/H_2SO_4	Zn	$2HNO_3+H_2SO_4+Zn\rightarrow ZnSO_4+H_2O+2NO_2$	1,95
Грене	C	$K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$	Zn	$K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4+3Zn\rightarrow 3ZnSO_4+7H_2O+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4$	2,0

В настоящее время в очень больших количествах требуются переносные автономные источники энергии. Распространение получили «сухие» марганцево-цинковые элементы с невыливающимся загущенным электролитом. Применяются также воздушно-цинковые, герметичные оксидно-ртутные и некоторые другие элементы. В виде стационарных установок, в основном для железнодорожной сигнализации, применяются медно-оксидные элементы (МОЭ). В ряде устройств требуются длительная сохранность элементов без их использования и быстрое приведение в действие в нужный момент. Для этого применяются ампульные и резервные элементы. В первых электролит храиится отдельно от активных масс в ампуле, представляющей часть общего устройства, и, когда потребуется, быстро вливается в элемент под действием сжатого воздуха, пиропатрона или другого устройства. Резервные элементы также хранятся без электролита, но его запас конструктивно с элементом не связан. Например, в некоторых морских спасательных устройствах элементы приводятся в действие, когда в них попадает морская вода.

Выбирая электрохимическую систему и конструкцию для изготовлення элементов, необходимо учитывать следующие требования: система должна иметь возможно большую э. д. с.; электроды не должны сильно поляризоваться в процессе работы, т. е. они должны

работать с достаточно большой плотностью тока без резкого падения напряжения; элементы должны иметь возможно малое омическое сопротивление; система должна обладать возможно малым саморазрядом и хорошей сохранностью; элементы должны быть экономичными в производстве. Главными могут являться те или иные требования в зависимости от назначения изделий.

§ 2. Марганцево-цинковые элементы

Устройство и принцип действия. Мировое производство марганцево-цинковых элементов достигает нескольких миллиардов штук в год. Устройство одной из конструкций таких элементов представлено на рис. 129. Положительный электрод прессуется из смеси диоксида марганца с графитом и ацетиленовой сажей в виде столбика «агломерата», в середине которого помещается угольный стержень — токоотвод. На выступающий конец угольного стержня набивается латунный колпачок, к которому припаивается провод. Отрицательный электрод выдавливается на прессе в виде цельнотянутого цинкового стаканчика. Для изоляции стаканчика от агломерата последний обертывается тканью (миткалем), обвязывается ниткой и центруется картонными шайбами. В стаканчик заливается электролит — раствор хлоридов. В электролит добавляется мука или крахмал. После заполнения электролитом элемент подогревается, чтобы мука превратилась в клейстер. В таком виде электролит уже не течет, элемент становится «сухим». Цинковый стаканчик с агломератом и электролитом закрывается картонной крышкой и заливается составом из пека и т. п. В большинстве случаев элементы или батареи из них обклеиваются бумагой или картоном с этикетками.

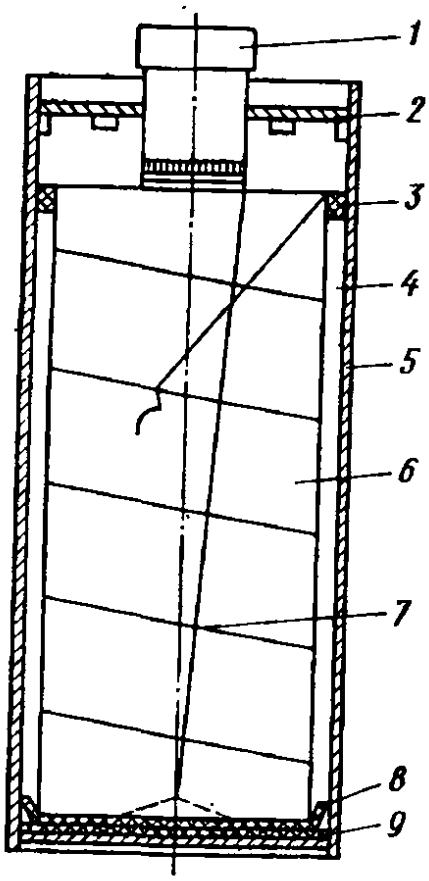


Рис. 129. Устройство стаканчикового элемента № 336:

1 — латунный токоотводящий колпачок; *2* — картонная шайба; *3* — изолирующая композиция; *4* — электролит; *5* — отрицательный электрод; *6* — положительный электрод, обернутый в миткаль; *7* — обвязующая нить; *8* — картонная изолирующая чашечка; *9* — прокладка

Процессы на электродах из диоксида марганца. Применяемый в марганцово-цинковых элементах электролит, содержащий хлорид аммония, вследствие гидролиза NH_4Cl имеет слабокислую реакцию. В кислом электролите на положительном электроде идет токообразующий процесс:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

В электролите с pH 7—8 ионов водорода слишком мало и реакция начинает протекать с участием воды:

$$MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$$

$MnOOH$ — это неполный гидроксид марганца (III) — манганит:

$$2MnOOH \rightleftarrows Mn_2O_3 + H_2O$$

По мере расходования ионов водорода на токообразующий процесс электролит становится из кислого нейтральным или даже щелочным. Удержать кислую реакцию в солевом электролите при разряде элементов не удается. Добавить кислоту к солевому электролиту нельзя, так как это вызовет сильный саморазряд и коррозию цинкового электрода. По мере накопления на электроде манганита он частично может реагировать с ионами цинка, образующимися при разряде цинкового электрода. При этом получается труднорастворимое соединение — гетаэролит, и раствор подкисляется:

$$2MnOOH + Zn^{2+} \rightarrow ZnO \cdot Mn_2O_3 + 2H^+$$

Образование гетаэролита предохраняет электролит от слишком сильного подщелачивания при разряде элемента. При переходе MnO_2 в $MnOOH$ манганит не выделяется сразу в новую отдельную фазу, а образуется твердый раствор одного вещества в другом или, как это часто называют, «фаза переменного состава».

В процессе разряда к поверхности зерен MnO_2 из электролита подходят протоны (ионы водорода), которые связывают активный кислород *. Содержание его в активной массе постепенно падает и также постепенно снижается потенциал положительного электрода. Зерна MnO_2 покрываются слоем манганита, поляризация электрода становится очень большой. Если отключить ток разряда и дать элементу отдохнуть, то протоны постепенно диффундируют в глубь зерен MnO_2, где еще есть активный кислород. По мере ухода протонов процентное содержание кислорода в поверхностном слое зерен возрастает, увеличивается потенциал электрода, напряжение элемента растет. Электропроводность MnO_2 значительно лучше, чем у $MnOOH$, поэтому, по мере восстановления MnO_2, растет электросопротивление активной массы, что также вызывает снижение напряжения элемента. Таким образом, чтобы не вызвать очень сильную поляризацию положительного электрода и большое снижение напряжения элемента, разряд следует проводить током такой плотности, при которой протоны успевают продиффундировать в глубь зерна. В обычных «сухих» элементах Лекланше при нагрузке 10 А/м^2, считая на поверхность положительного электрода, его потенциал падает на 0,2—0,3 В. В зависимости от содержания активного кислорода потенциал электрода из MnO_2 в солевом электролите колеблется от 0,7 до 1,1 В, а в растворах $NaOH$ — от —0,05 до +0,2 В. Отметим, что хотя в щелочи потенциал электрода из диоксида марганца заметно ниже, но зато потенциал цинкового электрода становится отрицательнее (см. с. 325). В результате э. д. с. элементов с солевым и щелочным электролитами отличается незначительно. Потенциалы электродов из MnO_2 изменяются не только в результате разрядов. Существуют разновидности MnO_2, отличающиеся по структуре и содержанию активного кислорода.

* Кислород, способный в активной массе реагировать с ионами водорода.

Лучшие показатели имеет искусственный электролитический диоксид марганца — ЭДМ, у элементов с ним лучшне удельные характеристики, но он стоит значительно дороже природной руды — пиролюзита.

Электропроводность даже наилучших сортов диоксида марганца недостаточна для хорошей работы электродов, поэтому при изготовлении положительной активной массы к диоксиду добавляют графит и ацетиленовую сажу. Кроме улучшения электропроводности они способствуют поглощению массой электролита и кислорода воздуха. При адсорбции кислорода на графите он становится активным участником токообразующего процесса. Положительная активная масса состоит как бы из двух короткозамкнутых электродов: диоксидмарганцевого и кислородного. Когда диоксид марганца в процессе разряда беднеет активным кислородом и его потенциал становится менее положительным, чем у кислородного электрода, то происходит его подзаряд — дополнительное окисление за счет кислорода, адсорбированного графитом. Такой процесс специально используется в элементах с воздушно-диоксидмарганцевыми электродами. В свою очередь, если диоксид марганца обладает высокой активностью и потенциал его выше, чем у кислородного электрода, то кислород переходит из диоксида марганца на графит, пока их потенциалы не сравняются. Происходит саморязряд диоксида марганца.

Процессы при работе цинковых электродов с солевыми и щелочными электролитами. Прн разряде цинкового электрода в солевом электролите вначале на электроде происходит образование оксида или гидроксида цинка:

$$Zn + H_2O \rightleftarrows ZnO + 2H^+ + 2e^-$$

$$Zn + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Они могут переходить в электролит в виде коллоидных частиц $ZnO[Zn(OH)_2]$, могут, как уже сказано, образовать гетаэролит $ZnO \cdot Mn_2O_3$ или, что наиболее вероятио, образовать комплексные соединения с NH_4Cl, находящимся в электролите. Ход процесса зависит от состава электролита и его pH, которое меняется в процессе разряда элемента.

При работе цинкового электрода в щелочном электролите вначале также образуется гидроксид цинка:

$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$$

В избытке щелочи гидроксид цинка растворяется, образуя цинкат:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2Zn(OH)_4$$

Растворы цинката склонны к «старению». Они особенно при повышении температуры разлагаются с выпадением оксида или гидроксида цинка:

$$K_2Zn(OH)_4 \rightarrow Zn(OH)_2 + 2KOH$$

Выпадающий гидроксид цинка может забить поры положительного электрода и нарушить его работу. Для уменьшения «старения» электролита в него добавляют соединения лития и кремния. Скорость образования $Zn(OH)_2$ зависит от плотности тока, а скорость его растворения с образованием цинката зависит, в первую очередь, от температуры и концентрации щелочи. Пока скорость растворения превышает скорость образования $Zn(OH)_2$, электрод работает нормально при небольшой и стабильной поляризации. Если скорость образования $Zn(OH)_2$ будет больше скорости его растворения, электрод покроется слоем ZnO и $Zn(OH)_2$ и запассивируется. Поэтому чем ниже температура, тем меньше должна быть плотность тока разряда цинкового электрода. Потенциал цинкового электрода в солевом электролите от —0,7 до —0,8 В, а в щелочном от —1,22 до —1,25 В. Как следует из изложенного, реакции при разряде марганцово-цинкового элемента могут протекать разным путем в зависимости от условий разряда. Как один из вариантов напишем следующие реакции, протекающие при разряде на электродах в электролите и в элементе в целом:

$$2MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2MnOOH + 2OH^-$$

$$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + 2H^+ + 2e^-$$

$$ZnO + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O$$

$$2MnO_2 + Zn + 2NH_4Cl \rightarrow 2MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2$$

Электролит марганцево-цинковых элементов. В состав солевых электролитов марганцево-цинковых входят NH_4Cl, $ZnCl_2$, $CaCl_2$. Хлорид аммония обладает наибольшей электропроводностью, участвует во вторичных реакциях при разряде элементов и является основной составляющей электролитов. Хлориды кальция и цинка гигроскопичны, они предохраняют электролит от высыхания. Кроме того, они способствуют набуханию муки или крахмала, входящих в состав электролита «сухих» элементов. Загустевание раствора NH_4Cl, содержащего муку, в присутствии $ZnCl_2$ происходит в 2—4 раза скорее, чем без него. Добавка $CaCl_2$ значительно снижает температуру замерзания электролитов, поэтому, если элементы предназначаются для работы при отрицательных температурах, в состав электролита всегда вводят $CaCl_2$. Кроме указанных основных составляющих в электролит добавляют еще 1—5 кг/м³ $HgCl_2$. При взаимодействии Zn и сулемы выделяется ртуть, которая амальгамирует цинк, что уменьшает его коррозию в электролите (саморазряд):

$$Zn + HgCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + Hg$$

Чтобы электролит не разжижался при повышении температуры, в него в некоторых типах элементов вводят немного дубящего вещества $Cr_2(SO_4)_3$. В качестве примера в табл. 26 приведены 2 рецепта электролита.

Таблица 26

Состав солевых электролитов марганцово-цинковых элементов

Назначение	NH_4Cl, кг/м³	$ZnCl_2$, кг/м³	$CaCl_2$, кг/м³	Мука или крахмал, кг/м³	$HgCl_2$, кг/м³
Для работы при температурах не ниже —20° С	270	70	35	150	1
То же, до —40° С	95	65	350	245	4

Саморазряд марганцево-цинковых элементов. Саморазряд MnO_2—Zn элементов происходит в результате ряда процессов. Цинк отрицательного электрода способен корродировать, иногда даже с образованием дыр, через которые вытекает электролит. Цинк отрицательнее водорода и поэтому способен вытеснять водород из водных растворов, например, по реакциям

$$Zn + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2$$

$$Zn + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2$$

Однако водород выделяется на цинке с большим перенапряжением, что тормозит эти процессы и практически позволяет использовать цинк в качестве отрицательного электрода. Если на поверхности цинка будут присутствовать металлы, на которых перенапряжение для выделения водорода меньше, чем на цинке (например, медь, железо), то водород будет выделяться на этих металлах, и коррозия цинка резко усилится. Появление таких металлов может иметь место при использовании цинка или электролита недостаточной чистоты. Цинк, как металл электроотрицательный, вытесняет более благородные металлы из раствора, и они осаждаются на его поверхности, усиливая саморазряд. Наличие в электролите железа и других металлов переменной степени окисления может вызвать саморазряд как отрицательного, так и положительного электродов. На положительном электроде ионы железа будут окисляться до Fe^{3+}, на что будет расходоваться MnO_2. Диффундируя к отрицательному электроду, ионы Fe^{3+} будут в контакте с цинком восстанавливаться до Fe^{2+} (или до металла), на что будет расходоваться цинк. Коррозия цинка в присутствии кислорода может происходить и без выделения водорода:

$$2Zn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2$$

Источником кислорода может служить MnO_2, который, отдавая свой кислород, будет терять активность. По мере связывания цинком кислорода, растворенного в электролите, новые порции его будут поступать в раствор из положительной активной массы.

Саморазряд может происходить также из-за возникновения между электродами контакта или электропроводящих мостиков, например из-за перекоса электродов или попадания между ними

крупинок активной массы. Для предохранения от этого следует строго соблюдать размеры всех деталей элементов и технологию сборки.

Процессы саморазряда усиливаются при повышении температуры, поэтому хранить элементы лучше при температуре около 0°С. По ГОСТ 12333—74 цилиндрические марганцово-цинковые элементы при непрерывном разряде на сопротивление 20 Ом до напряжения 0,85 В в конце гарантированного срока хранения должны отдавать не менее 70% первоначальной емкости. Гарантированный срок сохранности различных элементов стаканчикового типа установлен от 6 до 18 месяцев.

Разновидности «сухих» марганцево-цинковых элементов с солевыми и щелочными электролитами. «Сухие» марганцево-цинковые элементы в основном выпускаются двух типов: стаканчиковые, в которых цинковый отрицательный электрод одновременно служит и сосудом для элемента, и галетные с плоскими биполярными электродами. Элементы стаканчикового типа бывают цилиндрической и прямоугольной (призматической) формы. Типы и размеры выпускаемых марганцово-цинковых элементов должны соответствовать ГОСТ 11100-70. Требования к элементам квадратной формы для различной аппаратуры изложены в ГОСТ 3316—77 и к элементам цилиндрической формы в ГОСТ 12333—74. Существует еще ряд ГОСТов на отдельные типы элементов. Кроме стаканчиковых элементов существуют еще аналогичные элементы «набивного» типа (рис. 130). Отличие их в том, что агломерат не обвязывается тканью и ниткой, а отделен от цинкового стаканчика пастовой диафрагмой. Из кабельной бумаги сворачивают цилиндр, который пропитывается электролитом. С наружной стороны цилиндра, примыкающей к цинковому стаканчику, наносится слой загущенного электролита — пасты. На дно цинкового стаканчика кладут картонную чашечку и в стаканчик вставляют пастовую диафрагму. Внутрь ее опускают агломерат с угольным стержнем и пуансоном (с каналом для угольного стержня), подпрессовывают агломерат так, чтобы он плотно заполнил пространство внутри пастовой диафрагмы и прижал ее к цинковому стаканчику. Элемент закрывают картонными шайбами и заливают герметизирующей композицией. Галетные элементы, как правило, не выпускаются в виде отдельных экземпляров, а всегда входят в состав батареи. Положительный электрод галетных элементов состоит из брикета, по составу аналогичного агломератам стаканчиковых элементов. Форма брикета видна на рис. 131. Брикет заворачивают в бумагу для предохранения от осыпания отдельных крупинок активной массы, которые могут вызвать замыкание в элементах. Задний выступ брикета бумагой не закрывается, чтобы не препятствовать его контакту со следующим элементом батареи. Отрицательный электрод состоит из цинковой пластинки с нанесенным на нее с одной стороны защитным электропроводящим слоем, обладающим электронной проводимостью и не пропускающим электролит к поверхности цинка. Слой состоит из графита, сажи и каучукового или битумного

связующего. С другой стороны к цинковой пластине прижата пастовая диафрагма. Положительный и отрицательный электроды и диафрагма между ними охватываются поливинилхлоридным кольцом. Для соединения в батарею элементы складываются столбиком так, чтобы выступ каждого брикета входил в поливинилхлоридное кольцо следующего элемента и плотно прижимался к токопроводя-

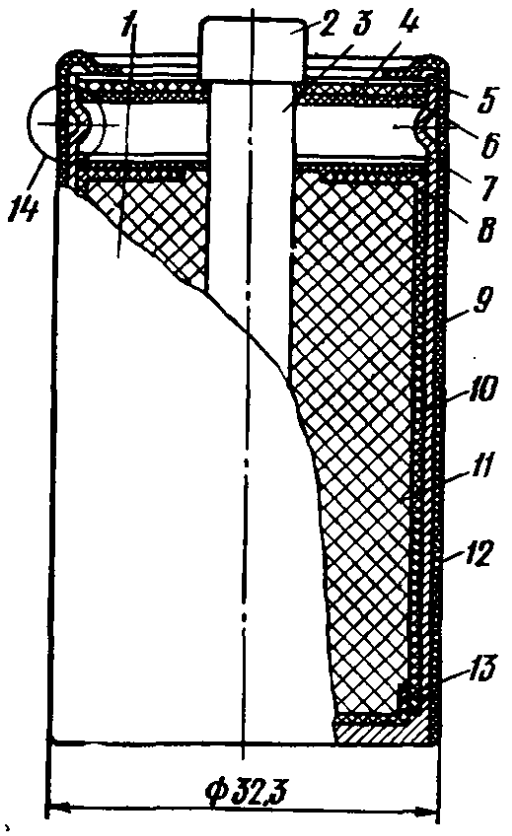


Рис. 130. Устройство стаканчикового элемента № 373:

1 — наружная обклейка; *2* — токоотводящий колпачок; *3* — угольный токоотвод; *4, 5, 8* — картонные шайбы; *6* — герметизирующая битумная композиция; *7* — газовое пространство; *9* — картонный футляр; *10* — отрицательный электрод; *11* — пастовая диафрагма; *12* — положительный электрод; *13* — картонная изолирующая чашечка; *14* — галтель на цинковом стаканчике

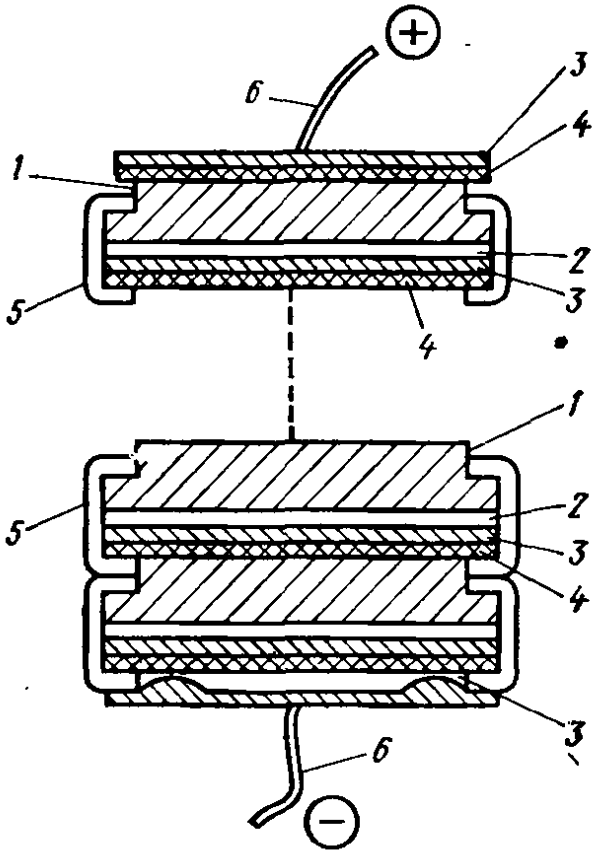


Рис. 131. Схема сборки галетной батареи:

1 — агломерат — положительный электрод; *2* — диафрагма, пропитанная электролитом; *3* — цинковый отрицательный электрод; *4* — электропроводящий слой; *5* — пластмассовое кольцо-манжета; *6* — токоотводы

щему слою цинкового электрода. Хотя положительный электрод пропитан электролитом, но так как он соприкасается с цинковым электродом следующего элемента не непосредственно, а через защитный слой, то электрохимический процесс в месте контакта двух элементов не происходит. Создается только электрический контакт. Батарея или ее секции сжимаются и обклеиваются бумажными лентами (бандажируются), пропитанными битумной композицией. Секции вставляются в картонный или металлический футляр. Существуют батареи, состоящие из нескольких секций, соединенных параллельно или последовательно. Галетные батареи применяются только там, где требуются источники энергии с повышенным на-

пряжением, но с малой емкостью для разрядов небольшими токами.

Разработанные в последние годы марганцово-цинковые элементы со щелочным электролитом имеют ряд преимуществ перед элементами с солевым электролитом. Удельные характеристики у них выше в два и более раза. При использовании пиролюзита элементы со щелочным электролитом отдают 40—50 Вт·ч/кг, а с электролитической двуокисью марганца — 60—90 Вт·ч/кг. Их сохранность также значительно лучше. Почти в два раза улучшаются коэффициенты использования активных масс. Использованне MnO_2 достигает 70—80%, а цинка — до 80—90%. Электропроводность щелочного электролита лучше, чем солевого. На рис. 132 показаны разрядные кривые элемента №373 при непрерывном разряде на сопротивле-

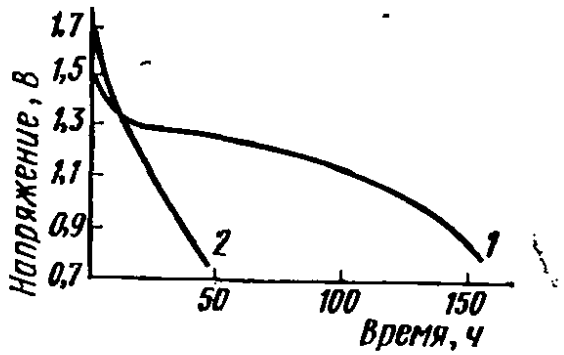


Рис. 132. Зависимость напряжения элемента № 373 от продолжительности непрерывного разряда на сопротивление 20 Ом:

1 — со щелочным электролитом; *2* — с солевым электролитом

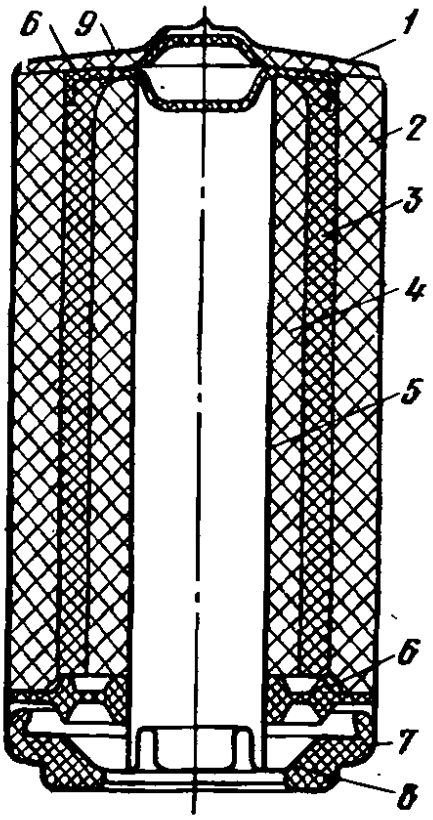


Рис. 133. Устройство цилиндрического марганцово-цинкового элемента «Мир» со щелочным электролитом

ние 20 Ом. Основными причинами снижения напряжения при разряде у элементов с солевым электролитом являются изменение pH электролита и концентрационная поляризация по кислороду на поверхности твердых зерен MnO_2. При использовании щелочного электролита первая причина отпадает, так как в концентрированных растворах щелочи небольшое изменение содержания ионов OH^- не отзывается заметно на потенциале электрода. Цинковые электроды в растворах щелочи склонны к пассивации. Чтобы ее уменьшить, применяют электроды с большой развернутой поверхностью из порошкообразного цинка с добавкой оксида ртути. Такой электрод уже не может служить сосудом для элементов, их собирают в цилиндрических стальных сосудах. На рис. 133 изображена конструкция элемента со щелочным электролитом (элементы со щелочным электролитом носят торговое название «Мир», а с солевым — «Марс»). В стальной сосуд *1* впрессован оксидно-мар-

ганцовый активный материал с добавкой 7% графита и 3% ацетиленовой сажи, увлажненный раствором КОН пл. $1{,}4 \cdot 10^3$ кг/м^3, добавляемым в количестве 10%. В цилиндрической полости положительной активной массы *2* размещены пастовая диафрагма *3* из загущенного крахмалом раствора КОН и цинковый порошковый электрод *4* из смеси цинкового порошка, крахмала и раствора КОН. Внутрь запрессован стальной трубчатый токоотвод *5*. На дне сосуда помещена изолирующая прокладка *9*. Для предотвращения замыканий между электродами служат две прокладки с кольцевыми выступами *6*. Элемент закрыт полиэтиленовым кольцом *7*, внутрь которого вставлена металлическая крышка *8*. Она опирается на токоотвод *5* и служит контактом отрицательного электрода. Герметизация достигается сжатием кольца *7* путем завальцовки края корпуса *1*. Стальные и пластмассовые детали изготавливаются на отдельных станках, а положительный и отрицательный электроды и пастовая диафрагма оформляются на автоматических станках непосредственно в процессе сборки элементов. Существуют элементы со щелочным электролитом и в другом конструктивном оформлении, в частности галетного типа (Рубин). Принципиальных отличий это не вносит. По трудовым затратам на изготовление и стоимость материалов нет существенной разницы между элементами со щелочными и солевыми электролитами. Но элементы со щелочными электролитами значительно выгоднее по электрохимическим показателям.

Марганцево-воздушно-цинковые элементы (МВЦ). В стаканчиковых элементах цинк находится в избытке по сравнению с активной массой положительного электрода. Чтобы увеличить емкость положительного электрода без значительного увеличения его размеров, используют в качестве основного материала вместе с диоксидом марганца кислород воздуха. В марганцево-воздушно-цинковых элементах, выпускаемых по ГОСТ 266-55, для усиления адсорбции кислорода в состав положительной активной массы вводят повышенное количество углеродных материалов и часть графита заменяют активным углем. При разрядах токами небольшой плотностй кислородный электрод способен обеспечить токообразующий процесс. При повышенных плотностях тока разряд идет и за счет кислорода воздуха, и за счет диоксида марганца. Для нормальной работы воздушно-марганцевого электрода воздух должен проникать в поры положительной активной массы. Необходимо, чтобы значительная часть пор была свободной от электролита. Если электрод «промокнет», т. е. поры его заполнятся электролитом, то доступ воздуха будет затруднен, и воздушный электрод сможет работать только с очень маленькой плотностью тока. Практически будет работать только диоксид марганца. В марганцево-воздушно-цинковых элементах этого избегают, применяя нетекучий электролит, загущенный мукой или крахмалом. При этом часть пор будет заполнена электролитом, вводимым в активную массу при ее изготовлении, а часть будет открыта для поглощения воздуха. Если оставить все поры сухими, то электрод также мог бы работать только при очень

низкой плотности тока, так как активный материал соприкасался бы с электролитом только с поверхности, т. е. на очень малой площади. Для хорошей работы газового (в данном случае воздушного) электрода необходимо иметь возможно более развитую поверхность контакта трех фаз: твердого адсорбента — токоотвода, активного материала — газа и жидкого электролита.

В конструктивном отношении марганцево-воздушно-цинковые элементы отличаются тем, что в них должны быть обеспечены «дыхательные» отверстия для проникновения воздуха к агломерату. Большинство типов стаканчиковых МВЦ элементов имеет прямоугольную форму. В качестве примера приведем состав агломератной смеси и электролита для МВЦ элементов: агломерат — 35—40% пиролюзита, 45% графита, 10—20% активированного угля, 15 ч. хлорида аммония на 100 ч. смеси; электролит — 23,5% раствора NH_4Cl, 6,1% $ZnCl_2$, 3,1% $CaCl_2$, 1 кг/м³ $HgCl_2$, 76 кг/м³ муки, 75 кг/м³ крахмала.

Показатели работы некоторых марганцево-цинковых и марганцево-воздушно-цинковых элементов и батарей. В табл. 27 приведены

Таблица 27

Показатели работы некоторых элементов и батарей

Характеристика	Объем, см³	Масса, кг	В начале службы		Продолжительность разряда в конце срока хранения, ч	Режим разряда		Гарантируемый срок хранения, месяцы
			напряжение, В	продолжительность разряда, ч		сопротивление, Ом	конечное напряжение, В	
1. Элемент фонарный, стаканчиковый, цилиндрический с солевым электролитом № 336	18	0,045	1,4	10	7	20	0,85	6
2. То же, набивной № 373 «Марс»	55	0,115	1,55	40	28	20	0,85	18
				22		5	0,75	
3. Элемент фонарный стаканчиковый цилиндрический со щелочным электролитом № 373 «Мир»	55	0,115	1,50	150		20	0,85	18
			1,4	45		5	0,75	
4. Элемент накальный призматический 1,46 НМЦ-60ч с солевым электролитом	860	1,300	1,46	60	45	3	0,9	12
5. Элемент накальный марганцево-воздушно-цинковый 1,3 НМВЦ-150 с солевым электролитом	1170	1,700	1,3	800	450	5	0,7	15
6. То же, 1,28 НВМЦ-525	3600	6,500	1,28	1100	675	2	0,8	15
7. Батарея анодная марганцово-цинковая, галетная, 70АМЦГ-5	5080	8,500	70	120	80	1000	35	15

показатели некоторых батарей, из которых видно, что: 1. Удельные характеристики элементов «набивной» конструкции выше, чем у элементов «мешочного» типа. Так, удельная энергия элементов «Марс» на 30% выше, чем у «мешочного» элемента № 336. 2. Удельные характеристики элементов со щелочным электролитом значительно выше, чем у элементов с солевым электролитом. 3. Удельные характеристики элементов ВМЦ значительно выше, чем у элемен-

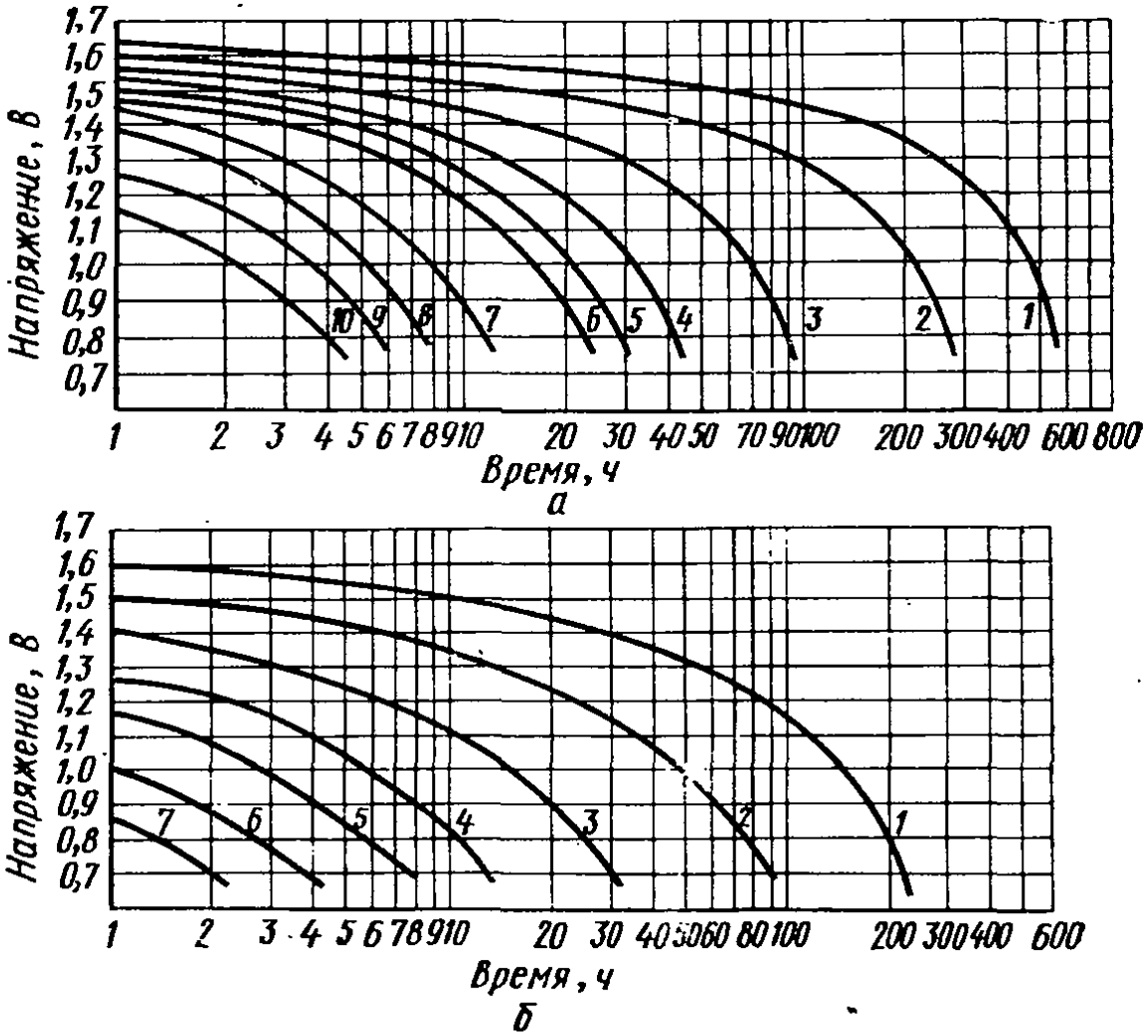


Рис. 134. Зависимость напряжения от продолжительности непрерывного разряда элемента № 373 с солевым электролитом:

а — при комнатной температуре; *б* — при —10° С; Токи разряда, мА/см²: *1* — 10; *2* — 20; *3* — 40; *4* — 60; *5* — 80; *6* — 100; *7* — 150; *8* — 200; *9* — 250; *10* — 300

тов марганцево-цинковой системы МЦ. 4. Удельные характеристики галетных батарей выше, чем у стаканчиковых элементов и батарей. На рис. 134 приведены кривые, характеризующие непрерывные разряды элементов № 373 «Марс» при различных силах тока и температурах. Как обычно, для ХИЭЭ при увеличении плотности тока разряда отдаваемая элементами емкость падает. При понижении температуры отдаваемая емкость также уменьшается.

§ 3. Производство марганцево-цинковых элементов

Схема производства. Схема, на которой показаны основные участки производства стаканчиковых набивных марганцово-цинковых элементов, представлена на рис. 135. Рассмотрим основные операции.

Изготовление агломератов. В элементном производстве применяются в основном три сорта MnO_2: природный пиролюзит, активированный пиролюзит — ГАП и искусственный диоксид марганца, получаемый электрохимическим путем, — ЭДМ-2. Природный пиролюзит — пероксид первого сорта содержит не менее 87% MnO_2, второго сорта — не менее 82% MnO_2. Основная примесь — это SiO_2. ГАП, полученный по методу, разработаниому С. С. Марковым, должен содержать не менее 70% MnO_2. Остальное в основном

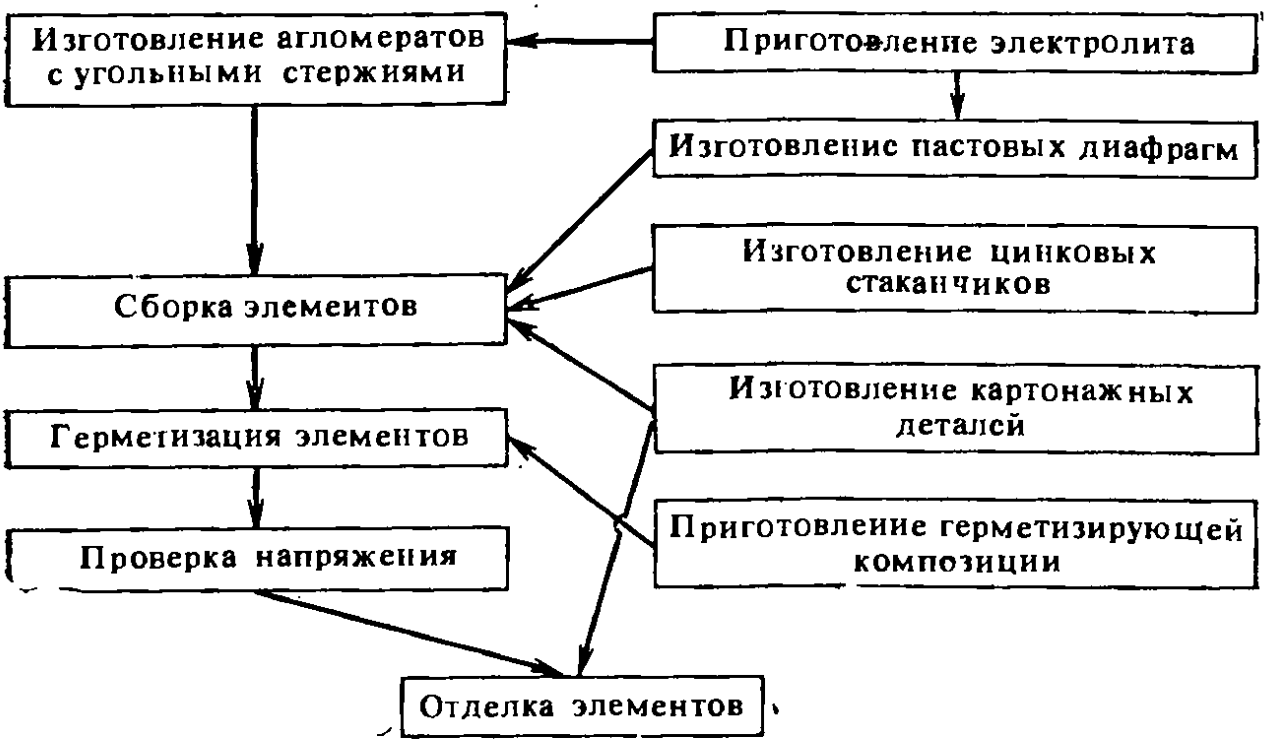


Рис. 135. Схема производства стаканчиковых набивных марганцово-цинковых элементов

Mn_2O_3 и соединения кремния. Для получения ГАП MnO_2 обжигают во вращающейся печи. При этом MnO_2 разлагается с выделением кислорода $2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 1/2O_2$. Полученный продукт обрабатывают серной кислотой. Часть марганца переходит в раствор в виде $MnSO_4$, а в осадке остается ГАП, его отфильтровывают, промывают и сушат:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$$

Хотя в ГАП содержание марганца меньше, чем в исходном пероксиде, но его активность настолько высока, что элементы с ГАП имеют характеристики более высокие, чем с природным пероксидом. Элементы с ГАП имеют повышенный саморазряд, поэтому чаще применяют агломераты из смеси ГАП и пиролюзита. Электролитический диоксид марганца является наиболее чистым и активным продуктом. Способ получения электролитического диоксида марганца описан в гл. IX.

Второй компонент агломератиой массы — графит применяется в основном природный — Завальевского и Тайгинского месторождений. Он должен содержать не более 14% золы. В составе золы дол-

жно быть возможно меньше соединений металлов, которые могли бы вызвать саморазряд элементов. Графит имеет чешуйчатое строение, он хорошо обволакивает частицы диоксида марганца, обеспечивая электропроводность агломерата. Спрессованный под давлением молотый графит имеет удельное электросопротивление порядка 0,03 Ом·см. Добавляемая в агломератную массу ацетиленовая сажа имеет очень развитую поверхность (до $1 \cdot 10^5$ м^2/кг), хорошо адсорбирует кислород воздуха и увеличивает влагоемкость агломерата, благодаря чему он лучше удерживает запас электролита в контакте с диоксидом марганца. Готовят ацетиленовую сажу путем взрыва ацетилена в трубчатых аппаратах, напоминающих оружейные стволы, закрытые с обоих концов. Взрыв вызывают электрической искрой. При взрыве ацетилен разлагается на водород и сажу: $C_2H_2 \longrightarrow 2C + H_2$. Ацетиленовая сажа отличается высокой чистотой. Хлорид аммония (нашатырь) должен соответствовать ГОСТ 2210—73. Продукт первого сорта должен содержать ие менее 99,5% чистого NH_4Cl. Как пример можно привести следующее соотношение компонеитов для агломератной массы элемеитов № 373: 40% пиролюзита; 40% ГАП; 15% графита; 5% ацетиленовой сажи; 10 кг сухого NH_4Cl на 100 кг смеси (сравните с составом агломерата для МВЦ на с. 331). Поступающий на смешение компонентов диоксид марганца должен содержать влаги 2—3%. При большей влажности уменьшается прочность агломерата и MnO_2 плохо размалывается. При пересушке агломерат будет хрупким. Сушка производится в наклонных вращающихся барабанах — трубах, имеющих внутри лопасти для лучшего перемешивания массы. Диаметр труб 0,8—1,5 м; длина 4—4,5 м. Против движения MnO_2 подается воздух с температурой 100° С. При превышении температуры MnO_2 может частичио разложиться. Сухой диоксид марганца поступает в буикер, откуда подается на размол в маятниковые мельницы. Чтобы пыль при размоле MnO_2 не попадала в помещеиие, мельницы работают под небольшим разрежением. Размолотый диоксид марганца должен иметь размер частиц 50—80 мкм. Хлорид аммония поступает в производство в виде твердых плотных комков. Их дробят на щековой дробилке или бегуиах и просеивают на сите. Он вызывает коррозию стальных деталей, поэтому все части аппаратуры, соприкасающиеся с NH_4Cl, футеруются винипластом или текстолитом. Полученные сухие порошкообразные компоненты смешиваются в барабанных смесителях. Сухая смесь передается в лопастные мешалки для «влажного» перемешивания с электролитом. Для агломератной массы элементов № 373 электролита добавляют 28% от сухой массы. Состав электролита для увлажнения агломерата: 3,8% NH_4Cl; 4% $ZnCl_2$ и 27% $CuCl_2$ (остальное — вода). Лопастные смесители для защиты от коррозии футеруются титаиовыми листами. Продолжительность перемешивания 30—50 мин. Для предохранения от пыления и подсыхания массы смесители должны быть хорошо герметизированы. Для улучшения контакта между частицами графита, сажи и диоксида маргаица и придания массе большей равномерности она после «влажиого» перемешиваиия подвергается уплот-

нению. С этой целью масса пропускается между двумя гранитными валками, зазор между которыми устанавливают от 0,5 до 1,5 мм. Масса после уплотнения просеивается через механическое сито с отверстиями 5 мм. Сито совершает около 200 качаний в 1 мин. Для более равномерного распределения электролита масса после просева загружается в контейнеры и выдерживается на складе 2—3 сут. Каждый тип элементов изготавливается с агломератами строго определенной рецептуры, поэтому необходимо следить, чтобы каждая партия агломератной массы поступала точно по своему назначению.

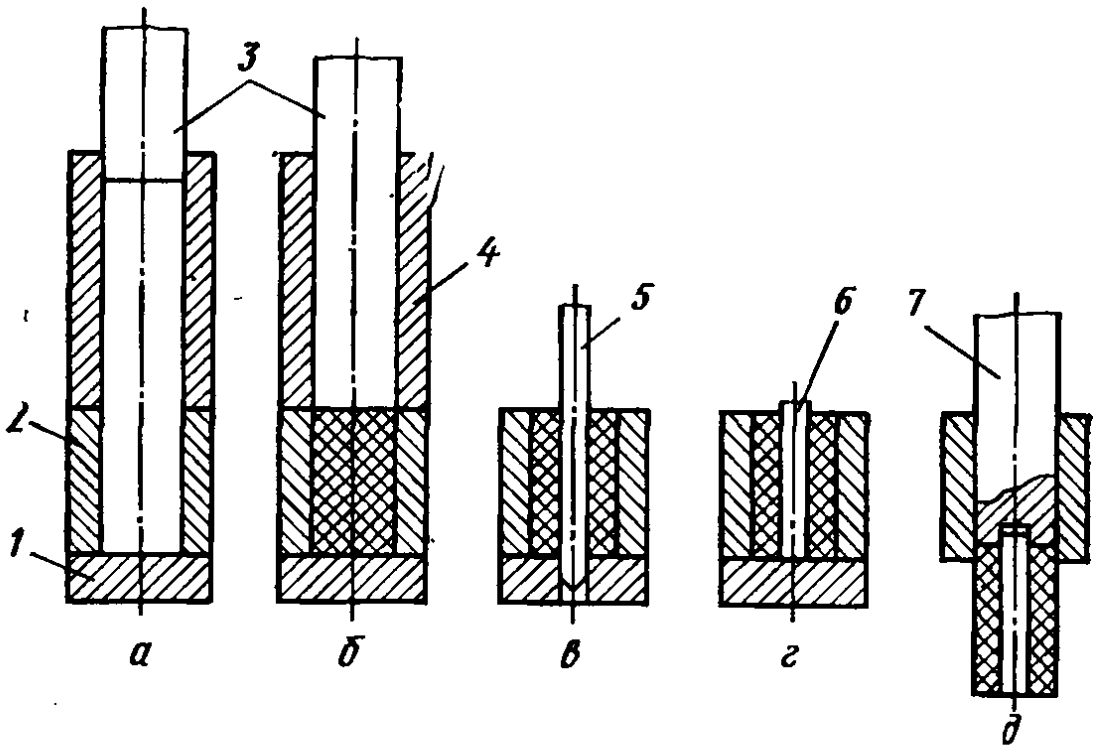


Рис. 136. Операция прессования агломератов стаканчиковых элементов № 373:

1 — упор пресс-формы; *2* — матрица; *3* — пуансон; *4* — объемный дозатор массы; *5* — игла; *6* — угольный стержень; *7* — выталкиватель

Каждый замес массы контролируется анализом и сопровождается паспортом. Обычно определяют отношение MnO_2 и углерода, содержание NH_4Cl и влаги.

Агломераты цилиндрической и прямоугольной формы готовят из массы прессованием на автоматических прессах. На рис. 136 показана последовательность операций прессования. В начале агломератной массой заполняются матрица и объемный дозатор *а*, затем с помощью пуансона масса спрессовывается *б*, дозатор при этом освобождается от массы. При третьей операции в спрессованной массе иглой прокалывается отверстие под угольный стержень *в*. Затем игла извлекается и на ее место вставляется угольный стержень *г*. Готовый агломерат выталкивается из матрицы *д*. В бункер пресса загружаются угольные стержни и агломератная масса. Угольные стержни предварительно пропитывают парафином для того, чтобы по их порам электролит не мог выступить наружу и вызвать коррозию металлического токоотвода. Все операции на прессе производятся автоматически. Необходимо контролировать соблюдение заданной массы агломератов, их прочность и правиль-

ность центровки угольных стержней в агломерате. При наличии отклонеиий от требований пресс приходится регулировать. Агломераты для различных стаканчиковых марганцово-цинковых элементов изготавливаются аналогичным образом. Различие, в основном, заключается в соотношеиии компоиентов. Кроме того, у некоторых типов элементов агломераты после прессования обертываются в карточку миткаля и обвязываются ниткой. Масса для агломератов элементов марганцево-воздушно-цинковой системы уплотнению на валках не подвергается.

Приготовление электролитов. В производстве различают электролиты трех видов: обычный электролит, который идет на изготовление паст и для увлажнеиия агломератов, электролит-загуститель и «болтушку». Соли растворяют в воде при подогреве в баке с механической мешалкой. Вся аппаратура должна быть из коррозионио-стойких материалов, чтобы не загрязнять раствор железом. Приготовленные растворы охлаждают и фильтруют либо на суконных фильтрах со слоем активированного угля, либо, в случае необходимости, на цинк-песочных фильтрах, где на цинке высаживаются вредные примеси (Cu, Fe, As и др), которые могли бы усилить саморазряд элементов. «Болтушки» готовят, перемешивая электролит с мукой или крахмалом, перед заливкой в элемент. Чтобы мука не осела на дно раньше, чем ее взвесь будет залита в элемент и нагрета для загустеваиия, повышают вязкость смеси, добавляя в нее электролит-загуститель. Его готовят, нагревая часть электролита с крахмалом до 60—70°С для превращения крахмала в клейстер. Окончательиое превращение всей «болтушки» в пасту происходит уже в элементах при их подогреве.

Для некоторых элементов (например, «Марс») электролит вводят в элементы в виде пастовых диафрагм. Кабельную бумагу пропитывают электролитом и иа одиу сторону наносят загущенный электролит — пасту. Для этого готовят электролит состава: 7,2% NH_4Cl, 4,9% $ZnCl_2$, 26,9% $CaCl_2$, 5,0% $HgCl_2$, 0,2—0,3% $Cr_2(SO_4)_3$, 245 кг/м³ крахмала. Такой электролит является самозагустевающим, т. е. постепенно загустевающим при комнатной температуре. Чтобы он ие густел в аппаратуре до нанесения на бумагу, электролит охлаждают до 14—16°С. На рис. 137 представлена схема машины для приготовления пастовых диафрагм. Толщиина слоя пасты регулируется зазором между бункером *6* и роликом *11*. Самозагустевающий электролит применяют для того, чтобы слой электролита не стекал с бумаги. Для ускорения окончательиого загустевания бумага с электролитом проходит под нагревательиым элементом *4*. Чтобы листы диафрагмы с пастой не слипались при складывании в стопку, их припудривают крахмалом, избыток которого сметают волосяной щеткой *3*. Для галетных батарей электролит-пасту готовят с увеличенным содержанием NH_4Cl и $ZnCl_2$ за счет $CaCl_2$. Слой пасты не припудривают крахмалом, а используют его липкость для приклейки к цинковым листам — отрицательным электродам. Кроме того, в галетные батареи вкладывают еще диафрагмы из фильтровального картона, пропитанного электролитом.

Изготовление цинковых отрицательных электродов. В марганцево-цинковых элементах применяют три вида цинковых отрицательных электродов: цилиндрические стакаичики, призматические стаканы и гладкие листы для галетных батарей. Цилиидрические стаканчики готовят вытягиванием на прессах, используя способность цинка становиться пластичиым при 100—180°С. Цинковые заготовки имеют форму круглых дисков. Их иазывают ронделями. Для снятия заусеицев рондели галтуют во вращающихся барабанах с древесными опилками, смоченными бензином, затем промывают бензином и смазывают животным жиром. Перед вытяжкой рондели

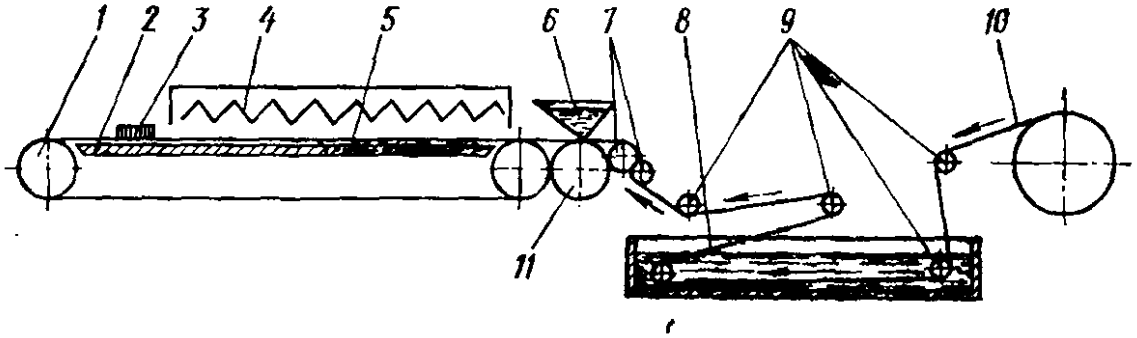


Рис. 137. Схема машины для изготовления пастовых диафрагм:
1 — ленточный транспортер; *2* — выход готовой диафрагмы; *3* — щетка; *4* — нагреватель; *5* — опорная плита; *6* — питатель с «болтушкой»; *7* — ролики, отжимающие электролит; *8* — ванна с электролитом; *9* — натягивающие ролики; *10* — рулон кабельной бумаги; *11* — ролик, регулирующий зазор

подогревают до 90° С и автоматически подают в матрицу, установленную на 200—250-тонном прессе. Под ударом пуансона цинк разогревается и выдавливается в зазор между матрицей и пуансоном. При обратном ходе пуансона съемник сбрасывает стаканчик с пуансона в приемный бункер. Чтобы не было разнотолщинности стенок стакана, требуется большая точность установки (центрирование) пуаисоиа и матрицы. Производительность автоматических прессов достигает 3—4 тыс. стаканчиков в 1 ч. Вытянутые стаканы на специальной машине обрезают по высоте. Для получения прямоугольных стаканов листовой цинк толщиной 0,5—1 мм на рольных ножницах разрезается на полосы, а затем на прямоугольные карточки требуемых размеров. Заготовки подогревают до 60°С и сгибают на эксцентриковом прессе с помощью штампа. Согнутые заготовки надевают на деревянные оправки, прикладывают донышко и все швы пропаивают припоем с флюсом с помощью паяльника. Швы прямоугольных цинковых стакаиов-электродов кроме пайки выполняют также иа электросварочных аппаратах и путем склепывания на склеп-машине. Плоские отрицательные электроды для галетных батарей готовят из цинковых листов, на которые с одной стороны нанесен слой электропроводной массы, не пропускающий электролит, а с другой приклеена пастовая диафрагма. Для приготовления электропроводной массы на смесительных валках смешивают 1 ч бутилкаучука с 0,1 ч ацетиленовой сажи и 5 ч графита по массе. Валки нагревают до 100—120°С, один валок вращается со ско-

ростью 1 рад/с (10 об/мин), другой 1,2 рад/с (12 об/мин). Диаметры валков по 500 мм. Хорошо провальцованная масса направляется на каландрирование, где прокатывается до толщины 0,02—0,35 мм между валками, вращающимися с одинаковой скоростью. Полученные с каландра тонкие слои массы нарезаются по размерам и наклеиваются на цинковые листы с помощью раствора бутилкаучука в бензине. Для плотного прилегания массы к цинку листы его, смазанные клеем, на которые уложены слои массы, пропускаются через прокатные валки. Производится контроль электропроводности слоя массы и ее непроницаемости для электролита. Партия листов цинка с электропроводным слоем, признанная годной, направляется на наклейку пастовой диафрагмы, после чего из листов на эксцентриковом прессе вырубают электроды требуемого размера.

Сборка элементов и батарей. Сборка стаканчиковых марганцево-цинковых элементов производится на системе машин, соединенных в поточную линию. Некоторые машины выполняют ряд операций. Рассмотрим работу сборки на примере элементов № 373 «Марс». Первой операцией является опрыскивание водой внутренней поверхности цинкового стаканчика. Цель ее — улучшить прилипание пастовой диафрагмы к поверхности цинка. Затем вставляют пастовую диафрагму и плотно прижимают пастовый слой к цинку. Вставляют нижнюю картонную чашку, которая изолирует агломерат от контакта с дном цинкового стаканчика. Снова опрыскивают водой бумажную поверхность диафрагмы и вставляют агломерат. Для дальнейших операций элемент переносят последовательно на 3 роторных автомата. Здесь выполняются подгибание верхних кромок диафрагмы, надевание первой картонной шайбы, подпрессовка агломерата и нанесение галтели на цинковом стане. Цель подпрессовки — создание плотного контакта между агломератом и пастовой диафрагмой, галтель создает газовое пространство вверху элемента, прижимает загнутые края диафрагмы и первую шайбу и служит опорой для второй шайбы. Затем элементы заливают герметизирующей композицией, после чего надевают верхнюю шайбу. На отдельной машине производится набивание колпачков из латуни или луженой жести на выступающий из агломерата конец угольного стержня. Собранные элементы поступают на проверку напряжения. Их выдерживают 48 ч, после чего присоединяют к нагрузочному сопротивлению 10 Ом и измеряют напряжение. Оно должно быть не менее 1,6 В. Для проведения измерений существует автоматическое устройство. Годные элементы поступают на окончательную отделку. На одной машине производится надевание картонного футляра-гильзы и завальцовка ее краев. Футляр-гильза изготавливается из проклеенных слоев бумаги на автоматах. На футляр-гильзу на машине наклеивается этикетка. На некоторых предприятиях проверка напряжения элементов производится уже в самом конце сборки после надевания футляра и этикетки.

Сборка других типов элементов отличается только в деталях. Например, элементы, изготовляемые по «обвязочной» технологии,

вместо сборки с пастовой диафрагмой и подпрессовки агломерата проходят заливку «болтушкой» и нагрев для ее созревания.

При сборке батарей из стаканчиковых элементов добавляются операции установки крепежа и изоляции друг от друга корпусов элементов в батарее, пайка соединительных проводов по заданиой схеме и меняется устройство картонных футляров. Галетиые батареи собираются автоматами высокой производительности. Только галетные элемеиты очень малого размера приходится собирать вручную из-за их слишком малой прочности.

Машины и автоматы для изготовления деталей и сборки батарей постоянно совершенствуются с целью повышения их производительности и совмещения в одном автомате большего количества операций.

Эксплуатация и испытания марганцево-цинковых элементов и батарей. В зависимости от своего назначения марганцево-цинковые элементы эксплуатируются различными режимами, например «анодные» батареи для питания анодных цепей радиоустройств, как правило, разряжаются длительно малыми токами, батареи для фонарей разряжаются токами большой силы на постояиное электросопротивление (нить лампы) и с частыми перерывами.

Существует ГОСТ 3004—75 на методы испытания элементов и батарей. Предусматривается возможность испытаний на соответствие требований по: 1) виешнему виду; 2) размерам; 3) массе; 4) величине э. д. с. в начале и конце срока хранения и напряжения при разряде в условиях, оговоренных в ГОСТ и ТУ на каждый тип элементов; 5) продолжительности разряда в тех же условиях; 6) сопротивлению изоляции; 7) теплоустойчивости, холодоустойчивости, влагоустойчивости, водонепроницаемости; 8) прочности при ударе, прочности при падении, вибропрочности.

Для проверки электрических параметров существуют автоматические стенды, на которые сразу устанавливаются десятки и даже сотии элемеитов. Для испытаний на механическую прочность используют ударные и вибростенды. Климатические испытания производятся с помощью термостатов, холодильников, камер влажности и различных других устройств. Стандарты и технические условия оговаривают: какое количество элементов следует испытать на тот или иной показатель, чтобы охарактеризовать всю проверяемую партию.

Техника безопасности, охрана труда и защита окружающей среды в производстве марганцево-цинковых элементов и батарей. Техника безопасности в производстве марганцево-цинковых элемеитов включает вопросы, характерные для большинства химических производств. На участках производства, где перерабатываются пылевидные вещества (в первую очередь производство положительных электродов), необходимо стремиться к максимальной герметизации аппаратуры и обеспечить интенсивную приточно-вытяжную вентиляцию. Предельиая допустимая коицентрация в воздухе пыли (аэрозоля) угля 10 мг/м^3 и для MnO_2 — 0,3 мг/м^3. Рабочие должны быть обеспечены плотной спецодеждой и респираторами. Для за-

щиты окружающей среды необходима тщательная очистка от пыли воздуха, выбрасываемого иаружу вытяжной вентиляцией.

При растворении кислот, щелочей и солей и изготовлении из них диафрагм необходимо пользоваться защитными очками и перчатками и иметь в запасе растворы борной кислоты для нейтрализации попавшей на кожу щелочи и раствор гидрокарбоната натрия для нейтрализации кислых растворов. Все операции с сулемой — сильным ядом — можно производить только в присутствии мастера участка при строгом соблюдении специальной инструкции по обращению с ядами.

При пользовании электронагревательными приборами необходимо обеспечить их заземление или зануление и полную исправность проводки. Всю аппаратуру, находящуюся при высокой температуре, иеобходимо защищать теплоизоляцией, чтобы при прикосновении к ней не было ожогов. На всех машинах, прессах, автоматах, где имеются движущиеся части, они должны быть ограждены от случайного попадаиия в них рук или захвата одежды. Для приготовления и работы с изолирующими композициями и бензином необходимо соблюдать меры пожарной безопасности и защиты от попадания на кожу горячей расплавленной композиции. Необходимо соблюдать общие правила личной гигиеиы. Не держать пищу, не есть, не пить и не курить на рабочих местах. Перед едой тщательно мыть руки и лицо, полоскать рот. Все рабочие, соприкасающиеся с вредными веществами, должны периодически проходить профилактические медицинские освидетельствования.

§ 4. Медно-оксидные источники энергии (МОЭ)

Элементы с положительным электродом из оксидов меди, отрицательным электродом из цинка и электролитом — раствором гидроксида натрия — были разработаны в 1882 г. Лаландом. Отечественная конструкция элементов МОЭ была предложена Ксенофонтовым.

Реакции иа электродах и элементе в целом можио представить уравиениями:

$$CuO + H_2O \rightarrow Cu + 2OH^- - 2e^-$$

$$Zn + 4NaOH \rightarrow Na_2Zn(OH)_4 + 2Na^+ + 2e^-$$

$$CuO + Zn + 2NaOH + H_2O \rightarrow Cu + Na_2Zn(OH)_4$$

Э. д. с. элементов МОЭ зависит от концентрации щелочи в электролите и равиа 0,9—1,1 В. Напряжение при разряде вначале устанавливается близкое к этой величиие, но быстро происходит резкий переход к стабильному напряжению (0,6—0,7 В), которое удерживается почти до конца разряда. Это вызвано тем, что в элементе может протекать вторичная реакция

$$CuO + Cu \rightarrow Cu_2O$$

и в дальнейшем разряд идет уже по реакции

$$Cu_2O + Zn + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2Cu + Na_2Zn(OH)_4$$

которой соответствует более низкая э. д. с. — около 0,83 В.

Обычно электролитом элементов МОЭ служит раствор, содержащий 200—250 кг/м³ NaOH, в случае необходимости работы при низких температурах — 30°÷40° С его заменяют на раствор КОН — 400—450 кг/м³. Для предохранения от карбонизации за счет поглощения диоксида углерода из воздуха на поверхность электролита наливают тонкий слой вазелинового масла.

Важным достоинством элементов МОЭ является возможность регенерации их положительного электрода после разряда. Медь и Cu_2O при нагреве до 140—150° С окисляются кислородом воздуха до CuO, и положительный электрод может быть снова использован. Цинковый отрицательный электрод служит долго, о степени его использования судят по образованию отверстий в специально предусмотренных утоньшениях местах — «индикаторных окнах». Для длительной работы элементов требуется значительный объем электролита — 7—10 мл на 1 А·ч номинальной емкости, что снижает удельные характеристики элементов.

Устройство элементов МОЭ представлено на рис. 138. Пластины располагаются на расстоянии 4—7 мм друг от друга и поэтому диафрагма между ними не требуется. Элементы МОЭ имеют очень малый саморазряд и большой срок службы (свыше 5 лет). Они используются в основном в стационарных установках связи и железнодорожной автоблокировке. В табл. 28 приведены показатели трех основных видов выпускаемых элементов.

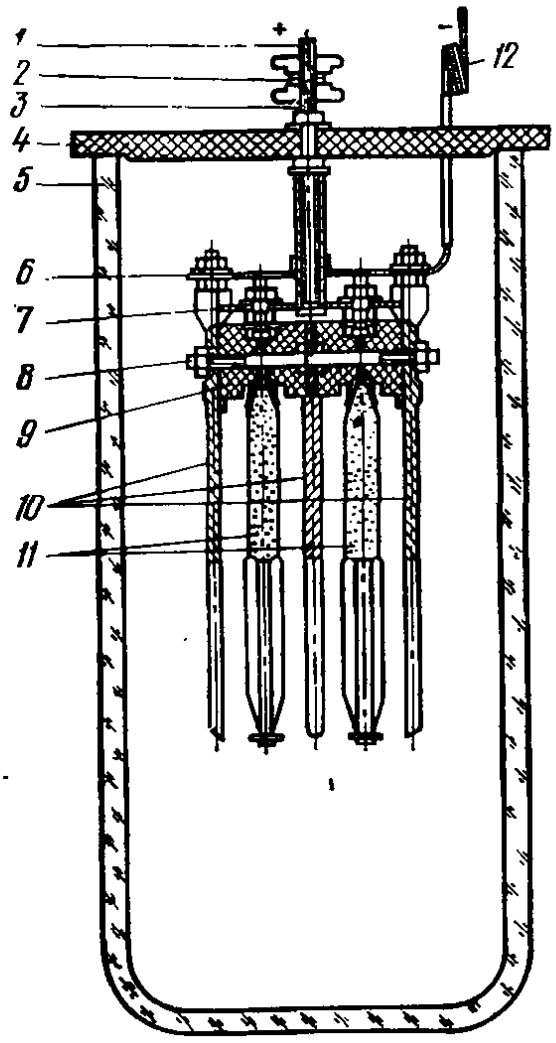


Рис. 138. Медно-оксидный элемент:

1 — положительный токоотвод; *2* — шайбы; *3* — гайки; *4* — крышка; *5* — стеклянный сосуд; *6* — шина отрицательных электродов; *7* — шина положительных электродов; *8* — стягивающий болт; *9* — изоляционная прокладка; *10* — отрицательные электроды; *11* — положительные электроды; *12* — отрицательный токоотвод

Изготавливают положительные пластины прессованием под давлением 50 МПа оксида меди с добавкой растворов жидкого стекла и сахара. После подсушки пластины прокаливают при 700—800°С. Токоотводом служит стальная рамка, окружающая пластину по торцам. Отрицательный электрод отливается из цинка с добавкой ртути. При производстве и эксплуатации медно-оксидных элементов необходимо остерегаться ожогов в процессе прокаливания пластин

при высоких температурах и принимать меры техники безопасности, обычные для работ с едкой щелочью и ртутью.

Таблица 28

Характеристики медно-оксидных элементов

Наименование	Габариты, мм		Масса без электролита, кг	Объем электролита, кг	Емкость, А·ч	Режим разряда		Ток короткого замыкания, А
	высота	основание				ток, А	конечное напряжение, В	
МОЭ-1000	460	225×180	12,5	10,5	1000	2	0,5	50
					600	10	0,5	
МОЭ-500	350	168×193	7,2	5,25	500	1	0,5	25
МОЭ-250	350	108×170	3,8	2,65	250	0,5	0,5	12

§ 5. Ртутно-цинковые источники энергии

Свойства элементов РЦ. Реакции в ртутно-цинковых элементах * протекают следующим образом:

$$HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^- \text{ (на положительном электроде)}$$

$$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^- \text{ (на отрицательном электроде)}$$

$$HgO + Zn \rightarrow ZnO + Hg \text{ (на элементе в целом)}$$

Из формул видно, что потенциалы как положительного, так и отрицательного электродов зависят от концентрации ионов OH^- в растворе, но разность потенциалов, т. е. э. д. с. элемента, от концентрации щелочи не зависит. Она равна в стандартных условиях

$$E_{РЦ} = \varphi^0_+ - \varphi^0_- = 0{,}1 - (-1{,}25) = 1{,}35 \text{ В}.$$

Как и в элементах марганцево-цинковой системы со щелочным электролитом, цинк переходит в раствор на отрицательном электроде, образуя ионы цинката $Zn(OH)_4^{2-}$. При пересыщении раствора цинкатом он разлагается и выпадает ZnO.

Чтобы процесс образования ZnO шел с самого начала разряда и главным образом в порах отрицательного электрода, в качестве электролита элементов РЦ применяют раствор КОН, насыщенный цинкатом. Элементы РЦ выпускаются дисковой и цилиндрической конструкций. На рис. 139 изображена дисковая конструкция. Положительный электрод из красного оксида ртути с графитом запрессован в никелированный стальной корпус. К активной массе добавляют небольшое количество поверхностно-активных веществ. Их назначение — препятствовать слиянию мельчайших капелек рту-

* Правильнее было бы называть их оксидно-ртутно-цинковые, но в технике укоренилось наименование РЦ.

ти, образующихся при разряде, в более крупные капли, которые могли бы вызвать короткие замыкания.

Отрицательный электрод из амальгамированного цинкового порошка запрессован в луженую стальную крышку. Перенапряжение для выделения водорода на железе невелико. При контакте цинка с железом цинк, потенциал которого в электролите отрицательнее потенциала водорода, мог бы растворяться в электролите, а водород выделяться на железе. На олове водород выделяется с бо́льшим перенапряжением и это препятствует выделению водорода и саморазряду элемента. Необходимо стремиться, чтобы покрытие железа оловом было беспористым. Положительный

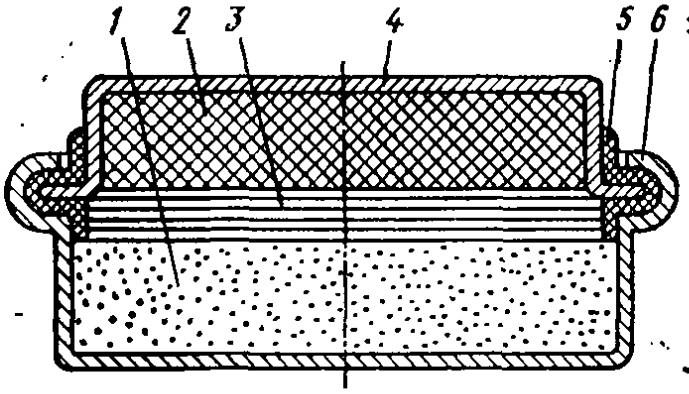


Рис. 139. Схема дискового ртутио-цинкового элемента:

1 — положительный оксидно-ртутный электрод; *2* — цинковый отрицательный электрод; *3* — сепаратор; *4* — крышка — отрицательный токоотвод; *5* — герметизирующее кольцо; *6* — корпус — положительный токоотвод

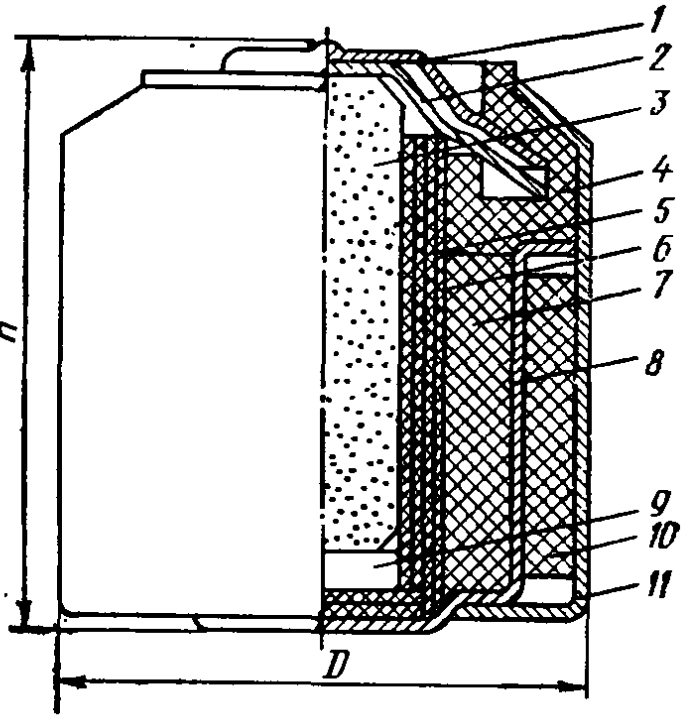


Рис. 140. Схема цилиндрического ртутио-цинкового элемента:

1 — наружная крышка; *2* — внутренняя крышка; *3* — отрицательный электрод; *4* — резиновое кольцо; *5* — диафрагма целлофановая; *6* — диафрагма бумажная; *7* — положительный электрод; *8* — внутренний корпус; *9* — резиновый подпятник; *10* — бумажная прокладка; *11* — наружный корпус

и отрицательный электроды разделены бумажной диафрагмой, пропитанной электролитом.

Герметизация элементов достигается с помощью резинового кольца *5*, завальцованного между корпусом и крышкой, которые служат токоотводами. К чистоте всех составляющих элементов РЦ (активные массы, электролит) предъявляются повышенные требования с целью избежать загрязнений цинка металлом, на которых перенапряжение для выделения водорода меньше, чем на цинке. Все же небольшой саморазряд и выделение водорода всегда имеют место. Через резиновое уплотняющее кольцо электролит вытечь не может, но небольшое количество водорода через резину может продиффундировать наружу. Это предохраняет от чрезмерного повышения давления в элементе. Так как диффузия водорода идет очень медленно, то необходимо принимать меры для возможного снижения выделения водорода в элементе. Этому способствуют амальгамация цинка, чистота масс и электролита, насыщение

электролита цинкатом и тщательность лужения крышки. Конструкция цилиндрического элемента изображена на рис. 140. Отрицательный электрод прессуется в виде цилиндрического брикета *3*. Он прижат к стальной луженой крышке *2* с помощью резинового подпятника *9*. Положительный электрод *7* выполнен в виде цилиндрической трубы из оксида ртути с графитом. Диафрагма в цилиндрическом элементе кроме бумаги *6* содержит еще целлофановый стаканчик *5*. Для повышения механической прочности и надежности герметизации корпус и крышка элементов двойные. Цилиндрические элементы содержат больше активных масс, чем дисковые, поэтому емкость их выше. В табл. 29 приведены показатели некоторых типов элементов РЦ. На элемент РЦ существует ГОСТ 12537—76.

Таблица 29

Показатели элемеитов РЦ

Тип элемента	Габаритные размеры		Масса, г	Ток разряда, мА	Емкость, А·ч
	диаметр, мм	высота, мм			
РЦ-32	11,8	3,5	3,4	2	0,06
РЦ-55	16,0	12,5	11	10	0,50
РЦ-59	16,0	50,0	44	100	3,0
РЦ-93	32,0	60,0	170	300	14

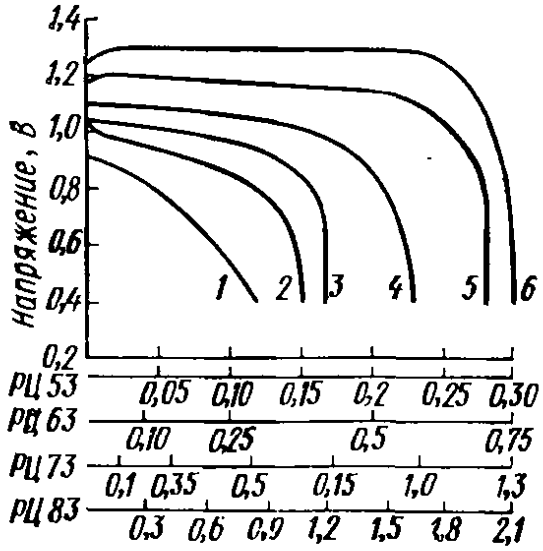


Рис. 141. Ход разряда элементов РЦ

На рис. 141 в качестве примера представлены разрядные кривые элементов РЦ-53, РЦ-63, РЦ-73 и РЦ-83 при +20° С. Разряды производились на разные постоянные сопротивления, величины которых приведены в табл. 30.

При разрядах на малые сопротивления, когда плотность тока разряда велика, напряжение элемента быстро падает и отдаваемая емкость становится тем меньше, чем ниже электросопротивление. При разрядах на большие электросопротивления напряжение мало меняется по ходу разряда и величина отдаваемой емкости стабилизируется.

Элементы РЦ допускают длительное хранение, так как у них очень мал саморазряд. При снижении температуры емкость, отдаваемая элементами РЦ, постепенно падает.

Наиболее важные достоинства элементов РЦ — их высокие удельные характеристики, достигающие 300 Вт·ч/л и 100 Вт·ч/кг, и стабильность э. д. с. Как недостаток можно отметить относительно

Таблица 30

Величины сопротивлений в омах, на которые производились разряды

Кривые	Тип элементов			
	РЦ-53	РЦ-63	РЦ-73	РЦ-83
1	8	5	3	2
2	16	8	5	3
3	25	12	8	5
4	45	20	15	10
5	100	50	30	23
6	500	225	150	100

высокую стоимость и вредность производства из-за применения ртути.

Производство элементов РЦ. Как уже упоминалось, все материалы, применяемые для производства элементов РЦ, должны быть высокой степени чистоты. Производство элементов РЦ условно можно разделить на четыре участка: изготовление и гальваническое покрытие корпусов никелем и крышек оловом; изготовление и запрессовка в корпуса и крышки активных масс; приготовление электролита и деталей элементов; сборка элементов и батарей. Корпуса и крышки штампуют на прессах из стальной ленты, подвергают галтовке для снятия заусенцев, обезжиривают и отправляют на гальваническое покрытие. При штамповке корпуса и крышки становятся жесткими (получают наклеп). При герметизации элементов в процессе завальцовки с помощью штампа на корпусах образуется галтель (см. рис. 139). Для этого необходимо придать материалу корпуса некоторую пластичность. С этой целью корпуса подвергают отжигу в течение 1 ч при 650—750°С. Иногда отжиг производится до гальванического покрытия никелем. Применяют отжиг либо в закрытых стальных коробках, либо в кварцевых ампулах под вакуумом. Вакуумирование имеет целью предохранить корпуса от окисления при отжиге.

Положительную активную массу готовят из 94—96%-ного красного оксида ртути, 4—6%-ного графита и 0,1%-ной поверхностно-активной добавки. Смешение их производят в стальной вращающейся чаше с перемешивающими лопастями. Такое двойное движение лопастей и чаши обеспечивает надежное перемешивание и равномерное распределение графита. На роторном автомате отмеренное количество положительной активной массы сначала прессуют в виде таблетки, а затем таблетку вкладывают в корпус и там дополнительно подпрессовывают. В некоторых предприятиях запрессовка массы в корпус производится вручную с помощью маленького гидравлического пресса. У готовых корпусов-электродов проверяются масса и высота слоя активной массы.

Для изготовления отрицательных электродов сначала подготавливают цинковый порошок. Подготовка его заключается в рассеве

на механических ситах для удаления крупных и очень мелких частиц, магнитной очистке от примесей, содержащих железо, и промывке порошка бензином. Рассев контролируется по насыпной массе порошка, которая должна быть около 1000 кг/м³. Магнитная очистка производится пропусканием порошка тонким слоем по наклонному желобу, совершающему колебательные движения под сильным электромагнитом. Промытый и высушенный порошок поступает в бункер роторного автомата для запрессовки в крышку. Визуально контролируется отсутствие перекосов слоя порошка в крышке и проверяется толщина этого слоя.

Цинковый слой в крышке смачивается из дозатора отмеренной порцией электролита (0,27 г/на 1 г цинка). Капли электролита подаются точно в центр цинкового слоя. На смоченный электрод также осторожно в центр наносят точным дозатором капли ртути в количестве 0,09 г на 1 г цинка. Необходимо следить, чтобы ртуть не попала на края крышки, где она может растворить олово. Обнажение железа вызовет ускоренный саморазряд элемента.

Для заполнения элементов готовят электролиты составов, указанных в табл. 31. В присутствии силиката несколько замедляется гидролиз пересыщенных растворов цинката калия.

Таблица 31

Состав электролитов элементов РЦ

Электролит	Назначение	KOH, кг/м³	ZnO, кг/м³	SiO_2, кг/м³
ЭШ-6	Для работы от —30 до +50° С	480	52	0,45
ЭШ-7	» » » 0 » +50° С	600	62	0,45
ЭШ-28	» » » 0 » +70° С	600	62	—

При сборке дисковых элементов диафрагмы из 1—3 слоев щелочестойкой бумаги укладывают на положительную активную массу и смачивают дозированным количеством электролита, затем вставляют изолирующее резиновое кольцо, внутрь которого вкладывают еще один слой бумаги, и снова закапывают электролит. Вставляют крышку — отрицательный электрод, и элементы завальцовывают на прессе. Завальцованные элементы промывают водой и спиртом, сушат и передают на проверку э. д. с. и термоконтроль, при котором выявляются элементы, обладающие повышенным саморазрядом. Для этого элементы выдерживаются в термостате при 50°С в течение 3 сут. В случае повышенного выделения водорода (саморазряд) элементы вздуваются и иногда происходит короткое замыкание.

При работе с элементами РЦ необходимо особенно строго следить за соблюдением правил техники безопасности и охраны окружающей среды. Ртуть — сильный яд, поэтому при работе с ней необходимо принимать меры, исключающие возможность попадания капель ртути на пол, где их крайне трудно полностью собрать.

Медленно испаряясь, ртуть будет создавать опасную для людей концентрацию ее в помещении. Необходимо пользоваться поддонами, столами с буртиками, покрытыми прочной пластмассой, и обеспечить надежную вентиляцию. Пол должен быть покрыт линолеумом с герметично заделанными швами. Чтобы не загрязнять ртутью окружающую среду, необходимо тщательно обеззараживать сточные воды, содержащие ртуть, и поглощать пары ртути из воздуха, выбрасываемого из цеха вентиляцией.

При работе с растворами щелочей необходимо пользоваться защитными очками, перчатками и прорезиненными фартуками. Следует иметь наготове раствор борной кислоты для нейтрализации щелочи, попавшей на кожу.

§ 6. «Резервные» элементы. Элементы с положительными электродами из солей металлов (магний-солевые источники тока)

«Резервными» принято называть элементы, которые хранятся без электролита и заполняются им в момент потребности. Количество выпускаемых резервных элементов невелико, но имеет тенденцию к значительному росту. Так как при хранении элементов без электролита не приходится опасаться их саморазряда, то для резервных элементов можно взять активные электродные материалы, позволяющие проводить короткие разряды большой мощности.

Наибольший интерес представляют такие системы элементов, которые можно активировать водой (чаще морской водой). Это в основном элементы с магниевыми отрицательными электродами и положительными электродами из солей металлов со связующим, напрессованных на металлический токоотвод. Наиболее распространенными являются элементы, работающие по реакциям:

$$Cu_2Cl_2 + Mg \rightarrow MgCl_2 + 2Cu$$

$$PbCl_2 + Mg \rightarrow MgCl_2 + Pb$$

$$2AgCl + Mg \rightarrow MgCl_2 + 2Ag$$

Активирование водой основано на том, что при разряде образуется хорошо растворимый хлорид магния, который обогащает электролит и повышает его электропроводность. В кислых растворах магний настолько легко растворяется, что потери его становятся слишком большими. В щелочных растворах он пассивируется. Использовать магний можно в нейтральных или слабощелочных растворах в присутствии ионов хлора. В нейтральных солевых растворах при хранении без отбора тока коррозия магния протекает медленно, но под нагрузкой при поляризации скорость коррозии растет, происходит выделение водорода тем бо́льшее, чем выше плотность тока разряда (это явление называется отрицательным дифференц-эффектом). Вследствие саморазряда теряется до 50% магния. Резервные элементы с магниевым электродом при работе разогреваются, что позволяет применять их при низких температу-

рах (до —60°С), однако активировать элементы желательно при положительных температурах, иначе время активации сильно возрастает. Начальное напряжение сразу после активации элементов получается заниженным. Оно возрастает по мере обогащения электролита хлоридом магния. Замедленная активация — один из недостатков резервных элементов с магниевым электродом.

Элементы $Mg—Cu_2Cl_2$ (МХМ) имеют э. д. с. 1,7—1,8 В, их напряжение при разряде четырехчасовым режимом 1,1—1,3 В. Удельная энергия 27—38 Вт·ч/кг и 31—68 Вт·ч/дм^3. Источники энергии системы МХМ чаще всего выполняют в виде галетных батарей. Отрицательным электродом в них служит листовой магний. Положительный электрод изготовляют, намазывая на медную сетку порошкообразный хлорид меди (I) со связующим, например раствором полистирола в толуоле. В качестве диафрагмы служит бумага, быстро впитывающая электролит. При сборке батарей между элементами прокладывают поливинилхлоридную пленку и соединяют магний одного и медную сетку другого элемента проволокой. В некоторых конструкциях батарей МХМ сосуды не имеют днища для быстрой пропитки при погружении в морскую воду. Показатели батарей МХМ приведены в табл. 32.

Таблица 32

Показатели батарей МХМ

Тип батарей *	Размеры, мм			Масса сухой батареи, кг	Рекомендуемое сопротивление цепи, Ом	Среднее разрядное напряжение, В	Емкость, А·ч
	длина	ширина	высота				
2,8 МХМ	44	45	115	0,200	2,6	2,7	2,6
«Маячок-1»	53	21	115	0,085	17,85	2,7	1,5

* Батареи двухсекционные.

Из-за большой гигроскопичности Cu_2Cl_2 батареи МХМ приходится хранить в герметичной упаковке. В присутствии влаги и кислорода воздуха Cu_2Cl_2 переходит в хорошо растворимую $CuCl_2$, что нарушает работу элемента:

$$Cu_2Cl_2 \rightarrow CuCl_2 + Cu$$

$$2Cu_2Cl_2 + O_2 \rightarrow 2CuO + 2CuCl_2$$

Устойчивыми при хранении на воздухе являются элементы, в которых Cu_2Cl_2 заменен на $PbCl_2$. По своей конструкции такие элементы МХС аналогичны элементам МХМ. Сетка, на которую наносится масса $PbCl_2$, должна быть освинцована. Среднее разрядное напряжение элементов МХС несколько ниже, чем у МХМ (0,9—1,1 В). Лучшие показатели имеют элементы с положительным электродом из AgCl, но они значительно дороже. Их среднее рабочее напряжение 1,3—1,6 В, удельная энергия 40—42 Вт·ч/кг и 45—

83 Вт·ч/дм³. Электродами служат магниевая и серебряная фольга, электролитически покрытая слоем AgCl. Электроды разделяют прокладкой из сухой гигроскопичной бумаги. Батареи с более высоким напряжением, но рассчитанные на отбор малых токов чаще изготавливают галетного типа. Если требуется получение больших токов, то электроды делают в виде длинных полос и скручивают их спиралью. Элементы AgCl—Mg отличаются постоянством напряжения при разных нагрузках и отдачей полной емкости в широком интервале температур (от —55° до +90°С). Хранить элементы из хлорида серебра и магния надо в герметичной упаковке.

Главное применение описанных элементов с магниевым анодом — это питание метеорологической аппаратуры в шарах-пилотах и радиозондах и для освещения в морских спасательных устройствах (костюмы, жилеты, плоты и т. п.).

§ 7. Элементы с газовыми (воздушными) электродами

Применение кислорода воздуха в качестве активного материала (окислителя) на положительном электроде уже было рассмотрено в разделе о марганцево-воздушно-цинковых элементах. В последнее время большое внимание уделяют разработке и усовершенствованию новых типов воздушно-цинковых элементов, так как, в принципе, они могут иметь высокую удельную энергию. Существуют два вида воздушно-цинковых элементов ВЦ. В более старой конструкции устройство аналогично элементам марганцево-воздушно-цинковой системы. На рис. 142 дана схема элементов емкостью 300 А·ч, имеющих отрицательные электроды, литые из цинка с добавкой ртути. Положительный воздушный электрод прессуют из смеси активного угля и графита со связующим, например раствором каучука и парафина в бензине. После испарения бензина электрод снаружи и в порах покрывается тонкой гидрофобной пленкой, которая не препятствует адсорбции кислорода, но предохраняет мелкие поры от заполнения электролитом (промокания). Иногда положительный электрод изготавливают горячим прессованием в пресс-форме порошков активного угля и графита с гидрофобным пластмассовым связующим — поливинилхлоридом или фторопластом. Электрод имеет «дыхательную» полость, которая увеличивает поверхность соприко-

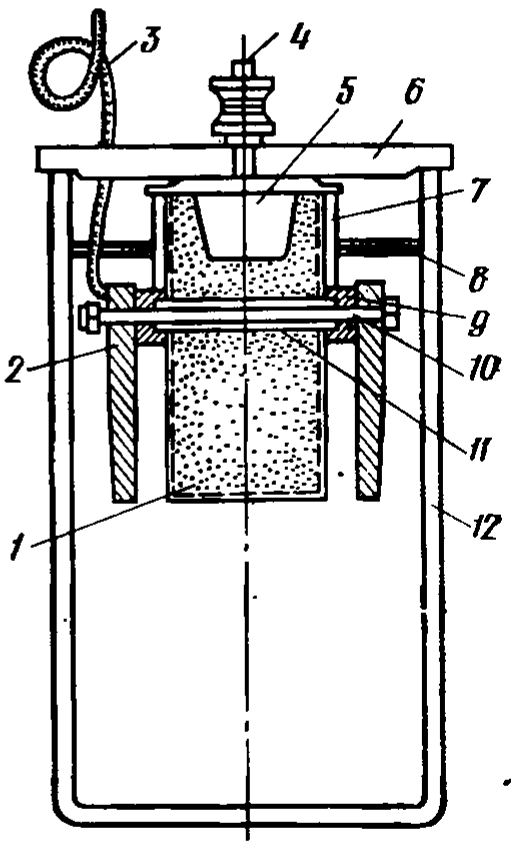


Рис. 142. Разрез воздушно-цинкового элемента:
1 — положительный электрод; *2* — отрицательный цинковый электрод; *3*, *4* — токоотводы; *5* — дыхательный карман; *6* — крышка элемента; *7* — пластмассовое кольцо; *8* — слой масла для защиты от карбонизации электролита; *9* — изолирующая втулка; *10* — стягивающий болт; *11* — изолирующая трубка; *12* — сосуд

сновения с воздухом. Электролитом служит 7—10 н. KOH или NaOH, в некоторых элементах загущенный крахмалом. В случае применения монолитных цинковых электродов цинк должен переходить в раствор в виде цинката:

$$2Zn + O_2 + 4KOH + 2H_2O \rightarrow 2K_2Zn(OH)_4$$

Для этого требуется большой объем электролита [до 7—9 мл/(А·ч)]. Выпускают элементы, в которых в электролит добавлена известь. Она частично переводит образующийся цинкат в осадок и регенерирует щелочь:

$$Ca(OH)_2 + Na_2Zn(OH)_4 = CaZn(OH)_4 + 2NaOH$$

В присутствии извести потребность в электролите уменьшается до 3—4 мл/(А·ч), но и это не позволяет получить хорошие удельные характеристики.

В новейших типах элементов ВЦ применяют пористый цинковый электрод и очень малый объем электролита, насыщенного цинкатом. В таком случае цинк, переходящий в раствор при разряде, выпадает в порах электрода в виде ZnO. Положительный электрод делают тонким из двух слоев: один сильно гидрофобизированным мелкопористым для поглощения кислорода и обеспечения длительной работы без промокания и другой — крупнопористым для развития поверхности соприкосновения с электролитом. При изготовлении в состав этого слоя вводят немного электролита. В одной из лучших современных батарей воздушно-цинковой системы — «Крона ВЦ», выпускаемой по ГОСТ 176—59, положительный и отрицательный электроды разделены пастовой диафрагмой. Так как электролит в пасте загущен, то это способствует задержке «промокания». Батарея «Крона ВЦ» из 7 элементов имеет напряжение 9В и удельную энергию 200 Вт·ч/кг.

На угольном электроде восстановление кислорода протекает с промежуточным образованием пероксида водорода. Связь атомов в молекуле кислорода очень сильна, легче протекает присоединение водорода к кислороду с сохранением этой связи, чем ее разрыв с образованием гидроксилов:

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$$

или

$$O=O + 2H-O-H + 2e^- = \begin{matrix} O-O \\ | \quad | \\ H \quad H \end{matrix} + 2H-O^-$$

Пероксид водорода разлагается с образованием атомарного кислорода, который адсорбнруется на электроде:

$$H_2O_2 \rightarrow O\ (agc) + H_2O$$

Адсорбированный кислород восстанавливается до гидроксила:

$$O\ (agc) + H_2O + 2e^- = 2OH^-$$

Таким образом, суммарная реакция приводит к полному восстановлению кислорода:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

Если не принять мер, то разложение пероксида водорода протекает замедленно. Скорость ее зависит от материала электрода и ускоряется в присутствии некоторых сортов активного угля, марганца, палладия и др. Накопления пероксида водорода в растворе допускать нельзя, так как при этом увеличивается расход кислорода, снижается потенциал положительного электрода и усиливается саморазряд отрицательного цинкового электрода. В батарее «Крона ВЦ» в состав положительного электрода кроме активного угля в ацетиленовой саже вводят до 30% MnO_2 для полного разложения H_2O_2.

§ 8. Некоторые перспективные системы ХИТ

Так как литий — один из самых легких металлов, обладающий значительным отрицательным потенциалом, то это позволяет, в принципе, получить в элементах с отрицательным электродом из лития высокие удельные характеристики. Однако литий, как и другие щелочные металлы, разлагает воду. Поэтому его нельзя использовать в элементах с водными электролитами. Предложен ряд конструкций элементов с литиевым электродом и неводными (апротонными) растворами в качестве электролита. Растворителями служат пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, бутиролактон, тетрагидрофуран и т. д. Для получения электролита в них растворяют $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$ и другие соли. В табл. 33 приведены некоторые электрохимические системы, используемые в ХИТ с неводными растворителями, и их основные показатели.

Таблица 33

Некоторые электрохимические системы, используемые в ХИТ с неводными растворителями

Реакция	Э. д. с., В	Удельная энергия, Вт·ч/кг
$CuCl_2 + 2Li \rightarrow 2LiCl + Cu$	3,06	228
$CuF_2 + 2Li \rightarrow 2LiF + Cu$	3,55	340
$NiF_2 + 2Li \rightarrow 2LiF + Ni$	2,83	280

Отрицательный электрод готовят напрессовыванием лития на металлическую сетку, а положительную активную массу напрессовывают на сетку, предварительно смешав с графитом, для улучшения электропроводности. Одно из серьезных затруднений при производстве элементов с неводными растворами — необходимость предохранять их от попадания влаги.

Хорошие удельные и эксплуатационные характеристики послужили причиной того, что несмотря на сложность производства элементы с неводными растворами в некоторых странах уже выпускают в заметных количествах.

ГЛАВА XXVII

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ТЭ) [4]

§ 1. Принцип действия

При сжигании топлива в современных тепловых электростанциях удается перевести в электрическую энергию только небольшую часть выделяющейся при сгорании теплоты. Электрохимическим путем можно использовать значительно большую часть энергии окисления горючих веществ. Работы по созданию элементов, в которых в качестве активных материалов используются кислород и горючие материалы, ведутся уже давно.

Еще в 1839 г. Грове получил ток от кислородно-водородного элемента. Однако он не представлял себе возможности практического использования подобного источника тока. Попытку создания топливного элемента, пригодного для практики, впервые осуществил Павел Николаевич Яблочков. Им были разработаны в 1895 г. элементы с газовыми электродами. Теоретические вопросы, связанные с созданием топливных элементов, изучали многие крупные зарубежные ученые — Оствальд, Нернст, Грубе и другие и в СССР — Фрумкин и ряд ученых его школы. Особенно большое внимание разработке топливных элементов стали уделять после второй мировой войны. Над этой проблемой работает ряд коллективов исследователей. Однако применение топливных элементов пока еще очень ограничено. В настоящее время называют топливными элементами все элементы, в которых активные материалы не заключены в самом элементе, а подаются в него непрерывно. Системы из топливных элементов и относящихся к ним вспомогательных устройств, например для регулировки давления газов, называют электрохимическими генераторами энергии. В качестве окислителя на положительном электроде в топливных элементах чаще всего используют кислород. Существуют элементы с жидкими окислителями — азотной кислотой и др., но они не получили пока распространения. Работа кислородного электрода была рассмотрена ранее. На отрицательном электроде в качестве активных веществ (топлива) используют газообразные (водород), жидкие (метанол, гидразин и др.) и твердые вещества. Некоторые виды топлива (метан, уголь) электрохимически инертны, их ионизация протекает так медленно, что практически процесс не осуществим без принятия специальных мер. Для ускорения реакции используют два способа; электроды изготавливают из веществ, каталитически ускоряющих процесс, и работают при повышенных температурах.

Кроме того, для улучшения поглощения электродами газовых активных материалов применяют повышенное давление. Положительные электроды изготавливают из пористого никеля, полученного путем спекания порошкообразного никеля (никеля, получаемого разложением карбонила никеля), и активируют добавкой серебра. Кроме того, применяют положительные электроды из пористого гидрофобизированного угля, активированного добавками кобальта, серебра, алюминия и др. Для элементов, работающих при высоких температурах, положительные электроды готовят из пористого серебра. Отрицательные электроды для работы при температурах не выше 100° С делают из пористого никеля, активированного никелем Ренея, или из пористого угля, активированного палладием или платиной. Никель Ренея получают из сплава 50% Ni и 50% Al. Сплав измельчают, рассеивают, смешивают с порошком никеля (1 : 1), прессуют под давлением 400 МПа и спекают в атмосфере водорода при 700° С. Затем электроды анодно поляризуют в растворе щелочи. При этом алюминий растворяется, а никель со следами алюминия остается с очень развитой поверхностью в каталитически активной форме. Для отрицательных электродов, работающих при более высоких температурах, применяют пористый никель. Электролитом в топливных элементах в большинстве случаев служат растворы щелочи. Существуют конструкции с кислотными электролитами, но они мало распространены, так как сложно получить коррозионно-стойкие электроды. Практическое применение в космической технике нашла конструкция, в которой в качестве электролита применена ионообменная мембрана. В топливных элементах, рассчитанных на работу при высокой температуре, электролитом служат расплавленные соли — обычно карбонаты щелочных металлов. Изучается возможность использования твердых веществ с ионной проводимостью, например $ZrO_2 \cdot CaO$.

§ 2. Низкотемпературные ТЭ

ТЭ, работающие при температурах ниже 100° С, конструируют как с жидким электролитом, так и с ионообменными мембранами (рис. 143). Чтобы вести процесс с удовлетворительными плотностями тока (500—2000 А/м² и более), необходимо иметь большую поверхность соприкосновения трех фаз: токоотвода (электродов), активных веществ (газов) и электролита. Это достигается благодаря развитой поверхности пор электродов. Более крупные поры в основном заполняются газом, а мелкие — электролитом.

Если подаваемые к электродам газы пройдут сквозь их поры и будут барботировать в электролите, то кроме потери газов может нарушиться работа ТЭ за счет непосредственного окисления водорода на положительном электроде и восстановления кислорода на отрицательном электроде. Для предохранения от прохода газов на стороне электродов, обращенной к электролиту, устраивают тонкий запорный слой. Чтобы продавить газы сквозь такой мелкопорис-

тый слой, заполненный раствором КОН, нужна значительная разность давлений с двух сторон электрода.

В процессе работы кислородно-водородного элемента образуется вода по реакции $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$. Она уносится из элемента током циркулирующего водорода.

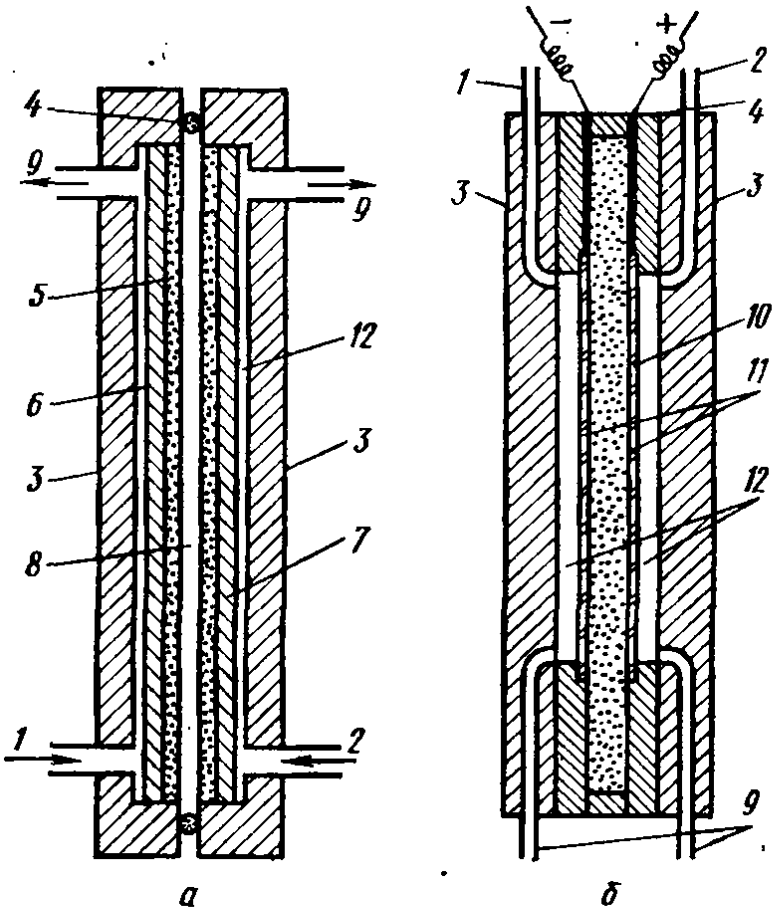


Рис. 143. Схемы устройства топливных элементов:

а — элемент с жидким электролитом; *б* — элемент с ионообменной диафрагмой: *1* — впуск водорода; *2* — впуск воздуха; *3* — наружные стенки; *4* — уплотнительные прокладки; *5* — отрицательный электрод, запорный слой с мелкими порами; *6* — то же, слой с крупными порами; *7* — положительный электрод; *8* — пространство с электролитом; *9* — выход газов; *10* — ионообменная диафрагма; *11* — однослойные пористые электроды; *12* — газовые камеры

В элементах, в которых жидкий электролит заменен на ионообменную мембрану, не приходится опасаться прохода газа от одного электрода к другому, и процесс менее чувствителен к загрязнению газов CO_2. Это облегчает использование воздуха вместо кислорода и упрощает конструкцию. ТЭ с жидким топливом представляют большой интерес, так как хранить запас жидкого топлива проще, чем газы. В качестве жидкого топлива исследованы гидразин, метанол, формальдегид и др. Окислителем служат кислород, H_2O_2 и др. Конструкция элементов аналогична кислородно-водородному элементу. Чтобы топливо не попадало на положительный электрод, электролит разделяют на электродные пространства с помощью плотной диафрагмы, например из асбеста, или ионообменной мембраной. Преимуществом гидразина является то, что при его окислении по реакции $N_2H_4+O_2\rightarrow N_2+2H_2O$ не образуется CO_2 и не происходит карбонизация щелочного электролита.

§ 3. ТЭ, работающие при средних и высоких температурах

Повышение температуры в топливных элементах ускоряет процессы токообразования и поэтому позволяет либо повысить удельные характеристики ТЭ за счет работы при больших плотностях тока, либо использовать более простые и дешевые катализаторы. Повышение температуры в элементах с водными электролитами требует применения повышенных давлений для предохранения от кипения и испарения электролита. Так, например, разработанный

Бэконом кислородо-водородный элемент «Гидрокс» был рассчитан на работу при 200—240° С и давлении 5,6 МПа. При плотности тока 1620 А/м^2 его напряжение было 0,9 В, а при 4130 А/м^2 — 0,8 В. Элемент имел никелевые электроды с запорным слоем, электролитом служил 37%-ный раствор КОН. Необходимость поддержания и регулирования высокого давления очень усложняет работу. Было предложено применять в качестве электролита высококипящий 85%-ный раствор КОН. Это позволило работать при 200—260° С и давлении 0,2—0,5 МПа. Высокотемпературные топливные элементы пока еще не нашли практического применения. Разработки ведутся с электролитами из расплавленных эвтектических смесей карбонатов щелочных металлов. Расплавом пропитывают пористую матрицу из спеченного оксида магния либо в расплав добавляют порошок оксида магния для загущения. Высокотемпературные элементы могли бы представить интерес в виде стационарных установок с использованием дешевых видов топлива (например, природных газов), но задача эта еще не решена.

ГЛАВА XXVIII

СВИНЦОВЫЕ КИСЛОТНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ [3, 4]

§ 1. Устройство свинцовых аккумуляторов и основные процессы при их работе

Свинцовые аккумуляторы, в принципе, состоят из следующих основных частей: положительных пластин из диоксида свинца, нанесенного на решетки-токоотводы из свинцово-сурьмяного сплава, отрицательных пластин из свинцовой губки, также нанесенной на токоотводы-решетки, электролита—раствора серной кислоты, сепараторов — микропористых изоляторов, разделяющих положительные и отрицательные пластины, и сосудов с крышками. Детали свинцовых стартерных автомобильных батарей изображены на рис. 144.

Действие свинцовых аккумуляторов основано на реакциях:

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O - 2e^- \text{ (на положительном электроде)}$$

$$Pb + HSO_4^- \rightleftarrows PbSO_4 + H^+ + 2e^- \text{ (на отрицательном электроде)}$$

$$PbO_2 + Pb + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O \text{ (в аккумуляторе в целом)}$$

При разряде аккумуляторов процессы идут слева направо, при заряде — наоборот.

Поскольку серная кислота при разряде расходуется как на положительном, так и на отрицательном электродах, то описанные процессы в аккумуляторах называют теорией двойной сульфатации. Теоретически на 1 А·ч получаемого в аккумуляторах количества электричества требуется 3,66 г H_2SO_4; 4,46 г PbO_2 и 3,86 г Pb.

Стандартный потенциал свинцового электрода по отношению к водородному электроду равен $\varphi^0_{Pb} = -0{,}356$ В, диоксидносвинцового $\varphi^0_{PbO_2} = +1{,}685$ В. Электродвижущая сила (э. д. с.) аккумулятора, т. е. разность его потенциалов в отсутствие протекания тока во внешней цепи в зависимости от концентрации серной кислоты в электролите, равна

$$E = \varphi_{PbO_2} - \varphi_{Pb} = 2{,}041 + 0{,}059 \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}},$$

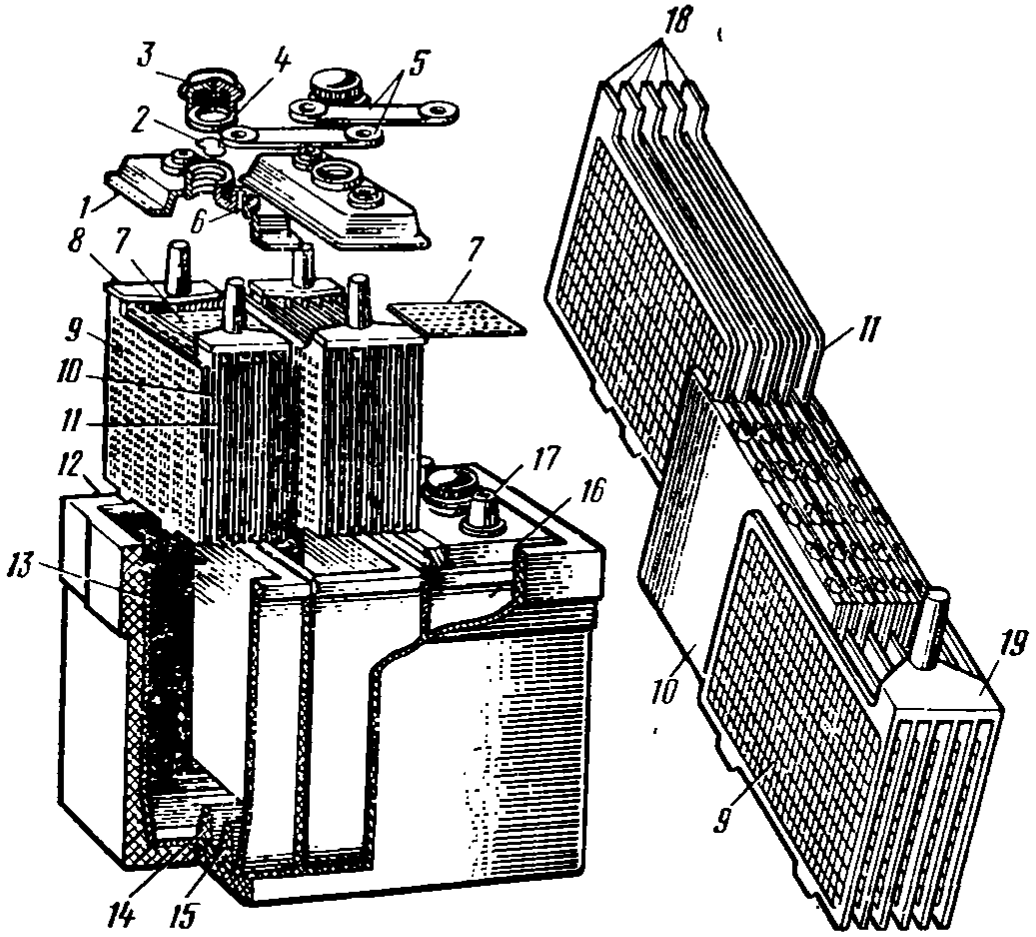


Рис. 144. Устройство автомобильной аккумуляторной батареи:

1 — крышка из пластмассы; *2* — отражатель в пробке для задержки брызг электролита; *3* — вентиляционная пробка; *4* — прокладка; *5* — межаккумуляторные соединения; *6* — свинцово-сурьмяные втулки в крышке; *7* — щиток из полихлорвинила для защиты сепараторов от поломок; *8* — баретка; *9* — отрицательная пластина; *10* — сепараторы; *11* — положительная пластина; *12* — пластмассовый моноблок; *13* — кислотоупорная вставка; *14* — опорные призмы; *15* — шламовое пространство; *16* — герметизирующий слой заливочной мастики; *17* — полюсный вывод; *18* — полублок положительных пластин со снятой бареткой; *19* — полублок отрицательных пластин

где $a_{H_2SO_4}$ и a_{H_2O} — активность серной кислоты и воды в электролите.

В 37%-ном растворе серной кислоты $\varphi_{Pb} = -0{,}4$ В, $\varphi_{PbO_2} = +1{,}72$ В, а $E = 2{,}12$ В.

В промышленности чаще всего потенциалы электродов измеряют не по отношению к водородному электроду, а по сравнению с кадмиевым электродом, так как работать с ним значительно удобней, хотя потенциал его и не вполне стабилен. Значения потенциа-

лов по отношению к кадмиевому электроду будут на 0,4 В положительнее, чем по водородному электроду. Из того, что потенциал свинца в растворах серной кислоты отрицательней потенциала водорода, а потенциал электрода из PbO_2 положительнее теоретического потенциала выделения кислорода, следует, что при заряде аккумулятора должен был бы происходить не процесс образования PbO_2 и свинцовой губки, а выделение кислорода и водорода. В действительности же идут процессы заряда аккумулятора, а на выделение кислорода и водорода тратится небольшая часть тока. Это происходит потому, что выделение водорода на свинце и кислорода на PbO_2 пройсходит с большим перенапряжением. Интенсивное разложение воды начинается только после того, как напряжение на клеммах аккумулятора превысит 2,3 В. К концу заряда напряжение достигает 2,6—2,7 В.

§ 2. Разновидности свинцовых аккумуляторов

В зависимости от назначения свинцовых аккумуляторов для их изготовления применяют пластины нескольких разновидностей. Наибольшее распространение имеют намазные (пастированные) пластины (рис. 145). На токоотводы (решетки) из свинцово-сурьмяного сплава намазывают пасту из оксидов свинца, которую электрохимической обработкой (формированием) превращают в PbO_2 и свинцовую губку. В значительно меньшем количестве применяют положительные пластины панцирного и поверхностного типов. Панцирные пластины представляют трубки из кислотостойкой ткани, набитые оксидами свинца. Внутрь вставлены токоотводы — штыри из свинцово-сурьмяного сплава. Раньше применяли трубки из эбонита с узкими щелевыми прорезями. Обычно трубки диаметром 8 ± 2 мм соединены в одну сплошную пластину требуемой ширины. Штыри-токоотводы с одного конца соединены свинцовым мостиком и имеют утолщения, закрывающие трубки для предохранения от вымывания активной массы. Снизу трубки закрыты пластмассовой заглушкой (рис. 146). Поверхностные пластины отливают из чистого свинца в виде листов толщиной 10—12 мм с большим числом прорезей для увеличения поверхности, на которой электрохимической обработкой создается слой PbO_2. Внешний вид поверхност-

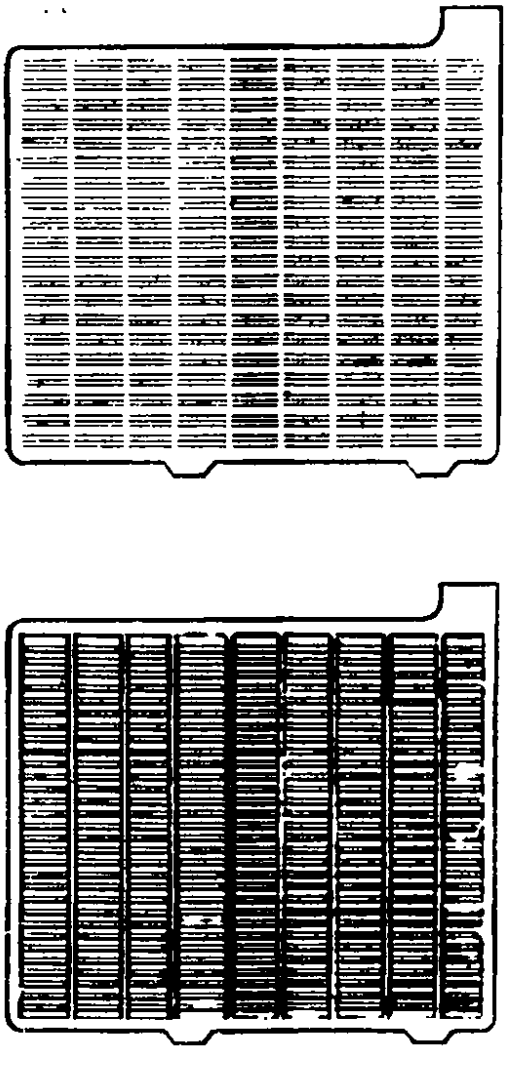


Рис. 145. Свинцовая пластина и ее токоотвод

ной пластины представлен на рис. 147. Поверхностные положительные пластины в аккумуляторах обычно работают в комбинации с коробчатыми отрицательными пластинами. Последние представляют из себя решетку толщиной 8 мм, заполненную отрицательной активной массой и закрытую с двух сторон тонкими дырчатыми свинцовыми листами. Применяют поверхностные пластины в стационарных установках, где требуются большой срок службы и высокая надежность, а удельные характеристики (энергия на единицу массы или объема) не так важны.

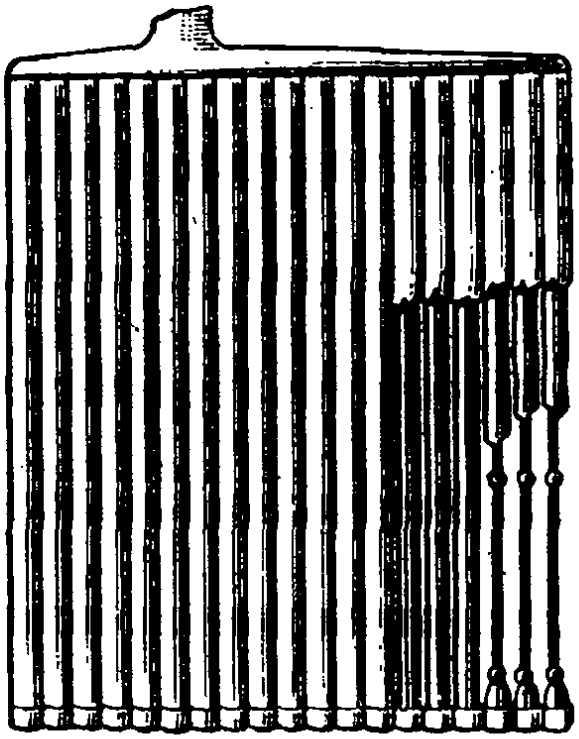


Рис. 146. Панцирная пластина. Часть панциря и массы сняты, видны активная масса, токоотводящие штыри и нижние пробки

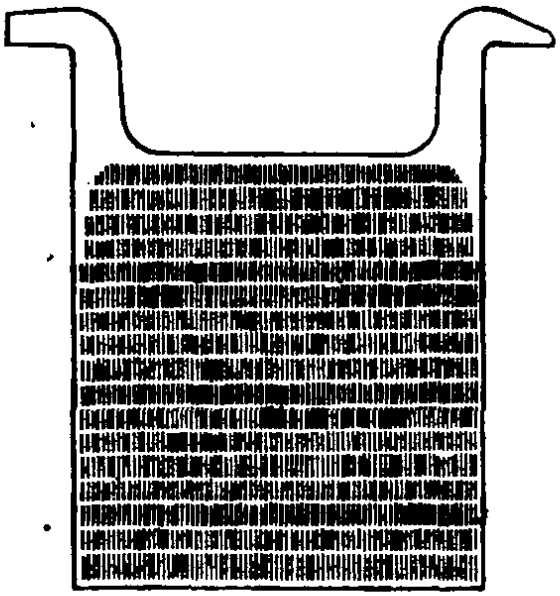


Рис. 147. Поверхностная пластина

Аккумуляторы с панцирными положительными и пастированными отрицательными пластинами в основном применяются за границей для питания моторов электропогрузчиков, электрокар и электровозов *. Они хорошо переносят тряску и имеют большой срок службы. При разрядах токами небольшой плотности их удельные характеристики не уступают получаемым у аккумуляторов с положительными пастированными пластинами, но они невыгодны для стартерных разрядов при высоких плотностях тока. Аккумуляторы с пастированными пластинами разной толщины применяют для всех назначений.

Автомобильные стартерные батареи должны соответствовать ГОСТ 959—71, мотоциклетные батареи — ГОСТ 6851—72 и стационарные — ГОСТ 825—75. Некоторые показатели батарей приведены в табл. 34.

* В СССР для этой цели применяют в основном щелочные аккумуляторы.

Таблица 34

Показатели некоторых свинцовых аккумуляторных батарей

Тип батареи	Назначение	Номинальная емкость, А·ч	Номинальное напряжение, В	Габариты, мм			Масса с электролитом, кг
				ширина	высота	длина	
6СТ-45	Для легковых автомобилей	42	12	180	220	240	18,8
6СТ-128	Для грузовых автомобилей	128	12	243	250	550	61
3МТ-12	Для мотоциклов	12	6	82	170	126	4
6СТ-140	Для тяжелых транспортных машин	140	12	238	239	587	62,6
Аккумулятор С-10	Стационарные установки	360	2	220	485	260	70

§ 3. Процессы при заряде и разряде аккумуляторов

Как следует из формул на с. 355, при заряде свинцовых аккумуляторов образуется серная кислота, ее концентрация в электролите растет и, следовательно, соответственно этому растет и э. д. с. аккумулятора. Ионы свинца всегда присутствуют в электролите за счет небольшой растворимости $PbSO_4$, находящегося в твердой фазе на электродах. При заряде аккумулятора ионы свинца на положительном электроде отдают электроны и переходят в PbO_2, а на отрицательном электроде получают по два электрона и переходят в металлическую свинцовую губку.

По мере расхода ионов свинца их концентрация в электролите пополняется за счет перехода в раствор $PbSO_4$ из разряженных активных масс. У поверхности снаружи и внутри пор активной массы, где, собственно, происходит процесс заряда, на который расходуются ионы свинца, их концентрация локально падает. Появляется концентрационная поляризация (по ионам свинца), которая при заряде вызывает рост потенциалов электродов, дополнительно к увеличению э. д. с. за счет роста концентрации кислоты в электролите. К концу заряда потенциалы электродов достигают величин, достаточных для выделения кислорода и водорода, и зарядный ток начинает тратиться на разложение воды.

На рис. 148 представлены кривые зависимости э. д. с., напряжения и потенциалов электродов (по отношению к кадмиевому электроду сравнения) от продолжительности заряда током постоянной величины. В конце заряда все кривые переходят в горизонтальные прямые, так как идет только разложение воды с постоянной плотностью тока.

На рис. 149 представлены кривые, характеризующие разряд аккумуляторов. Концентрация кислоты при разряде падает, соответ-

ственно снижается и э. д. с. аккумуляторов. Поверхность активных масс постепенно покрывается тонким слоем сульфата свинца, не проводящим электрический ток и препятствующим контакту активных масс с электролитом. Пластины пассивируются, и их потенциалы снижаются. Кроме того, в порах активных масс концентрация кислоты падает сильнее, чем в сосуде. Следовательно, имеет место и концентрационная поляризация, снижающая напряжение аккумулятора при разряде. К концу разряда кривые загибаются круче.

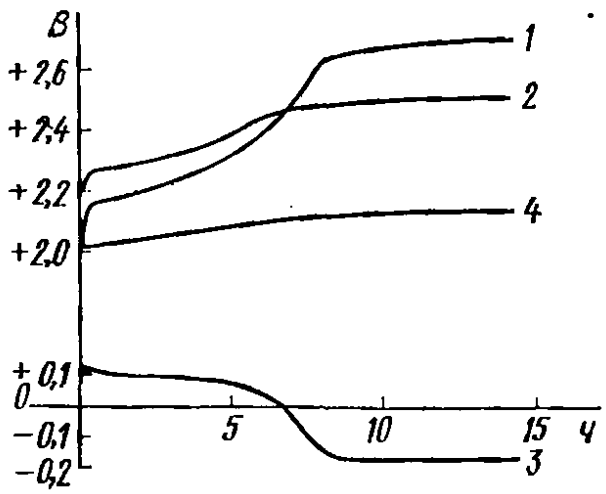


Рис. 148. Кривые изменения э. д. с. (*4*), напряжения (*1*), потенциалов положительного (*2*) и отрицательного электродов (*3*) при заряде свинцового аккумулятора

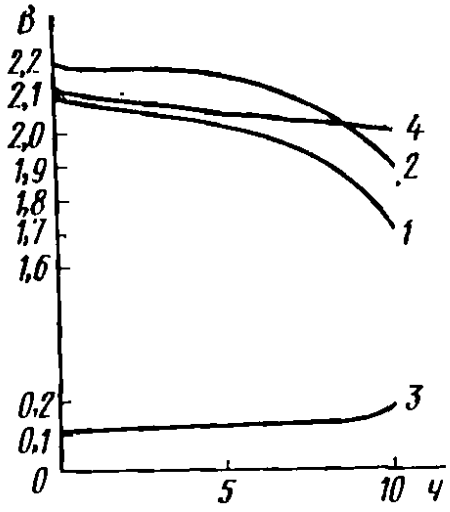


Рис. 149. Кривые изменения э. д. с. (*4*), напряжения (*1*), потенциалов положительного (*2*) и отрицательного электродов (*3*) при разряде свинцового аккумулятора

Для хорошего использования активных масс необходимо, чтобы процессы заряда и разряда происходили не только на поверхности электродов, но и в глубине их пор. Чтобы ток прошел по электролиту внутрь пор, приходится тратить некоторое количество энергии на преодоление омического сопротивления в порах. При низкой плотности тока для относительно равномерного распределения тока по глубине достаточно небольшой разности потенциалов между поверхностью и глубиной пор. При больших плотностях тока (стартерном заряде) большая часть его приходится на поверхность пластин. Масса в глубине пор начинает работать интенсивней только к концу разряда, когда на поверхности уже израсходован активный материал. Поэтому к концу разряда состав массы по глубине пластин несколько выравнивается. При разрядах на холоду из-за большого электросопротивления в порах глубинные слои материала используются хуже.

§ 4. Емкость аккумуляторов

Количество электричества, которое можно получить от хорошо заряженного аккумулятора, зависит от запаса активных масс и степени их использования. Возможная степень использования актив-

ных масс зависит от температуры и плотности тока разряда, количества и концентрации электролита, толщины пластин и свойств сепаратора. Степень (коэффициент) использования свинца в активных массах очень мала. Так, при разрядах токами малой плотности она получается равной 50—70%, а при стартерных разрядах 15—18%. Если считать на весь свинец в батареях, то, поскольку расход свинца на активные массы и токоведущие части приблизительно одинаковый, общий коэффициент использования свинца получится вдвое меньше. Полного использования активных масс достигнуть никогда не удастся, даже при избытке электролита. Ограничивает использование активных масс чаще всего их пассивация и иногда недостаточное количество кислоты в электролите. Так как одно и то же количество $PbSO_4$ скорее закроет поверхность активной массы, если кристаллизация его будет происходить в виде мелкокристаллического плотного слоя, а не крупных рыхлых кристаллов, то условия, способствующие созданию плотного слоя, будут усиливать пассивацию и уменьшать емкость аккумулятора. Такими условиями являются: 1. Высокая плотность тока разряда, поскольку чем больше сульфата образуется в единицу времени, тем большая доля его должна кристаллизоваться за счет образования новых центров кристаллизации, а не роста отдельных крупных кристаллов. 2. Низкая температура и высокая концентрация кислоты в электролите, поскольку при этом замедляется диффузия $PbSO_4$ в растворе и большая доля его не успеет отложиться на существующих крупных кристаллах, а должна будет кристаллизоваться на новых центрах, что дает более равномерный плотный слой. Если пористость активных масс будет низкой и поэтому поверхность их малоразвитой, то истинная плотность тока будет высокой при той же нагрузке на площадь пластины. При высоких плотностях тока разряда (1000 А/м^2 и выше) иногда емкость ограничивается недостатком кислоты в порах активных масс, так как диффузия в таком случае не успевает перенести достаточное количество кислоты из сосуда в поры пластины. При небольших плотностях тока (меньше 100 А/м^2) такого ограничения нет, так как количества диффундирующей в поры кислоты хватает для разряда. Поскольку чем выше плотность тока, тем большая доля нагрузки приходится на поверхностные слои пластины, то, если аккумулятор предназначен для разрядов токами большой силы, выгодней требуемое количество активной массы брать в виде тонких пластин, чтобы площадь их была больше. Следует, однако, учитывать, что тонкие пластины скорее выходят из строя. Разряд аккумуляторов можно проводить, пока их напряжение не снизится до величины, после которой нарушается нормальная работа потребителя энергии. Как уже сказано, напряжение при разряде кроме величины разности потенциалов зависит также от того, какая доля этой разности тратится на преодоление омического сопротивления аккумулятора. Величина электросопротивления в основном зависит от концентрации и температуры электролита и сопротивления сепараторов. На емкости, которую можно получить от аккумулято-

ров, электросопротивление электролита сказывается главным образом при разрядах токами высокой плотности. При разрядах на холоду снижается не только емкость, но и напряжение свинцовых аккумуляторов. Во время испытаний на стенде по ГОСТ 959-0—71 разряд автомобильных аккумуляторов стартерным режимом при комнатной температуре ведут, пока напряжение на аккумуляторе не снизится до 1,5 В, а при —18° С до 1,0 В. На рис. 150 показана зависимость количества энергии, отдаваемой аккумуляторами при разряде, от плотности тока и температуры.

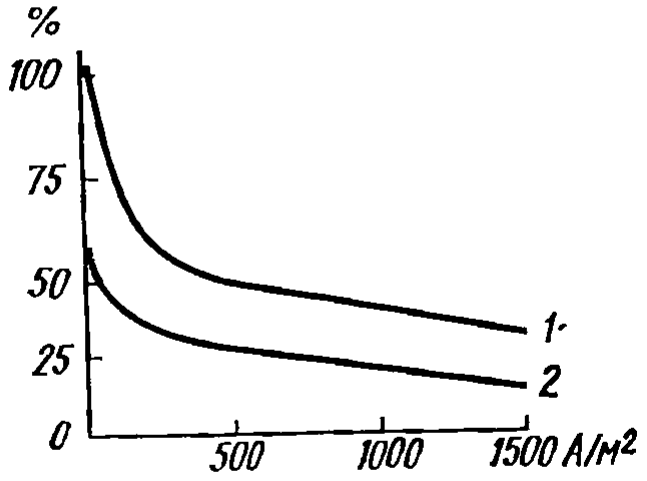


Рис. 150. Зависимость количества энергии, отдаваемой свинцовыми аккумуляторами при разряде, от плотности тока и температуры:

1 — разряд при 30° С; *2* — разряд при —18° С. За 100% принято количество энергии при разряде током плотности 0,15 А/дм² при 30° С

Если известна емкость аккумулятора при какой-либо температуре, то для приблизительного расчета емкости при других температурах пользуются формулой

$$q_2 = \frac{q_1}{1 + 0{,}01\,(t_1 - t_2)},$$

где q_1 — емкость, получаемая во время разряда при температуре t_1, А·ч; q_2 — емкость при температуре t_2, А·ч.

При использовании коэффициента 0,01 расчет даст хорошую сходимость с опытом в пределах температур от 10 до 45° С.

Существует ряд формул для пересчета емкости в зависимости от плотности тока разряда. Наиболее распространенной является формула Пейкерта:

$$q_2' = q_1' (I_1/I_2)^{p-1},$$

где q_1' — емкость, получаемая при разряде током I_1, А·ч; q_2' — емкость при разряде током I_2, А·ч.

Величину p находят по формуле

$$p = \frac{\lg (t_2/t_1)}{\lg (I_1/I_2)},$$

где t_1 и t_2 — продолжительность разряда при I_1 и I_2, ч.

Таким образом, чтобы воспользоваться формулой Пейкерта, необходимо провести два разряда аккумулятора при различных плотностях тока и отсюда найти коэффициент p. В аккумуляторах обычных конструкций при разрядах на холоду током высокой плотности (стартерным режимом) емкость, как правило, ограничивает

отрицательный электрод. При комнатной же температуре разряды стартерным режимом в зависимости от конкретных условий могут быть ограничены как положительным, так и отрицательным электродом. Разряд током умеренной плотности (<300 А/м^2) обычно ограничивает положительный электрод.

Существуют две кристаллические разновидности диоксида свинца: α-PbO_2 и β-PbO_2. Лучше работает β-PbO_2, так как близость кристаллических структур α-PbO_2 и $PbSO_4$ облегчает покрытие α-PbO_2 слоем $PbSO_4$, что ускоряет пассивацию. При циклировании аккумуляторов α-PbO_2 постепенно переходит в β-PbO_2. По-видимому, это является причиной роста емкости аккумуляторов при циклировании в начале срока службы.

§ 5. Меры для уменьшения пассивации электродов, саморазряда и газовыделения в аккумуляторах

Свинцовая губка легче, чем диоксид свинца, пассивируется при разряде. Для предохранения от пассивации в состав активной массы отрицательных электродов вводят специальные вещества — депассиваторы (расширители). Роль этих добавок двоякая. Первоначально сформированная на отрицательном электроде свинцовая губка в процессе работы аккумулятора при повторяющихся зарядах и разрядах (циклировании) стремится уплотниться и уменьшить свою поверхность. Емкость аккумулятора при этом будет падать. Добавляемые в массу расширители препятствуют усадке массы и, наоборот, вызывают ее разбухание и разветвление. В качестве расширителей и депассиваторов используют $BaSO_4$ и некоторые органические вещества, например гуминовую кислоту, лигносульфонаты, синтетические дубители. Действие $BaSO_4$ основано на том, что он имеет кристаллическую структуру, аналогичную $PbSO_4$ (изоморфен $PbSO_4$). Значительная часть образующегося при разряде $PbSO_4$ кристаллизуется благодаря этому не на свинце, а на введенных в массу очень мелких частичках $BaSO_4$ (рис. 151). В результате покрытие свинца слоем $PbSO_4$ замедляется, и в этом проявляется роль $BaSO_4$ как депассиватора. При заряде кристаллы свинца вытягиваются по направлению к частичкам $BaSO_4$, откуда поступают ионы свинца, которые движутся к поверхности, где они разряжаются с образованием свинцовой губки. Губка разветвляется, и в этом сказывается действие $BaSO_4$ как расширителя. Органические добавки адсорбируются на поверхности свинца и частично покрывают его тончайшим слоем. Это препятствует осаждению на поверхности пассивирующего слоя $PbSO_4$, большая часть его вынуждена кристаллизоваться на уже имеющих-

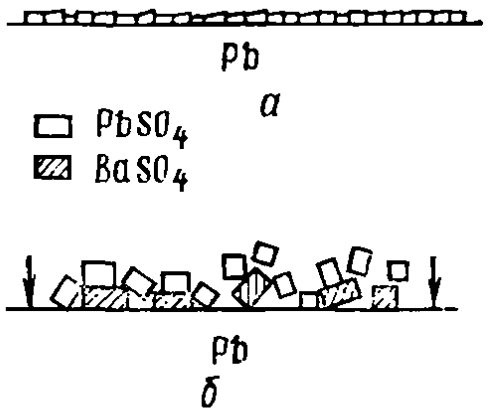


Рис. 151. Схема действия $BaSO_4$ как деполяризатора: *а* — отложение $PbSO_4$ на чистом свинце; *б* — отложение $PbSO_4$ в присутствии $BaSO_4$

ся центрах кристаллизации — отдельных кристаллах $PbSO_4$ и $BaSO_4$. При заряде частичное покрытие свинца адсорбированными органическими веществами также способствуют получению более разветвленной губки. Хорошо подобранные добавки резко повышают степень использования свинца при разрядах даже в самых трудных условиях, т. е. при большой плотности тока на холоду. В положительную активную массу добавить расширители и депассиваторы нельзя, так как наряду с их полезным действием будет происходить быстрое оплывание активной массы в шлам. Здесь уменьшения пассивации можно достичь только увеличением истинной активной поверхности массы за счет повышения ее пористости.

Ранее уже было сказано, что свинец может существовать в растворах серной кислоты только благодаря тому, что водород выделяется на нем с очень большим перенапряжением. Но если на поверхность свинца попадут частицы металлов, на которых перенапряжение выделения водорода меньше, чем на свинце, то водород, вытесняемый свинцом из раствора, начнет выделяться на них, а свинец будет переходить в раствор. При заряде использование тока на выделение свинца упадет, так как ток начнет тратиться на выделение водорода. Чтобы избежать этих вредных явлений, необходимо при изготовлении аккумуляторов применять все материалы только высокой степени чистоты, в первую очередь, не содержащие железа, меди и других металлов с низким перенапряжением для выделения водорода. Но присутствие одного из таких металлов — сурьмы — избежать трудно. Она обычно входит в состав сплава токоотводов (решеток), на которые наносятся активные массы. При заряде сурьма из токоотвода положительного электрода переходит в раствор и затем отлагается на поверхности отрицательного электрода. Чтобы повысить перенапряжение выделения водорода на сурьме, в электролит или в активную массу добавляют специальные вещества — ингибиторы, в частности α-оксинафтойную кислоту. Это значительно уменьшает саморазряд и газовыделение в аккумуляторах. Саморазряд положительного электрода возникает, в основном, в случае загрязнения электролита веществами, способными окислиться в контакте с PbO_2, в частности, ионами железа, как это описано для марганцево-цинковых элементов. ГОСТ 959-0—71 допускает для автомобильных аккумуляторов потерю емкости от саморазряда не более 10% за 14 сут хранения при $20 \pm 5°$ С. Поскольку саморазряд, в основном, происходит из-за растворения свинца в серной кислоте, то естественно, что с ростом температуры и концентрации кислоты в электролите саморазряд увеличивается.

§ 6. Срок службы свинцовых аккумуляторов

Срок службы аккумуляторов — одна из важнейших характеристик их качества. Он может ограничиваться оплыванием положительной активной массы, коррозией токоотводов положительных

пластин, образованием коротких замыканий в аккумуляторах и иногда необратимой сульфатацией пластин. Усиленное оплывание положительной активной массы в донное шламное пространство аккумулятора происходит при попадании в положительную активную массу $BaSO_4$, который вводится в качестве расширителя в отрицательную активную массу при повышенном содержании ионов железа в электролите, при эксплуатации аккумуляторов с завышенным содержанием кислоты в электролите и при низких температурах. Влияние $BaSO_4$ на оплывание положительной активной массы аналогично его действию как расширителя отрицательной активной массы. Получающиеся при разряде в присутствии $BaSO_4$ более рыхлые кристаллы $PbSO_4$ при последующем заряде дают частицы PbO_2, плохо связанные с основной массой. В конце заряда они частично оплывают с поверхности на дно. При попадании в электролит легко окисляемых веществ, в частности ионов Fe^{2+}, они при хранении заряженного аккумулятора могут восстановить до $PbSO_4$ некоторое количество PbO_2 с поверхности пластины. Полученные при последующем заряде из этого поверхностного сульфата частицы PbO_2 будут слабо связаны с массой и также смогут оплыть. Как уже было сказано, в процессе разряда при низкой температуре и высокой концентрации кислоты получаются более плотные и тонкие слои $PbSO_4$. При последующем заряде процесс начинает идти сквозь поры этих слоев, где есть контакт проводящей ток массы и электролита. На этих участках локально создается высокая плотность тока, при которой PbO_2 получается в виде удлиненных, слабо связанных с остальной массой кристаллов, что способствует их оплыванию.

Для предохранения от повышенного оплывания положительной активной массы в последнее время начинают добавлять в нее мелконарезанные химически стойкие волокна, например из лавсана, поливинилхлорида и др., или связующее из фторопласта. Кроме того, некоторые аккумуляторы собирают с двойными сепараторами. Второй сепаратор из стеклянных волокон, прижатый к положительному электроду, служит для задержки оплывания активной массы. Так как такой сепаратор затрудняет проникновение кислоты к положительной активной массе и увеличивает омическое сопротивление в аккумуляторе, то одновременно с некоторым увеличением срока службы сепараторы из стеклянного волокна снижают емкость аккумуляторов. Диоксид свинца в отличие от $PbSO_4$ проводит электрический ток. Его удельное электросопротивление равно 0,25 Ом·см. Если в шлам оплывет много PbO_2, так, что диоксид свинца заполнит шламовое пространство и коснется одновременно обоих электродов, между ними образуется токопроводящий мостик. В контакте с отрицательным электродом PbO_2 восстанавливается до свинца, что вызывает короткое замыкание, выводящее аккумулятор из строя. При попытке заряда такого аккумулятора ток будет проходить по мостику и вместо процесса заряда произойдет только разогрев аккумулятора. Мостики из PbO_2 и образующейся из него свинцовой губки могут возникнуть также вокруг сепараторов

на боковых торцах пластин за счет оседания на них шлама, взмученного в электролите при тряске и выделении газов в конце заряда аккумуляторов. Кроме того, иногда оплывающий с положительного электрода PbO_2 не оседает полностью на дно, а частично задерживается комком между пластиной и сепаратором. За счет разбухания отрицательных пластин может создаться существенное давление сепаратора на комок массы и, поскольку она состоит из частиц, по размерам (1—10 мкм) соизмеримым с диаметрами пор некоторых сортов сепараторов, масса может пройти сквозь поры сепаратора. В контакте с отрицательным электродом продавленная сквозь поры масса может восстановиться до свинцовой губки и дать короткое замыкание.

Таким образом, для предохранения от коротких замыканий надо стараться уменьшить оплывание положительной активной массы и применять сепараторы с возможно малым диаметром пор.

Необратимая сульфатация пластин при нормальном уходе за аккумулятором наступает редко. Как правило, она сопутствует появившемуся короткому замыканию, когда трудно зарядить аккумулятор, и у него создается повышенный саморазряд. Необратимая сульфатация может появиться также при очень длительном хранении аккумулятора с электролитом без подзаряда или в разряженном состоянии. Заключается необратимая сульфатация в том, что $PbSO_4$ покрывает активную массу толстым слоем в виде крупных кристаллов. При заряде они медленно растворяются в электролите, у поверхности активной массы не хватает ионов свинца для заряда, начинает выделяться газ. Рекомендуют в этом случае заливать аккумулятор водой для увеличения растворимости $PbSO_4$ и заряд вести током малой плотности. Однако эти меры могут помочь только после устранения короткого замыкания, если оно имело место.

§ 7. Коррозия токоотводов положительных электродов

Применять в свинцовых аккумуляторах токоотводы (решетки) из чистого свинца невозможно, так как он слишком мягок. Используют сплавы свинца с сурьмой, иногда с добавками серы, мышьяка, серебра и др. При первом заряде (формировании) положительных пластин токоотводы начинают растворяться, покрываются токопроводящим слоем PbO_2, на котором и протекает дальнейший процесс. При последующих зарядах и разрядах за счет объемных изменений активной массы защитный слой PbO_2 и $PbSO_4$ на токоотводах дает трещины, металл обнажается и снова частично растворяется. В процессе эксплуатации постепенно происходит разрушение токоотвода (решетки), что выводит аккумуляторы из строя.

Примеси других металлов (загрязнений) в свинцово-сурьмяных сплавах при застывании отливок собираются в межкристаллитных прослойках. Если эти примеси растворяются в серной кислоте легче, чем свинец, то их присутствие усиливает коррозию. Чем мельче кристаллическая структура сплава, тем легче закрыть межкристаллитные прослойки слоем PbO_2. Поэтому для уменьшения корро-

зии токоотводов желательно получить их с мелкокристаллической равномерной структурой. Этому способствует введение в свинцово-сурьмяный сплав указанных выше добавок, а также правильный выбор режима литья токоотводов.

Перенапряжение для выделения водорода на серебре и мышьяке меньше, чем на свинце. Поэтому их перенос с положительного электрода на отрицательный также вреден, как и перенос сурьмы. Однако поскольку при добавлении Ag и As к свинцово-сурьмяному сплаву коррозия положительных токоотводов значительно замедляется, то общий перенос на отрицательный электрод металлов, снижающих перенапряжение для выделения водорода, оказывается в этом случае также уменьшенным. В тех случаях, когда снижение выделения водорода в аккумуляторах является особо важным, предложено применять сплав свинца с кальцием (0,05—0,15% Ca), обладающий достаточной механической прочностью. Кальций на отрицательном электроде не отлагается и не влияет на снижение перенапряжения для выделения водорода. Отливка деталей из кальциевого сплава сложна, так как кальций окисляется и выгорает при расплавлении, поэтому его применение в производстве очень ограничено.

Коррозия токоотводов положительных электродов усиливается, если заряд аккумуляторов проводится при повышенной температуре. Вредным является также присутствие в электролите примесей, способных образовать со свинцом растворимые соединения, например ионов хлора, азотной кислоты или некоторых органических веществ.

§ 8. Сепараторы свинцовых аккумуляторов

Важной деталью свинцовых аккумуляторов являются сепараторы, от качества которых зависят показатели источника тока. Основное назначение сепараторов—разделять пластины разного знака заряда и препятствовать образованию коротких замыканий между ними. Кроме того, сепараторы задерживают излишнее разбухание отрицательной активной массы. Для выполнения этих задач сепараторы изготавливают из кислотостойких изолирующих материалов с очень мелкими порами (см. табл. 35). Так как расход кислоты при разряде у положительного электрода больше, чем у отрицательного, то обычно сепараторы делают ребристыми с одной стороны и при сборке обращают их ребра к положительным пластинам. В зависимости от того, насколько полно при сборке аккумуляторов сепараторы заполняют зазор между пластинами, будет находиться величина возможного разбухания отрицательной активной массы. Для автомобильных аккумуляторов можно считать нормальным разбухание отрицательных пластин на 25—50% от их начальной толщины. Как уже было сказано, иногда для уменьшения оплывания положительной активной массы к ней прижимают ребрами основного микропористого сепаратора дополнительный сепаратор-мат из стеклянных волокон. Эти маты имеют очень боль-

шую объемную пористость и крупные поры и поэтому меньше препятствуют проникновению кислоты к положительным пластинам, чем обычные мелкопористые сепараторы. Аккумуляторные сепараторы должны быть химически стойкими по отношению к серной кислоте и окислению на положительном электроде, быть механически прочными, чтобы выдерживать тряску и удары при эксплуатации в изделиях. Для защиты от коротких замыканий вокруг сепараторов они должны, насколько возможно, выступать за края пластин. Защита от коротких замыканий сквозь тело сепараторов тем надежнее, чем мельче и извилистей поры сепараторов и чем толще их тело. Но от этих же факторов возрастает электросопротивление сепараторов и увеличивается вытеснение ими электролита из бака и, как следствие, снижается емкость аккумуляторов. Поэтому сепараторы следует выбирать применительно к тому, какие конкретные требования важнее для данного типа аккумуляторов.

Показатели сепараторов приведены в табл. 35.

Таблица 35

Характеристики некоторых видов сепараторов

Наименование и состав	Относительное электросопротивление	Объемная пористость, %	Средний диаметр пор, мкм	Предел прочности при разрыве, МПа
Микропористый эбонит — «мипор»	4—5	55—60	0,2—0,5	1,5—4,0
Микропористый поливинилхлорид — «мипласт»	4—5,0	38—42	8—12	1,8—4,0
То же, — «поровинил»	3—4,5	75—85	4—10	1,8—6,0
Стеклянный мат	1,5—2	85—90	50	—

Электросопротивление сепараторов характеризуют либо электросопротивлением единицы их площади при пропитке раствором серной кислоты плотностью $1{,}28 \cdot 10^3$ кг/м^3 при 25° С, либо (что значительно удобней) эквивалентным слоем толщиной слоя электролита, имеющего одинаковую с сепаратором площадь и электросопротивление, равное электросопротивлению сепаратора, пропитанного этим электролитом. Эквивалентный слой не зависит, таким образом, от условий измерения электросопротивления. Если хотят характеризовать материал сепаратора вне зависимости от его конфигурации, пользуются величиной относительного электросопротивления. Оно равно отношению электросопротивления сепаратора, пропитанного каким-либо электролитом, к электросопротивлению слоя электролита тех же размеров, что и сепаратор.

§ 9. Электролит свинцовых аккумуляторов

Электролит для свинцовых аккумуляторов готовят, растворяя в дистиллированной воде или конденсате крепкую серную кислоту. Существует специальная марка кислоты «аккумуляторная кисло-

та». По ГОСТ 667—73 в ней допустимо не более 0,0005% хлора, 0,00005% оксидов азота в сорте «А» и 0,0001% в сорте «Б», 0,006% железа в сорте «А» и 0,012% в сорте «Б». Готовый электролит может содержать хлоридов не более 0,0003% и железа не более 0,0045%. Более высокое содержание примесей уже вредно отзывается на работе аккумуляторов. В процессе приготовления электролита необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. Следует надевать защитные очки, резиновый фартук и перчатки. Крепкую кислоту вливают в воду, а не наоборот. Капли кислоты, попавшие на кожу, смывают обильным количеством воды. Для промывания глаз и полоскания рта используют раствор гидрокарбоната натрия. Кислоту, попавшую на одежду, нейтрализуют разбавленным раствором аммиака. В производстве электролит характеризуют плотностью. Хорошо заряженные автомобильные аккумуляторы обычно работают с электролитом плотностью $1{,}28 \cdot 10^3$ кг/м^3 при 20° С. Для работы на холоду иногда плотность электролита поднимают до $1{,}3 \cdot 10^3$ кг/м^3, а для работы в жарких районах снижают до $1{,}2 \cdot 10^3$ кг/м^3.

ГЛАВА XXIX

ПРОИЗВОДСТВО СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ [2, 3, 4]

§ 1. Схема процесса изготовления аккумуляторов с пастированными пластинами

Как уже было сказано, все типы свинцовых аккумуляторов изготовляют с пастированными отрицательными пластинами. Положительные пластины бывают пастированные, панцирные и поверхностные, однако в процентном отношении выпуск двух последних типов очень мал. Пасты как для положительных, так и для отрицательных пластин в основном готовят из свинцового порошка и растворов серной кислоты, но для положительных пластин, кроме того, применяют еще пасты из смеси сурика, глета и серной кислоты.

Свинцовый порошок состоит из 60—75% PbO и 40—25% мелкораздробленного металлического свинца, сурик соответствует формуле Pb_3O_4, а глет PbO. В соответствии с этим для получения при формировании положительной активной массы (PbO_2) из сурика требуется меньше энергии, чем из порошка. В свою очередь, отрицательную активную массу (Pb) выгоднее получать из свинцового порошка. Пластины, приготовленные по сурично-глетной технологии, отдают полную емкость с первых циклов работы, а порошковые разрабатываются в течение нескольких циклов заряда и разряда. Срок службы пластин, изготовленных по порошковой технологии, несколько выше. Широкое распространение порошковой технологии вызвано отчасти тем, что свинцовый порошок готовят непосредственно на аккумуляторных заводах, тогда как сурик и глет — на других предприятиях. Производство их сложнее, чем производство

порошка, и качество этих продуктов менее однородно. На рис. 152 представлена схема производства по порошковой технологии автомобильных аккумуляторов с пастированными пластинами.

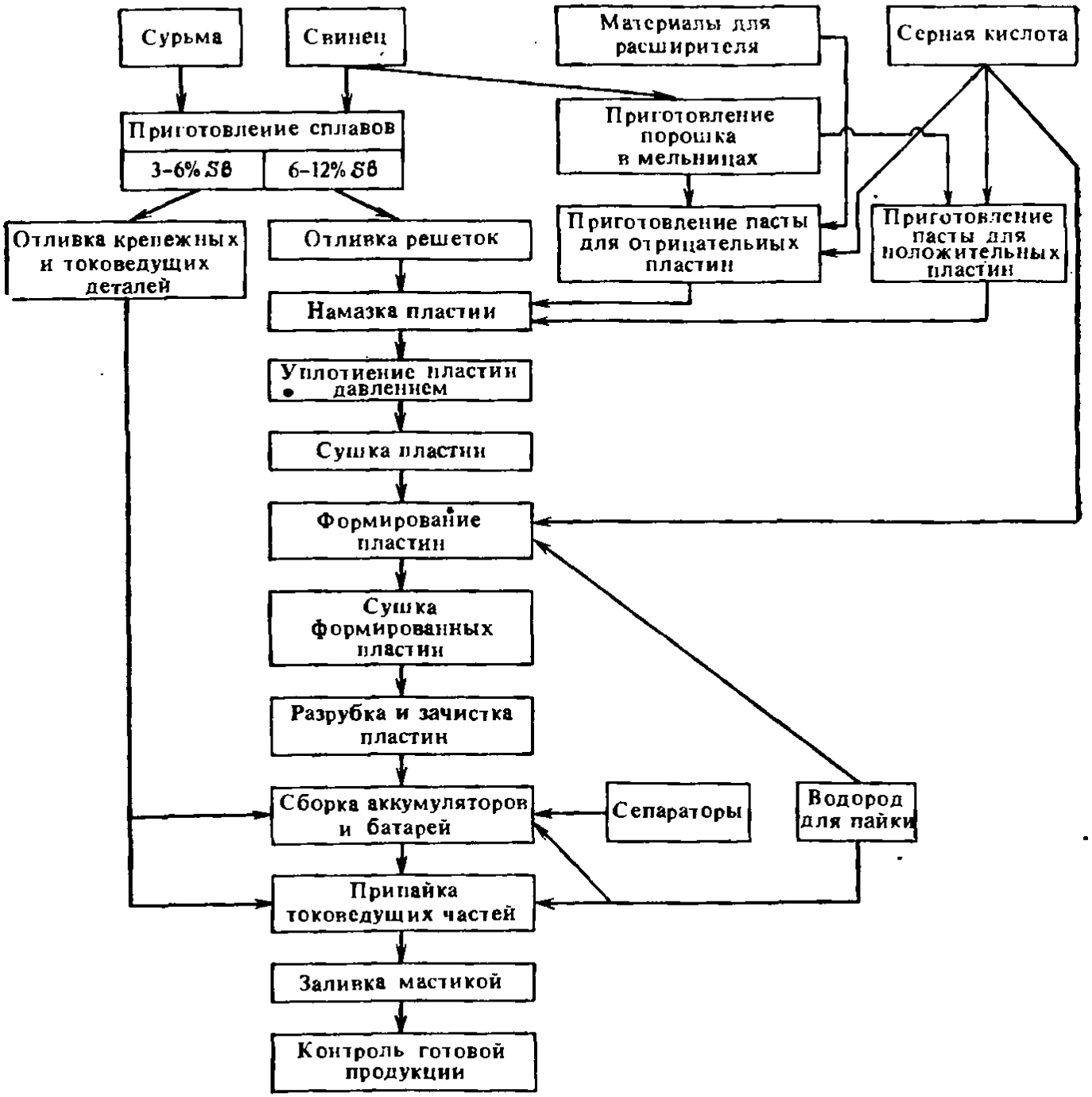


Рис. 152. Схема производства свинцовых аккумуляторов по порошковой технологии

§ 2. Литье

Токоотводы аккумуляторных пластин отливаются из свинцово-сурьмяных сплавов с содержанием сурьмы 6—8%. Чем тоньше отливаемый токоотвод, тем выше приходится брать процент сурьмы. Значительную часть токоотводов положительных пластин отливают из свинцово-сурьмяных сплавов с добавкой мышьяка, а для наиболее ценных аккумуляторов — мышьяка и серебра. Добавка мышьяка дает возможность несколько сократить количество дорогой сурьмы в сплаве, что экономически целесообразно.

Таблица 36

Свойства свинца и некоторых его сплавов

Состав, %				Температура плавления, °С	Плотность $\cdot 10^3$, кг/м³	Твердость, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Удельное электрическое сопротивление, Ом·см·10^6
Pb	Sb	Ag	As					
100	—	—	—	327	11,33	50	12,3	2,06
93,6	6,4	—	—	285	10,88	150	37,3	2,49
92	8	—	—	271	10,74	160	43,0	2,65
93,4	6,2	—	0,4	281	10,8	200	33,8	2,63
94,6	5,1	0,15	0,15	—	10,9	160	36,4	2,50

В табл. 36 приведены некоторые свойства сплавов, применяемых для отливки токоотводов и других деталей аккумуляторов. Следует отметить,что эти свойства несколько меняются в зависимости от обработки сплава: наличия отжига, наклепа, времени выдерживания деталей после отливки, температуры и др. Кроме токо-

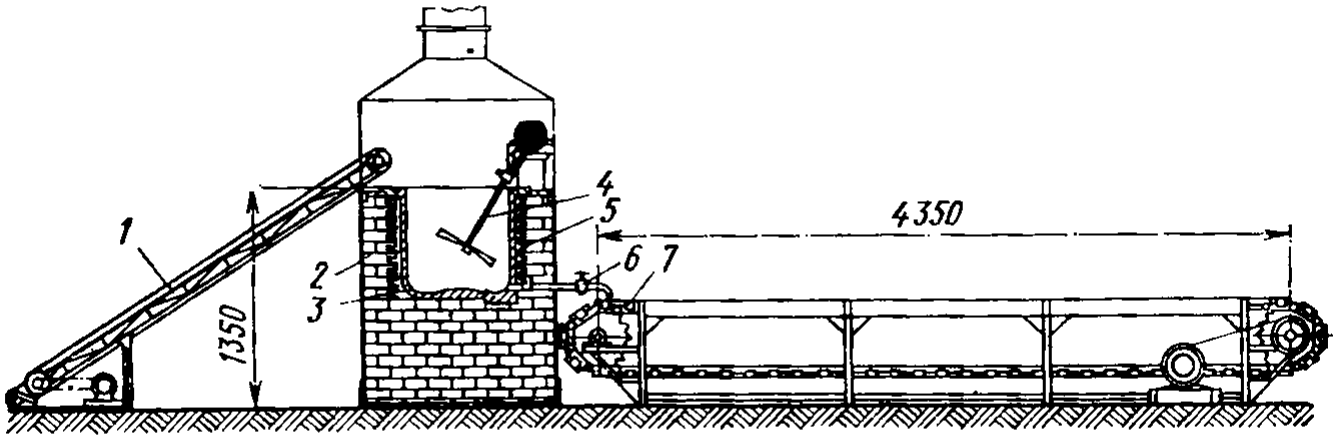


Рис. 153. Печь для приготовления сплава:
1 — загрузочный транспортер; *2* — печь; *3* — котел; *4* — мешалка; *5* — электроподогрев; *6* — кран; *7* — разливочный транспортер с изложницами

отводов, в литейном цехе отливают ряд мелких деталей, баретки, межэлементные соединения и др. На предприятиях, где сохранились старые мельницы для получения свинцового порошка путем размола свинцовых шариков, их также отливают из чистого свинца на специальных автоматах.

Сплавы требуемого состава готовят, расплавляя металлы в котлах с мешалкой и электрическим или газовым обогревом. Готовый сплав либо разливают по изложницам (рис. 153), либо по трубам с обогревом передают в промежуточные разливочные котлы для отливки деталей. Отливка токоотводов состоит из следующих операций: нагрева сплава в котле до 420—500° С, нагрева литейных форм до 170—200° С, заполнения форм сплавом, застывания отливок, раскрытия форм и извлечения из них отливок, обрубки литников и возвращения обрубков в котел для расплавления. Все эти операции при массовом производстве осуществляются на автома-

тах. Существуют автоматы карусельного типа с движущимися по кругу литейными формами, их производительность до 20 000 токоотводов в сутки. У новейших автоматов с неподвижными формами производительность меньше, но они занимают мало места и лучше автоматизированы. Литейные формы состоят из чугунных или стальных половинок, на которых фрезерованием нанесено модельное изображение отливаемой детали и тонкие каналы для выхода воздуха при заполнении. Поверхность форм периодически покрывается теплоизолирующим слоем для улучшения скольжения расплавленного металла и ухудшения теплопроводности для замедления застывания отливки. Готовят суспензию пробковой муки (50—100 кг/м^3) в водном растворе силиката натрия (10—25 кг/м^3) и наносят ее пульверизатором на нагретую поверхность формы. Для отливки тонких решеток иногда поверх суспензии наносят слой копоти при помощи коптящего ацетиленового пламени. Особо тонкие решетки отливают, сообщая формы с вакуумом в момент заполнения их расплавленным металлом. Толстые отливки для коробчатых отрицательных пластин производят, заполняя формы под давлением. При отливке токоотводов наиболее распространенными видами брака являются: недолив, когда отсутствуют отдельные жилки решетки или образуются разрывы отдельных ребер; слепота, когда из-за плохого смыкания половинок формы сплав тонкой пленкой закрывает отверстия решетки, хрупкость из-за нарушения нормального температурного режима застывания сплава. Причиной образования брака часто является неудачное покрытие формы суспензией и копотью. Свинцовая пыль и пары свинца, попадая в организм человека, вызывают тяжелые отравления, поэтому защита от них работающих является важнейшей задачей. Основные правила техники безопасности в производстве свинцовых аккумуляторов приведены на с. 381.

§ 3. Приготовление порошка

Свинцовый порошок готовят на аккумуляторных заводах путем размола свинца во вращающихся мельницах. Наиболее распространены два типа мельниц: ситовые и вихревые. В ситовых мельницах в стальной барабан диаметром 1400—1600 мм загружают свинцовые шарики диаметром 15—20 мм. При вращении барабана шарики перетирают друг друга, и полученный порошок просыпается сквозь отверстия в барабане в наружный кожух и оттуда в тару или в шнек, собирающий порошок с ряда мельниц (рис. 154). При размоле шариков они разогреваются, и свинец частично окисляется кислородом воздуха, проходящего через мельницу для ее охлаждения. Измельчение и окисленность порошка регулируются изменением с помощью шиберов скорости охлаждающего воздуха, степенью загрузки барабана шариками и числом оборотов барабана. При повышении скорости воздуха температура в мельнице снижается, при этом снижаются окисленность порошка, его насыпная масса и производительность мельниц. При повышении температуры до опре-

деленных пределов (185° С) окисленность растет, но прн более высокой температуре порошок становнтся очень крупным н непригодным для производства.

Вихревые мельницы имеют значнтельно большую производнтельность, нх загружают не шариками, а чушками свинца. Из вращающегося барабана порошок уносится током воздуха, попадает в классификатор, где разделяется на мелкие фракции, поступающие

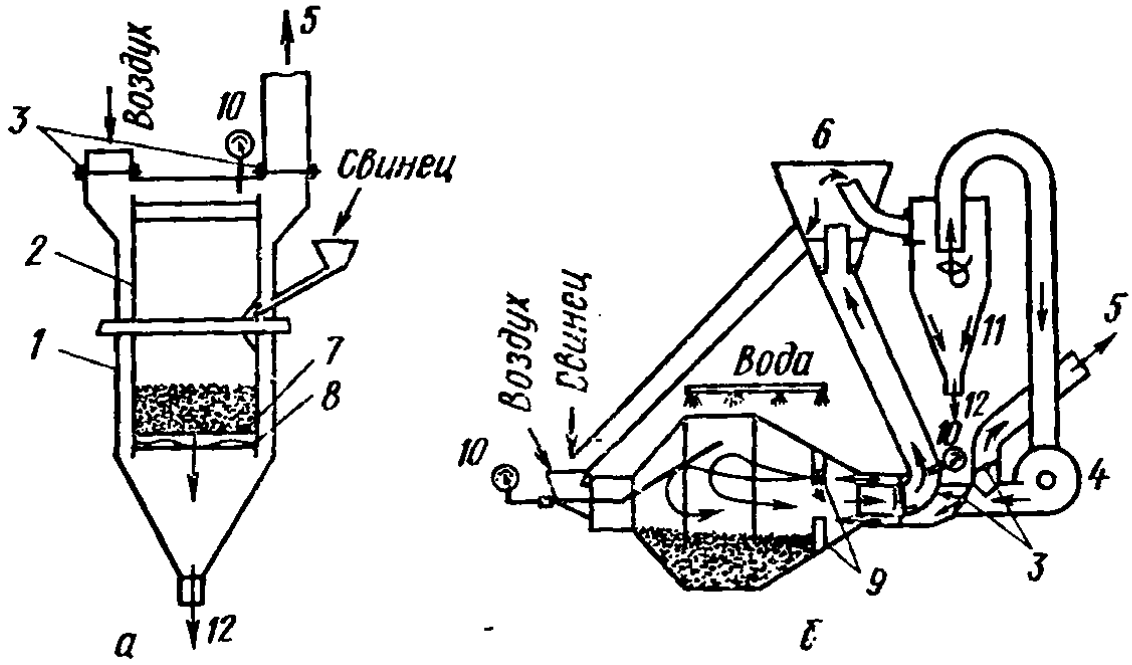


Рис. 154. Схемы мельниц для получения свинцового порошка:

а — ситовый тип; *б* — вихревой тип; *1* — кожух мельницы; *2* — барабан мельницы; *3* — шибера; *4* — вентилятор; *5* — пыль к фильтру; *6* — сепаратор-отделитель крупных частиц; *7* — стенка барабана с отверстиями; *8* — сито; *9* — подбрасывающие черпаки; *10* — термометры; *11* — циклонный осадитель; *12* — выход свинцового порошка

через циклон в сборнпк, и более крупные фракции, возвращаемые в мельницу. Температура регулируется охлаждением водой. Воздух из циклона возвращается в мельнпцу, часть его (10%) сбрасывается через фильтр для создания во всей установке небольшого разряжения, предохраняющего от попадания пыли в помещение. Кроме того, необходимо обеспечить возможность введения в систему небольших свежих порций воздуха для восполнения расхода кислорода, ндущего на окисление порошка. Характеристики получаемых порошков приведен в табл. 37. О качестве порошка

Таблица 37

Характеристики свинцовых порошков

Тип мельницы	Производительность, кг/ч	Содержание PbO, %	Насыпная масса·10^3, кг/м³	Содержание частиц диаметром менее 40 мкм, %	Влагоемкость, мл/кг
Ситовая	45—100	60—75	1,85—2,20	35—65	100—150
Вихревая прямоточная	600	55—75	1,4—2,0	75—80	100—150

обычно судят по его окисленности, насыпной массе и влагоемкости. Иногда определяют еще фракционный состав. Влагоемкостью называют количество воды в миллилитрах, которое можно прибавить к 1 кг порошка до момента перехода вязкой смеси в легкоподвижную. Пасты, приготовленные из порошков со слишком малой влагоемкостью, неудобны для намазки. Влагоемкость выше у низкоокисленных порошков, но из них получаются активные массы меньшей пористости. Если порошок не сразу поступает на приготовление паст, то хранить его надо в герметичной таре; иначе он будет постепенно окисляться кислородом воздуха. Из порошков высокой окисленности получаются активные массы с большей пористостью, которые имеют лучшую удельную емкость, но меньший срок службы. Это же имеет место и при использовании порошков с малой насыпной массой.

§ 4. Изготовление пластин

Изготовление пластин состоит из следующих операций: приготовления пасты, намазки — заполнения пастой решеток-токоотводов — и сушки пластин. Для приготовления паст свинцовый порошок или сурик смешиваются с необходимыми добавками, серной кислотой и водой. В табл. 38 приведены рецепты некоторых распространенных паст.

Таблица 38

Рецепты паст

Назначение пасты	Свинцовый порошок, кг	Сурик, кг	Серная кислота		Вода	$BaSO_4$	БНФ*	Добавки
			л	пл., (кг/м³)×10³				
Для положительных пластин всех типов	100	—	17 и 2,5	1,07 1,4	0,4	—	—	Иногда кислотостойкое синтетическое волокно
То же, для автомобильных аккумуляторов	100	—	18	1,2	1—6	—	—	То же
То же	65—75	25—35	11,2	1,2	1	—	—	—
Для отрицательных пластин всех типов	100	—	11,3 и 3,6	1,07 1,4	0—2	0,4—0,6	0,20—0,40	—
То же, для автомобильных аккумуляторов	100	—	11,6	1,2	2,5—4	0,4—0,6	0,20—0,40	α-Оксинафтойная кислота

* БНФ — деполяризатор — продукт конденсации фенола и β-нафтолсульфокислоты с формалином.

Сурик, применяемый для изготовления паст, должен нметь насыпную массу $1{,}28 \cdot 10^3$—$1{,}64 \cdot 10^3$ кг/м³ н адсорбцню серной кнслоты, соответствующую связыванню за 5 мин 6,5—9 г H_2SO_4 на 100 г сурика. Попадание расширителей ($BaSO_4$ и др.) в положнтельную актнвную массу вызывает ее оплыванне, поэтому все оборудование для изготовления положительных и отрицательных пластнн должно быть раздельным.

Все компоненты паст должны быть тщательно перемешаны. Это производят либо в непрерывно действующнх шнековых смеснтелях с автоматнческимн дозаторамн для всех компонентов (рнс. 155),

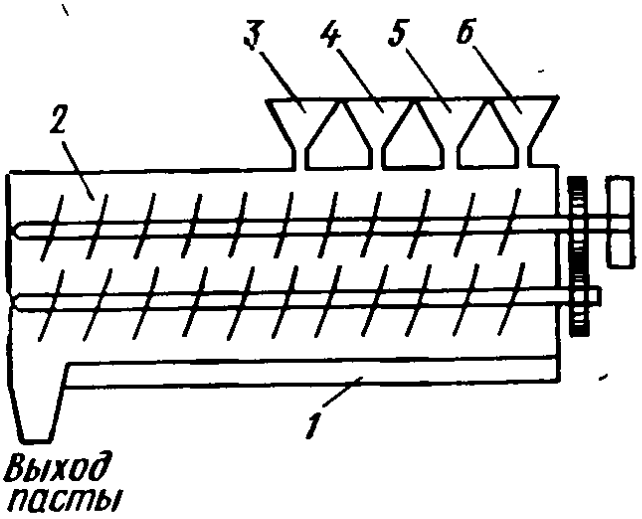


Рис. 155. Схема смесителя непрерывиого действия для приготовлеиия свиицовой пасты:

1 — кожух смесителя с воляиой рубашкой для охлаждения; *2* — валы смесителя с лопастями; автоматические дозаторы; *3* — вода; *4* — кислоты; *5* — расширители; *6* — свиицовые порошки

лнбо в лопастных мешалках периоднческого действия. Качество паст зависит от их рецепта, показателей примененного свинцового порошка н, отчастн, от порядка введения в мешалку составных частей. Еслн в мешалках сначала перемешать порошок с водой, а потом добавнть кислоту, порошок дополннтельно окислнтся и плотность активной массы упадет. Если то же количество кислоты вводить в виде более концентрированного раствора, то вязкость пасты увеличнвается. Это позволяет ввестн больше воды в пасту при сохраненин ее намазочных свойств.

В ряде рецептов серная кнслота вводится сначала в внде более слабого, а затем более концентрированного раствора. Таким образом, удается получнть пасту с хорошнми намазочными свойствамн, дающую актнвные массы, требуемой порнстости. На 1 кг свнннцового порошка обычно вводится H_2SO_4 для положительных пластин 35—50 г, а для отрицательных — 35—40 г. У готовых паст перед намазкой проверяют массу 100 мл. Плотность пасты для отрнцательных пластнн должна быть $4 \cdot 10^3$—$5 \cdot 10^3$ кг/м³, а для положнтельных $4{,}05 \cdot 10^3$—$4{,}8 \cdot 10^3$ кг/м³. Вмазывание паст в решетки токоотводов производится на намазочных машинах. Одной из распространенных конструкций являются ленточные машнны (рис. 156). В них токоотводы укладываются на обрезиненную ленту, покрытую тканью, н протягнваются под бункером с пастой. Валнком паста вдавливается в решетку, избыток ее сннмают шнбером на выходе из-под бункера. Для отжатия части влаги и уплотнения пасты намазанные пластнны проходят прокатку между валкамн, покрытыми тканью. Необходнмо следнть, чтобы количество пасты, вмазывае-

мой в каждую пластину, соответствовало требованиям. Обычно толщина готовых положительных пластин на 0,1 мм, а отрицательных на 0,2 мм больше толщины токоотводов. Пластины перед формировкой сушат в конвейерных сушилах, при этом при быстрой сушке, особенно отрицательных пластин, часто образуются трещины пасты. Чтобы этого избежать, пластины перед загрузкой в су-

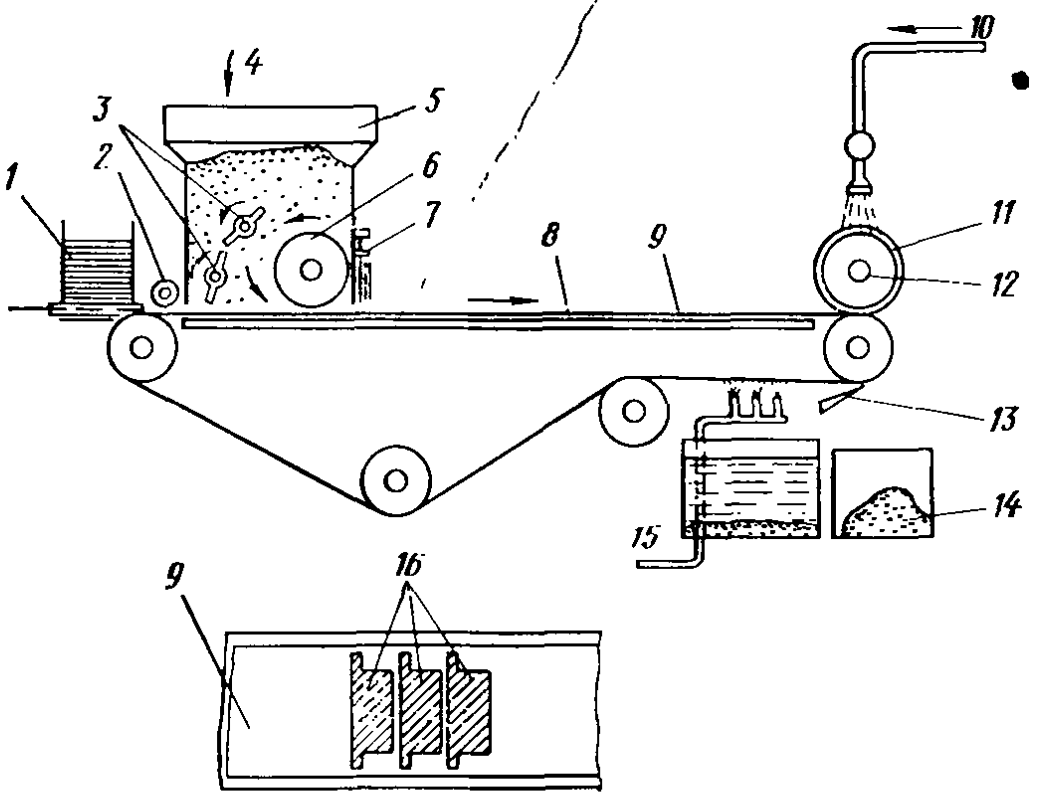


Рис. 156. Схема ленточной машины для намазки пластин:

1 — подача токоотводов (решеток) толкающим питателем; *2* — прижимной валик; *3* — нагнетающие лопасти; *4* — подача пасты; *5* — бункер; *6* — вмазывающий валик; *7* — шибер, регулирующий толщину намазанного слоя пасты; *8* — стол; *9* — лента; *10*, *15* — вода; *11* — марля; *12* — прокатывающий валик; *13* — нож для снятия пасты с ленты; *14* — сборник пасты; *16* — пластины

шила сутки и более выдерживают на каркасах либо цементируют, орошая раствором карбоната аммония. На некоторых предприятиях отрицательные пластины выдерживают на каркасах до 8 ч, после чего отправляют на формировку без дополнительной сушки. Предложен также режим сушки, при котором пластины без цементации вначале подсушиваются на 15—35% в сушиле в токе воздуха при 30—50° С, а затем выдерживают до двух суток на платформах. При этом пасты разогреваются в результате окисления воздухом и постепенно подсыхают.

§ 5. Формирование

Процесс формирования пастированных пластин заключается в получении свинцовой губки и PbO_2 из паст под действием электрического тока. Формирование пластин для автомобильных аккумуляторов проводят в эбонитовых баках, имеющих по боковым стенкам и в середине доски с пазами (гребенки), в которые вставляют

пластины, для фиксирования расстояния между нимн. При этом положительные и отрицательные пластины чередуются. Отрицательные пластины нижним концом опираются о свинцовую шнику-токоотвод, лежащую на дне бака. Положительные пластины водородным пламенем припаивают к свинцовым пруткам, проходящим сверху бака. При этом все пластины одного знака заряда в баке оказываются включенными параллельно, а ряд баков к источнику энергии подключают последовательно. После сборки пластин в баках их заливают раствором серной кислоты $1{,}08 \cdot 10^3$—$1{,}12 \cdot 10^3$ кг/м^3 и оставляют на 1—2 ч без включения тока для того, чтобы PbO в пасте прореагировал с серной кислотой. Концентрация кислоты в баке во время пропитки падает, температура повышается. На 1 кг сухой пасты берут 1,5—2,5 л раствора кислоты.

Кроме формирования в стационарных баках существуют установки, в которых бакн с пластинамн и электролитом двнжутся на тележках по овальному конвейеру. Ток к ним подводят троллеямн. Цель таких конвейеров — создать возможность сборки и разборки пластин н смены электролита в баках в одном месте, что улучшает условия труда. Особо тонкие пластины могут покоробиться при установке в гребенках. Их приходится формировать при блочной сборке. Собирают пакет (блок), в котором положительные и отрицательные пластины разделены сепараторами, н погружают его в бак с кислотой в собранном внде. Предложено также проводнть формированне готовых аккумуляторов, собранных из неформированных пластин. После формирования их либо отправляют потребителю с электролитом, либо электролит удаляют центрифугированием. При выборе режима формнрования следует учнтывать, что в более концентрированном электролите начальная емкость пластнн получается несколько выше, но выход по току ниже и, следовательно, расход энергии на формирование возрастает.

Отрицательные пластины получаются с более развернутой поверхностью и, следовательно, с большей емкостью в случае формнрования прн более ннзких температурах, а положнтельные пластины становятся более прочными при формировании в электролите с более высокой температурой. Однако колебання температуры допустимы только в определенных пределах: ниже 10 н выше 60° С получается много брака. В летнее время к концу формнрования электролит иногда требуется охладить. Начинают формирование при плотности тока 87—100 А/м^2, через 10 ч плотность тока снижают до 60—70 А/м^2 и продолжают формирование еще 5—10 ч. Иногда после первой ступени формирования делают паузу в 1 ч. На некоторых предприятиях формирование производят при постоянном напряжении на баке. В этом случае в начале формирования плотность тока достигает 250—280 А/м^2 и падает по мере заряда пластин до 60—70 А/м^2. Конец формирования определяют по появлению обильного газовыделения, постоянству напряжения на баках в пределах 2,6—2,75 В и по отсутствию на пластинах белых несмываемых пятен сульфата свинца. В процессе формирования следует контролировать силу тока, температуру и концентрацню

электролита. Проверяют также, нет ли брака готовых пластин: выкрашивания, шелушения и пузырения активной массы и недоформировки отдельных пластин. В результате обильного газовыделения в конце формирования из баков уносится большое количество брызг (тумана) серной кислоты, что создает вредные и тяжелые условия труда. Для борьбы с этим в электролит периодически добавляют пенообразователи, например концентрат сульфитно-спиртовой барды. Образующаяся на баке шапка пены задерживает брызги кислоты. Предложено проводить формирование прерывистым постоянным или асимметричным переменным током. Появляющиеся при этом паузы в прохождении тока способствуют выравниванию концентрации кислоты в порах массы и в сосуде за счет диффузии, что ускоряет процесс формирования.

Чтобы создать на поверхности пластин тонкий слой сульфата свинца, предохраняющий их от окисления, в конце формирования иногда дают кратковременный (несколько минут) разряд током небольшой плотности. После извлечения формированных пластин из баков раствор кислоты в них требуется охладить и разбавить, так как в процессе формирования концентрация кислоты в баках немного возрастает. На некоторых предприятиях это производится в каждом баке в отдельности, но в большинстве случаев кислота из баков отсасывается в центральную кислотную систему, где и корректируется. Кроме того, сборку и пайку пластин в пустом баке производить значительно удобней. Формированные пластины промывают от кислоты водой, но часто их оставляют непромытыми в расчете на то, что в процессе последующей сушки из-за окисления свинца всегда появляется небольшое количество PbO, которое связывает кислоту по реакции

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

§ 6. Сушка пластин и сборка батарей

Положительные пластины сушат в конвейерных сушилах при 200° С в начале сушки и 80—120° С в конце сушки. Отрицательные пластины высушить значительно труднее, так как свинцовая губка легко окисляется кислородом воздуха. Для защиты от этого в активную массу отрицательных пластин вводят ингибитор — α-оксинафтойную кислоту. Предложено также окунать пластины на 3 мин в 5—6%-ный раствор борной кислоты. Существует ряд способов сушки отрицательных пластин, позволяющих сохранить их заряд *. При наличии в массе ингибиторов пластины можно сушить в конвейерных сушилах в быстром потоке сухого воздуха. Применяют сушку перегретым паром в конвейерных сушилах и автоклавах. Хорошие результаты дает сушка путем погружения промытых пластин в нагретые нефтяные погоны в герметичной автоматической аппаратуре. Чтобы аккумуляторы, собранные с сухими пластинами,

* Т. е. предохранить свинцовую губку от окисления.

можно было привести в действие без дополнительного подзаряда, содержание PbO в отрицательных пластинах должно быть менее 10%.

Пластины автомобильных аккумуляторов для повышения производительности аппаратуры изготавливают сдвоенными, поэтому перед сборкой они поступают на разрубку на полуавтоматических прессах. Сборка аккумуляторов производится на конвейерах и состоит из следующих операций: набора пластин в каретки в количестве, требуемом для собираемого типа аккумуляторов, раздельно для положительных и отрицательных пластин, приварнвання к ушкам пластин токоотвода-баретки; сборки блока путем вдвигания полублока из пластин одного знака заряда между пластинами другого; вставлення сепараторов; погружения собранного блока в бак; надевания и припаивания крышек; припаивания межэлементных соединений и выводов, герметизацни батарей заливкой мастики, состоящей из битума, каучукового регенерата и минерального масла. У собранных батарей проверяют герметичность. Для сборки батарей существуют автоматы, но они еще недостаточно распространены.

§ 7. Производство пластин для стационарных аккумуляторов

Стационарные аккумуляторы собирают или с толстыми пастированными, или с панцирными, или с поверхностными положительными пластинами. Производство пастированных пластин, в принципе, не отличается от описанного для автомобильных аккумуляторов. Панцирные пластины готовят следующим образом: отливают из свинцово-сурьмяного сплава штыри, скрепленные мостиком с ушком (см. рис. 146). На штыри надевают панцирь так, чтобы он плотно сидел на утолщении вверху штыря, и по четыре заготовки вставляют в обойму набивочного станка. При тряске в течение 45 с панцири набивают свинцовым порошком или суриком. На нижние концы штырей плотно надевают пластмассовые пробки, соединенные мостиком. Набитые пластины погружают в бак с раствором серной кислоты и затем отправляют на платформы для вылеживания. В комбинации с положительными панцирными применяют отрицательные пастированные пластины.

Поверхностные пластины отливают из чистого свинца и затем подвергают формированию. Электролит для формирования содержит 110—150 кг H_2SO_4 и 10—15 кг $KClO_4$ в $м^3$. Плотность тока при формировании 10 $А/м^2$, температура 15—35° С, продолжительность заряда 16—20 ч. Получаемый на поверхности пластин тонкий слой PbO_2 механически непрочен и при транспортировке может осыпаться. Поэтому производят разряд и переполюсовку пластин, чтобы создать на поверхности более прочный слой свинцовой губки, легко переходящей в PbO_2 при первом заряде у потребителя. Общая продолжительность формирования удваивается. В баке для формирования поверхностные пластины используют в качестве положительных и отрицательных электродов. В то время как половина из них

покрывается слоем PbO_2 (черное формирование), вторая половина переформировывается в свинцовую губку (белое формирование) и может быть выгружена. Пластины должны быть хорошо промыты от перхлората. Для предохранения от окисления свинца пластины на 2 ч погружают в раствор $ZnSO_4$ и затем, не промывая, сушат при 40—60° С. Основу для отрицательных коробчатых пластин отливают под давлением. В процессе отливки к ней приплавляют с боков сетки из чистого свинца (рис. 157). Полученные решетки за-

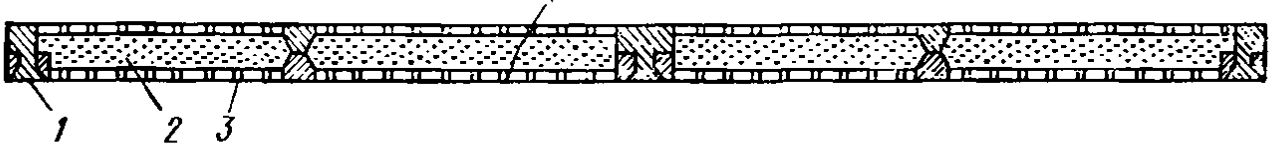


Рис. 157. Схема коробчатой отрицательной пластины стационарных свинцовых аккумуляторов:
1 — рамка; *2* — активная масса; *3* — перфорированный свинцовый лист

полняют пастой, склепывают две половинки и сушат. Формирование отдельно не производится, первый заряд пластины получают у потребителя.

§ 8. Уход за свинцовыми аккумуляторами в эксплуатации

При нормальной эксплуатации основными операциями по уходу за аккумуляторами являются их регулярный заряд и периодическое доливание дистиллированной водой по мере понижения уровня электролита в баке. Доливать вместо воды раствор серной кислоты недопустимо. При эксплуатации в холодных районах к зиме электролит в аккумуляторах заменяют на более концентрированный (но не более чем с пл. $1{,}31 \cdot 10^3$ кг/м^3), а к лету на более разбавленный. В южных районах сезонную смену электролита производить необязательно. Плотность электролита в этом случае рекомендуется $1{,}25 \cdot 10^3$—$1{,}27 \cdot 10^3$ кг/м^3. Измерять плотность электролита следует на полностью заряженной батарее.

Заряд аккумуляторов можно проводить при постоянной силе тока, численно равной 0,1 номинальной емкости батареи. Выгодней заряд проводить, снижая силу тока наполовину после достижения напряжения 2,3—2,4 В. На автомобилях заряд проводится при постоянном напряжении, поддерживаемом реле-регулятором. Правильная регулировка реле крайне важна, так как при завышенном напряжении приходится постоянно доливать воду в аккумуляторы, и их срок службы резко снижается. Слишком низкое напряжение вызовет недозаряд аккумуляторов. При длительном хранении аккумуляторов с электролитом без употребления 1 раз в месяц им следует давать заряд до обильного газовыделения и 1 раз в 3 месяца глубокий разряд и полный заряд. Хранить аккумуляторы с электролитом разряженными нельзя. Не рекомендуется также хранить аккумуляторы, бывшие в употреблении, с вылитым электролитом.

В конце заряда аккумуляторов выделяется значительное количество кислорода и водорода (гремучий газ!).

Необходимо обеспечить надежную вентиляцию помещения, где происходит заряд аккумуляторов. Входить в это помещение с открытым огнем, зажженной папиросой недопустимо. Под крышками аккумуляторов всегда скапливается водород или гремучий газ. Он может взорваться от искры при включении или выключении аккумулятора. При этом разбрызгивается кислота и могут произойти ожоги. Рекомендуется выключения и включения производить не на крышке аккумуляторов, а на зарядном щите, вынесенным в безопасное место.

ГОСТ 959—71 на стартерные автомобильные аккумуляторы предусматривает определение емкости при разрядах длительным и стартерным режимами, начального напряжения при разряде, саморазряда, срока службы, герметичности под давлением (20 кПа) устойчивости к тряске и испытаний на перезаряд. Для проведения большинства определений существуют автоматические испытательные стенды.

§ 9. Техника безопасности и охрана окружающей среды в производстве свинцовых аккумуляторов

Для предохранения от попадания свинцовой пыли в организм работающих вся аппаратура в цехах должна быть по возможности герметизирована. Там, где герметизация по условиям работы невозможна, необходимо делать надежные бортовые отсосы. Особое внимание следует обращать на герметизацию и вентиляцию в литейных цехах и при приготовлении свинцового порошка. Предельная допустимая концентрация свинца в воздухе производственных помещений 0,01 мг/м^3. В литейном цехе при попадании влаги в расплавленный свинец в котле могут быть выбросы брызг свинца, что может вызвать ожоги. Загружать в котел можно только сухие компоненты. В формовочном цехе следует остерегаться поражений электрическим током и ожогов серной кислотой.

Токоведущие части электрооборудования должны быть защищены от случайного прикосновения. Для изоляции от земли все работающие должны быть в резиновых сапогах или галошах. Загрузка и разгрузка пластин в формировочные баки допускается только при отключенном токе.

Все работающие должны пользоваться респираторами и соблюдать правила личной гигиены. По окончании работы необходимо пройти санпропускник и снять спецодежду, в цехах нельзя есть и курить, перед курением и едой необходимо полоскать рот и мыть руки. Посещение столовой в спецодежде недопустимо. В СССР все рабочие свинцового производства находятся под регулярным врачебным контролем.

Для охраны окружающей среды от загрязнения пылью и соединениями свинца сточные воды и вентиляционные выбросы необходимо очищать особо тщательно, так как они очень вредны. Хорошие

результаты при очистке воздуха от пыли свинца достигаются при двойной очистке — мокрыми поглотителями и затем фильтрами Петрянова. Вокруг заводов свинцовых аккумуляторов устанавливают защитную зону (до 500 м), в которой нельзя располагать жилые помещения.

ГЛАВА XXX

ЩЕЛОЧНЫЕ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫЕ И НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ [3, 4]

§ 1. Принцип действия и разновидности щелочных никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторов

В никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторах положительные электроды состоят из оксидов никеля, а отрицательные — из железной или кадмиевой губки. Действие их, в принципе, основано на реакциях:

$$2NiOOH + Fe + 2H_2O \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$$

$$2NiOOH + Cd + 2H_2O \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

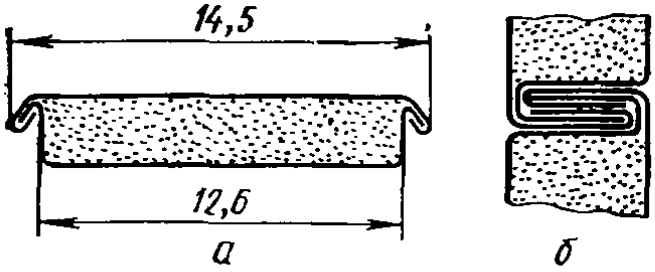


Рис. 158. Схема плоской ламели:
а — ламель; *б* — соединение ламелей между собой

Щелочные аккумуляторы имеют больший срок службы, чем свинцовые. Они механически прочнее и лучше сохраняются при перерывах в работе, но удельные характеристики у щелочных аккумуляторов хуже, чем у свинцовых, так как их напряжение ниже. Существенным достоинством никель-кадмиевых аккумуляторов является то, что их значительно легче выполнить герметичными, а в герметичном исполнении аккумуляторы могут работать перевернутыми в любое положение, не выделяют газов и паров и не требуют доливок электролита. Щелочные аккумуляторы выпускаются многих разновидностей. Они бывают ламельного и безламельного типа. В ламельных аккумуляторах активные массы заключены в коробочки из тонкой стальной перфорированной ленты (рис. 158). Плоские ламели изготавливают шириной 12,6 и 13,3 мм, толщиной для отрицательных пластин 2,4—2,9 мм и для положительных 4,0—4,2 мм. Размер отверстий в ламелях 0,2×0,35 мм, отверстия занимают 12—18% от общей площади ламели. По длине ламели нарезают в соответствии с требуемой шириной пластин. Ламели скрепляют между собой для получения пластин заданной высоты и по концам зажимают стальными ребрами, к которым приваривают токоотводящую

планку с ушком (рис. 159). У аккумуляторов системы Эдисона положительная активная масса заключена в трубки из свернутой спиралью перфорированной стальной ленты. На трубки для скрепления надевают стальные кольца (рис. 160). Трубки имеют длину 114 мм, диаметр 4,64 и 6,35 мм, что дает емкость в 0,625 и 1,25 А·ч.

В ламельных аккумуляторах малого размера положительную активную массу заворачивают в мелкую никелевую сетку. Ламель

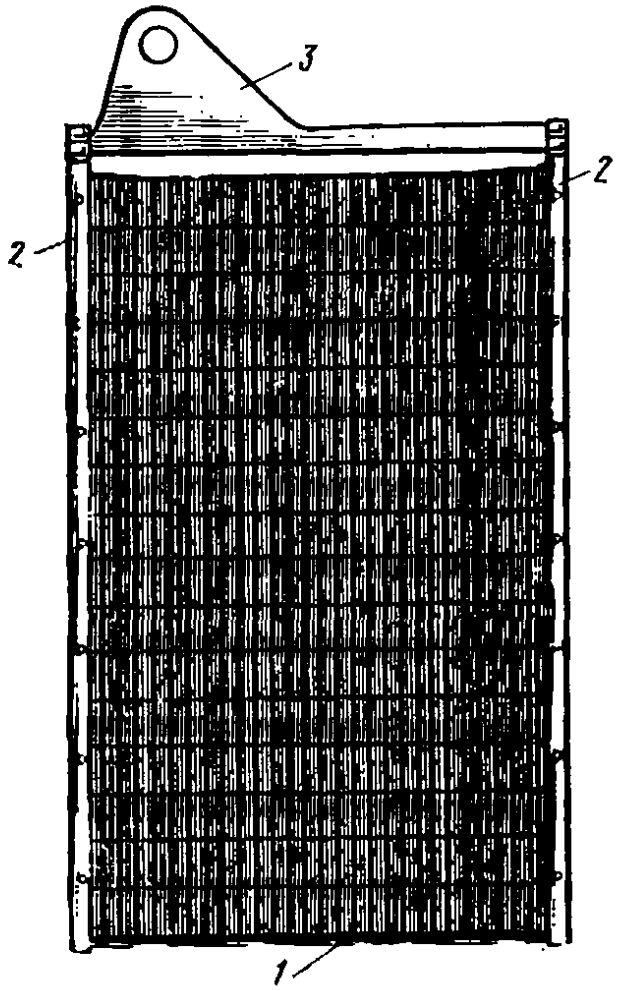


Рис. 159. Ламельиая пластина:
1 — ламели; *2* — ребра; *3* — токоотводящая (контактная) планка

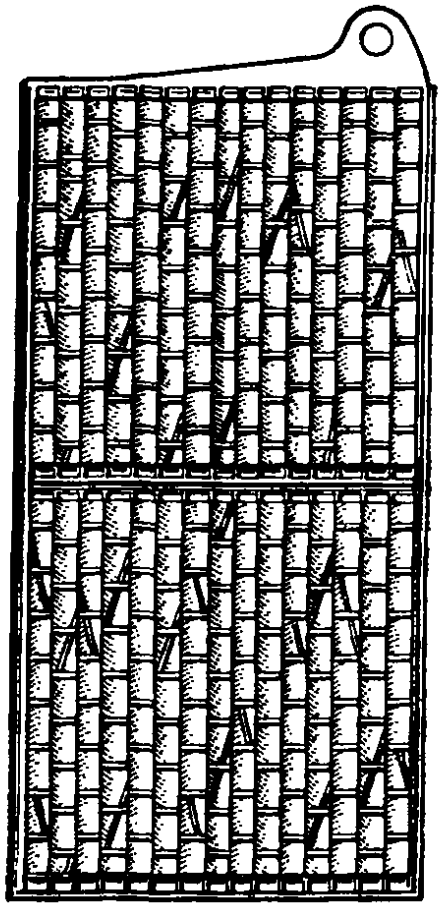


Рис. 160. Трубчатая положительная пластина аккумуляторов Эдисона

из сетки имеет значительно большую открытую поверхность, чем ламель из ленты, и поэтому оказывает меньше сопротивления прохождению электрического тока. Это выгодно при работе с повышенными плотностями тока, но пластины большого размера в сетке не делают, так как они получаются недостаточно прочными и слишком дорогими. Безламельные пластины получают по нескольким способам.

Наилучшими технологическими показателями обладают пластины из пористого никеля, в порах которого осаждены гидроксиды никеля для положительных и кадмия для отрицательных электродов. Пористый никель готовят спеканием никелевого порошка по методам порошковой металлургии (металлокерамическим путем). Однако металлокерамические пластины получаются очень дороги-

ми, так как никель приходится тратить не только на активную массу, но и на материал основ. Кроме металлокерамических, отрицательные пластины готовят прессованные, нанося железную или кадмиевую губку на металлическую сетку-токоотвод путем прессования или вальцевания. Это оказалось возможным, так как отрицательная активная масса при циклировании (зарядах и разрядах) уплотняется и становится более прочной. Положительная активная масса, напротив, склонна к разбуханию и оплыванию, поэтому по-

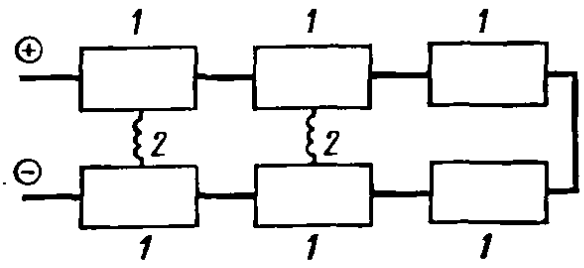


Рис. 161. Схема возможной утечки тока при соприкосновении металлических аккумуляторных сосудов:

1 — аккумуляторы; *2* — места возможной утечки

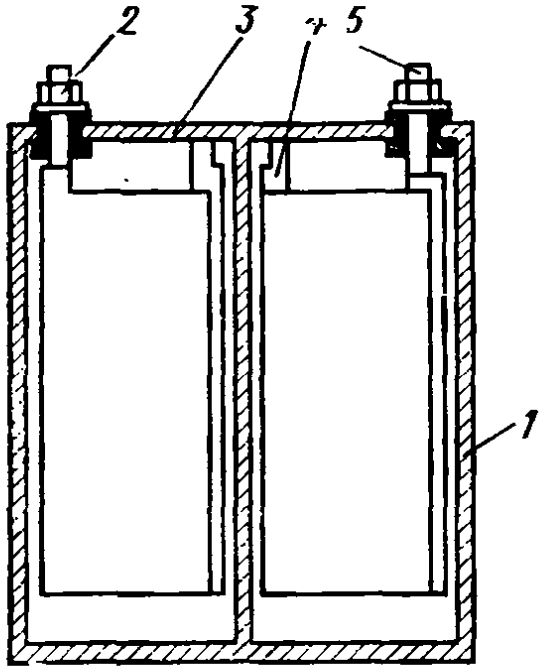


Рис. 162. Схема включения сдвоенного аккумулятора:

1 — металлический корпус; *2* — изолированный от корпуса положительный бори; *3* — присоединенный к корпусу отрицательный полублок; *4* — присоединенный к корпусу положительный полублок; *5* — изолированный от корпуса отрицательный бори

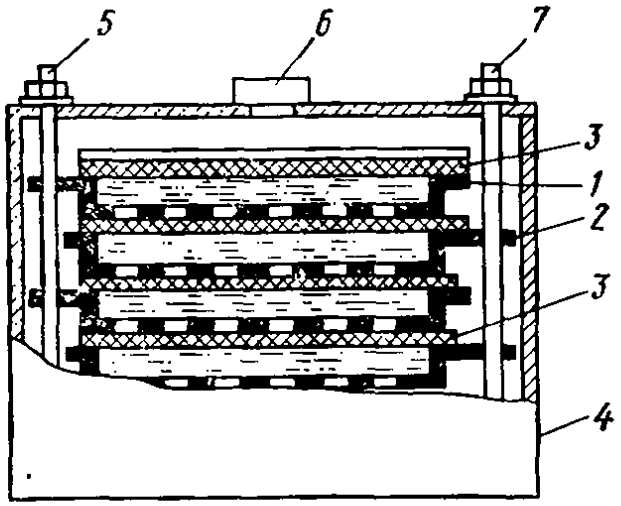


Рис. 163. Схема устройства таблеточного аккумулятора:

1 — таблетка — перфорированная тарелочка с отрицательной активной массой; *2* — таблетка с положительной активной массой; *3* — тканевый сепаратор; *4* — пластмассовый сосуд; *5* — отрицательный токоотвод; *6* — пробка для заполнения электролитом и выхода газов; *7* — положительный токоотвод

ложительные пластины прессованного типа выпускают только в очень ограниченном количестве. Их заворачивают в прочную ткань, и в аккумуляторном сосуде осуществляют плотную сборку, чтобы масса не могла разбухнуть и потерять связь с токоотводом.

Аккумуляторы большой емкости для питания рудничных электровозов, электрокар и электропогрузчиков изготавливают никель-железные, с ламельными пластинами (ТНЖ). Сосуды для этих аккумуляторов бывают стальные и пластмассовые (ГОСТ 19484—74). У потребителей тяговые аккумуляторы устанавливают плотно в

ящиках так, что они касаются друг друга. При касании металлических сосудов аккумуляторов, включенных последовательно в одну батарею, могло бы произойти или короткое замыкание, или большие утечки тока (рис. 161), поэтому на металлические сосуды наносят изолирующее покрытие из пластмасс или одевают резиновые чехлы. Тяговые аккумуляторы выпускают также комбинированной

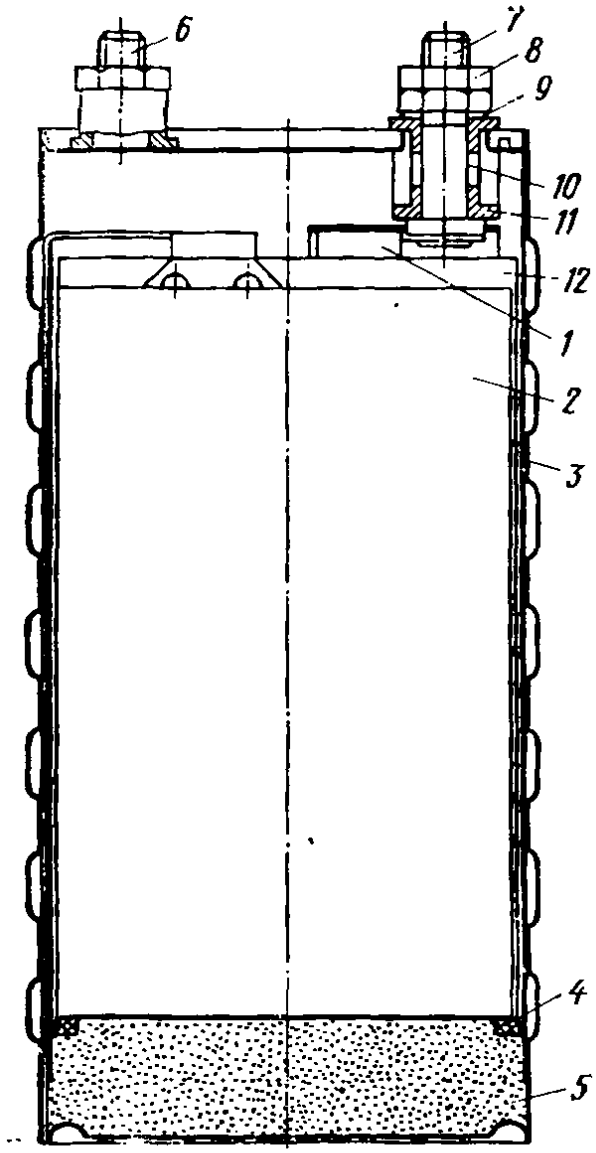


Рис. 164. Герметичный никель-кадмиевый аккумулятор НКГ:

1 — положительные электроды; *2* — отрицательные электроды; *3* — корпус; *4* — прокладка из ткани; *5* — угольный слой; *6* — отрицательный борн; *7* — положительный борн; *8* — гайки; *9* — шайба; *10* — резиновый уплотнитель; *11* — изоляционная втулка; *12* — сепаратор

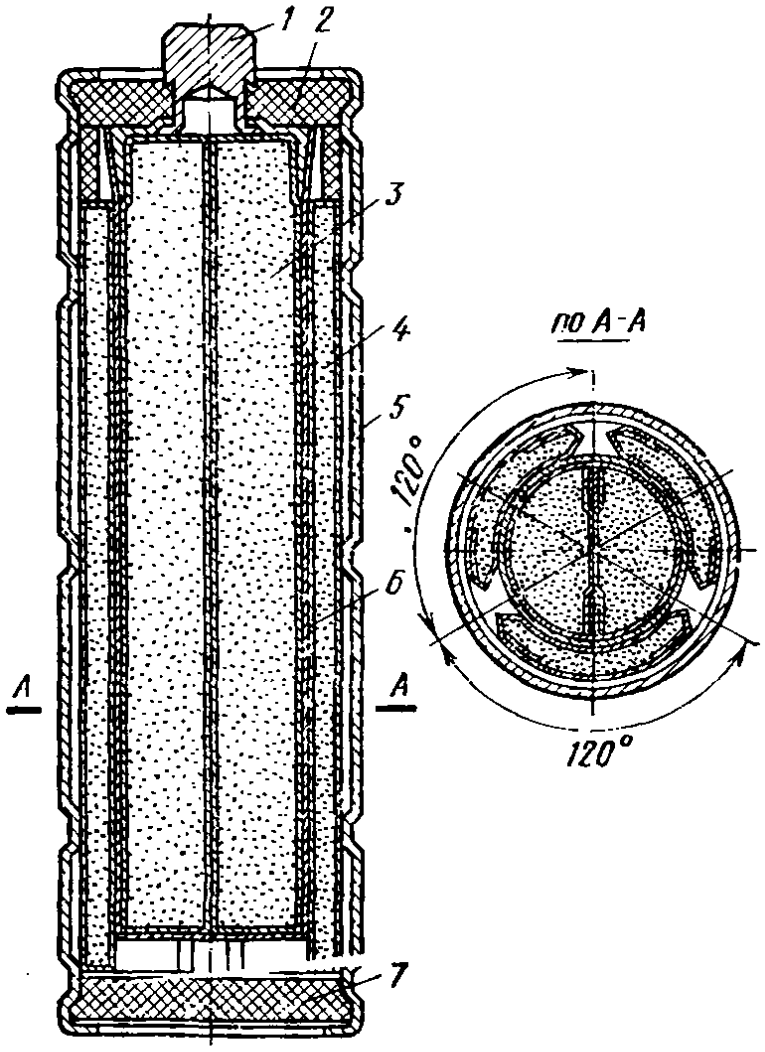


Рис. 165. Схема никель-кадмиевого герметичного аккумулятора ЦНК-0,45:

1 — вывод положительного электрода; *2* — крышка из винипласта; *3* — положительный электрод; *4* — отрицательный электрод; *5* — корпус; *6* — сепаратор; *7* — дно из винипласта

конструкции (ТНЖК) с ламельными положительными пластинами и безламельными железными, прессованными отрицательными пластинами. Аккумуляторы небольшой емкости (до 125 А·ч) для различных целей выпускают как никель-железные, так и никель-кадмиевые с ламельными электродами (НК и НЖ). Некоторые виды таких аккумуляторов собирают в металлических сосудах из двух отделений. В одном из них корпус соединен с положительным электродом, а во втором — с отрицательным, наружу выводятся только по одному борну из каждого отделения (рис. 162). Таким

Таблица 39

Показатели никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторов различных типов

Тип аккумулятора	Номинальная емкость, А·ч	Габариты, мм			Масса с электролитом, кг	Среднее напряжение при разрядах		Заряд		Удельная энергия при разрядах 5—10-часовым режимом	
		длина	ширина или диаметр	высота		ток разряда, А	напряжение, В	ток, А	продолжительность, ч	Вт·ч/кг	Вт·ч/дм³
НЖ-22	22	107	34	216	1,69	2,75	1,20	5,5	6	15,6	33,6
НЖ-100	100	130	72	352	6,60	12,5	1,20	25	6	18,2	36,4
НК-13	13	82	33	126	0,75	1,25	1,20	3,3	6	21,6	46,0
НК-125	125	130	72	352	6,60	12,5	1,20	31	6	22,7	45,4
ТНЖ-350	350	132	167	368	17	10	1,20	90	6	24,7	51,8
ТНЖ-600	600	155	167	561	27,4	120	1,20	150	6	26,4	49,3
Д-0,25	0,25	—	27	10,2	0,016	0,025	1,2	0,02	19	19,5	54,3
ЦНК-0,45	0,45	—	14	50	0,025	0,045	1,15—1,2	0,045	15	22	74
НКГК-11Д	11	33,3	49	120	0,44	1,1	1,2	1	13	31,2	70
СНЖТ-60	60	57,5	125	242,5	3,5	6	1,2	15	6	20,6	41,2

образом аккумуляторы оказываются включенными последовательно (ГОСТ 6579—74).

Для питания средств связи, фонарей и других целей в небольшом количестве выпускают таблеточные аккумуляторы, в которых активные массы запрессованы в открытые сверху плоские перфорированные тарелочки. Тарелочки с положительной и отрицательной активной массой диаметром 45 мм перекладывают сепараторами из ткани или нетканых волокнистых материалов и собирают столбиком, в котором все тарелочки одного знака заряда включены параллельно. Столбики помещают в пластмассовые корпуса (рис. 163). Благодаря большой открытой поверхности таблеточные аккумуляторы можно использовать в качестве стартерных (СНЖТ).

Герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы выпускают с металлокерамическими основами как в виде пластин толщиной 0,5—2 мм, так и в виде фольговых электродов, в которых тонкий пористый слой спеченного никелевого порошка нанесен на никелевую фольгу в виде ленты. Фольговые основы, пропитанные положительной и отрицательной активной массой, перекладывают сепараторами из ткани и сворачивают в рулон. Такие электроды имеют очень большую развернутую поверхность и поэтому допускают нагрузку токами значительной величины. По форме герметичные аккумуляторы бывают призматические (НКТ), цилиндрические (ЦНК) и дисковые (Д). Из дисковых аккумуляторов наиболее распространена конструкция, аналогичная устройству ртутно-цинковых элементов (см. рис. 139). На рис. 164 изображен разрез аккумулятора НКГ, а на рис. 165 — аккумулятора ЦНК-0,45. Дисковые аккумуляторы выпускают по ГОСТ 11258—74. В табл. 39 приведены основные показатели щелочных аккумуляторов различных типов.

§ 2. Оксидно-никелевый электрод

Оксидно-никелевые электроды изготавливают из гидроксида никеля (II), который путем заряда переводят в высшие оксиды никеля. Электросопротивление $Ni(OH)_2$ велико, поэтому в активную массу приходится вводить токопроводящие добавки: графит, в трубчатых электродах Эдисона — тонкие лепестки никеля. По электрохимическим свойствам оксиды никеля аналогичны оксидам марганца. При заряде гидроксид никеля (II) постепенно обогащается кислородом и становится электропроводящим. Ионы гидроксила при заряде подходят к поверхности зерен $Ni(OH)_2$ и, отнимая у них протон, превращаются в воду:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$

Так как растворимость $Ni(OH)_2$ в растворах щелочи очень мала, то в растворе содержание ионов Ni^{2+} ничтожно (10^{-15} кг-ион/м^3). Поэтому процесс заряда $Ni(OH)_2$ протекает в твердой фазе в мес-

те контакта с токоподводящими частицами графита и распространяется дальше по мере приобретения электропроводности оксидами, обогащенными кислородом. По мере заряда и обогащения оксидов кислородом их активность увеличивается и стационарный потенциал электрода возрастает. Потенциал NiOOH в растворе щелочи по отношению к водородному электроду в том же растворе лежит в пределах 1,3—1,43 В. Хорошо заряженные оксидно-никелевые электроды после прекращения заряда постепенно выделяют кислород, и потенциал их падает. В растворах щелочи более высокой концентрации заряд оксидно-никелевого электрода происходит полнее, улучшается использование никеля в активной массе, но она начинает сильнее разбухать при циклировании. Это не всегда допустимо, так как масса начинает сильнее вымываться из ламелей и при разбухании электрода уменьшается расстояние между электродами, что усиливает опасность образования коротких замыканий. Токоотводящая добавка графита к активной массе наиболее важна в случае необходимости работы с повышенной плотностью тока. В массах, предназначенных для такой цели, процент графита желательно увеличивать. Большую роль играет вальцевание активной массы с графитом, при этом контакт графита с частицами оксидов никеля улучшается и использование никеля повышается. Слишком интенсивное вальцевание массы вызывает, однако, ее дробление и усиление оплывания из ламелей. Оксиды никеля (NiOOH) очень чувствительны к действию примесей и к составу электролита. Они способны частично замещать водород на другие катионы. Сильнее всего идет поглощение лития, затем натрия и калия. «Старение» активной массы, связанное с укрупнением кристаллов NiOOH, замедляется в присутствии лития и наиболее проявляется в калиевом электролите. Кроме лития, полезными являются также добавки к активной массе бария и кобальта. Попадание в массу железа, магния и алюминия ухудшает ее работу.

§ 3. Железный и кадмиевый электроды

При разряде железного электрода в растворах щелочи растворяющееся железо (ионизирующееся) с ионами OH^- образует $Fe(OH)_2$*. В концентрированных растворах щелочи $Fe(OH)_2$ переходит в раствор в виде аниона $HFeO_2^-$. Процесс идет по реакциям:

$$Fe + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2e^- \qquad (а)$$

$$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows HFeO_2^- + H_2O \qquad (б)$$

$$Fe + 3OH^- \rightleftarrows HFeO_2^- + H_2O + 2e^- \qquad (в)$$

* Точнее вначале образуется адсорбционный гидроксид $Fe(OH)_2$.

Скорость образования $HFeO_2^-$ тем больше, чем концентрированней раствор щелочи и чем выше температура. Если скорость растворения оксидов железа окажется меньше, чем скорость их образования, то слой оксидов покроет поверхность железа, и электрод запассивируется. Для этого достаточно очень малого количества оксидов. Чем выше плотность тока разряда, тем больше оксидов железа образуется в единицу времени, а так как скорость растворения не зависит от плотности тока, то пассивация ускоряется. При низкой температуре пассивация также ускоряется, так как растворение оксидов протекает медленнее. Это одна из причин плохой работы железного электрода на холоду. Когда в растворе концентрация ионов $HFeO_2^-$ возрастет, начинается гидролиз, реакция (б) на поверхности электрода может идти слева направо, а в растворе справа налево. В этом случае гидроксид железа также будет выпадать на поверхности железного электрода, но уже не сплошным слоем, вызывающим пассивацию, а в виде рыхлого осадка, не препятствующего дальнейшему разряду. В процессе заряда сначала железная губка образуется на отрицательном электроде за счет ионов $HFeO_2^-$ из раствора, а когда их концентрация упадет, рыхлый осадок $Fe(OH)_2$ начинает растворяться в электролите и таким образом поддерживается концентрация $HFeO_2^-$, необходимая для нормального протекания заряда. У железного электрода в растворах щелочи потенциал немного отрицательней потенциала выделения водорода, а так как водород выделяется на железе с небольшим перенапряжением, то происходит непрерывное небольшое растворение железа в электролите с выделением водорода, т. е. происходит саморазряд железного электрода. Чтобы этот саморазряд меньше отзывался на емкости всего аккумулятора, активную железную массу всегда берут с избытком по отношению к положительной. ГОСТ 9240—71 предусматривает, что за 30 сут хранения при 20° С у никель-железных аккумуляторов в результате саморазряда может остаться только 50% от исходной емкости. При заряде железного электрода водород всегда выделяется на электроде вместе с железом, выход по току по железу бывает около 70%. Наиболее выгодными для проведения заряда являются комнатные температуры, при пониженных и повышенных температурах выход по току при заряде получается ниже. При повышенной температуре падает перенапряжение для выделения водорода, а при пониженной перенапряжение для выделения железа возрастает сильнее, чем для водорода. Плотность тока при заряде также выгодней средняя (около 80 А/м^2). При низких плотностях тока значительно уменьшается перенапряжение для выделения водорода, а при высоких может наступить концентрационная поляризация по ионам $HFeO_2^-$. Для улучшения процесса заряда в железную активную массу вводят $Ni(OH)_2$ (0,3% Ni по отношению к Fe). Кроме того, для улучшения процесса разряда в массу вводят сульфидную серу в количестве 0,05—0,1% серы по отношению к железу. Вредными примесями, ухудшающими работу железного электрода, являются Mg, Al, Ca. Процессы при заряде и разряде кадмиевого электрода про-

текают аналогично идущим на железном электроде, т. е. по реакциям:

$$Cd + 2OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2 + 2e^-$$

$$Cd(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows HCdO_2^- + H_2O$$

$$Cd + 3OH^- \rightleftarrows HCdO_2^- + H_2O + 2e^-$$

Однако есть и существенные отличия. Во-первых, растворимость $NaHCdO_2$ в 10 раз больше растворимости $NaHFeO_2$. Поэтому электроды труднее пассивируются и значительно лучше работают при пониженных температурах. Во-вторых, потенциал кадмиевого электрода в растворах щелочи положительней потенциала выделения водорода и перенапряжение для выделения водорода на кадмии значительно. Поэтому саморазряд кадмиевого электрода невелик и в основном происходит из-за окисления кадмия кислородом по реакции

$$2Cd + O_2 + 2H_2O = 2Cd(OH)_2$$

При циклировании кадмиевая активная масса склонна к усадке и уплотнению, отчего емкость электрода снижается. Чтобы воспрепятствовать этому, к кадмиевой активной массе добавляют железную массу так, чтобы отношение Cd : Fe составляло от 1 : 1 до 2,7 : 1. Железо принимает участие в электрохимическом процессе вместе с кадмием, так как в процессе разряда их потенциалы сближаются. Как полезные добавки в кадмиевую активную массу вводят оксиды никеля и соляровое масло. Вредными примесями являются таллий, марганец, свинец и кальций.

§ 4. Герметизация щелочных аккумуляторов

Выделение водорода при саморазряде железного электрода может создать высокое давление в аккумуляторе, поэтому в герметичном виде никель-железные аккумуляторы практически не выпускают. Основная задача при герметизации никель-кадмиевых аккумуляторов — это обеспечить, чтобы при их работе не создалось большое давление, которое могло бы разорвать сосуды. Достигается это одним из следующих способов.

1. Заряд аккумуляторов производят при напряжении не выше 1,5 В. В таких условиях разложение воды и выделение газов в аккумуляторах еще не происходит, однако зарядить аккумуляторы полностью не удается; они работают с недозарядом и поэтому со сниженной емкостью.

2. Внутри аккумуляторного сосуда помещают катализаторы, задача которых обеспечить рекомбинацию выделяющихся при заряде газов по реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Такими катализаторами в основном служат Pt, Pd и Ag. Они очень чувствительны к действию различных примесей (каталитических ядов) и легко теряют актив-

ность. Применение катализаторов очень усложняет конструкцию аккумуляторов.

3. При заряде кадмиевых электродов водород на них начинает выделяться только к концу заряда, а на оксидно-никелевых электродах выделение кислорода происходит в течение всего заряда. Если взять кадмиевую активную массу в избытке по отношению к оксидно-никелевым и герметизацию аккумулятора произвести в разряженном состоянии, то при заряде, когда оксидно-никелевый электрод будет уже заряжен полностью и на нем будет выделяться кислород, отрицательный электрод еще будет недозаряжен и выделение водорода происходить не будет. При продолжении заряда кислород с положительного электрода будет проникать к отрицательному электроду и восстанавливаться там, образуя воду. Поскольку ток на кадмиевом электроде начнет расходоваться на восстановление кислорода, дальнейший заряд электрода происходить не будет. Таким образом, накопления газов при заряде акумулятора происходить не будет и давление в нем возрастет только в такой степени, которая необходима для обеспечения перехода газа с положительного электрода на отрицательный и восстановления там. При возрастании давления кислорода в аккумуляторе восстановление его на кадмии ускоряется. Плотность тока заряда должна быть взята не слишком большой, чтобы весь выделяющийся кислород успевал восстановиться на отрицательном электроде. Для обеспечения прохода кислорода с положительного электрода на отрицательный в аккумулятор заливают ограниченное количество электролита так, чтобы он весь находился в порах пластин и сепараторов, причем часть пор остается открытой для прохода газа. При увеличении количества электролита давление в аккумуляторе возрастает.

В некоторых типах призматических никель-кадмиевых аккумуляторов на дно помещают слой активного угля, присоединенного к отрицательному электроду (см. рис. 164). Активный уголь поглощает кислород и несколько облегчает его ионизацию. Аккумуляторы, герметизированные по описанному методу, работают в течение многих циклов, но ограниченный запас электролита в них не дает возможности достичь хорошего использования активной массы. Это снижает удельные характеристики герметичных аккумуляторов, но их эксплуатационные достоинства обеспечивают им широкое распространение.

§ 5. Электролит, сепараторы и ход разряда и заряда никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторов

Выбор состава электролита для щелочных аккумуляторов основан на следующем: чем выше температура, при которой работают аккумуляторы, тем скорее наступает укрупнение (старение) оксидно-никелевой массы и она теряет емкость. В растворе KOH это наступает скорее, чем в растворе NaOH. Добавка LiOH значительно

замедляет старение массы. С другой стороны, при низких температурах выгодней работать с раствором КОН без LiOH, так как КОН замерзает при температурах более низких, чем NaOH, а добавка LiOH повышает электросопротивление электролита. Обычно при температурах от —40 до —15° С работают с растворами КОН пл. $1{,}26 \cdot 10^3$—$1{,}28 \cdot 10^3$ кг/м³, при температурах от —15 до +35° С с растворами КОН пл. $1{,}19 \cdot 10^3$—$1{,}21 \cdot 10^3$ кг/м³ с добавкой 20 кг/м³ $LiOH \cdot H_2O$ и при температурах от +15 до +45° С рекомендуют работать с растворами NaOH пл. $1{,}17 \cdot 10^3$—$1{,}19 \cdot 10^3$ кг/м³ с добавкой 10—15 кг/м³ $LiOH \cdot H_2O$. Содержание LiOH в электролитах герметичных аккумуляторов варьируют в пределах от 3 до 30 кг/м³ в зависимости от соотношения количества электролита и активной массы в различных конструкциях аккумуляторов. С течением времени электролит поглощает диоксид углерода из воздуха и карбонизируется, что вредно отзывается на работе аккумуляторов. При повышении содержания карбонатов до 50—70 кг/м³ электролит заменяют на свежий. Карбонизированный электролит можно регенерировать, добавляя в него $Ba(OH)_2$. Процесс идет по реакции

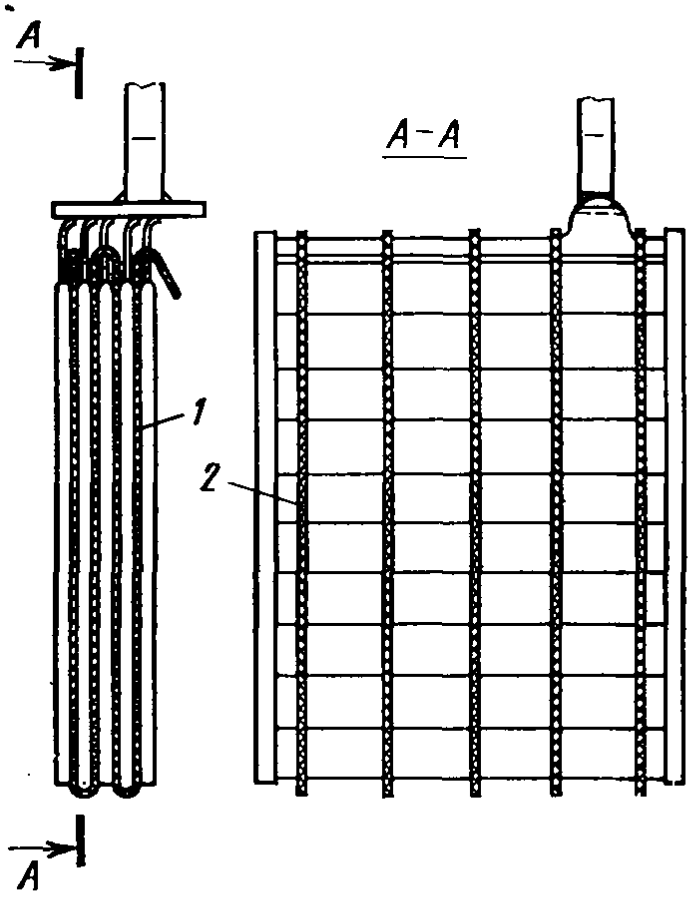


Рис. 166. Сепаратор из пластмассового шнура аккумулятора ТНЖ:
1 — пластины; *2* — шнур

$$K_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2KOH$$

В тяговых ламельных и щелочных аккумуляторах в отличие от свинцовых аккумуляторов не применяют микропористых сепараторов. В них роль сепаратора в основном заключается в фиксации расстояния между пластинами и предохранения от их непосредственного соприкосновения. Шлам в небольшом количестве, вытекающий из ламелей, должен оседать на дно в шламовое пространство. Необходимо, чтобы на пути шлама не встречались поперечные ребра сепараторов, на которых шлам мог бы осесть и, касаясь электродов обоего знака заряда, вызвать короткие замыкания. В качестве сепараторов применяют тонкие эбонитовые палочки, прокладываемые между пластинами, пластмассовые шнуры, которые на сборочном станке натягивают змейкой между пластинами в блоке (рис. 166), планшеты из гофрированного винипласта и др. Наиболее надежны в отношении отсутствия возможной задержки шлама палочки и шнуры, но их применение требует значительного

количества ручного труда. В герметичных аккумуляторах сепараторы кроме разделения электродов должны еще удерживать электролит. Для этой цели применяют ткани и волокнистые нетканые материалы из капрона, хлорина и полипропилена.

Ламельные никель-железные и никель-кадмиевые аккумуляторы при разрядах независимо от плотности тока разряда отдают почти одинаковое количество ампер-часов, но среднее и конечное разрядные напряжения будут тем ниже, чем выше плотность тока разряда. Тяговые ламельные аккумуляторы при одночасовом режи-

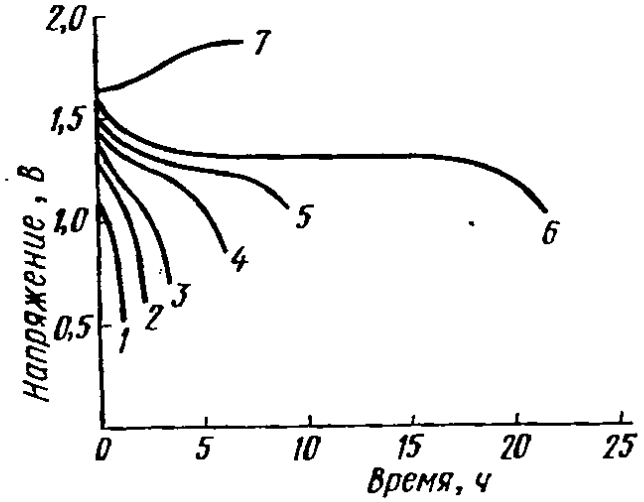


Рис. 167. Изменение напряжения в процессе заряда и разряда никель-железных аккумуляторов при 20° С:

1 — разряд одиночасовым режимом; *2* — разряд 2-часовым режимом; *3* — разряд 3-часовым режимом; *4* — разряд 5-часовым режимом; *5* — разряд 8-часовым режимом; *6* — разряд 20-часовым режимом; *7* — заряд током, численно равным ¼ номинальной емкости в А·ч

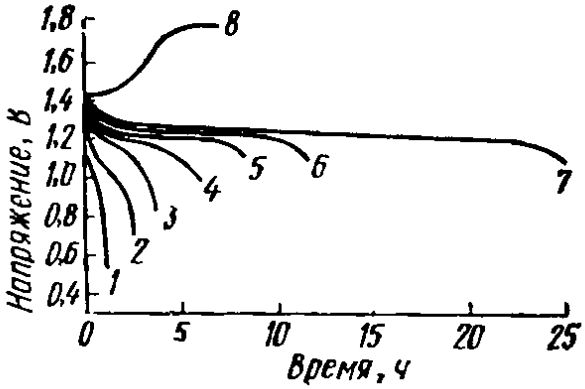


Рис. 168. Изменение напряжения в процессе заряда и разряда никель-кадмиевого аккумулятора при 20° С:

1 — разряд одночасовым режимом; *2* — разряд 2-часовым режимом; *3* — разряд 3-часовым режимом; *4* — разряд 5-часовым режимом; *5* — разряд 8-часовым режимом; *6* — разряд 10-часовым режимом; *7* — разряд 20-часовым режимом; *8* — разряд током, численно равным ¼ номинальной емкости в А·ч

ме разряда разряжаются током плотности 300 А/м². При более длительных режимах разряда плотность тока снижается пропорционально. В этом щелочные аккумуляторы отличаются от свинцовых. На рис. 167 и рис. 168 представлены кривые, характеризующие изменение напряжения в течение заряда и разряда никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторов. ГОСТ 1948—74 предусматривает, что тяговые никель-железные аккумуляторы, заряженные при комнатной температуре, в случае разряда при —20° С должны отдавать не менее 40% номинальной емкости. Никель-кадмиевые аккумуляторы при —20° С должны отдавать не менее 60—75% и при —40° С не менее 15—20% номинальной емкости.

§ 6. Уход за щелочными аккумуляторами

При эксплуатации ламельных аккумуляторов требуется:

1. Поддерживать чистоту сосуда, клемм и всей установки.
2. Доливать воду по мере ее израсходования.

3. Менять электролит при его карбонизации, но не реже 1 раза в год.

4. Проводить нормальные заряды и 1 раз в месяц усиленные заряды нормальным зарядным током в течение 12 ч и еще 6 ч током, сниженным вдвое.

Хранить аккумуляторы следует в разряженном состоянии, при длительном хранении электролит лучше выливать. Мыть водой внутренность аккумулятора нельзя, остатки щелочи предохраняют железные пластины от окисления. Иногда при нарушениях нормальной эксплуатации (слишком глубокие разряды, перегревы) активные массы теряют емкость. Емкость оксидно-никелевого электрода можно восстановить, проводя усиленные заряды в свежем электролите с добавкой Li(OH), а емкость железного электрода восстанавливается, если в электролит ввести 20 кг/м³ $Na_2S \cdot 9\,H_2O$. Для равномерного распределения добавки Na_2S электролит из аккумулятора выливают, растворяют в нем Na_2S и снова заливают в аккумулятор. Перед «лечебными» операциями следует определить, какой из электродов в основном ограничивает емкость аккумулятора. Об этом можно судить по величине потенциалов электродов в конце разряда. На рис. 169 представлен ход изменений потенциалов нормально работающего никель-железного ламельного аккумулятора при разряде 5-часовым режимом.

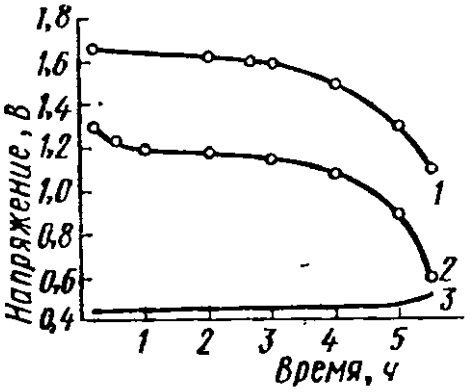


Рис. 169. Изменение напряжения и потенциалов электродов аккумулятора ТНЖ при разряде 5-часовым режимом:

1 — напряжение; *2* — потенциал положительного электрода по Zn электрода сравнения; *3* — то же, отрицательного электрода

ГЛАВА XXXI

ПРОИЗВОДСТВО НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫХ И НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ [2, 3, 4]

§ 1. Производство оксидно-никелевой активной массы

Общая схема производства тяговых ламельных никель-железных аккумуляторов дана на рис. 170. Для приготовления положительной активной массы готовят растворы, содержащие 180—190 кг/м³ сульфата никеля $NiSO_4$ и 340—360 кг/м³ NaOH. Растворы подогревают до 50° С и раствор сульфата никеля вливают при размешивании в раствор щелочи, находящейся в баке-реакторе из нержавеющей стали с мешалкой. Туда же добавляют отдельно приготовленный горячий раствор гидроксида бария. Осаждение происходит по реакциям:

$$NiSO_4 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$NiSO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ni(OH)_2 + BaSO_4$$

Необходимо, чтобы NaOH оставался в избытке в количестве 4—9 кг/м³, в противном случае могут образоваться основные соли, которые при циклировании сильно разбухают и могут разорвать ламель. Пульпу (взвесь $Ni(OH)_2$ и $BaSO_4$) подогревают до 60—

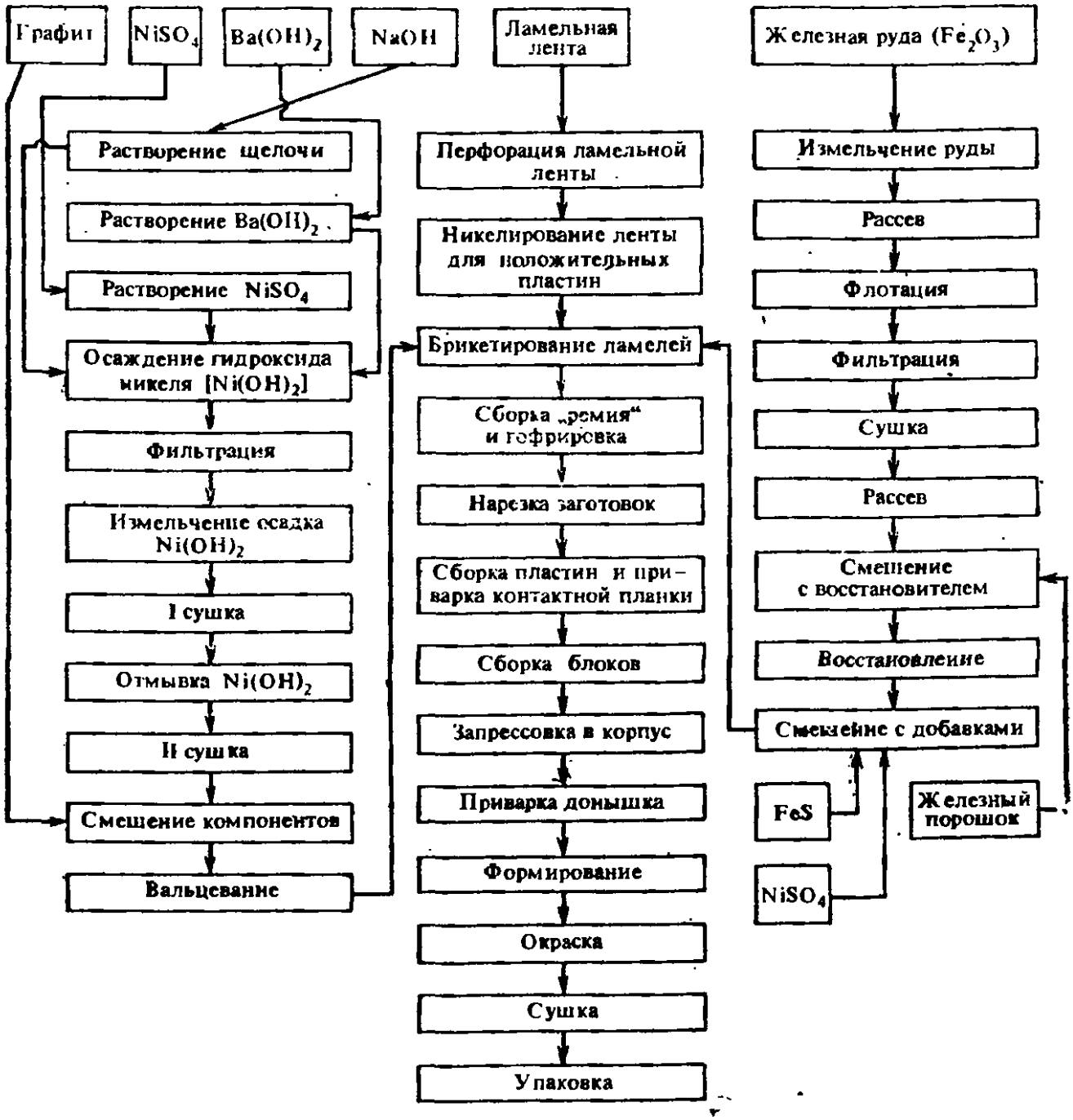


Рис. 170. Схема производства тяговых ламельных никель-железных аккумуляторов

70° С и перемешивают 25 мин. Затем пульпу фильтруют на фильтр-прессах при давлении $9{,}8 \cdot 10^5$ Па. Затем промывают, но промыть гидроксид никеля (II) на фильтр-прессе очень трудно, так как вода проходит сквозь слой гидроксида крайне медленно. Выгоднее производить промывку на центрифуге после первой сушки, так как высушенный гидроксид при промывке уже больше не размокает. Снятые с фильтра «коржи» содержат 50—60% влаги. Их дробят и сушат в полочных механизированных сушилах при 90—140° С до

30%-ного содержания влаги. Промывка гидроксида на центрифуге длится 2—3 ч, конец ее определяется по анализу массы. Содержание SO_4^{2-} должно быть не более 1,7% по отношению к никелю. Промытый гидроксид снова сушат во вращающихся барабанных сушилках или в механизированном вакуумном сушиле (типа «Венулет») до содержания влаги не более 7%. Сухой гидроксид поступает в шнековые смесители, где смешивается с графитом и раствором NaOH пл. $1{,}1 \cdot 10^3$ кг/м³. Щелочь добавляют в количестве от 1,5 до 9 л на 100 кг сухой смеси для лучшего брикетирования массы при изготовлении ламельных пластин. Если желательно получить активную массу с добавкой кобальта, то $CoSO_4$ также добавляют в мешалку в количестве 3% Co/Ni. На некоторых предприятиях как вариант технологического процесса графит и часть $CoSO_4$ (1%) вводят в реактор при осаждении гидроксида никеля (II). Это улучшает использование никеля. Для ряда типов аккумуляторов положительную активную массу 1 раз пропускают через вальцы. Это улучшает контакт $Ni(OH)_2$ с графитом. Положительная активная масса должна иметь состав (%): никеля (считая на металл) 41—44, Fe/Ni не более 0,65, графита 18—20, Mg/Ni не более 0,12, Ba/Ni 1,7—2,2. Качество готовой активной массы проверяют, изготавливая из нее электрод (1 ламель) и проводя его заряд и разряд. Активная масса с добавкой кобальта должна отдавать 0,16 А·ч/г массы.

§ 2. Производство железной и кадмиевой активных масс

Основное количество железной активной массы готовят, восстанавливая до Fe_3O_4 или до металла природную железную руду, имеющую состав Fe_2O_3. Для получения активной массы хорошего качества руда должна содержать железа не менее 64% и возможно меньше примесей алюминия и др. Для удаления примесей руду обогащают гравитационным или флотационным способами. Гравитационное обогащение основано на разности плотностей частиц руды и примесей (пустой породы). Руду измельчают, просеивают и подают на классификатор — длинный шнек, где руда взмучивается в токе воды. Более легкие частицы породы уносятся водой, а остаток проходит дополнительное измельчение и подается на рифленые наклонные сотрясательные столы. Здесь в токе воды под действием вибрации тяжелые частицы руды и более легкие породы проходят разный путь. Частицы Fe_2O_3 скатываются со стола в один приемник, а порода поступает в другой приемник. Выход концентрата по отношению к руде зависит от процентного содержания Fe_2O_3 в руде. При низком содержании железа выход концентрата с содержанием 69% Fe составляет всего 30—35%. При гравитационном обогащении расходуется очень много воды. Флотационное обогащение основано на том, что при продувке водуха через пульпу в присутствии соды, крахмала, соснового масла и флотореагента АНП примеси с прилипшими к ним мелкими пузырьками воздуха всплывают наверх в пену, а руда остается на дне. Концентрат от-

жимают от влаги и сушат. Выход его достигает 70—80%. Концентрат должен иметь состав (%): Fe не менее 69, примесей по отношению к железу не более 0,7 Si, 0,1 Al. Содержание влаги 1%.

Существует химический способ получения оксида железа высокой степени чистоты. Такой продукт обладает повышениой активностью, часто его добавляют к природной обогащенной руде в количестве 20—25%. Это улучшает брикетирование массы в производстве и повышает электрические характеристики электродов. Готовят искусственный оксид железа по реакции

$$2FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NaOH + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2NH_4OH + 3Na_2SO_4$$

Назначение добавки $(NH_4)_2SO_4$ — задержать выпадение в осадок вредной примеси гидроксида марганца. Сульфат аммония может быть заменен на хлорид аммония. Сульфат железа растворяют в воде при 90° С, добавляют аммонийную соль и раствор, содержащий 215—225 кг/м³ NaOH. Пульпу несколько часов перемешивают при подаче острого пара и воздуха, после чего выпавший $Fe(OH)_3$ отфильтровывают на фильтр-прессах высокого давления, сушат при 350—400° С и прокаливают при 800° С во вращающихся барабанах. При этом $Fe(OH)_3$ разлагается с образованием Fe_2O_3 и Fe_3O_4. Прокаленный оксид железа промывают водой от растворимых примесей, снова сушат при 450—600° С, размалывают и просеивают.

Активная масса для приготовления ламельных электродов состоит в основном из Fe_3O_4. Магнетит проводит электрический ток и легко восстанавливается электрохимически до железной губки при заряде ламельного электрода. Оксид железа восстанавливают до магнетита либо водородом, либо сажей, либо железным порошком. В последнем случае процесс идет так, что сначала железный порошок реагирует с водой, присутствующей в руде, а затем выделяющийся водород восстанавливает Fe_2O_3, причем образуется вода, снова вступающая в процесс:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$
$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$

К руде или ее смеси с искусственным оксидом добавляют 10—12% железного порошка, выпускаемого металлургической промышленностью. Восстановление проводят во вращающихся печах при 630—650° С. Восстановленная руда перед выгрузкой из печи проходит зону охлаждения и поступает на смешение с необходимыми добавками. В мешалке к магнетиту добавляют 2—6% графита, раствор $NiSO_4$ и 0,3% сульфида железа. Готовая отрицательная активная масса должна содержать 69% Fe; 0,25—1,0% Ni/Fe; 4—5,5% графита; 0,1% S/Fe. Один грамм активной массы должен отдавать 0,148 А·ч. Непосредственное восстановление водородом дает хороший продукт, но процесс требует очень внимательного отношения, чтобы не допустить образования и взрыва гремучего га-

за. Восстановление сажей требует значительного повышения температуры, что быстро выводит из строя аппаратуру. Для ускорения процесса восстановления сажей к смеси необходимо добавлять катализаторы — КОН или K_2CO_3. Оксид кадмия для приготовления кадмиевой активной массы готовят путем возгонки и сжигания паров металлического кадмия при 800° С. Пары кадмия сгорают в токе воздуха, и мелкий оксид кадмия охлаждается и собирается в пылеуловительной камере и мешковых фильтрах. В мешалках оксид кадмия смешивают с Fe_3O_4, соляровым маслом, иногда с солями никеля.

§ 3. Изготовление ламельиых пластии и аккумуляторов

Ламельную ленту готовят из стальной ленты толщиной 0,1 мм, прокалывая в ней отверстия наподобие терки с помощью ролика с зубьями. Ленту для положительных пластин никелируют на автоматах. Производство ламельных пластин состоит из операций, показанных на схеме рис. 171. Сначала ламельиая лента на машине загибается роликами в виде желобка (рис. 171), затем из

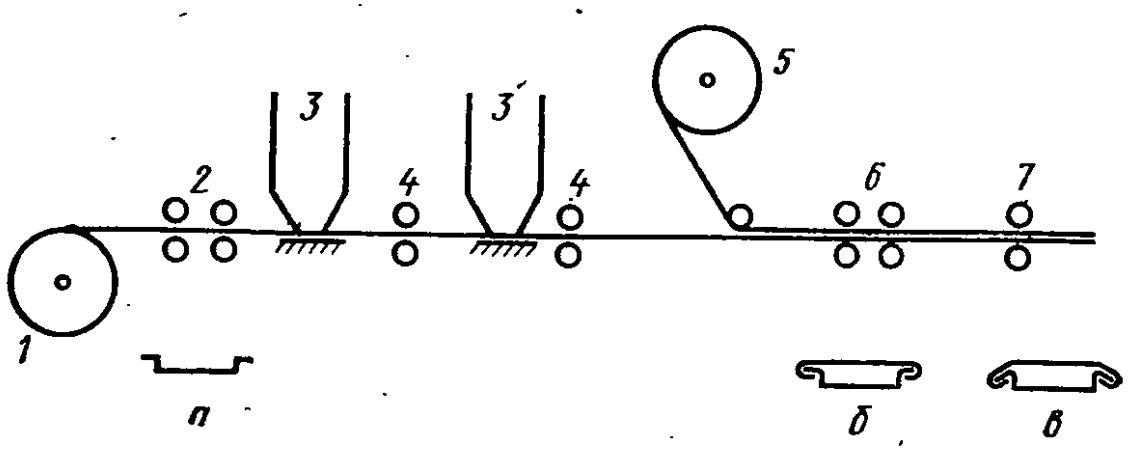


Рис. 171. Схема изготовления ламелей щелочных аккумуляторов на бункерной машнне ролнкового брнкетированиня:

1, 5 — нижиий и верхнй рулоны перфорнрованной ламельной ленты; *2, 6, 7* — профилнрующие ролнки; *3* — бункер с активиой массой; *4* — брикетирующие ролики; *а, б, в* — профили ламелн, получаемые на данном участке машины

бункера в желобок насыпается активная масса, масса брикетируется, проходя между роликами *4*. Желобки с массой накрываются второй ламельиой лентой и неперфорированные края лент загибаются в замок роликами *6* и *7*. Выходящая из ламельной машины ламель нарезается на длинные куски шириной, соответствующей высоте пластины, намеченной к изготовлению, и складываются до набора «ремня». Загнутые края ламелей должны входить друг в друга для соединения ламелей в «ремень». Сложенный «ремень» обжимается между валками и на нем выдавливаются небольшие углубления — гофр. «Ремень» иарезается на пластиины требуемой ширины. На торцевые концы ламелей иа автомате иадеваются ребра — скобы из стальиой полосы толщиной 0,5 мм. Их закрепляют керненнем и приваривают к ним коитактиые планки. Если сепара-

торами служат эбонитовые палочки, то раньше собирают блок из пластин, а затем между положительными и отрицательными пластинами вставляют палочки. При сборке со шнурками или перфорированным винипластом их закладывают в момент сборки блока. Пластины каждого знака заряда скрепляют в полублоки одним из двух способов. Либо контактные планки приваривают к мостику с борном, либо используют планки с отверстиями, в которые продевают болт, стягивающий полублок (рис. 172). Для фиксации расстояния между пластинами после каждой контактной планки одевают дистанционное стальное кольцо. Сосуды для аккумуляторов сваривают из стального листа на автоматах. Для изоляции пластин от стенок сосудов в них вставляют винипластовые листы. Собранные блоки запрессовывают в сосуд, после чего приваривают крышку (или донышко). Собранные аккумуляторы проверяют на герметичность. Для этого аккумуляторы погружают в содовый раствор и через горловину подают воздух под давлением. Наличие течи обнаруживается по пузырькам воздуха.

Некоторые тяговые никель-железные аккумуляторы после сборки отправляют потребителю, у которого они проходят формирование, но большинство аккумуляторов проходит один или два цикла формирования на производстве. В табл. 40 приведены условия формирования различных аккумуляторов.

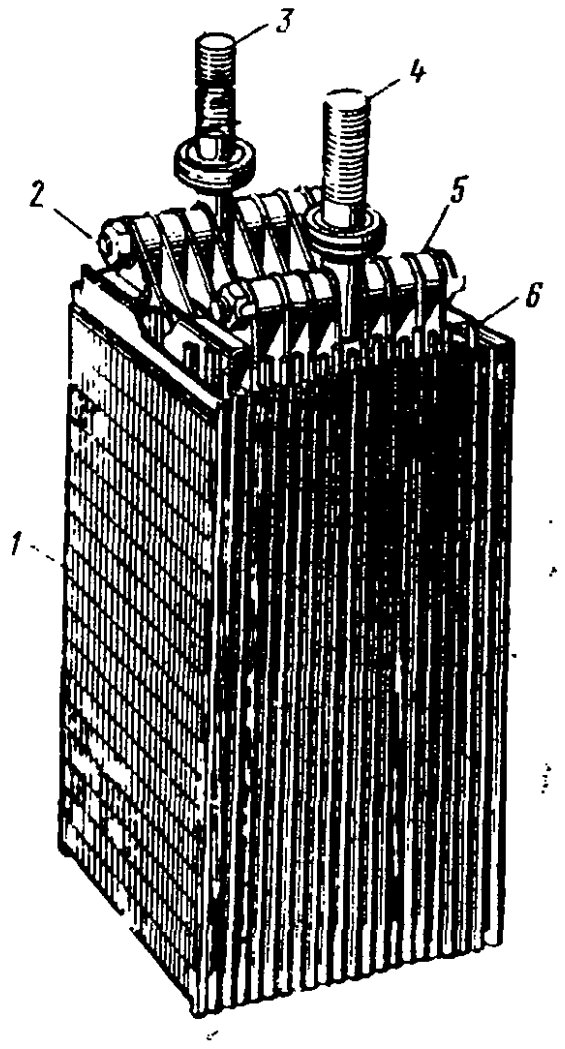


Рис. 172. Блок пластин никель-железного тягового аккумулятора:
1 — отрицательная пластина; *2* — болт, скрепляющий отрицательный полублок; *3* — борн отрицательный; *4* — борн положительный; *5* — дистанционное кольцо; *6* — сепаратор — эбонитовая палочка

Таблица 40

Условия формирования некоторых аккумуляторов

Тип аккумулятора	1-й цикл				2-й и последующие циклы			
	заряд		разряд		заряд		разряд	
	ток, А	время, ч	ток, А	время, ч	ток, А	время, ч	ток, А	время, ч
НЖ-100	25	9	12,5	4	—	—	—	—
НК-100	25	7	13	2	25	9	13	4
ТНЖ-350	90	12	70	4	—	—	—	—

Никель-железные аккумуляторы формируют в растворе, содержащем 190—230 кг/м³ NaOH и 4 кг/м³ Li(OH), никель-кадмиевые аккумуляторы — в растворе КОН с LiOH. После формирования электролит выливают, аккумуляторы моют снаружи и сушат на сушильно-моечном конвейере. Аккумуляторы, выпускаемые в стальных сосудах, после сушки обычно лакируют на конвейере. На некоторые типы аккумуляторов одевают резиновые изоляционные чехлы.

§ 4. Изготовление безламельных пластин и аккумуляторов

Для безламельных железных пластин тяговых никель-железных аккумуляторов комбинированной конструкции (ТНЖК) восстанавливают Fe_2O_3 не до Fe_3O_4, а частично до железной губки. Содержание металлического железа в массе доводят до 50% и более. Такая масса, хорошо охлажденная в восстановительной атмосфере, удовлетворительно сохраняется на воздухе. Восстановление ведут либо водородом при 600° С, либо сажей при 800° С. В полученную массу вводят FeS в количестве 0,3—0,5% и вальцеванием наносят ее на железную сетку-токоотвод. Полученные электроды не сразу отдают полную емкость, для их активации необходимо провести один глубокий разряд. Проводятся работы по получению безламельных железных электродов путем намазывания или навальцовывания на железную сетку обычной массы из магнетита, к которой добавляют связующее (например, полиэтилен).

Наилучшие безламельные пластины для никель-кадмиевых аккумуляторов получают с металлокерамическими осиовами. Для изготовления основ 60% порошка карбонильного никеля (порошка, полученного термическим разложением карбонила никеля) смешивают с 40% порошкообразной мочевины или карбоната аммония и наносят смесь прессованием или вальцеванием на токоотвод из вырубленной штампом и никелированной стальной решетки. Применяют также решетки из просеченной на стенке и растянутой никелевой ленты. Заготовки помещают в печь и спекают при 850—950° С в атмосфере водорода. В этих условиях мочевина разлагается и улетучивается (при 200° С), а частицы никеля спекаются между собой и образуют прочную пластину с пористостью 70—80%.

Для фольговых электродов наносят на никелевую фольгу слой порошка карбонильного никеля со спиртовым раствором клея БФ-2. Фольгу подсушивают и спекают слой в водородной печи при 850—950° С в течение 40 мин. Клей при этом разлагается, а образовавшиеся частички сажи остаются в порах спеченного слоя никеля. В порах полученных основ осаждают $Ni(OH)_2$ для положительных и $Cd(OH)_2$ для отрицательных электродов. С этой целью проводят пропитку основ для положительного электрода в концентрированном 85%-ном растворе $Ni(NO_3)_2$ при 80° С в течение 2—4 ч. Затем основы извлекают из раствора, выдерживают в течение 5—30 мин при обдувке воздухом и загружают в раствор КОН при 60—90° С иа 2 ч. Пластины промывают дистиллироваи-

ной водой до удаления щелочи, сушат, и операцию пропитки повторяют два-три раза, пока привес не достигнет 1,09 г/см³ основы.

В растворе $Ni(NO_3)_2$ пластины сильно корродируют, что ослабляет их прочность, однако при этом никель основы, переходящий в раствор в ее порах, оседает там в виде гидроксида, что ускоряет пропитку. Было предложено производить пропитку в растворе $Ni(NO_3)_2$ при катодной поляризации током плотности 50 А/м². При этом раствор в порах подщелачивается за счет выделения водорода, в результате осаждение гидроксида ускоряется, тогда как коррозия основ резко сокращается. Готовые пластины тщательно промывают водой, чтобы не занести в аккумуляторы ион NO_3^-, вызывающий коррозию и саморазряд пластин. Для отрицательных пластин основы сначала 5—7 с протравливают в растворе HNO_3 (110 кг/м³), затем подсушивают при обдувке воздухом и пропитывают в растворе, содержащем 750—830 кг/м³ $CdCl_2$. Дальнейшие операции: кристаллизация, обработка в растворе щелочи, промывка и сушка — проводятся аналогично описанным для положительных пластин. Для отрицательных пластин также применяется пропитка при катодной поляризации, но вместо подвода тока извне создается короткозамкнутый элемент из основ пластин и металлических кадмиевых анодов. В раствор при этом добавляют 100 кг/м³ $Cd(NO_3)_2$ и 20—30 кг/м³ $Ni(NO_3)_2$. Пропитка в контакте с кадмием продолжается от 2 до 18 ч в зависимости от толщины пластин, затем следуют обработка в растворе КОН, промывка и сушка. Пропитанные основы поступают на формирование. Оно проводится раздельно с вспомогательными никелевыми электродами: для положительных пластин в растворе, содержащем 130 кг/м³ КОН, а для отрицательных — 240—270 кг/м³ при 15—30° С. Пластины пропитывают в растворе щелочи 2 ч, а затем включают ток плотностью 60—100 А/м². При заряде пластинам сообщают количество электричества, равное 200% их расчетной емкости, разряд проводят до потенциала 1,5 В по цинковому электроду для положительных и 0,8 В для отрицательных пластин. Если пластины не отдают количества электричества, на которое они рассчитаны, формировочные циклы повторяют. Формированные пластины промывают, сушат и отправляют на сборку аккумуляторов. Для сборки разработаны механизированные линии. Существует ряд вариантов дополнительного формирования аккумуляторов, собранных из уже формированных безламельных пластин. Все они направлены на то, чтобы обеспечить надежность изделий и отобрать для сборки в батареи аккумуляторы, наиболее близкие по емкости. Это необходимо для того, чтобы при разряде батареи из последовательно включенных аккумуляторов ни один из них не оказался слабее остальных и не переполюсовался. Формирование аккумуляторов малых типов проводят на автоматических стендах, выключающих ток при достижении аккумуляторами заданных напряжений. Разбраковка готовых аккумуляторов по емкости также производится на автоматах. Одна из важнейших операций при сборке герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов — дозирование в них количества элект-

ролита. В конце формирования аккумуляторов, до герметизации, их переворачивают и дают стечь электролиту так, чтобы он остался только в порах пластин и сепараторов. Существуют также приспособления для дозирования вводимых в аккумуляторы порций растворов щелочи. Призматические герметичные аккумуляторы собирают в стальных сосудах с зигами на стенках для увеличения прочности. В некоторых конструкциях на крышках сосудов устанавливают сильфоны, которые отключают ток при подъеме давления в аккумуляторах выше установленной величины. Сосуды для дисковых аккумуляторов изготавливают вытяжкой из стальной ленты. Герметизацию их производят, закатывая края корпуса вокруг крышки с пластмассовой прокладкой (для изоляции корпуса от крышки). Это необходимо, так как корпус и крышка здесь служат токоотводами электродов разного знака заряда.

§ 5. Техника безопасности и охрана окружающей среды в производстве щелочных аккумуляторов

Производство щелочных аккумуляторов менее вредно, чем свинцовых. При приготовлении растворов и осаждении активных масс необходимо пользоваться защитными приспособлениями: спецодеждой, резиновыми перчатками и очками. Следует остерегаться попадания на тело и одежду растворов солей и щелочи. При сушке и смешении сухих компонентов следует пользоваться респираторами и обеспечить надежную вентиляцию. Одним из наиболее вредных участков является приготовление оксида кадмия. Максимальное допустимое количество пыли CdO в воздухе 0,1 мг/м^3, NiO — 0,5 мг/м^3. Охрана окружающей среды, как и в других случаях, требует тщательной очистки сточных вод и выбросов в атмосферу отсосов воздуха от соединений никеля, кадмия, щелочи и др.

Перед включением всех установок, связанных с применением электроэнергии (двигатели, нагревательные устройства), необходимо убедиться в исправности и надежности их заземления. При работах с ламельной лентой следует остерегаться порезов об ее края. Все операции с лентой следует производить не голыми руками, а с помощью инструментов. При газо- и электросварочных работах необходимо пользоваться очками со светофильтрами и защитной одеждой, соблюдать инструкции по уходу за каждой автоматической сварочной установкой и правила проведения сварочных работ.

При формировании пластин и аккумуляторов необходимо пользоваться очками, резиновыми перчатками резиновыми сапогами и остерегаться попадания на кожу брызг щелочи. Наличие значительного количества механических операций в производстве (штамповка, прессование, нарезка листового металла) требует осторожности для предохранения от травм, возможных при попадании рук и спецодежды под движущиеся части машин и аппаратов.

Рабочие на наиболее вредных участках — приготовлення активных масс, электродов и формировании — получают спецнальное питание. Все работающие находятся под постоянным врачебным контролем.

ГЛАВА XXXII

СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЕ И СЕРЕБРЯНО-КАДМИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ [4, 5]

§ 1. Процессы при работе серебряно-цинковых аккумуляторов и их показатели

Аккумуляторы с положительным электродом из оксидов серебра, отрицательным электродом из цинка и сепараторами из целлофана обладают удельной энергией, значительно превышающей достигнутую у свинцовых и никель-кадмиевых аккумуляторов. У них сохраняется стабильное напряжение в процессе использования большей части емкости. Саморазряд их не очень велик. Однако эти аккумуляторы дорогие и имеют небольшой срок службы. При работе Ag—Zn-аккумуляторов на положительном электроде протекают реакции:

$$2Ag + 2OH^- \rightleftarrows Ag_2O + H_2O + 2e^-$$

$$Ag_2O + 2OH^- \rightleftarrows 2AgO + H_2O + 2e^-$$

Первой реакции соответствует потенциал $\varphi_{Ag \to Ag_2O} = +0{,}344$ В, второй $\varphi_{Ag_2O \to AgO} = +0{,}604$В (по водородному электроду). На отрицательном электроде реакции протекают аналогично описанным для железных и кадмиевых электродов. Образующийся при разряде на отрицательном электроде оксид цинка переходит в щелочном растворе в цинкат:

$$Zn + 4OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$$

Если бы процесс на этом остановился, то цинкат, как более тяжелый, собирался бы в основном в нижних слоях электролита, н при заряде осаждение цинковой губки также бы шло неравномерно по высоте. Чтобы этому воспрепятствовать, современные серебряно-цинковые аккумуляторы работают с очень малым количеством электролита, который всегда насыщен цинкатом. Поэтому новые порции цинката уже раствориться, как правило, не могут, и за счет гидролиза цинк при растворении сразу переходит в ZnO или $Zn(OH)_2$:

$$Zn + 2OH^- \rightleftarrows ZnO + H_2O + 2e^-$$

$$Zn + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2e^-$$

Потенциал реакции $\varphi_{Zn-Zn(OH)_2} = -1{,}245$ В.

При заряде цинкового электрода вначале образование цинковой губки идет в его порах, за счет находящихся там ZnO и $Zn(OH)_2$, но по мере их израсходования основное отложение цинковой губки начинается на поверхности электрода при разряде ионов цинката, которые подаются сюда диффузией из запаса электролита в порах сепаратора и положительного электрода. Кристаллы цинка растут в направлении, откуда поступают ионы на разряд. Образуются вытянутые цинковые деидриты, которые прокалывают сепаратор, и, касаясь положительного электрода, создают короткое замыкание. Таким образом, для нормальной работы серебряно-цинкового аккумулятора необходимо препятствовать проникновению серебра к отрицательному электроду и цинковых дендритов к положительному электроду. Это достигается применением специального вида сепаратора — набухающей в электролите пленки-мембраны из целлофана (гидратцеллюлозы) *. При набухании пленки она поглощает электролит и создает уплотнение всей сборки, что полезно для удержания отрицательной активной массы, склонной к оплыванию. Пропитанный электролитом целлофан оказывает большое сопротивление прохождению крупного иона цинката и легче пропускает меньшие по размеру ионы гидроксила. Благодаря этому прохождение дендритов цинка через целлофан задерживается. Всякие нарушения целостности целлофана — мелкие отверстия, изломы на сгибах и т. п. — способствуют прохождению в этих местах ионов цинката и прорастанию дендритов цинка. Когда соединения серебра соприкасаются с целлофаном, они вступают в реакцию с гидратцеллюлозой, окисляют и разрушают ее, а сами восстанавливаются до металла, который отлагается в пленке. С одной стороны, взаимодействие соединения серебра и целлофана полезно, так как препятствуют проходу серебра к отрицательному электроду, но, с другой стороны, появляются следующие вредные явления: 1) серебро, отлагаясь в пленке целлофана, просеребривает ее, по серебру могут происходить утечки тока или даже короткие замыкания; 2) при окислении пленки могут образоваться дыры, по которым пройдут дендриты цинка; 3) промежуточные продукты окисления гидратцеллюлозы диффундируют к положительному электроду и восстанавливают серебро, вызывая саморазряд электрода. Прямой контакт гидратцеллюлозы и положительного электрода был бы еще более вреден, поэтому их всегда разделяют дополнительными сепараторами из стойких к окислению материалов, чаще всего тканей или матов из капрона или полипропилена. В конце заряда, если напряжение аккумулятора становится более 2 В, на положительном электроде начинает выделяться кислород. Это недопустимо, так как кислород также окисляет и разрушает гидратцеллюлозную пленку. Интересно, что серебро, окисляющее и разрушающее целлофан, в очень малых дозах оказывается даже полезным, так

---

* Ведутся разработки и других сепараторных материалов, но пока большинство аккумуляторов собирают с пленками из гидратцеллюлозы.

как является ингибитором, задерживающим окисление целлофана кислородом.

Серебряно-цинковые аккумуляторы выпускаются (ГОСТ 12616—72) емкостью 3, 5, 15, 18, 25, 40, 50 и 70 А·ч. Существует 4 типа: СЦК — для коротких режимов разряда, СЦС — для средних режимов (1—2 ч), СЦД — длительных режимов и СЦМ — для многократных разрядов длительными режимами. В качестве примера в табл. 41 приведены показатели некоторых аккумуляторов из различных групп.

Таблица 41

Показатели некоторых серебряно-цинковых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Номинальная емкость, А·ч	Ток разряда, А	Напряжение при разряде, В	Габариты, мм			Масса с электролитом, кг
				длина	ширина	высота	
СЦК-3	4	6	1,6—1,2	44	19	7,75	0,105
СЦМ-25	30	3	1,7—1,3	50	50	137,5	0,545
СЦД-50	85	4,25	1,8—1,4	66	51	162	0,990
СЦМ-70	60	5	1,8—1,4	94	52	168	1,30

Суммарно процессы заряда и разряда серебряно-цинкового аккумулятора можно представить реакциями:

$$2Ag_2O + 2Zn + H_2O \rightleftarrows 4Ag + ZnO + Zn(OH)_2 \quad (1)$$

$$2AgO + Zn + H_2O \rightleftarrows Ag_2O + Zn(OH)_2 \quad (2)$$

Отсюда э. д. с. аккумулятора:

$$E_1 = 0{,}344 - (-1{,}245) = 1{,}589 \text{ В};$$

$$E_2 = 0{,}604 - (-1{,}245) = 1{,}849 \text{ В}.$$

На кривых, характеризующих изменение напряжения при заряде аккумуляторов, соответственно наблюдаются две площадки при 1,6—1,64 и 1,9—2,0 В (рис. 173). При разряде аккумуляторов также наблюдаются две площадки, но при повышенных плотностях тока площадка, соответствующая более высокому напряжению, так мала, что практически весь разряд протекает при одном напряжении. Разряд системы оксид серебра — цинк протекает обычно без затруднений, но при заряде иногда встречаются осложнения, поэтому систему Ag_2O — (KOH) —Zn часто используют в химических источниках тока одноразового действия.

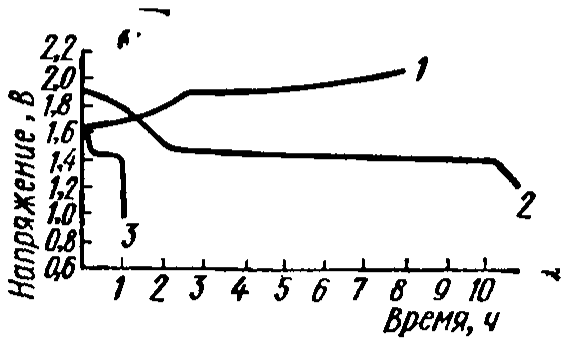


Рис. 173. Изменение напряжения при заряде и разряде серебряно-цинкового аккумулятора:

1 — заряд; *2* — разряд 10-часовым режимом; *3* — разряд одночасовым режимом

Оксид серебра Ag_2O в незначительной степени способен растворять-

ся в электролите. При 25° С в 40%-ном растворе КОН может раствориться около 0,05 кг/м³ Ag_2O. Со щелочью Ag_2O реагирует, образуя анион:

$$3Ag_2O + 2OH^- + H_2O \rightleftarrows 2AgO_3(OH)_2^-$$

Образуется также коллоидный раствор серебра. Проникая к отрицательному электроду, соединения серебра восстанавливаются и отлагаются на цинке, а так как перенапряжение для выделения водорода на серебре значительно меньше, чем на цинке, то это вызывает саморазряд цинкового электрода. Кроме того, серебро отлагается на цинке в виде дендритов, которые в отдельных случаях могут достичь положительного электрода и вызвать короткое замыкание. На рис. 174 изображена схема устройства серебряно-цинкового аккумулятора. Положительный и отрицательный электроды разделены несколькими слоями целлофана. В аккумуляторах, предназначенных для разрядов токами большой плотности при ограниченном сроке службы, берут 3 слоя пленки; если требуется более длительный срок службы, число слоев целлофана доводят до пяти. Положительные электроды одеты в мешочки из капроновой ткани. Проволочные токоотводы пропущены в каналы в бориах и припаяны к ним. Сосуды применяют из прозрачных пластмасс, чаще всего из полиамида или полистирола. Это позволяет следить за уровнем электролита, который заливают в аккумулятор не более чем на половину высоты. Набухший в электролите целлофан, благодаря плотной сборке, обеспечивает прохождение тока по всей высоте электродов, а избыток электролита мог бы вызвать оплывание цинковой активной массы.

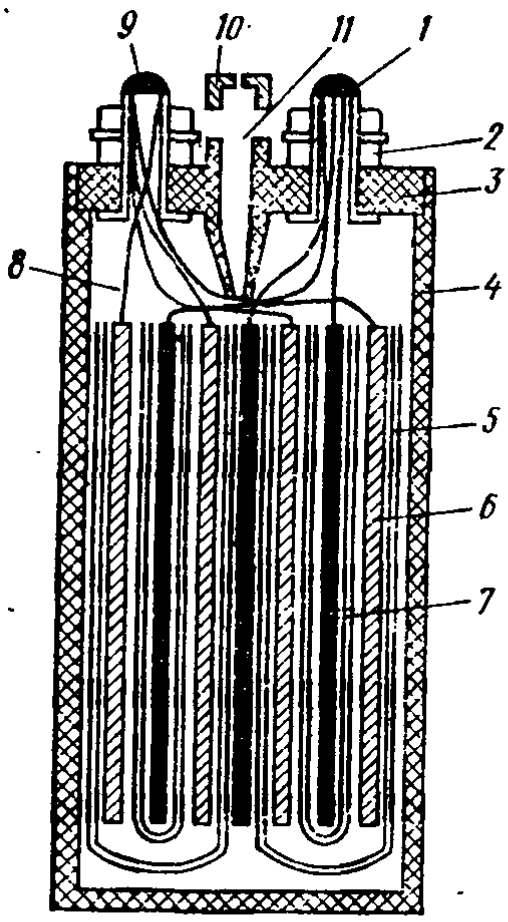


Рис. 174. Схема устройства серебряно-цинкового аккумулятора:

1 — борн положительный; *2* — гайка борна; *3* — крышка; *4* — сосуд; *5* — сепаратор; *6* — отрицательный электрод; *7* — положительный электрод; *8* — токоотвод; *9* — борн отрицательный; *10* — пробка; *11* — заливочное отверстие

Серебряно-кадмиевые аккумуляторы имеют ряд эксплуатационных преимуществ перед серебряно-цинковыми источниками энергии, но отстают от них по удельным электрическим характеристикам. Это вызвано тем, что потенциал кадмиевого электрода в растворах щелочи положительнее потенциалов цинкового и водородного электродов, стандартный потенциал кадмия в щелочи $\varphi_{Cd \to Cd(OH)_2} = 0{,}81$ В. В результате э. д. с. системы $Ag_2O|KOH|Cd$ ниже, чем у системы $Ag_2O|KOH|Zn$. Кроме того, объем активной массы на 1 А·ч у кадмиевого электрода больше, чем у цинкового.

Вследствие этих факторов удельные характеристики серебряно-кадмиевого аккумулятора в 1,5—2 раза ниже, чем у серебряно-цинкового. Зато саморазряд Ag—Cd-аккумулятора очень мал, так как кадмий не может вытеснить водород из раствора КОН. Растворимость оксида кадмия в щелочном растворе значительно меньше, чем у оксида цинка. Поэтому отдельные дендриты при образовании кадмиевой губки, как правило, не растут и коротких замыканий не вызывают. Срок службы серебряно-кадмиевых аккумуляторов получается больше, чем у серебряно-цинковых. Большим достоинством серебряно-кадмиевых аккумуляторов является то, что их можно делать герметичными аналогично никель-кадмиевым аккумуляторам.

§ 2. Производство серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов

Положительные электроды серебряно-цинковых аккумуляторов готовят, нанося серебряный порошок путем прокатки на валках на токоотвод из серебряной перфорированной фольги. Порошок перед прокаткой подсушивают. Готовят электроды также и прессованием в пресс-формах, закладывая в середину проволочный каркас, однако этот способ малопроизводителен. Прокатанные электроды для повышения прочности спекают при 450° С в течение 1 ч. Прокаточный стан следует регулировать так, чтобы серебряная масса после прокатки имела плотность $5 \cdot 10^3$ кг/м^3, такие электроды имеют оптимальные характеристики.

Электроды для серебряно-цинковых источников энергии одноразового действия готовят из Ag_2O, намазывая на каркас пасту из Ag_2O с раствором КОН. Электроды подпрессовывают и сушат.

Отрицательные электроды для серебряно-цинковых аккумуляторов готовят из смеси 75% оксида цинка и 25% цинкового порошка. Материалы подсушивают, просеивают и смешивают во вращающихся барабанах. К смеси добавляют водный раствор поливинилового спирта, крахмала или карбоксиметилцеллюлозы. Пасту намазывают на токоотвод из серебряной проволоки или перфорированного цинкового листа. Намазку производят в матрице пресс-формы на подложке из бумаги высокой прочности из длинноволокнистого хлопка. Намазанный слой заворачивают в ту же бумагу, загибая ее края конвертом. Прессуют пластину под давлением 60 МПа и подсушивают при 40° С.

Для источников энергии одноразового действия отрицательные электроды готовят из электролитически полученной пористой цинковой губки или из нескольких слоев просеченной и растянутой тонкой цинковой фольги. Цинковые электроды должны иметь большую активную поверхность, чтобы при разрядах была небольшая истинная плотность тока (плотность тока, рассчитанная не на габаритную поверхность электрода, а на действительную поверхность цинка с учетом поверхности в порах). В противном случае цинк пассивируется, и использование его будет очень плохим. Для

уменьшения саморазряда и, отчасти, пассивации цинковый электрод амальгамируют.

Приготовление кадмиевых электродов для серебряно-кадмиевых аккумуляторов не отличается от их изготовления для никель-кадмиевых аккумуляторов. Перед сборкой аккумуляторов положительные электроды оборачивают капроновой или полипропиленовой тканью или нетканым материалом и по двум сторонам сваривают концы материала в виде мешочка, проводя по материалу нагретым паяльником. Отрицательные электроды укладывают по два, нижними концами друг против друга, и заворачивают в требуемое число слоев пленочного сепаратора. Полученный пакет перегибают и в середину вкладывают положительный электрод. Края целлофана должны выступать сверху над пластинами. Пакеты погружают в сосуды, надевают крышки и приваривают их к сосудам с помощью токов высокой частоты. Для приведения в действие в аккумуляторы заливают электролит — раствор КОН пл. $1{,}4 \cdot 10^3$ кг/м^3 с растворенным в нем оксидом цинка. Некоторые типы аккумуляторов пропитывают электролитом под вакуумом. Аккумуляторы с залитым электролитом подвергают двум циклам формирования. Заряд при этом производят током, численно соответствующим величине 1/6—1/10 номинальной емкости аккумулятора. Больших перезарядов при этом сообщить нельзя, так как выделение кислорода могло бы частично разрушить гидратцеллюлозную пленку. Разряды проводят токами той же величины до напряжения 1,25 В.

Все материалы в производстве и при эксплуатации серебряно-цинковых материалов должны быть высокой степени чистоты, особенно следует остерегаться попадания железа. Хранить аккумуляторы следует в разряженном виде, лучше при температуре 5—10° С, так как при этом лучше сохраняется целлофан. Заряд аккумуляторов лучше проводить небольшими токами. Целесообразно проводить заряд в несколько ступеней, начиная с тока, соответствующего току 10-часового режима разряда, и затем, снижая силу тока наполовиину, 2—4 раза. Конечное напряжение при заряде выше 2,1 В недопустимо. Разряды можно проводить до напряжения 1,25 В при длительном режиме и до 1,0 В при коротком режиме. Доливку электролита следует производить в конце заряда раствором КОН. При длительных разрядах малыми токами (30—50-часовой режим) срок службы резко сокращается. Для таких разрядов рекомендуют применять специально изготовленные аккумуляторы, в которых в положительную активную массу добавлено 0,5% гидроксида никеля (II). Емкость аккумуляторов от этого снижается, но разряды малыми токами они переносят лучше. При заряде батареи серебряно-цинковых аккумуляторов необходимо контролировать напряжение на каждом элементе, так как перезаряд для них вреден. После длительного хранения в заряженном виде, а также после длительной эксплуатации короткими режимами разряда следует раз в 2—3 месяца проводить «лечебные» циклы, заключающиеся в двух циклах разряда и заряда нормальным током. Хорошие результаты в отношении стабилизации напряжения

аккумулятора при разряде дает их заряд асимметричным переменным током. При эксплуатации на холоде лучше аккумуляторы утеплять. При —20° С аккумуляторы отдают при разряде 50% номинальной емкости.

ГЛАВА XXXIII

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В ПОСТОЯННЫЙ И ЕГО КОММУНИКАЦИЯ

В электрохимических производствах для преобразования переменного тока в постоянный применяются моторгенераторы и выпрямители. Моторгенераторы используются на установках небольшой электрической мощности. Они состоят из синхроиного электродвигателя переменного тока, который жестко соединен с динамомашиной постоянного тока. Питание обмоток динамомашины производится от особого генератора, приводимого в движение от синхронного двигателя моторгенератора. Напряжение постоянного тока, вырабатываемого моторгенераторами, постоянно и не зависит от силы потребляемого тока. Коэффициент полезного действия у них низкий — 83—85%.

Для питания током крупных электролизных установок служат выпрямители. Коэффициент полезного действия выпрямителей тем больше, чем выше напряжение выпрямленного тока. Наиболее выгодно применять выпрямители с номинальным напряжением 500 В, так как при более высоком напряжении непропорционально растет ущерб, наносимый токами утечки, и увеличивается опасность поражения электрическим током обслуживающего персонала. Выпрямители включаются в электрическую цепь по схеме моста Уитстона, и в каждое плечо моста включается вентиль — устройство, пропускающее электрический ток лишь в одном направлении. Такое подключение обеспечивает выпрямление обоих полупериодов переменного тока. При этом напряжение выпрямленного тока равно фазовому напряжению переменного тока. На рис. 175 показана схема выпрямления однофазного тока и диаграмма изменения во времени силы выпрямленного однофазного тока. Как видно из рис. 175, сила выпрямленного однофазного тока пульсирует во времени. Чтобы сгладить пульсации, выпрямляют трех-, шести- и двенадцатифазный переменный ток. При этом схема моста усложняется. Шести- и двенадцатифазные системы переменного тока получают из трехфазной за счет соответствующего подсоединения катушек трансформатора.

Современные выпрямнтельные установки оборудованы либо кремниевыми, либо ртутными вентилями. Регулирование напряжения у них производят на стороне переменного тока. Для этого применяются трансформаторы и автотрансформаторы, имеющие отпайки у вторичной обмотки, что позволяет регулировать напряжение ступенями, изменяя коэффициент трансформации. Точное подрегулирование напряжения в пределах каждой ступени произво-

дится, в зависимости от типа вентилей, либо дросселями с насыщенным железом (для кремниевых выпрямителей), либо управляющими сетками ртутных выпрямителей, подавая на них то или иное управляющее напряжение. В будущем будут использоваться также управляемые кремниевые выпрямители — тиристоры.

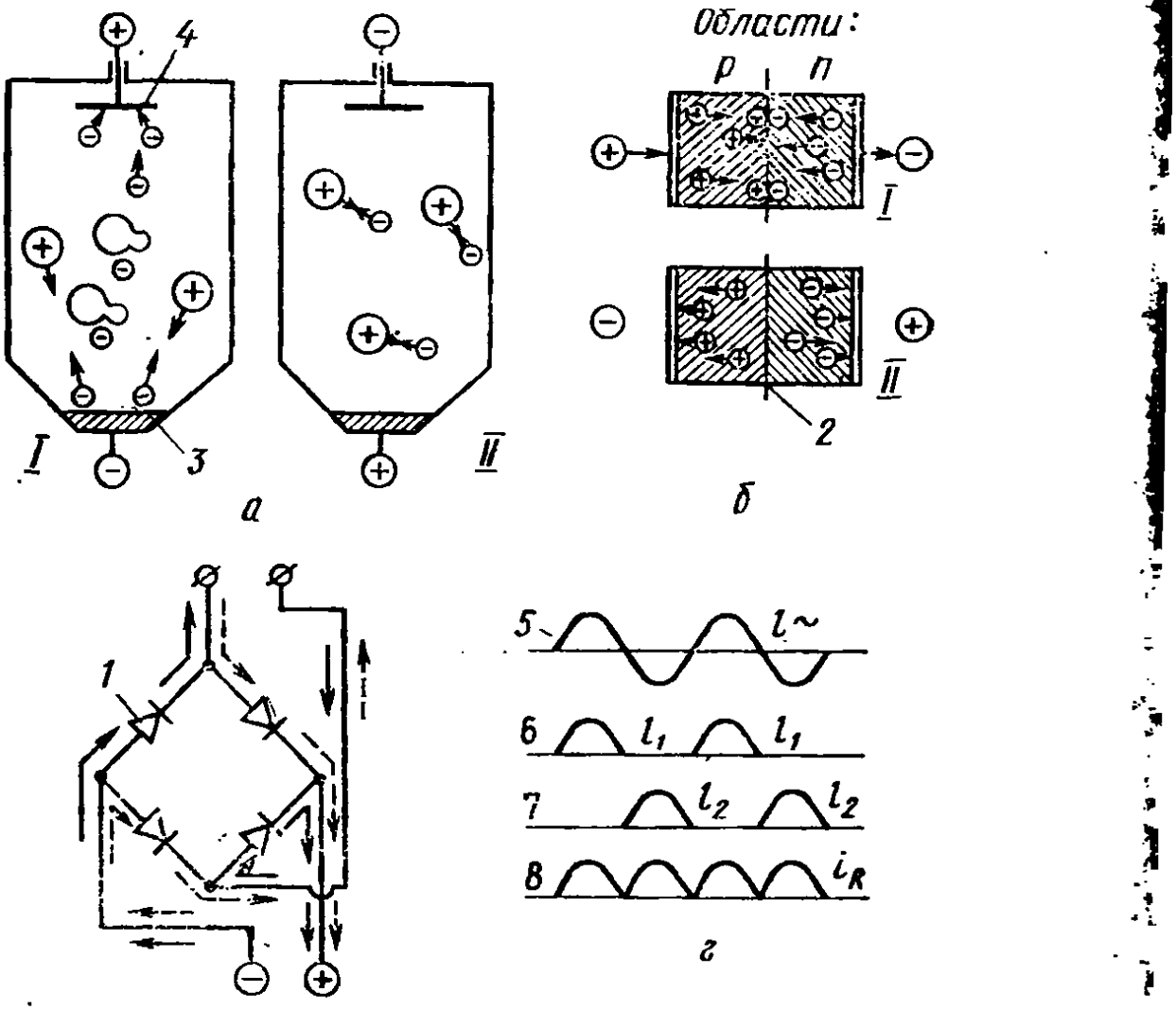


Рис. 175. Принципиальные схемы действия вентилей и двухполупериодных выпрямителей однофазного тока:

а — ртутный вентиль; *б* — полупроводниковый вентиль; *в* — схема соединения вентилей в электрический мост; *г* — диаграмма токов; *I* — рабочий ход; *II* — холостой ход; *1* — вентиль; *2* — *p-n*-переход; *3* — ртутный катод; *4* — твердый анод; *5* — исходный переменный ток; *6* — ток вентиля первого плеча; *7* — ток винтиля второго плеча; *8* — выпрямленный ток. Сплошные линии — путь тока в первую половину периода, пунктирные стрелки — путь тока во вторую половину периода

Выпрямление тока в кремниевых вентилях основано на особенностях электропроводности полупроводников: при наличии в полупроводнике двух зон, в одной из которых имеются *n*-примеси, дающие электронную проводимость, а в другой *p*-примеси, дающие дырчатую проводимость, через границу раздела этих зон, так называемый *p-n*-переход, электрический ток может пройти лишь в одном направлении. Кремниевые выпрямители в настоящее время собираются из вентилей, рассчитанных на ток силой в 200 А и пробивное напряжение 600 В. Параллельно в плечо моста подсоединяется столько вентилей, сколько необходимо для пропуска тока но-

минальной силы. Последовательно подключаются по 3 вентиля для того, чтобы надежно обезопасить выпрямитель от пробоя в тот момент, когда он запирает ток. Потеря напряжения в кремниевом выпрямителе при прохождении тока номинальной силы 2—3 В почти не зависит от силы тока.

Основой ртутного вентиля являются жидкий ртутный катод и твердый анод. В нем в течение одного полупериода изменения напряжения, когда ртуть поляризована катодно, возникает поток электронов, испускаемых раскаленным участком катода («светлым пятном»), идущий к аноду. Поток электронов ионизирует пары ртути, заполняющие колбу выпрямителя. Ионы ртути разряжаются на аноде, что обеспечивает в этот полупериод прохождение тока через вентиль. В другой полупериод изменения напряжения, когда полярность ртути и твердого электрода меняются, электроны не могут выйти из «светлого пятна» на ртути. Тогда ток в вентиле прерывается.

Ртутные выпрямители строят однобаковыми и многобаковыми. Входящий в многобаковый выпрямитель ртутный вентиль состоит из герметичного сосуда, на дне которого находится ртутный катод, сверху в нем закреплен твердый анодный электрод, окруженный управляющей сеткой. Кроме того, в вентиле имеются два вспомогательных анода. В сосуде поддерживается вакуум и в газовой фазе преобладают пары ртути, давление которых составляет 13,3—26,6 Па. Число таких вентилей в выпрямителе равно числу плеч многофазного моста Уитстона. При пуске вентиля в нем зажигают дугу, касаясь вспомогательным электродом катода. В этот момент ртуть разогревается и на ней образуется светлое пятно. Для поддержания температуры катода в нерабочий полупериод изменения напряжения служат два вспомогательных электрода, один из которых попеременно анодно поляризован относительно катода.

Подавая на управляющую сетку напряжение, сдвинутое по фазе относительно рабочего напряжения, изменяя угол сдвига, можно регулировать время прохождения тока через вентиль и среднюю силу выпрямленного тока.

В однобаковом выпрямителе в одном сосуде установлено столько анодов, сколько плеч имеется у моста Уитстона.

В настоящее время на электрохимических предприятиях действуют моторгенераторы различной мощности. Наиболее крупные из них имеют мощность до 2500 кВт. Так, завод «Электросила» выпускал генератор этой мощности, рассчитанный на силу тока 9700 А и напряжение постоянного тока 270 В. В составе моторгенератора имеется синхронный двигатель с числом оборотов 750 и два генератора постоянного тока. Напряжение в сети постоянного тока регулируют, изменяя возбуждение генераторов.

Для оборудования электрохимических производств выпускаются многобаковые ртутные выпрямители, например АРМНВ 500×12, объединяющий 12 ртутных вентилей, рассчитанный на силу выпрямленного тока 6000 А, и АРМНВ 500×6 с 6 вентилями, рассчитанный на ток силой 3000 А.

Напряжение выпрямленного тока может регулироваться в пределах от 230 до 825 В. Номинальное напряжение 500 В. Падение напряжения в вентиле от 15 до 25 В. Ступенчатое регулирование напряжения производится переключением на различные отпайки катушек трансформатора. Последовательно к силовому трансформатору подключен автотрансформатор, с помощью которого выпрямленное напряжение может быть снижено почти до нуля, что нужно для плавного включения в работу серии электролизеров.

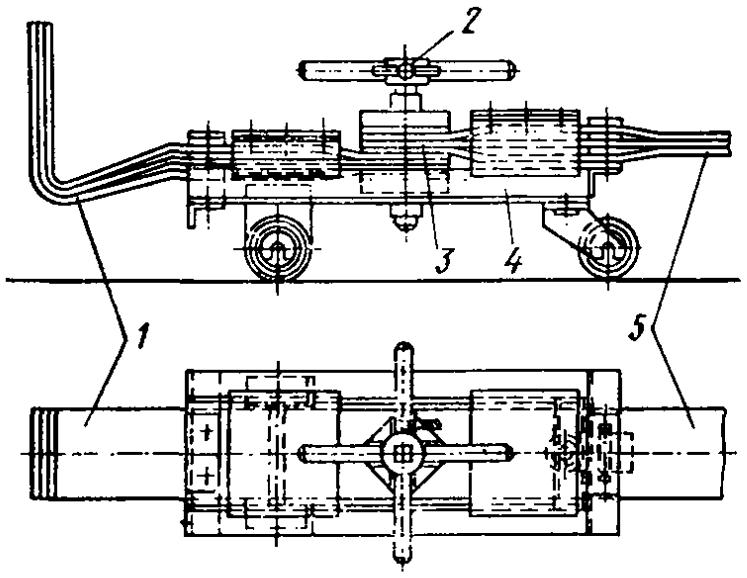


Рис. 176. Шунт-тележка:
1, *5* — шины; *2* — штурвал; *3* — разъединитель; *4* — тележка

Основным выпрямителем для современных крупных электролизных установок является полупроводниковый кремниевый выпрямитель. Эти выпрямители укомплектованы вентилями серии ВК. Максимальный ток для вентилей этой серии 200 А. Готовятся к выпуску вентили серии ВЛ и ТЛ, некоторые из них рассчитаны на ток силой 500 А. Наиболее мощные кремниевые выпрямители рассчитаны на нагрузку 25 000 А с номинальным напряжением 850, 600, 450, 300 и 150 В. Выпрямители ВАК 25 000/450 (нагрузка 25 кА, напряжение 450 В) служат для питания современных цехов хлорного электролиза. Выпрямители ВАКЭЛ 1000/250 (нагрузка 1 кА, напряжение 250 В) предназначены для питания электролизеров ЭФ-24/12, используемых на электролизе воды.

В выпрямители ВАК 25 000/450 установлено 288 вентилей с воздушным принудительным охлаждением. Они распределены в 4 блоках.

Выпрямитель питается от главного трансформатора, обмотку которого можно переключать на 17 отпаек и, кроме того, на звезду или треугольник. Это позволяет изменять напряжение переменного тока и, следовательно, постоянного тока ступенями по 8 В. Плавное регулирование напряжения в пределах каждой ступени производится дросселями насыщения. Переключение трансформатора производится без снятия нагрузки. Система регулирования напряжения связана с автоматической системой стабилизации силы постоянного тока с точностью ±2%.

Главный трансформатор получает питание от автотрансформатора с рядом отпаек. Переключая автотрансформатор на различные отпайки, возможно снижать напряжение еще в большей степени.

Постоянный ток в цехах электролиза передается мощными алюминиевыми шинами. Температура шин не должна превышать 70—

75° С. Для этого плотность тока в их поперечном сечении должна быть в пределах 0,55—0,75 А/мм². Для измерения силы тока в шины врезаются калиброванные сопротивления — участки шин, сопротивление которых точно определено. Измеряя падение напряжения на этих участках, судят о силе проходящего тока.

Для выключения серии электролизеров служат однополюсные разъединители. Для их включения и выключения электрическая нагрузка с серии на короткое время снимается. Для отключения отдельных электролизеров, стоящих в серии, служат переносные или перевозимые шунтирующие разъединители различной конструкции с воздушным или водяным охлаждением. Разъединители в разомкнутом состоянии подключаются к электролизерам, стоящим в серии до и после отключаемого электролизера, после чего разъединитель замыкают, выключая этим электролизер из электрической цепи (рис. 176). Для шунтирования электролизеров большой мощности разработаны выключатели с водяным охлаждением. У них плотность тока в токопроводах и контактах значительно выше, чем в выключателях с воздушным охлаждением, теплота Джоуля—Ленца без перегрева токоподводов и контактов интенсивно отводится водой в встроенных в них миниатюрных теплообменниках. Это позволяет уменьшить габариты и массу выключателей с водяным охлаждением по сравнению с выключателями с воздушным охлаждением.

I. СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ АККУМУЛЯТОРОВ [3, 4]

Сравнительные характеристики аккумуляторов *

Характеристика	Аккумуляторы				
	свинцовые	никель-железные ламельные	никель-кадмиевые ламельные	никель-кадмиевые герметичные НКГ	серебряно-цинковые
Удельная энергия по массе	1	0,9—1	0,9—1	2	4—5
Удельная энергия по объему	1	0,8—1,1	0,8—1,1	2	4—5
Срок службы	1	3—4	3—4	0,5—5	0,3—0,4
Работа при низких температурах	Хорошая	Плохая**	Удовлетворительная	Хорошая	Плохая
Способность к разряду форсированными режимами	»	»	Плохая	»	Хорошая
Сохранность заряда при хранении	1	0,5—1,0	Хорошая	»	2—3

* За единицу сравнения приняты показатели стартерных свинцовых аккумуляторов для грузовых автомобилей как наиболее массового вида продукции.

** Существует разработка никель-железных аккумуляторов небольших типов, хорошо работающих на холоде.

Сравнение стоимости аккумуляторов на 1 Вт·ч энергии *

Характеристика	Аккумуляторы					
	свинцовые стартерные	никель-железные ламельные тяговые	никель-кадмиевые			серебряно-цинковые
			ламельные	герметичные НКГ	дисковые	
Сравнительная стоимость	1	1,2	3	50	80	8
То же, на единицу срока службы	1	0,52	1,3	25	80	45
Доля сырья и полуфабрикатов в общей себестоимости, %	86	76	74	48	40	78
То же зарплата, %	3,2	5,5	4,2	10,6	16	4,7

* За единицу приняты расходы, пересчитанные на 1 Вт·ч энергии в стартерных свинцовых аккумуляторах.

Свинцовые аккумуляторы в основном целесообразно применять, когда требуются разряды большой мощности на холоде. Никель-железные аккумуляторы выгодны, когда требуется большой срок службы при разрядах длительными режимами. Герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы применяют, когда простота ухода и эксплуатационные достоинства (отсутствие выделения газов и др.) оправдывают их высокую цену. Серебряно-цинковые аккумуляторы используют в случаях, когда незаменимыми являются их высокие удельные характеристики.

II. ПОРЯДОК РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

В качестве примера приводится вариант последовательности проведения расчетов свинцовой аккумуляторной батареи.

1. Рассмотрение задания на проектирование. Согласование требуемых емкости, токовой нагрузки и допустимых пределов колебания напряжения батареи при заданных температурах. Согласование срока службы. Согласование особых требований к батарее (устойчивость к тряске, вибрации, сохранность заряда и др.).
2. Выбор типа батареи.
3. Выбор рецептуры активных масс.
4. Выбор типа токоведущих основ.
5. Расчет необходимого количества активных масс.
6. Расчет требуемой (габаритной) поверхности электродов.
7. Расчет числа и размеров пластин.
8. Выбор начальной и конечной концентрации электролита.
9. Расчет количества электролита.
10. Выбор типа и размеров сепараторов.
11. Определение габаритов блока.
12. Расчет токоведущих деталей.
13. Выбор бака, определение его размеров.
14. Определение удельных характеристик рассчитанной батареи.
15. Расчет внутреннего сопротивления батареи и ее баланс напряжения. Для других ХИТ порядок расчета будет аналогичным.

III. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ О НЕКОТОРЫХ АККУМУЛЯТОРАХ [3]

Справочные данные, необходимые для расчета аккумуляторов, можно разделить на 3 группы: 1) данные, которые можно рассчитать по законам Фарадея, Ома и др.; 2) данные, которые можно найти во многих распространенных справочниках; 3) данные, которые принимаются на основании опыта, накопленного при производстве и эксплуатации аккумуляторов. Некоторые сведения о величинах третьей группы приведены ниже.

А. Свинцовые аккумуляторы.

1. Расход свинца на 1 А·ч номинальной емкости аккумуляторов, г: стартерные аккумуляторы 30—44; стационарные аккумуляторы 131—104 г: мотоциклетные аккумуляторы 65.

2. Расход активной массы на 1 А·ч номинальной емкости, г: положительные электроды для стартерных аккумуляторов 9,5—11,0, положительные электроды для стационарных аккумуляторов 7,3—7,7, отрицательные электроды для стартерных аккумуляторов 8—10, отрицательные электроды для стационарных аккумуляторов 14,2.

3. Отношение масс: активная масса/токоотвод пластины, г: положительные электроды стартерных аккумуляторов 1,03—1,32, отрицательные электроды стартерных аккумуляторов 1,0—1,43.

4. Использование положительной активной массы стартерных аккумуляторов при разряде 10 ч режимом при 30° С 43—47%. Использование отрицательной активной массы стартерных аккумуляторов при разряде (—18° С) стартерным режимом 6—7% (10%). Использование H_2SO_4 в стартерных аккумуляторах при разрядах 10-часовым режимом 56—78%.

5. Размеры пластин стартерных аккумуляторов, мм: высота 119, 125, 135,5; ширина 143; толщина положительных пластин 1,8—2,6; отрицательных пластин 1,7—2,8.

6. Сокращение объема электролита при разряде. На 1 А·ч емкости 0,7—0.8 $см^3$.

Б. Щелочные ламельные аккумуляторы

1. Тяговые аккумуляторы ТНЖ. Масса на 1 А·ч 69—72 г, масса электролита 13,3—14 г/(А·ч).

2. Никель-кадмиевые (НК) и никель-железные (НЖ) аккумуляторы емкости до 100 А·ч. Масса на 1 А·ч 66—77 г, масса электролита 15 г/А·ч.

3. Закладка никеля на 1 А·ч 3,8—4,9 г, кадмия 2,3—2,7 г.

4. Разбухание ламельных положительных пластин при пиклировании 30—50%.

5. Сепараторный зазор 1,4—2,7 мм.

6. Доля общего объема, %: ТНЖ — активная часть (электроды, сепараторы) 75,5%, пространство над электродами — 17%, грязевое пространство 7,5%, НК — соответственно 83, 13, 4%.

7. Баланс масс никель-кадмиевого аккумулятора емкостью 70 А·ч. заграничной фирмы «Тюдор»: масса на 1 А·ч 68,5 г, положительная активная масса 12,6%, отрицательная активная масса 5,8%, ламельная лента 16,4%, ребра 3,2%, контактные планки 6,7%, борны 6,7%, корпус 17,1%, мелкие детали: гайки, шайбы, втулки изоляционные 10,5%, сепараторы 2,3%, электролит 18,7%.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дамье В. Н., Рысухин Н. Ф.** Производство первичных источников тока. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1975, с. 287.

2. **Дасоян М. А., Новодережкин В. В., Томашевский Ф. Ф.** Производство электрических аккумуляторов. — М.: Высшая школа, 1965, с. 412.

3. **Дасоян М. А.** Химические источники тока. 2-е изд. — Л.: Энергия, 1969, с. 587.

4. Прикладная электрохимия. 3-е изд., перераб./Под ред. А. Л. Ротиняна. — Л.: Химия, 1974, с. 536.

5. **Багоцкий В. С., Флеров В. Н.** Новейшие достижения в области химических источников тока. — М. — Л.: Госэнергоиздат, 1963, с. 255.

6. **Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Шляпников В. А.** Технология электрохимических производств./Под ред. Сучкова В. Н. — М.: Высшая школа, 1970, с. 424.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3
Введение 5

Часть первая

Электролиз водных растворов

Глава I. Получение водорода, кислорода электролизом воды. Получение тяжелой воды [1, 2] 8
§ 1. Способы получения водорода и кислорода 8
§ 2. Свойства водорода и кислорода и требование к сырью 9
§ 3. Теоретические основы процесса 11
§ 4. Электролиз под давлением 18
§ 5. Технологическая схема электролиза воды 19
§ 6. Техника безопасности 22
§ 7. Конструкции электролизеров 23
§ 8. Получение тяжелой воды 26
Глава II. Электролитическое производство хлора, едких щелочей (гидроксидов) и водорода [4—20] 29
Общие сведения 29
§ 1. Производство продуктов хлора и их применение 29
§ 2. Физические и химические свойства хлора, гидроксида натрия и водорода 30
§ 3. Продукты электролиза и их качество 32
§ 4. Сырье 34
§ 5. Электрохимические способы производства хлора и каустической соды 36
Особенности производства хлора и едких щелочей (гидроксидов) в электролизерах с твердым катодом 40
§ 6. Теоретические основы электролиза поваренной соли с твердым катодом 40
§ 7. Конструкция диафрагменных электролизеров с твердым катодом . . 59
§ 8. Технологическая схема электролизного цеха 66
§ 9. Выпаривание электролитических щелоков 68
§ 10. Очистка рассола для диафрагменного электролиза 80
Особенности производства хлора и щелочей в электролизерах с жидким катодом 89
§ 11. Теоретические основы электролиза поваренной соли с жидким катодом 89
§ 12. Технологическая схема цеха электролиза, оборудованного электролизерами с жидким катодом 102

Стр.

§ 13. Оборудование электролизного цеха. Конструкция электролизеров . 103
§ 14. Донасыщение анолита и очистка рассола для ртутного электролиза 110
§ 15. Очистка, охлаждение и компримирование водорода из ртутных ванн 115
§ 16. Ионообменный метод получения каустической соды и хлора [21—24] 116

Стадии производства, общие для обонх электрохимических методов получения хлора и каустика 118
§ 17. Охлаждение, осушка и перекачка хлора 118
§ 18. Сжижение хлора 125
§ 19. Плавка каустика 131
§ 20. Регенерация хлора из соляной кислоты электролизом 132
§ 21. Техника безопасности в хлорном производстве и охрана окружающей среды 133

Глава III. Электрохимическнй синтез неорганических соединенй [16, 18, 26]. Влияние разных электрохимическнх факторов на процессы электролиза 135
Полученне кислородных соединений хлора [4, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 26, 27, 28] 138

Глава IV. Производство гипохлорита натрия 139
§ 1. Общие сведения 139
§ 2. Теоретнческие основы процесса и примеры его осуществления . . . 139
§ 3. Аппаратура, используемая в пронзводстве гипохлорита натрия . . 142

Глава V. Производство хлората натрия 144
§ 1. Общие сведения 144
§ 2. Теоретические основы 145
§ 3. Технология и технологические схемы производства 148
§ 4. Аппаратура, нспользуемая в производстве хлората натрия 152

Глава VI. Производство хлорной кислоты [4, 26, 27] 155
§ 1. Общие сведенння 155
§ 2. Выбор условий электросинтеза 156
§ 3. Технология производства и используемая аппаратура 157

Глава VII. Производство перхлоратов [4, 25, 27] 159
§ 1. Общие сведения 159
§ 2. Теоретические основы 159
§ 3. Технология и технологическая схема производства 161
§ 4. Электролнзеры для получения перхлората натрия 162
§ 5. Техника безопасиости при работе с кислородиыми соеднненнями хлора 164

Глава VIII. Получение пероксодвусерной (надсерной) кислоты, ее солей и пероксида (перекиси) водорода [17, 19, 27, 29, 30] 164
§ 1. Общне сведения 164
§ 2. Теоретические основы процессов получения пероксодвусерной кислоты и пероксодисульфата аммония 165
§ 3. Технология и технологические схемы получения пероксодвусерной кислоты, пероксодисульфатов аммония и калия и пероксида водорода 169

§ 4. Аппаратура, используемая в производстве пероксодвусерной кислоты, ее солей и пероксида водорода 174
§ 5. Техника безопасности в производстве пероксида водорода и охрана окружающей среды 176
Получение кислородных соединений марганца [31—44] 177

Глава IX. Производство электролитической двуокиси марганца — диоксида марганца (ЭДМ) 177
§ 1. Общие сведения 177
§ 2. Теоретические основы процессов 178
§ 3. Влияние условий электролиза на качество диоксида марганца . . . 182
§ 4. Технология, технологическая схема производства и аппаратура . . 182
§ 5. Электролизеры для получения ЭДМ 185
§ 6. Получение гопкалита 186

Глава X. Производство пермангаиата калия 187
§ 1. Общие сведения 187
§ 2. Теоретнческне осиовы процесса получения перманганата по полуэлектрохнмическому способу 188
§ 3. Техиология и технологическая схема производства полуэлектрохимического метода 189
§ 4. Теоретические осиовы электрохимического метода 191
§ 5. Технология и технологическая схема производства электрохимического метода 193
§ 6. Аппаратура, используемая в производстве 195
§ 7. Техиика безопасности при получении марганцевых препаратов и охрана окружающей среды 198

Глава XI. Получение пероксобората (пербората) иатрия [17, 19, 27] 199
§ 1. Общие сведения 199
§ 2. Теоретические основы электроснитеза пероксобората иатрия 199
§ 3. Технология процесса 200

Глава XII. Получение гексацнано-(III)феррата калия (красиой кровяной солн) [16, 17] 200
§ 1. Общие сведения 200
§ 2. Условия электросинитеза 201
§ 3. Технология процесса 202

Глава XIII. Получение продуктов методом электроокисления с использованием растворимых металлических аиодов [18, 19, 27] 202
§ 1. Получение оксидов меди 203
§ 2. Получение свннцовых белил 203

Глава XIV. Применение электрохимических методов для регенерации отходов производства [27] 204
§ 1. Электрохимическая регенерация маргаицевых окислителей 204
§ 2. Электрохимическая регенерация двухромовой кислоты 205
§ 3. Регенерация травильных растворов 205

§ 4. Другие способы электрохнмической регенерации отходов производства 206
Глава XV. Электрохимический синтез продуктов на катоде [27] 206
§ 1. Получение пероксида водорода 206
§ 2. Получение гидросульфита (дитионата) натрия 207
§ 3. Получение гидроксиламина 208
Литература 209

Часть вторая

Электролиз расплавленных сред [1—21]

Глава XVI. Краткие сведения об электролизе расплавленных сред и его особенностях [1, 2, 3, 5, 17] 211
Глава XVII. Производство натрия [2, 4, 7, 8, 9, 11, 21] 217
§ 1. Общие сведения 217
Получение натрия из гидроксида натрия 219
§ 2. Теоретнческне основы 219
§ 3. Техиологня пронзводства 220
§ 4. Аппаратура, используемая в производстве натрия из гидроксида натрия 222
Получение натрия из хлорида натрня 224
§ 5. Теоретические основы процесса 224
§ 6. Технология и технологическая схема производства 228
§ 7. Аппаратура, используемая в пронзводстве натрия из хлорида натрия 232
§ 8. Новые направления в технологии получення щелочиых металлов . 239
Глава XVIII. Производство калия [4, 10, 11] 240
§ 1. Общне сведения 240
§ 2. Способы получения калия 241
§ 3. Электрохимический способ получения калия 242
Теоретические основы нолучения электролизом сплава свинец—калий и вакуумиой его разгонки 242
§ 4. Технология и технологическая схема производства 245
§ 5. Аппаратура, используемая в производстве калия 247
Глава XIX. Получение тройного сплава свинец—натрнй—калий [2, 4] . . 248
§ 1. Общие сведения 248
§ 2. Теоретическнс основы процесса получения электролитического тройного сплава 249
§ 3. Технология производства 250
§ 4. Аппаратура, используемая в производстве электролитического тройного сплава 252
§ 5. Усовершенствование технологии процесса получения электролитического и термического тройиого сплава 253
§ 6. Системы автоматического регулнрования, снгиализации и автоматического контроля в производствах натрия и калия 254
§ 7. Вопросы техники безопасностн, охраны труда н охраны окружающей среды в производствах натрия, калия и тройного сплава . . . 254

Глава XX. Получение кальция [12, 13] 256
§ 1. Общие сведения 256
§ 2. Теоретические осиовы получеиия кальция 256
§ 3. Технология процесса получения кальция электролизом с жидким катодом 259
§ 4. Аппаратура, используемая в производстве кальция 260
Глава XXI. Производство фтора [14, 15] 263
§ 1. Общие сведения 263
§ 2. Теоретические основы процессов получения фтора 264
§ 3. Техиология и технологическая схема производства 265
§ 4. Контроль производства 268
§ 5. Аппаратура, используемая в производстве фтора 268
§ 6. Техиика безопасиости, охрана труда, промышлеииая саинтария и охрана окружающей среды 272
Глава XXII. Производство алюминия [1, 2, 5, 16, 17, 18] 273
§ 1. Общие сведения 273
§ 2. Теоретические осиовы процесса 274
§ 3. Техиология производства алюминия 278
§ 4. Аппаратура, используемая в производстве алюмииия 281
Глава XXIII. Производство магния [2, 19, 20] 284
§ 1. Общие сведения 284
§ 2. Теоретические осиовы процесса электролиза 285
§ 3. Технология производства магния 287
§ 4. Аппаратура, используемая в производстве магния 289
Литература 293

Часть третья

Гидроэлектрометаллургия [1—8]

Глава XXIV. Гидроэлектрометаллургия 295
§ 1. Осиовы процессов 295
Получение металлов методом электрорафиннрования 303
§ 2. Электролитическое рафиинроваиие меди 303
§ 3. Электролитическое рафиинроваиие серебра 305
§ 4. Электролитическое рафинирование золота 306
§ 5. Электролитическое рафиинроваиие иикеля 306
§ 6. Электролитическое рафинирование свиица 307
§ 7. Электролитическое рафиинроваиие сурьмы 308
§ 8. Электролитическое рафиинроваиие олова 308
Получение металлов методом электроэкстракции 309
§ 9. Электроэкстракция меди 309
§ 10. Электролитическое получение цинка 309
§ 11. Электролитическое получение маргаица 311
§ 12. Электролитическое полученне железа 312

Стр.

§ 13. Электролитическое получение кобальта 312
§ 14. Электролитическое получение хрома 313
Литература 314

Часть четвертая

Химические источники тока и преобразователи тока

Глава XXV. Введение [4] 315
§ 1. Назначение химических источников тока. Их роль в народном хозяйстве 315
§ 2. Принцип действия и основные типы химических источников тока . 316
§ 3. Основные характеристики ХИТ 317

Глава XXVI. Химические источники тока одноразового действия [1, 4, 5] 320
§ 1. Электрохимические системы, используемые в элементах. Предъявляемые к ним требования и их назначение 320
§ 2. Марганцево-цинковые элементы 322
§ 3. Производство марганцево-цинковых элементов 332
§ 4. Медно-оксидные источники энергии (МОЭ) 340
§ 5. Ртутно-цинковые источники энергии 342
§ 6. «Резервные» элементы. Элементы с положительными электродами из солей металлов (магний-солевые источники тока) 347
§ 7. Элементы с газовыми (воздушными) электродами 349
§ 8. Некоторые перспективные системы ХИТ 351

Глава XXVII. Топливные элементы (ТЭ) [4] 352
§ 1. Принцип действия 352
§ 2. Низкотемпературные ТЭ 353
§ 3. ТЭ, работающие при средних и высоких температурах 354

Глава XXVIII. Свинцовые кислотные аккумуляторы [3, 4] 355
§ 1. Устройство свинцовых аккумуляторов и основные процессы при их работе 355
§ 2. Разновидности свинцовых аккумуляторов 357
§ 3. Процессы при заряде и разряде аккумуляторов 359
§ 4. Емкость аккумуляторов 360
§ 5. Меры для уменьшения пассивации электродов, саморазряда и газовыделения в аккумуляторах 363
§ 6. Срок службы свинцовых аккумуляторов 364
§ 7. Коррозия токоотводов положительных электродов 366
§ 8. Сепараторы свинцовых аккумуляторов 367
§ 9. Электролит свинцовых аккумуляторов 368

Глава XXIX. Производство свинцовых аккумуляторов [2, 3, 4] 369
§ 1. Схема процесса изготовления аккумуляторов с пастированными пластинами 369
§ 2. Литье 370
§ 3. Приготовление порошка 372
§ 4. Изготовление пластин 374

Стр.

§ 5. Формироиаиие 376
§ 6. Сушка пластин и сборка батарей 378
§ 7. Производство пластин для стациоиариых аккумуляторов 379
§ 8. Уход за свиицовыми аккумуляторами в эксплуатации 380
§ 9. Техиика безопасиости и охраиа окружающей среды в производстве свинцовых аккумуляторов 381

Глава XXX. Щелочиые иикель-железиые и иикель-кадмиевые аккумуляторы [3, 4] 382

§ 1. Прииции действия и разиовидиости щелочиых иикель-железиых и никель-кадмиевых аккумуляторов 382
§ 2. Оксидно-никелевый электрод 387
§ 3. Железиый и кадмиевый электроды 388
§ 4. Герметизация щелочиых аккумуляторов 390
§ 5. Электролит, сепараторы и ход разряда и заряда иикель-железных и иикель-кадмиевых аккумуляторов 391
§ 6. Уход за щелочиыми аккумуляторами 393

Глава XXXI. Производство иикель-железиых и никель-кадмиевых аккумуляторов [2, 3, 4] 394

§ 1. Производство оксидно-никелевой активиой массы 394
§ 2. Производство железиой и кадмиевой активиых масс 396
§ 3. Изготовлеиие ламельных пластии и аккумуляторов 398
§ 4. Изготовление безламельных пластии и аккумуляторов 400
§ 5. Техиика безопасности и охрана окружающей среды в производстве щелочных аккумуляторов 402

Глава XXXII. Серебряио-цииковые и серебряио-кадмиевые аккумуляторы [4, 5] 403

§ 1. Процессы при работе серебряно-цииковых аккумуляторов и их показатели 403
§ 2. Производство серебряио-цииковых и серебряио-кадмиевых аккумуляторов 407

Глава XXXIII. Преобразоваиие переменного тока в постоянный и его коммуиикация 409

Приложеиия 414
I. Сравиеиие различиых типов аккумуляторов [3, 4] 414
II. Порядок расчета химических источиików тока 415
III. Справочиые даиные о иекоторых аккумуляторах [3] 415
Литература 416