**Суть і значення електрохімічних процесів**

Електрохімічні процеси пов’язані з переходом електричної енергії в хімічну і, навпаки, хімічної — в електричну без проміжного перетворення енергії в теплоту.
Перші уявлення про зв’язок хімічних і електричних явищ виникли в середині XVIII ст. Але на особливу увагу заслуговує відкриття законів електролізу, зроблене в 30-х роках XIX ст. англійським фізиком Майклом Фарадеєм.
Уже з перших дослідів з’ясувалось, що електроліз матиме велике практичне значення.
Сьогодні електроліз водних розчинів, розплавлених солей і лугів широко застосовують у хімічній, металургійній і металообробній промисловості.
За допомогою електролізу водних розчинів отримують продукцію неорганічної хімії: водень, кисень, хлор, їдкий натр, їдкий калі та ін.
Електрохімічні процеси лежать в основі виробництва деяких органічних речовин: анодним окисненням спиртів отримують альдегіди та кетони.
Електролізом водних розчинів виробляють і рафінують кольорові метали: мідь, цинк, вісмут, свинець, нікель, кобальт, алюміній.
Електроліз розплавлених солей використовують для виробництва легких, важкоплавких і рідкісних металів, рафінування металів і отримання сплавів. Такі метали, як алюміній, магній, натрій, літій, одержують лише електрохімічним способом.
Металообробна промисловість використовує електрохімічні процеси для виготовлення виробів із твердих металів і сплавів, виготовлення та розмноження металевих копій (гальванопластика) і нанесення покриттів із чистих металів і сплавів на поверхню металевих виробів. Покриття захищає вироби від дії агресивних середовищ (корозії), поліпшує механічні властивості виробів, надає їм товарного вигляду.
Застосування електролізу спрощує будову апаратів, скорочує технологічні схеми, дає можливість використовувати дешеву сировину та повніше її переробляти, одержувати цінну побічну продукцію і тим самим знижувати собівартість основної. Елек­трохімія дає змогу отримувати продукцію високої чистоти.
Головним недоліком електрохімічних процесів є відносно великі витрати електроенергії, вартість якої становить основну частину собівартості продукції.

**Основні закономірності
електрохімічних процесів**

Електрохімічні процеси відбуваються в апаратах, які називають електролізерами. В них через електроліт (розчин або розплав) від позитивного електрода (анода) до негативного катода проходить постійний електричний струм. На аноді відбуваються реакції розчинення або окиснення металу, на катоді — його виділення або відновлення. Наприклад, у процесі електролізу розчину хлориду натрію NaСІ на аноді виділяється хлор, а на катоді — водень; у процесі рафінування міді анод (чорнова мідь) розчиняється, а на катоді виділяється чиста мідь.
Залежність між кількістю речовини, яка виділяється на елек­тродах під час електролізу, і кількістю електричного струму, який пройшов через електроліт, визначається законами Фарадея (див. розділ 3.2).
Математичним виразом законів Фарадея є рівняння:
*т* = Е ? І ? t / F,
де *т* — маса відновленої або окисненої речовини;
*Е* — еквівалентна маса речовини, kg;
*І* — сила струму, А;
*t* — час проходження електролізу, s;
*Р* — стала Фарадея.
Практично в процесі електролізу водних розчинів виділяється менша кількість речовини, ніж розрахована за законом Фарадея, тому що частина електричної енергії витрачається на побічні хімічні процеси, які відбуваються в електроліті. Тому, визначивши практично отриману кількість речовини в процесі електролізу і кількість речовини, визначену за законом Фарадея, можна знайти вихід за струмом — ККД електричного струму:
? = mпр / mтеор,
де mпр, mтеор — кількість речовини, практично отримана і теоретично розрахована.
Закони Фарадея дають змогу обчислювати матеріальні та енер­гетичні баланси електрохімічних процесів тощо. Розглянемо кілька прикладів використання законів Фарадея для техніко-економічного аналізу електрохімічних процесів.
***Приклад.***Визначте витрати електроенергії та її вартість при електрохімічному добуванні 1 t таких матеріалів: міді, алюмінію та натрію при тарифі 0,08 у. о. за 1 kW ? h електроенергії, якщо процес відбувається за напруги U = 10V, а коефіцієнт корисної дії установки ? = 0,9.
*Розв’язання:* Згідно з визначенням коефіцієнта корисної дії установки
? = *А*к / *А*з.
Звідси *А*з = *А*к / ? = *I ? U ? t* / ? = *U* ? *q* / ?,
де: I — сила струму, А;
*U* — напруга, V;
*t* — час проведення електролізу, h;
*q* — кількість електрики, C.
Кількість електрики знаходимо, використовуючи перший закон Фарадея,
*т* = *k* ? *q*, звідси *q* = *m* / *k*; *k* = *M* / *n* ? *F*,
де *М* — молярна маса відповідного металу, kg;
*п* — його валентність;
*F* — число (стала) Фарадея, C.
Кінцева формула для розрахунку має вигляд: *А*з = *m U* / *k* ? ?.
Отже, для міді: *k* = 64 ? 10–3kg / 2 ? 96 487 С = 3,3 ? 10–7 kg / C.
*А*з = 1000 kg ? 10V / 0,9 ? 3,3 ? 10–7 kg/С =
= 3,37 ? 10–7 J = 9353 kW ? h.
Ціна, яку треба сплатити для отримання 1t міді:
ЦCu = 93 53 kW ? h ? 0,08 у. о. = 748,2 у. о.
Повторимо розрахунки для алюмінію та натрію:
для алюмінію:
*А*з = 1000 kg ? 10V/ 0,9 ? 9,33 ? 10–8 kg/С = 1,19 ? 1011 J = = 33 080 kW ? h,
ЦAl = 33080 kW ? h · 0,08 у. о. = 2646,4 у. о.;
для натрію:
*А*з = 1000 kg ? 10V / 0,9 ? 2,38 ? 10–7 kg/С = 4,67 ? 1010 J = = 12 968 kW ? h,
ЦNa = 12968 kW ? h ? 0,08 у. о. = 103 7,5 у. о.

**Електроліз розплавлених сполук**

Багато розплавлених сполук (солі, гідроксиди) проводять електричний струм, є електролітами.
Електроліз розплавлених сполук підпорядковується тим же законам, що й електроліз водних розчинів, але має деякі особливості:

* Температура електроліту повинна бути вище температури плавлення металу, що виділяється (крім важкоплавких металів).
* Розплав електроліту повинен бути таким, щоб його густина була більше густини металу, що виділяється, якщо метал збирається на поверхні електроліту (наприклад, Mg, Na), і навпаки, якщо він збирається під електролітом (наприклад, Al).
* Під час електролізу розплавлених сполук використовуються значно більш потужний струм, ніж під час електролізу водних розчинів.
* В електроліті треба мати високу концентрацію солі металу, що виділяється.
* Треба, щоб метал, який виділяється на катоді, добре змочував його.

**Системи електрохімічних технологій**

Особливо велике значення електроліз має для добування кольорових металів. Хоча масштаби кольорової металургії порівняно з чорною є набагато меншими, екологічні проблеми, які вона створює для народного господарства, дуже великі.
По-перше, це пов’язано з тим, що вміст більшості кольорових металів у руді на один і навіть на два порядки менший, ніж заліза, а відтак і відходи виробництва значно більші.
По-друге, багато руд кольорових металів — це сполуки металу із сіркою і галогенами, що зумовлює високу шкідливість відходів виробництва. Так, вихід шлаків на 1 tвиплавленої міді становить 10 … 30 t, на 1tнікелю — майже 150 t*.* Величезна кількість відходів має місце за видобування свинцевих і цинкових руд. У відвалах залишаються десятки інших цінних металів — телур, кадмій, талій, без яких сьогодні не можуть обійтись деякі сучасні виробництва нової техніки. Вміст цих металів у шлаках є більшим, ніж у вихідних рудах, що небезпечно для навколишнього середовища. Усе це значно збільшує технічні й економічні проблеми виробництва кольорових металів.
У кольоровій металургії набув широкого застосування метод електрохімічного відновлення металів. Чим це пояснюється? Чому кольорові метали, такі як алюміній чи цинк, не відновлюються зі своїх оксидів або сульфідів, як, наприклад, залізо вуглецем? По-перше, зв’язок кисню, скажімо, з алюмінієм в оксиді Al2O3 значно міцніший, ніж з залізом в оксиді Fe2O3 чи Fe3O4, і вуглець не здатний «відібрати» кисень від таких металів. По-друге, вимоги до рівня хімічної чистоти відновленого алюмінію чи цинку значно вищі, ніж до заліза, тобто їх може задовольнити тільки технологія електролізу.
Як приклад розглянемо технологію електролітичного добування алюмінію із алюмінієвих руд.
Сталь — чудовий, у деяких випадках майже ідеальний металевий матеріал, але він має один істотний недолік: деталі і конструкції, зроблені навіть з високоміцної сталі, важкі. У багатьох галузях техніки, у першу чергу в літакобудуванні, необхідні міцні, але більш легкі матеріали. Якби побудувати літак тільки зі сталі, то він виявився б занадто важким і зміг би нести набагато менше пасажирів і корисного вантажу, ніж сучасні літаки, виготовлені переважно з легких металів.
Легкими металами на відміну від сталей та інших металевих матеріалів прийнято вважати всі метали і сплави, густина яких складає менше половини густини заліза, тобто не перевищує 3500 kg / cm3. Це лужні, лужноземельні та рідкоземельні метали (вони розташовуються в лівій верхній частині у періодичній системі елементів). З них широке застосування як конструкційний матеріал знаходить алюміній (густина 2700 kg / m3).
Алюміній (колись його називали «сріблом із глини») сьогодні належить до найпоширеніших елементів. За поширенням у природі він серед металів посідає перше місце. Загальний вміст алюмінію в земній корі становить 8,8 %. Найважливіші природні сполуки алюмінію — алюмосилікати, боксит, корунд та ін.
Алюміній — сріблясто-білий метал, легкий, але механічно міцний. Чудова особливість алюмінію полягає в тому, що на повітрі його поверхня швидко вкривається тонкою, дуже щільною, міцною й твердою плівкою оксиду, чим і пояснюється його висока антикорозійна стійкість. Властивості алюмінію, особливо міцність, можна значно підвищити легуванням різними елементами, найважливішими з яких є мідь, цинк, марганець та ін. Істотно розрізняються між собою ливарні алюмінієві сплави та ті, які схильні до деформування. Сплави, що деформуються, легко піддаються оброб­ці тиском і призначені для прокатки, кування, пресування. Ливарні сплави відрізняються текучістю розплаву, добре заповнюють форму, тому їх використовують для фасонного лиття.
Широке застосування алюмінію і його сплавів визначається його прекрасними властивостями:

* легкий, маса алюмінієвої деталі становить лише третину маси стальної деталі таких же розмірів;
* стійкий до корозії на повітрі, а також у середовищі багатьох газів та рідин;
* характеризується високою відбивною властивістю і завдяки своєму блиску має декоративний вигляд;
* алюмінієві сплави за міцністю не поступаються звичайним конструкційним сталям;
* характеризується відносно високою пружністю і не стає крихким за низьких температур;
* добре обробляється різанням та тиском (до товщини 0,01 мм і менше);
* проводить електричний струм та тепло краще за інші звичайні метали (окрім міді).

Сировиною для виробництва алюмінію є боксити, які містять 40—60 % глинозему (Al2O3). У цьому мінералі алюміній міститься у вигляді Al(OH)3, Al2O3 та ін. Економічно доцільною є також переробка нефелінів, незважаючи на менший вміст Al2O3 (28 %). Із нефелінів, крім алюмінію, одержують кальциновану соду, поташ і цемент.
Технологічний процес виробництва алюмінію складається з трьох етапів: одержання глинозему з алюмінієвих руд, електроліз розплавленого глинозему з одержанням первинного алюмінію та його рафінування. Одержання глинозему звичайно провадять луж­ним способом, який використовується в двох варіантах: мокрим (метод Байєра) і сухим (спікання). Близько 95 % світового глинозему виробляється із бокситів за способом Байєра, оскільки він порівняно із способом спікання дешевший.
Застосовуючи мокрий метод, боксити сушать, подрібнюють і завантажують у герметичні автоклави з концентрованим лугом, де витримують 2—3 години за температури 150—250°С та тиску до 3 МРа. При цьому відбувається реакція взаємодії гідроксиду алюмінію з лугом з одержанням алюмінату натрію:
Al(OH)3 + NaOH = NaAlO2 + 2H2O.
Розчин алюмінату натрію у вигляді гарячої пульпи йде на подальше перероблення. Оксиди заліза, титану та ін. домішки, які не розчиняються в лугах, випадають в осад і відфільтровуються.
Пульпа після фільтрації та розбавлення водою подається до відстійників, де з алюмінатного розчину випадає в осад гідроксид алюмінію:
NaAlO2 + 2H2O = Al (OH)3 + NaOH.
Гідроксид алюмінію фільтрують і прожарюють за температур до 1200°С у трубчастих печах, що обертаються, — так одержують глинозем:
2Al (OH)3 = Al2O3 + 3H2O.
Алюміній одержують електролізом глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті Na3AlF6. Процес відбувається в електролізерах. Первинний алюміній, одержаний у електролізерах, містить домішки заліза, кремнію та неметалічні включення. Для очищення алюмінію його рафінують. Рафінування проводять продуванням розплаву хлором електролізним способом та зонним плавленням.

**Обчислення витрат сировини
для одержання 1 t алюмінію**

За реакцією                            1 t
Al2O3 = 2Al3+ + 3O2–.
Молярні маси: 2 ? 27 + 3 ? 16 = 102      2 ? 27 =54.
Потрібно глинозему
54 / 102 = 1 tАІ / *x* ; *x* = 102 ? 1 /54 = 1,9 t Al2O3.
Для отримання 1,9 t Al2O3 необхідно Al (OH)3:
1,9 t
2Al (OH)3 = Al2O3 + 3 H2O
156       102
102 /156 = 1,9 / *x* ;
*x* = 156 ? 1,9 / 102 = 2,9 .
Витрати алюмінату натрію для одержання 2,9 t гідроксиду алюмінію:
2,9 t
NaAlO2 + 2H2O = Al (OH)3 + NaOH
82                         78
78 / 82 = 2,9 / *x* ;
*x*  = 82 ? 2,9 / 78 = 3,05
Витрати сировини (бокситу), враховуючи вміст Al(OH)3 (50 %), становитимуть:
3,05t
Al (OH)3 + NaOH = NaAlO2 + 2H2O
78                        82
*m* сир = 78 ? 3,05 ? 100 / 82 ? 50 = 5,8 t.
Реальні маси матеріальних потоків від алюмінієвої руди до електролітичного алюмінію в промисловому виробництві перевищують розрахункові (мінімально можливі) за стехіометричними реакціями.
Розрахуємо, скільки виробляється за добу алюмінію і витрати електроенергії на одержання 1 kg алюмінію, якщо електролітична ванна для одержання алюмінію розрахована на 25 000 А. Елек­троліз оксиду алюмінію у розплавленому кріоліті відбувається за напруги на ванні 4,8 V. Вихід за струмом дорівнює 86 %, елек-
трохімічний еквівалент алюмінію *К* = 0,335 g/А ? h.
За першим законом Фарадея, маса речовини, яка виділяється при електролізі:
*m* = *K ? I ? t* = 0,335 ? 25 000 ? 24 = 201 kg.
Стільки алюмінію вироблялося б, якби не було втрат електроенергії, тобто за 100-відсоткового виходу за струмом. При виході за струмом 86 % фактична маса алюмінію, яка виділяється, складає 0,86 від маси алюмінію, яка розрахована за законом Фарадея.
Отже, маса алюмінію, що виробляється за добу, дорівнює:
*m* = 0,86 ? 201 = 173 kg.
Енергія, що витрачається при цьому:
*Е* = *U ? I ? t* = 4,8 ? 25 000 ? 24 = 2888 kW ? h.
Витрати електроенергії на 1 kg алюмінію дорівнюють:
2880 / 173 = 16,6 kW ? h/ kg.
Отже, щоб отримати тонну алюмінію, потрібно 16 600 kW · h електроенергії, 1,9 t глинозему та 5,8 t сировини (бокситу) із вмістом 50 % Al(OH)3.
**Приклад технології електролітичного добування цинку із цинкових руд** (сульфідів цинку — ZnS). Для електрохімічного виділення цинку потрібно спочатку приготувати його водорозчинну сіль, наприклад ZnSО4. Проте сульфід цинку погано розчиняється в сірчаній кислоті, тому спочатку руди (ZnS) піддають окисному випалюванню й отриманий оксид цинку ZnО розчиняють в Н2SО4. Розчин сірчанокислого цинку ZnSО4 у воді піддають електролізу у ваннах, де на алюмінієвих катодах виділяється цинк.
На рис. 4.4 наведено схему основних матеріальних потоків у виробництві цинку (за теоретичними виходами) з розрахунку на 1 тонну ZnS вихідної руди. Реальні маси матеріальних потоків від цинкової руди до електролітичного цинку в промисловому вироб­ництві, особливо об’єми споживання повітря і відходів токсичних речовин (SО2, NO та ін.), набагато перевищують наведені в схемі розрахункові (мінімально можливі) за стехіометричними реакціями.

Рис. 3.4. Схема матеріальних потоків
і відходів виробництва цинку
Більш складними й енергоємними є технології отримання металів так званої «нової техніки». Наприклад, технологічна схема отримання титану металу авіакосмічного будування включає такі основні стадії:
1) обробка хлором у спеціальних печах (за температури 850°С) шихти з оксиду титану і вуглецю:
TiO2 + 2C + 2Cl2 = 2CO + TiCl4 (газ);
2) відновлення титану в контакті пари TiCl4 з розплавом магнію під тиском в автоклаві:
TiCl4 + 2Mg  Ti + 2MgCl2.
Слід наголосити на важливій закономірності: що унікальніші властивості нових металів, то складніша технологія їх отримання.

мммм