

УДК 541.135.3

О. Г. Зарубицкий

НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ПРИЕМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

Обобщены и проанализированы особенности предложенных в последнее время нетрадиционных методов получения и рафинирования легкоплавких цветных и редких металлов (Bi, Pb, Sn, In, Ga и др.) в расплавленных электролитах. Описаны новые устройства высокотемпературных электрохимических реакторов, в частности, для реализации процессов электропереноса металлов с катода на анод, тонкослойного электролиза, электролитического переплава, электрофльтрации.

Электролиз расплавленных солей обычно применяется [1] для получения легкоплавких (Mg, Al), щелочных (Na, Li), тугоплавких (Zr, Be, Ti) металлов, выделение которых из водных растворов невозможно. Преимущественно используются хлоридные, хлоридно-фторидные электролиты. В наиболее крупнотоннажном алюминиевом производстве в качестве электролита более столетия служит криолито-глиноземный расплав, так как до сих пор не был найден другой подходящий растворитель глинозема, кроме криолита. Лишь в последнее время в работе [2] показано, что Al_2O_3 хорошо растворяется в эвтектическом расплаве тетрафторборатов натрия и калия (7.0 ± 0.3 % (мас.) при 700 °C). Электролиз смеси $(NaBF_4-KBF_4)-Al_2O_3$ при температуре $680-720$ °C можно использовать в металлургии алюминия и его сплавов.

Традиционными приемами при техническом электролизе ионных расплавов, обеспечивающими получение желаемых технико-экономических показателей, в основном, являются: осуществление процесса при возможно низкой температуре, достижение максимально высокого выхода по току, устранение образования в электролите субионов, тщательное обезвоживание расплава и др. [1].

При этом достижение положительных результатов преимущественно осуществляется эмпирическим путем. В этой связи показательно мнение известного электрохимика А. П. Деспича [3]: "Можно без преувеличения сказать, что исследователи в области создания наиболее важных электрохимических устройств и технологии — главным образом инженеры-механики и электрики — использовали из фундаментальных знаний электрохимии только законы Фарадея. Достигнутые оптимальные результаты были основаны на профессиональном здравом смысле (например, сближение электродов или применение кон-

центрированных растворов для снижения сопротивления элемента). Таким образом, наиболее важные электрохимические технологии остались практически неизменными в отношении собственно электрохимии, а все внесенные усовершенствования касались чисто инженерной стороны".

В настоящей обзорной статье обобщены некоторые из нетрадиционных приемов электролиза ионных расплавов (и высококонцентрированных водных растворов), дающие качественно новые результаты, которые не всегда могли бы предсказать и объяснить инженеры-механики и электрики. Изложенные в этой работе исследования и разработки выполнены в Институте общей и неорганической химии НАН Украины. Использование именно таких неординарных подходов в пирометаллургии позволило разработать и впервые в мире реализовать в промышленности оригинальные методы получения и рафинирования висмута и свинца (2), галлия (1) и индия (4) электролизом солевых расплавов. Здесь цифры в скобках указывают количество предприятий, на которых внедрены соответствующие технологии.

К числу наиболее существенных разработок в этой области относится открытое явление переноса металлов с катода на анод при электролизе ионных расплавов [4]. Сущность данного эффекта заключается в том, что при катодной поляризации жидкого тяжелого цветного металла наблюдается его растворение и выделение на аноде в элементарном состоянии. Первую стадию, то есть растворение металла на катоде, точнее убыль концентрации висмута (с 0.107 до 0.021 %) из катодно поляризованного висмутсодержащего черного свинца при электролизе расплавленного едкого натра, наблюдал Дитмер. В его опыте [5] в качестве анода использовался жидкий свинец. На этом электроде протекал тривиальный процесс: электрохимическое окисление анодно

поляризованного металла с образованием его оксидов, то есть шлама. Извлеченный из катодного сплава висмут концентрировался (до 6,6 %) в виде оксидов в этом шламе. Изобретатель указывает, что при этом не происходит осаждения висмута на свинцовом аноде либо на стальных деталях анодной емкости. К сожалению, в патенте [5] отсутствуют сведения о том, могут ли металлы-примеси (кроме висмута) растворяться из катодно поляризованного свинцового сплава, можно ли на аноде выделить элементарный металл, протекает ли катодное растворение в других расплавленных электролитах (кроме щелочи), какими свойствами должны обладать металлы и сплавы, а также ионные расплавы, чтобы данный эффект имел место. Существенно другое, Дитмер [4] отметил проявление лишь одного фрагмента процесса, а именно растворение примеси висмута из катодно поляризованного Pb—Bi сплава, однако не наблюдал и не зафиксировал явление в целом, то есть катодное растворение металла и последующее его выделение на аноде в элементарном виде.

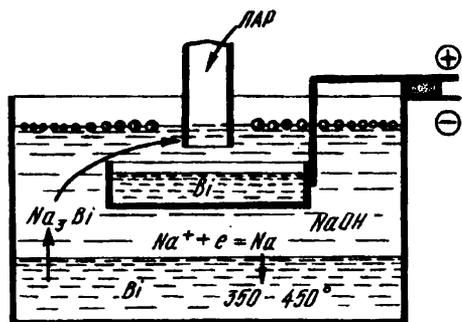


Рис. 1. Перенос металла с катода на анод.

Принципиальная схема электрохимического реактора для исследования переноса металлов с катода на анод приведена на рис. 1 [6]. Следует отметить, что этот рисунок отображает частный случай, а именно, перенос висмута с катода на анод. На жидком катоде выделяется активный металл (Na, K, Ca) с образованием интерметаллида, например Na_2Sn , Ca_3Pb , KBi_2 и т. д., который переходит в расплавленный электролит преимущественно в виде суспензии. Частицы интерметаллида на аноде разлагаются (окисляются) с выделением металла катода. В качестве катода были исследованы металлы с высокими значениями электроотрицательности (Bi, Pb, Sn, Cd, Zn), сплавы свинца с Sb, Tl, Ag, As. Электролитами служили щелочи, нитраты, смеси галогенидов и другие [6—13]. Несомненно, наиболее существенным в этом процессе является выделение на аноде

чистого элементарного металла, в виде королька, порошка, сплошного гальванопокрытия. Всесторонне исследованы механизм и кинетика химических и электрохимических реакций, протекающих при электропереносе металлов с катода на анод. В частности, установлено [6—9], что этот эффект проявляется в том случае, когда величина электроотрицательности металла катода выше 1,5 (по Полингу), а степень ионности связи в образующемся интерметаллиде выше 6 %. При этом эффективность переноса возрастает с увеличением значений указанных характеристик, теплот образования синтезированных интерметаллических соединений. Окисление последних на аноде протекает при минимальном отклонении потенциала этого электрода в сторону положительных значений. Примечательно, что величина растворимости интерметаллидов в ионном расплаве не оказывает существенного влияния на эффективность этого процесса (она может составлять менее 0,5 %), так как интерметаллические соединения переносятся от катода к аноду, в основном, в виде суспензированных частиц благодаря электрофорезу и конвекции.

При выполнении опытов по изучению переноса металлов с катода на анод наблюдалось интересное явление — спустя некоторое время после включения тока на поверхность гидроксидного расплава всплывали мелкие корольки металла (Bi, Pb) диаметром 0,4—0,7 мм, которые затем укрупнялись и опускались вниз на подину электролизера [7]. Необычность этого эффекта заключается, в частности, в том, что плотность висмута и свинца примерно в 6 раз выше плотности электролита. Иногда поверхность электролита, покрытая порошками этих металлов, достигала 40—70 % от общего зеркала расплава (рис. 1).

Явление электропереноса металлов с катода на анод было использовано при разработке методов катодного и катодно-анодного рафинирования [6, 10, 11]. Оригинальность и необычность первого из этих методов состоит в том, что рафинируемый металл подвергается не анодной (как это всегда делается), а катодной поляризации (табл. 1). В результате протекания интерметаллидных процессов избирательно извлекаются примеси при незначительном расходе электроэнергии, а основной металл не претерпевает электрохимических превращений. При катодно-анодном рафинировании после первой стадии (когда очищаемый металл служит катодом) осуществляется переполюсовка и протекает анодное рафинирование, при котором из уже анодно поляризованного металла электрохимически удаляются более электроотрицательные примеси. В отличие от этого в широко

| Рафинирование | Рафинируемый металл | Примесь | Электролит | Катодный процесс | Анодный процесс |
|-----------------|---------------------|---------|---|--|---|
| Обычное | Zn | Cu | ZnCl ₂ —KCl—NaCl | Zn ²⁺ + 2e → Zn | Zn → Zn ²⁺ + 2e |
| Анодное | Bi | Pb | PbCl ₂ —ZnCl ₂ —KCl | Pb ²⁺ + 2e → Pb | Pb → Pb ²⁺ + 2e |
| Катодное | Pb | Bi | NaOH | 3Na ⁺ + 3e + Bi → Na ₃ Bi | Na ₃ Bi → 3Na ⁺ + 3e + Bi |
| Катодно-анодное | Sn | Sb | CaCl ₂ —NaCl—KCl | 3Ca ²⁺ + 6e + 2Sb → Ca ₃ Sb ₂ ; Na ⁺ + e → Na | Ca ₃ Sb ₂ → 3Ca ²⁺ + 6e + 2Sb, 2Cl ⁻ → Cl ₂ + 2e; Ca → Ca ²⁺ + 2e |

распространенных в промышленности технологических процессах основная масса очищаемого металла (свыше 95 %) электрохимически переносится с анода на катод, что требует большого расхода электроэнергии и обуславливает значительную длительность операции. Поэтому применение новой (необычной с точки зрения электрохимии) технологии позволяет сократить длительность химико-металлургического передела и расход электроэнергии в 10—20 раз, получить чистый металл и селективно извлечь все примеси в полупродукты, пригодные для последующей нетрудоемкой переработки.

Как известно, при электролитическом получении металлов (например, магния, натрия, алюминия, бериллия) осуществляют весьма тщательное обезвоживание электролита, так как попадание влаги в расплав резко снижает выход по току, вызывает обильное шламообразование и обуславливает ряд других нежелательных явлений. Вместе с тем установлено [6, 13], что при фиксируемых условиях электролиза ввод водяного пара в гидроксидный расплав, в котором осуществляется катодное разделение висмутистого свинца, уско-

ряет процесс и уменьшает расход электроэнергии в 2—3 раза (рис. 2). Исследования показали [6, 13], что это явление обусловлено своеобразными закономерностями катодного рафинирования, протекающего с образованием твердых интерметаллидов на катодной поверхности и переходом их в ионный расплав в суспендированном состоянии. Основное количество этих интерметаллических соединений окисляется на аноде продуктами разложения ионов OH⁻, т. е. водой и кислородом. Вместе с тем окислители (H₂O и O₂) используются недостаточно эффективно в гетерогенной реакции, так как подавляющая их масса улетучивается из электролита. Таким образом, наблюдается дефицит окисляющих агентов, снижающий анодный выход металла, что компенсируется вводом в расплав воды.

Следует отметить, что полученные результаты исследования электролиза гидратированного расплавленного едкого натра были использованы при разработке метода получения водорода из отработанного водяного пара атомных и тепловых электростанций [14—16]. Сущность этого процесса заключается в следующем. На поверхность расплава на основе щелочей подается водяной пар, который усваивается электролитом. На катоде выделяется чистый водород при выходе по току 96—99 %, плотности тока 1.5—3.0 А/см² и температуре 280—350 °С. Напряжение на ванне существенно ниже, чем на электролизере по производству водорода из водного раствора щелочей за счет уменьшения напряжения разложения воды при повышенной температуре и устранения явлений перенапряжения электродных процессов разряда ионов H⁺ и OH⁻. Расход электроэнергии составляет 3.5—4.3 кВт·ч/нм³ H₂. Если вести электролиз гидратированного хлоридно-гидроксидного расплава при температуре 600—850 °С и плотности тока 0.5—2.0 А/см², то расход электроэнергии на получение водорода равен 1.9—3.5 кВт·ч/нм³ H₂ [17]. Соответствующие парамет-

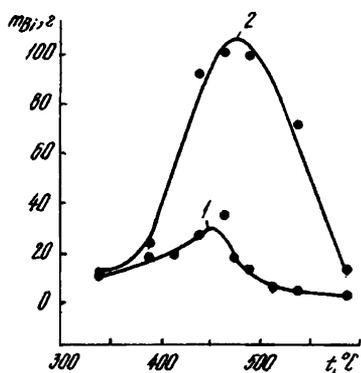


Рис. 2. Температурная зависимость массы собранного на аноде металла: 1 — электролиз обезвоженного NaOH, Q=40 А·ч; 2 — электролиз гидратированного NaOH, Q=60 А·ч.

ры при электролизе щелочных растворов обычно имеют следующие значения: $i = 0.5\text{--}2.0 \text{ А/см}^2$, $W = 4.5\text{--}5.5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/нм}^3 \text{ Н}_2$.

При техническом электролизе расплавленных солей стараются воспрепятствовать образованию субионов, например, ионов Al^+ , Mg^+ при производстве алюминия, магния [1]. Наличие ионов низшей валентности в расплаве обуславливает снижение выхода по току за счет частичного восстановления ионов Al^{3+} , Mg^{2+} на катоде до субионов и окисления их на аноде, обуславливает нестабильность электролита по составу и другие недостатки. Это общепринятое правило [1], которым, однако, нельзя во всех случаях руководствоваться.

Если система обладает свойствами, обуславливающими образование в ней субионов, то в некоторых процессах надо не стремиться подавить их появление, а наоборот, создать максимально благоприятные условия для перевода всех ионов электрохимически активного металла в катионы низшей валентности. Это было сделано [18, 19] при разработке метода рафинирования индия в ионных расплавах. Особенность этого процесса состоит в том, что в качестве электролитического вещества служит именно субион In^+ и в то же время в электролите ионов In^{3+} практически нет. При электролизе выход по току достигает 100 % при расчете на участие в электродных процессах одновалентного индия. Следовательно, этот параметр в данном случае в 3 раза выше, чем при электролизе водного раствора, содержащего ион индия в обычной степени окисления +3. Таким образом, к.п.д. созданного и реализованного в промышленности процесса достигает 300 % по сравнению с широко ранее применявшимся в гидрометаллургии. Еще более важно то, что "отрицательное" влияние реакции образования субионов на экономичность и производительность метода рафинирования использовано для достижения существенного положительного эффекта.

Для очистки легкоплавких тяжелых металлов обычно рекомендуется метод двухслойного электролиза, поскольку в данном случае метод трехслойного рафинирования [1] невозможно реализовать. Нельзя подобрать электролит, плотность которого была бы больше, чем у тяжелого металла (Pb , Bi , Zn , In , Sn и др.) или сплава на его основе. Схема электролизера, в котором проводится разделение сплава металлов, рафинирование, приведена на рис. 3 [20—21]. Недостатком такого электролизера является большое межэлектродное расстояние, неравномерность в распределении анодной и катодной плотности тока на

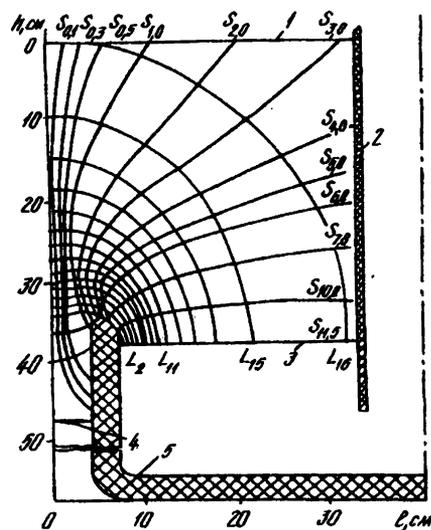


Рис. 3. Электрическое поле промышленной ванны: 1 — уровень электролита; 2 — изолятор анодного токоподвода; 3 — уровень анодного сплава; 4 — уровень катодного металла; 5 — анодная кварцевая емкость; S — эквипотенциальные линии; L — силовые линии тока.

электродах, что сказывается на качестве рафинируемого металла. Более существенна другая проблема — создание надежной в эксплуатации перегородки из диэлектрика, разделяющей жидкие катод и анод (рис. 3). Такая перегородка пропитывается электролитом в процессе электролиза, разбивается током. Поэтому актуальна проблема создания беспористой, механически и термически прочной перегородки при создании подобных электрохимических реакторов. В этом направлении выполнено значительное количество работ. В настоящее время подобные электролизеры реализованы в промышленности для получения висмута и свинца [19].

Что касается устройства электролизера для рафинирования индия в электролите, содержащем субионы этого металла, то оно принципиально отличается от описанного выше. В созданных промышленных электролизерах [22, 23], освоенных на ряде заводов, перегородка, разделяющая жидкие анодный и катодный металлы, не прочная, не толстая и беспористая, а, наоборот, тонкая, весьма пористая (пористость более 90 %), не является препятствием пропускаемому через нее постоянному электрическому току. Обычно это кварцевая ткань толщиной 0.5—1.0 мм, пропитанная "рабочим" электролитом. Она непроницаема для металла и проницаема для его ионов. Вначале были созданы и освоены однополярные электролизеры [23], затем биполярные [21, 22], при этом в последних основой биполярного электрода слу-

жила углеграфитовая ткань. Благодаря данным материалам (тканям) удалось решить проблему надежного разделения жидкометаллических электродов и разместить их параллельно друг другу [21]. В таких устройствах тяжелый металл анода и биполяра находится в подвешенном состоянии на тканях. При использовании биполярного электролизера чистота рафинированного металла (индия) выше, чем при отсутствии дополнительного электрода. Примеси концентрируются на биполярном электроде [21—22].

Качественно новые результаты достигнуты в случае применения так называемого тонкослойного электролиза [24]. В таком электрохимическом реакторе электролит находится только в порах ткани. Расстояние между жидкими катодом и анодом равно толщине этого тканого материала. Результаты исследования закономерностей тонкослойного электролиза описаны в работах [25—27]. По сравнению с обычным электролизом в данном случае достигаются следующие преимущества: уменьшается расход индийсодержащего электролита в 200—400 раз; сокращается расход электроэнергии в 2—3 раза; повышается степень очистки металла от примесей в 10 раз за одну операцию. Именно тонкослойный электролиз был использован для рафинирования висмута, находящегося в расплаве в виде трехвалентных и одновалентных ионов. При этом применен нетрадиционный прием, заключающийся в следующем. Обычно электрохимики стремятся создать такой технологический процесс, который бы обеспечивал максимальный выход по току, т. е. близкий к 100 %. Однако, как оказалось, такое стремление не является всегда оправданным и само собой разумеющимся. Иногда наибольший эффект достигается при обеспечении нулевого выхода по току рафинируемого металла. Экспериментально показано [26, 28], что при рафинировании висмута в хлоридном расплаве от более электроотрицательных примесей наибольший положительный эффект, а именно максимальное извлечение рафинируемого металла (Bi) и очистка его от примесей достигается при выходе по току висмута, близком к нулю.

В результате выполненных исследований установлено [26, 28], что отсутствие массообмена висмута между электродами наблюдается при определенных условиях электролиза, а именно при плотности тока не выше 2000 А/см^2 . Из табл. 2 видно, что при рафинировании этого металла от свинца в хлоридном расплаве с повышением плотности тока больше Bi выделяется на катоде. При плотностях тока, равных или меньших 2000 А/м^2 , после извлечения свинца из

Т а б л и ц а 2

Показатели электрохимического извлечения свинца из висмута методом тонкослойного электролиза ($m_{\text{Bi-Pb,исх}} = -0.26 \text{ кг}$, $C_{\text{Pb, исх}} = 11.0 \%$ (мас.), $Q = 8.0 \text{ А} \cdot \text{ч}$, $t = 410 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$)

| Плотность тока, $i \cdot 10^{-3}$, А/м^2 | Выход по току свинца на катоде | Остаточное содержание свинца в висмуте, $C \cdot 10^3$ | Выход по току висмута в катодный металл |
|--|--------------------------------|--|---|
| | % | | |
| 2.0 | 92.2 | 5.6 | 0.09 |
| 2.3 | 92.3 | 5.5 | 0.40 |
| 4.6 | 92.1 | 3.5 | 0.80 |
| 9.3 | 92.3 | 3.0 | 1.50 |
| 18.5 | 92.2 | 1.4 | 1.90 |

сплава практически не наблюдается массоперенос висмута с анода на катод [28, 29].

Особенности электрохимического поведения висмута при тонкослойном электролизе можно объяснить участием в электродных процессах субиона Bi^+ . Первоначально анодное растворение данного металла сопровождается образованием ионов Bi^{3+} и Bi^+ [26, 28]. Электродные процессы с участием ионов висмута в упрощенном виде можно представить следующими реакциями: на аноде $\text{Bi}^+ - 2e \rightarrow \text{Bi}^{3+}$; на катоде $\text{Bi}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Bi}^+$. Поскольку процесс анодного растворения и катодного восстановления происходит в ограниченном и замкнутом пространстве, а электроды находятся в непосредственной близости друг от друга, то между ними возникает градиент концентраций продуктов разряда-ионизации. За счет этого промежуточные частицы восстановления на катоде Bi^+ диффундируют к аноду и окисляются на нем, регенерируя при этом ионы висмута Bi^{3+} . При тонкослойном электролизе, в отличие от обычного объемного, возможны условия, при которых потоки частиц различных валентных форм между электродами равны между собой, что и обуславливает элиминацию массопереноса с анода на катод.

Особенности электрохимического поведения при тонкослойном электролизе металлов, образующих окислительно-восстановительные системы, нашли свое проявление и на вольт-амперных характеристиках (рис. 4). Отмечено [29], что на поляризационных кривых в тонкослойной ячейке наблюдаются участки предельных токов, которые при обычном объемном электролизе отсутствуют. Элиминация массопереноса имеет место при плотностях тока, не превышающих плотность предельного тока на поляризационной кривой. При более высоких значениях данного параметра

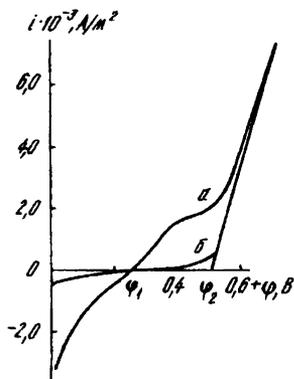


Рис. 4. Поляризация висмутового анода в расплаве хлоридов цинка и щелочных металлов при тонкослойном (а) и объемном (б) электролизе.

поток ионов висмута с анода на катод превышает обратный поток частиц Bi^+ на анод и на катоде происходит выделение этого металла. Следует отметить, что элиминация массопереноса висмута с анода на катод не влияет на перенос растворенных в них металлов с более электроотрицательным потенциалом (табл. 3). Обнаруженное явление имеет существенное значение для практики рафинирования легкоплавких цветных металлов, поскольку позволяет значительно сократить их потери при электролизе.

Обычно при реализации электрометаллургических процессов ионных расплавов подбирают однородный нерасплаивающийся электролит, что позволяет получать стабильные результаты при электролизе. Однако такой подход не всегда является оправданным. В частности, разработан и внедрен в промышленность двухслойный электролит [30, 31]. В его состав входят соли PbCl_2 , ZnCl_2 , KCl , NaCl , причем в верхнем слое содержится электромоторного вещества всего 0.2—

Т а б л и ц а 3

Показатели рафинирования висмута при тонкослойном электролизе ($i = 2000 \text{ A/m}^2$, $m_{\text{исх}} = 0.129 \text{ кг}$, $t = 410 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$)

| Количество пропущенного электричества, А·ч | Концентрация примесей в висмуте, % (мас.) | | | | Потери висмута на аноде, % |
|--|---|-------|---------|------|----------------------------|
| | Pb | Ag | Cu | Cl | |
| 0 | 7.0 | 0.20 | 0.01 | — | — |
| 2.33 | 0.43 | 0.19 | 0.0009 | — | — |
| 2.56 | 0.23 | 0.18 | 0.0005 | 0.08 | 1.1 |
| 2.80 | 0.04 | 0.15 | 0.00007 | 0.32 | 1.2 |
| 3.38 | 0.007 | 0.10 | 0.00002 | 0.79 | 1.3 |
| 3.97 | 0.0004 | 0.069 | 0.00002 | 0.81 | 1.5 |

0.5 % (мас.) (в пересчете на свинец), а в нижнем — 48–54 %. Свыше 90 % пропускаемого через электролизер тока протекает через нижний слой многокомпонентного расплава, верхний слой, бедный по содержанию электромоторного вещества, играет роль буфера, т. е. индифферентной солевой подушки. Необычность этого явления заключается в том, что при высокой температуре образуются два однородных слоя солевого расплава. Даже после тщательного перемешивания происходит расслаивание электролита с получением исходных смесей с прежними характеристиками. Применение такого оригинального электролита обеспечивает сокращение расхода электроэнергии, уменьшает потери дорогого и токсичного хлорида свинца, исключает загрязнение атмосферы этим веществом. Это обусловлено тем, что верхний слой содержит очень мало токсичного и летучего соединения — PbCl_2 .

Традиционно рекомендуется вести электролиз при возможно низкой температуре, однако при такой, чтобы электролит (и часто металл) находился в расплавленном состоянии. С повышением температуры снижается выход по току металла, растут его потери за счет окисления и взаимодействия с компонентами расплава. Вместе с тем в некоторых случаях целесообразно вести электролиз при повышенных температурах с целью достижения более высокого выхода по току и качества получаемого металла (висмута, серебра). В случае электропереноса висмута, его сплава со свинцом с катода на анод с повышением температуры интенсифицируются процессы массообмена в электролите и, особенно, в катодном сплаве, что способствует увеличению выхода металла на аноде и степени разделения сплава [13]. При дальнейшем повышении температуры выход металла снижается в связи с падением интенсивности синтеза интерметаллидов.

В случае анодного разделения серебристого свинца в расплаве $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{PbO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ с повышением температуры в менее вязком электролите мелкие корольки катодно выделенного металла (Pb) эффективнее коагулируют и оседают на дно электролизера, а не рассеиваются в объеме расплава с последующим окислением на аноде [33, 34].

Широко известен метод электрошлакового переплава для рафинирования стали и цветных металлов [35]. Сущность его заключается в том, что слиток металла постепенно расплавляется и, опускаясь через слой рафинирующего шлака, очищается от некоторых примесей, главным образом от неметаллических (O_2 , S, P). Обычно степень очистки относительно невысокая. В рабо-

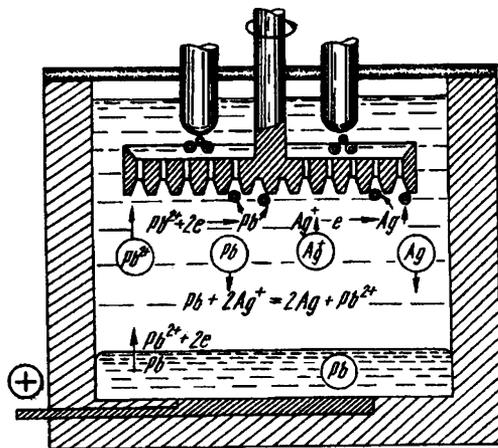


Рис. 5. Электролитическое рафинирование расплава.

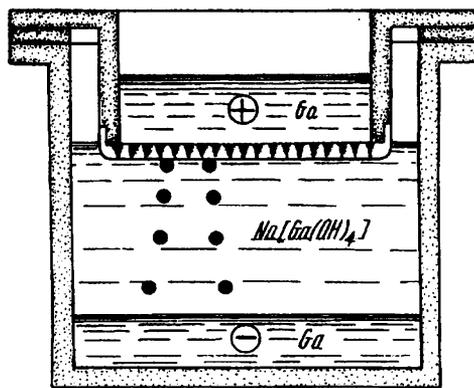


Рис. 6. Электрофильтрация жидкого галлия.

те [36] применили этот прием для достижения противоположной цели, а именно, для очистки от примесей электролита и извлечения из него ценных металлов (висмута, серебра). Схема устройства электролизера и протекающих в нем процессов приведена на рис. 5. Слиток свинца (коллектора примесей) загружается на решетку, расположенную над катодом. Капельки расплавленного свинца спускаются на подину. Электролитический переплав заключается в анодном растворении свинца, катодном его выделении в виде мелких шариков и опускании их обратно на подину ванны. При этом в электролите эффективно протекают обменные реакции, в результате которых более электроположительные примеси (Ag, Bi) выделяются на капле свинца, сплавляются с ним и концентрируются в анодном сплаве.

Протекание обменной реакции $2PbCl_2 + Si = 2Pb + SiCl_4$ в солевом расплаве также было использовано [37, 38] при разработке нового процесса — получения двух чистых веществ (Pb и $SiCl_4$) из двух отходов производства ($PbCl_2$, Si). Исходными веществами в данном случае служат отходы технологического процесса получения технического или полупроводникового кремния и отработанный расплав свинцово-висмутového производства либо "свинцовая пыль", образующаяся в результате шахтной плавки неразделанных свинцовых аккумуляторов. Основным компонентом этих отходов является $PbCl_2$. Неординарность этой технологии состоит в том, что получаются два ценных продукта из двух техногенных отходов простым одностадийным способом без расходования дополнительных реактивов. При этом перспективный метод характеризуется высокой

скоростью и выходом целевых продуктов, а также рядом других преимуществ [37, 38].

Предложен более оригинальный прием электролитического переплава, основанный на обнаруженном эффекте электрофильтрации жидкого галлия через пористые материалы [39, 40]. Схема электрохимической ячейки представлена на рис. 6. Без наложения постоянного тока на ячейку либо при катодной поляризации галлия его просачивания не происходит. В случае анодной поляризации этого металла при определенных условиях наблюдается образование мелких капелек (диаметр ~1 мм) на поверхности капроновой ткани, обращенной к электролиту. Образовавшиеся шарики галлия опускаются на дно и сплавляются с катодно поляризованным металлом (Ga). После отключения поляризующего тока процесс фильтрации сразу же прекращается. Увеличение pH электролита, температуры, а также введение в него галлат-ионов обуславливает повышение скорости просачивания (рис. 7). С ростом анодной

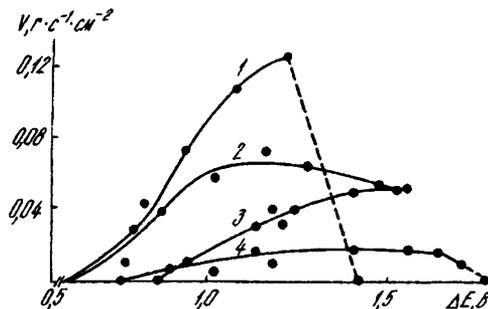


Рис. 7. Зависимость скорости фильтрации галлия от величины анодной поляризации в электролитах. pH: 1 — 13.3; 2 — 12.2; 3, 4 — 13.2; t, °C: 1-3 — 60; 4 — 50. C_{Ga} , г·л⁻¹: 1, 2 — 94.5; 3, 4 — 0.

поляризации скорость фильтрации галлия увеличивается, достигает предельных значений, затем падает до нуля. В галлийсодержащих щелочных растворах просачивание жидкого металла наблюдается при значениях pH, превышающих 12. Этот эффект начинает проявляться при отклонении равновесного потенциала галлия на 0,6 В в сторону положительных значений. Просачивание галлия происходит в растворах NaOH, не содержащих ионов галлия, но при более высоких значениях pH. При этом заметная фильтрация его протекает при pH 13,2. Существенное влияние на скорость данного процесса имеет температура. Из приведенных на рис. 7 данных (кривые 3, 4) видно, что снижение температуры с 60 до 50 °С уменьшает скорость электролитической фильтрации Ga почти в 2,5 раза. В растворах NaOH, не содержащих галлат-ионов, при больших значениях анодной поляризации также не наблюдается фильтрация галлия через пористый материал.

Обнаруженный эффект [39, 40] вызван специфическим взаимодействием галлиевого электрода с анионами OH^- при определенных значениях анодной поляризации, вследствие чего снижается поверхностное натяжение жидкого металла и наблюдается его просачивание через пористый материал. При высоких значениях анодной поляризации могут происходить совместные процессы ионизации галлия и разряд гидроксильных ионов с выделением кислорода. Эти электрохимические реакции, а также снижение pH приэлектродного слоя, блокировка пор ткани газообразными и другими продуктами электролитических реакций, обуславливают отсутствие при таких условиях эффекта фильтрации.

Обнаруженное явление рекомендуется использовать для создания высокоскоростных процессов очистки галлия от механических включений. Обычно технический галлий содержит 0,1—3 % примесей, часть из которых находится в виде дисперсных частиц, что особенно характерно для железа [41]. Как правило, рафинируют этот металл фильтрованием через пористый стеклянный фильтр под вакуумом. Недостатком этого метода является сложное аппаратное оформление, невысокая производительность, применение вакуумной техники, осуществление очистки только от примесей, находящихся в твердом состоянии. При реализации метода электрофильтрации рафинирование протекает не только от взвешенных в металле частиц (железо и др.), но и от растворенных в нем примесей (цинк, свинец) благодаря щелочной обработке. Важно, что в данном случае галлий в щелочи находится в дисперсном состоянии.

Большой практический интерес представляет термодиффузионное насыщение (в частности алюминием) металлов и сплавов из ионных расплавов. Среди алюминидов железа и никеля значительной коррозионной и жаростойкостью наряду с высокими физико-механическими свойствами обладают интерметаллиды с низким содержанием алюминия — Fe_2Al , FeAl , Ni_3Al , NiAl . Однако при непосредственном электрохимическом осаждении алюминия на стали и никелевых сплавах преимущественно образуются хрупкие слои на основе интерметаллических соединений с высоким содержанием выделяемого металла (Fe_2Al_5 , Ni_2Al_3). В работах [42—45] изложен нетрадиционный метод электрохимического алитирования, особенность которого заключается в насыщении через жидкий подслой предварительно гальванически осажденных легкоплавких металлов (цинка и олова) на подложку. Формирование защитного покрытия заданного состава на основе низших алюминидов FeAl на сталях и NiAl на никелевых сплавах типа ЖС6К, ЖС6У достигается за счет снижения активности диффундирующего элемента в подслое (толщина 2—6 мкм) и ее постоянства на насыщаемой поверхности основы. Это позволяет подавить нежелательный процесс образования интерметаллидов с высоким содержанием алюминия — Fe_2Al_5 и Ni_2Al_3 .

В результате выполненных исследований [42—45] разработан оригинальный способ низкотемпературного (653—713 К) алитирования, обеспечивающий получение диффузионного слоя с оптимальным комплексом физико-химических и коррозионных свойств, при сохранении структуры и физико-механических характеристик основного металла.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено і проаналізовано особливості запропонованих останнім часом нетрадиційних методів одержання і рафінування легкоплавких кольорових і рідкісних металів (Bi, Pb, Sn, In, Ga та ін.) у розплавлених електролітах. Описано нові конструкції високотемпературних електрохімічних реакторів, зокрема, для реалізації процесів електропереносу металів з катоду на анод, тонкошарового електролізу, електролітичного переплаву, електрофільтрації.

SUMMARY. The peculiarities of the unconventional methods, proposed recently, for the production and refining of low-melting nonferrous and rare metals (Bi, Pb, Sn, In, Ga, etc.) in molten electrolytes have been generalized and analyzed. New designs of high-temperature electrochemical reactors, e.g. for carrying out electrotransfer of metals from cathode to anode, thin-layer electrolysis, electrolytic remelting, electrofiltration, are described.

1. Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. // Электролиз расплавленных солей. -М.: Металлургия, 1966.
2. А. с. 1642772 СССР, МКИ³ С 23 G, 1/28 / Б. Ф. Дмитрук, О. Г. Зарубицкий, Н. М. Сушинский. -Оубл. 15.12.90.

3. Деслич А. П. // Электрохимия. Прошедшие тридцать лет и будущие тридцать лет / Под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана. -М.: Химия, 1982. -С. 15.
4. Открытие 155 СССР / Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник. -Опубл. 30.06.75.
5. Pat. 2507096 USA. Cl. 204-66 / J. C. Ditter. -Publ. 09.05.50.
6. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 1. -С. 940—944.
7. Зарубицкий О. Г., Захарченко Н. Ф. // Там же. -1980. -46, № 7. -С. 691—696.
8. Zarubitski O. G., Zakharchenko N. F. // Bull. Bismuth Institute (Bruxelles). -1978. -№ 21. -Р. 5—8.
9. Делимарский Ю. К., Городьский А. В., Зарубицкий О. Г. и др. // Электродные процессы в ионных расплавах. -Киев: Наук. думка, 1975. -С. 87—94.
10. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. // Электролитическое рафинирование тяжелых цветных металлов в ионных расплавах. -М.: Металлургия, 1975. -С. 141—147.
11. Зарубицкий О. Г. // Очистка металлов в расплавах щелочей. -М.: Металлургия, 1981. -С. 56—88.
12. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Захарченко Н. Ф. и др. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 12. -С. 1277—1281.
13. Зарубицкий О. Г., Захарченко Н. Ф. // Там же. -1986. -52, № 6. -С. 615—619.
14. А. с. 807671 СССР, МКИ² С 25 В 1/02 / О. Г. Зарубицкий, Н. Ф. Захарченко, В. П. Сунегин и др. -Опубл. 20.10.80.
15. А. с. 811868 СССР, МКИ² С 25 В 1/04 / А. В. Городыский, В. А. Легасов, С. В. Волков и др. -Опубл. 06.11.80.
16. Зарубицкий О. Г. // Журн. прикл. хим. -1996. -68, № 5. -С. 718—726.
17. А. с. 1025184 СССР, МКИ³ С 25 В 1/02 / О. Г. Зарубицкий, В. А. Легасов, А. В. Городыский и др. -Опубл. 22.02.83.
18. А. с. 660406 СССР, МКИ² С 22 В 58/00 / О. Г. Зарубицкий, А. А. Омельчук, В. Н. Горбач и др. -Опубл. 08.01.79.
19. Зарубицкий О. Г., Омельчук А. А., Будник В. Г. и др. // Цвет. металлы. -1990. -№ 5. -С. 41—44.
20. Зарубицкий О. Г., Глушков И. В., Бровин И. П. и др. // Ионные расплавы. -1976. -№ 4. -С. 70—72.
21. Omeľchuk A. A., Zarubitskii O. G., Budnik V. G. / Environmental Research Forum (Zuerich). -1996. -1-2. -Р. 173—180.
22. Городьский А. В., Зарубицкий О. Г., Омельчук А. А. и др. / Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов. -Свердловск, 1987. -2. -С. 55—56.
23. Pat. 3126940 BRD, Int. Cl³ С 25 С 7/00 / О. Г. Zarubitskii, I. V. Glushkov, V. G. Budnik. -Veroff. 28.11.85.
24. А. с. 1272759 СССР, МКИ⁴ С 25 С 3/34 / А. В. Городыский, В. Н. Горбач, О. Г. Зарубицкий и др. -Опубл. 22.07.86.
25. Omeľchuk A. A., Zarubitskii O. G. // Electrochim. Acta. -1999. -44, № 11. -Р. 1779—1787.
26. Зарубицкий О. Г., Будник В. Г., Омельчук А. А. // Журн. прикл. хим. -1994. -67, № 6. -С. 921—923.
27. Omeľchuk A. A., Zarubitskii O. G., Gorbach V. N. et al. // J. Appl. Electrochem. -1995. -25, № 3. -Р. 277—281.
28. Omeľchuk A. A., Zarubitskii O. G. // Material Sci. Forum. -1991. -73—75. -Р. 499—504.
29. Омельчук А. А., Будник В. Г., Зарубицкий О. Г. // Укр. хим. журн. -1995. -61, № 12. -С. 111—114.
30. А. с. 549991 СССР, МКИ² С 25 В 3/34 / Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, И. П. Бровин и др. -Опубл. 15.11.76.
31. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник О. Г. и др. // Хим. технология. -1975. -№ 5. -С. 17—19.
32. Зарубицкий О. Г., Барчук В. Т., Воронцов А. Н. // Укр. хим. журн. -1979. -45, № 2. -С. 104—107.
33. А. с. 373326 СССР, МКИ² С 22 д 3/14 / Ю. К. Делимарский, В. Г. Будник, О. Г. Зарубицкий. -Опубл. 24.05.73.
34. Зарубицкий О. Г., Будник В. Г., Мелехин В. Т. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. -1975. -№ 3. -С. 139—141.
35. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Ступак П. М. и др. // Электрошлаковый переплав. -Киев: Наук. думка, 1981.
36. А. с. 1003572 СССР, МКИ³ С 25 С 3/00 / О. Г. Зарубицкий, В. Т. Мелехин, А. А. Омельчук и др. -Опубл. 09.11.82.
37. А. с. 1074050 SU, МКИ³ С 01 В 33/08 / В. Г. Будник, О. Г. Зарубицкий, А. А. Омельчук и др. -Опубл. 08.10.83.
38. Зарубицкий О. Г., Будник В. Г., Дмитрук Б. Ф. // Журн. прикл. хим. -1997. -70, № 4. -С. 687—689.
39. А. с. 1818861 СССР, МКИ⁴ С 25 В 58/00 / О. Г. Зарубицкий, А. А. Омельчук, В. Г. Будник и др. -Опубл. 11.10.92.
40. Зарубицкий О. Г., Омельчук А. А., Будник В. Г. // Журн. прикл. хим. -1996. -69, № 5. -С. 788—791.
41. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. // Металлургия редких металлов. -М.: Металлургия, 1973. -С. 490.
42. А. с. 1389329 СССР, МКИ⁴ С 23 С 10/48 / О. Г. Зарубицкий, Б. П. Подафа, М. У. Клоц и др. -Опубл. 15.12.87.
43. Зарубицкий О. Г., Подафа Б. П., Проценко З. Н. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 6. -С. 652—653.
44. Проценко З. Н., Подафа Б. П., Зарубицкий О. Г. // Журн. прикл. хим. -1990. -63, № 12. -С. 2660—2666.
45. Проценко З. Н., Подафа Б. П., Зарубицкий О. Г. // Расплавы. -1991. -№ 5. -С. 63—68.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 15.02.2000

УДК 541.138(143):546.78

В. В. Малышев, В. И. Шаповал, В. В. Соловьев

РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Na₂WO₄—MoO₃

Измерены электродные потенциалы молибдена в расплавах системы Na₂WO₄—MoO₃ в диапазоне 0,005—0,4 мол. дол. MoO₃ при 1073—1273 К. Показано, что равновесные электродные потенциалы молибдена определяются активностью молибдат-ионов в расплаве и описываются уравнениями Нернста. Получены температурная зависимость стандартного

© В. В. Малышев, В. И. Шаповал, В. В. Соловьев, 2000