

6. Электролиз – I. Промышленный электролиз в водных растворах

- «электролиз воды»
- малоизнашиваемые электроды (dimensionally stable)
- хлорный электролиз
- пример продукта анодного процесса (производство персульфата)
- пример продукта катодного процесса (извлечение металлов)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/kinetics/>

Inorganic electrochemical processes.

Al, Na, Mg, Li	Molten salt electrowinning
Cu, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb	Hydrometallurgy
Cd, Mn, Tl, Ga, In, Ag, Au	Electrowinning or refining
Chlorine/Caustic	Noble metal oxide anode, brine electrolyte
Chlorate	Noble metal oxide anode, brine electrolyte
Perchlorate	Pt/Ti, PbO ₂ anodes, chlorate electrolyte
Persulfate	Pt/Ti anode, conc. H ₂ SO ₄
Hypochlorite	DSA ^R , aqueous NaCl
Permanganate	Ni, monel anode, KMnO ₄ electrolyte
Fluorine	Carbon anode, KF/2HF eutectic
Manganese dioxide	C, Pb, Ti anodes, MnSO ₄
Water electrolysis (H ₂ , O ₂)	Ni on steel, KOH
Hydrogen peroxide	Carbon cathodes, NaOH
Ozone	Vitreous carbon anode, conc. aqu. HBF ₄
Bromate	C, Pt/Ti, PbO ₂ , aqu. NaBr
Chromic acid	Lead anode, Cr(III) in H ₂ SO ₄
Cuprous oxide	Copper, aqu. NaCl
Potassium stannate	Anodic dissolution
Chlorine dioxide	DSAR, carbon cathode, sodium chlorate and HCl

Производство водорода и кислорода

Электролиз щелочных растворов



до 80 С

[под давлением до 30 бар; 150 С]

катод

стали,
сплавы Ni

анод

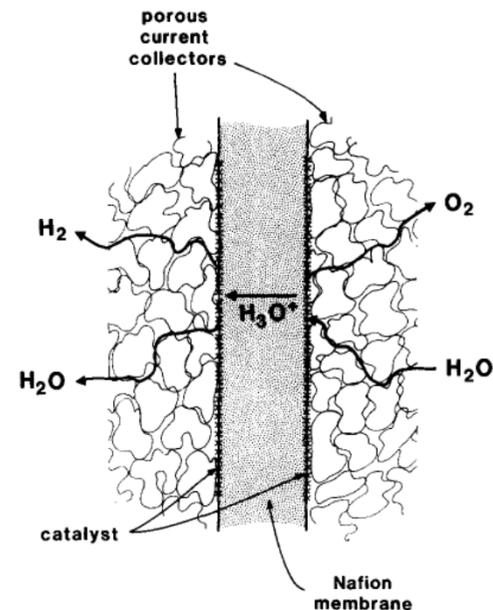
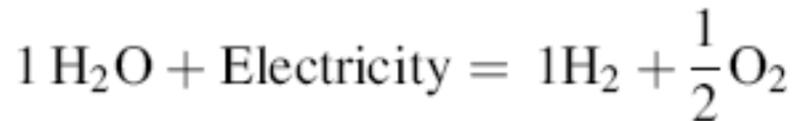
окисленный никель;
титан, активированный
благородными металлами

Мембранные электролизеры

(твердый полимерный электролит)

графит

оксиды благородных
металлов

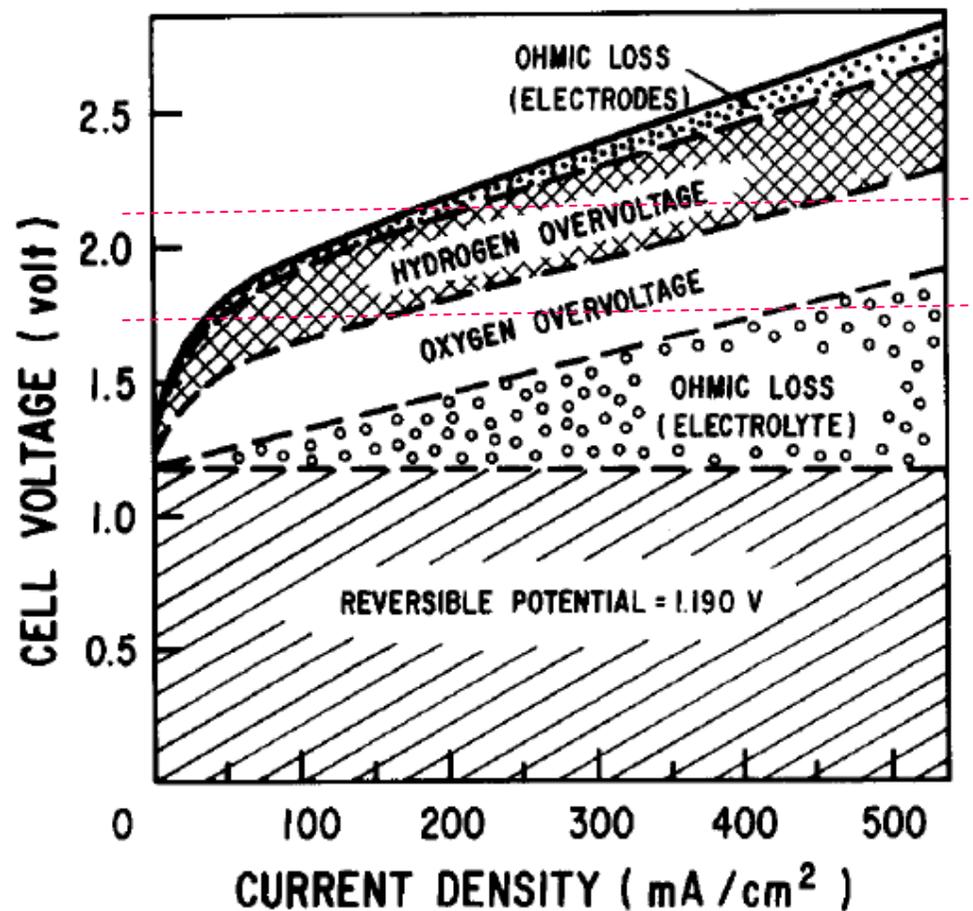
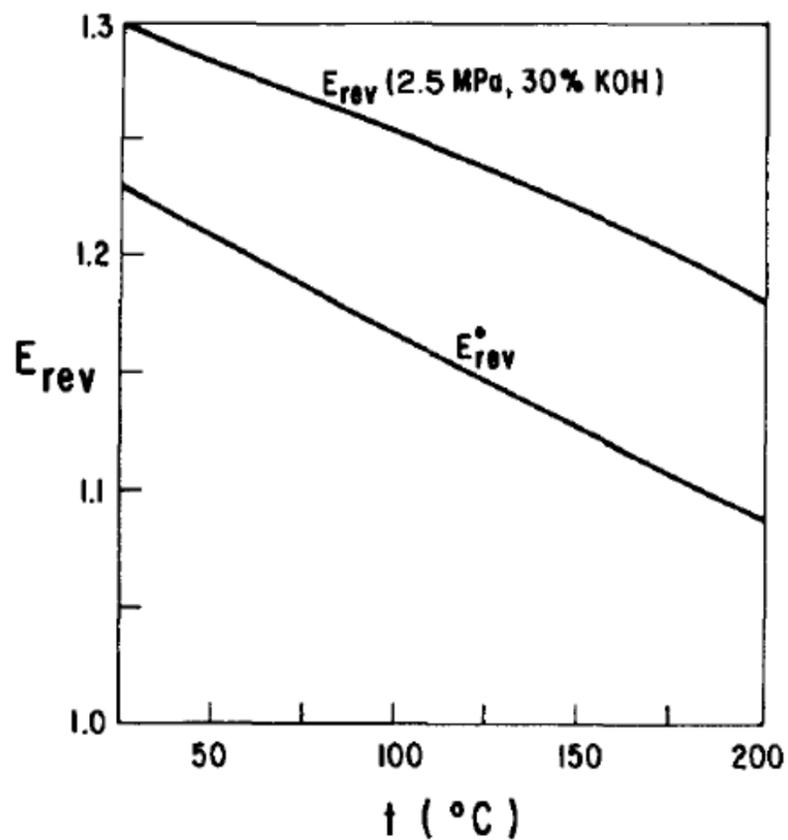


Электролиз паров воды

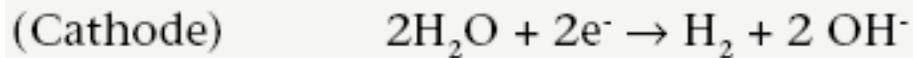
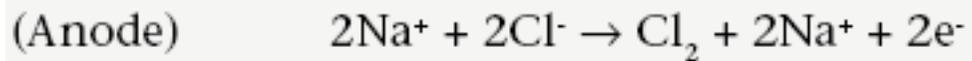
(до 1000 С, твердый электролит)

Фотоэлектролиз

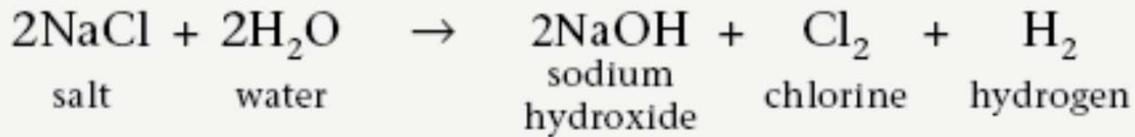
полупроводниковые электроды



Electrolyser	PEM			SOEC			Alkaline		
	Worst	Base	Best	Worst	Base	Best	Worse	Base	Best
Efficiency (%)	38.45	62.86	85.8	38.8	66.25	94.1	68.63	72.85	77.1
Cell voltage (volt)	2	1.74	1.48	1.48	1.29	1.1	2.2	1.95	1.7



Производство хлора и щелочи



(Chlorine-Caustic)

1851:

Чарльз Ватт

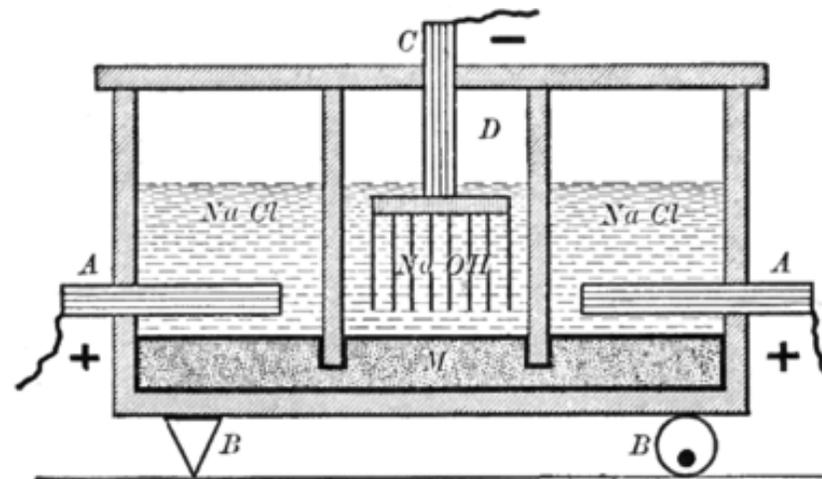


1886:

Гамильтон Юнг + Карл Келлнер
Кастнер

1895:

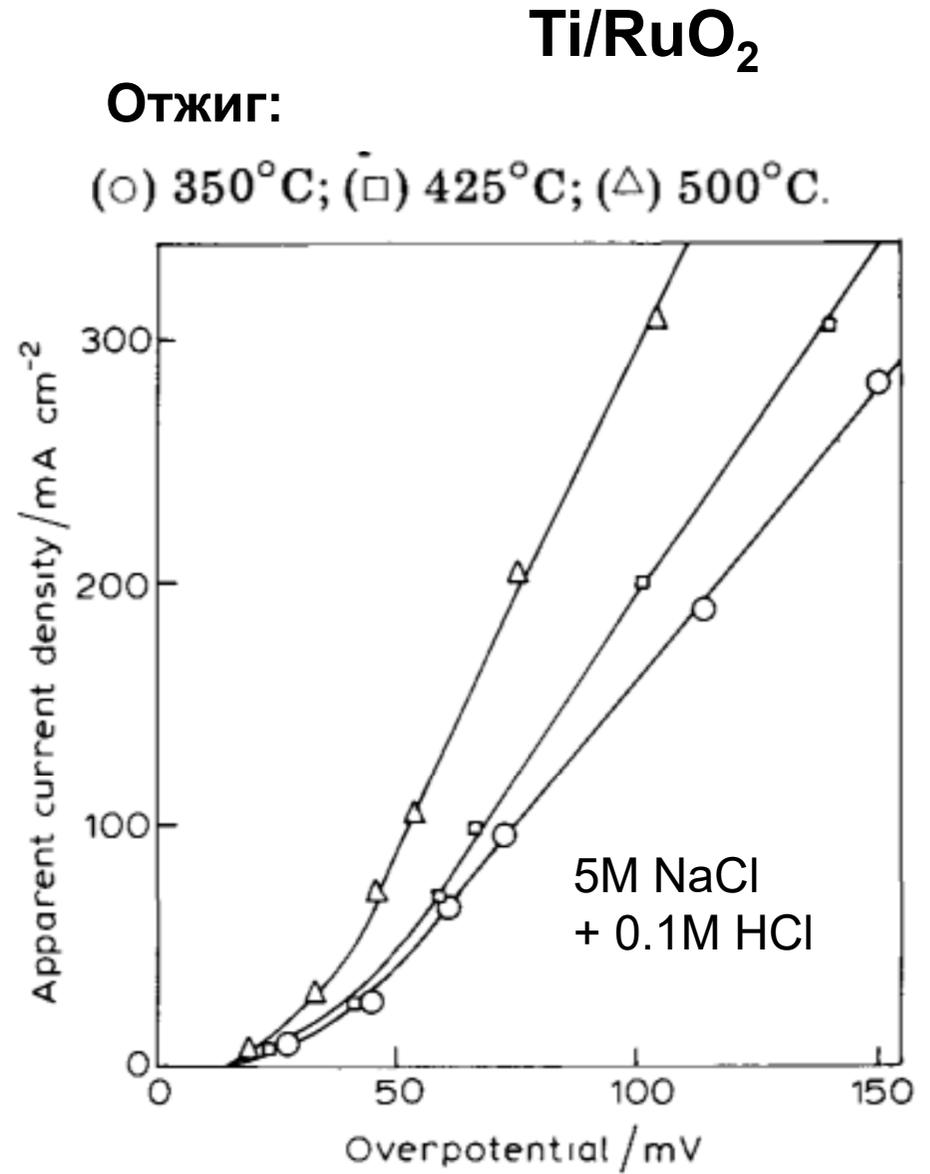
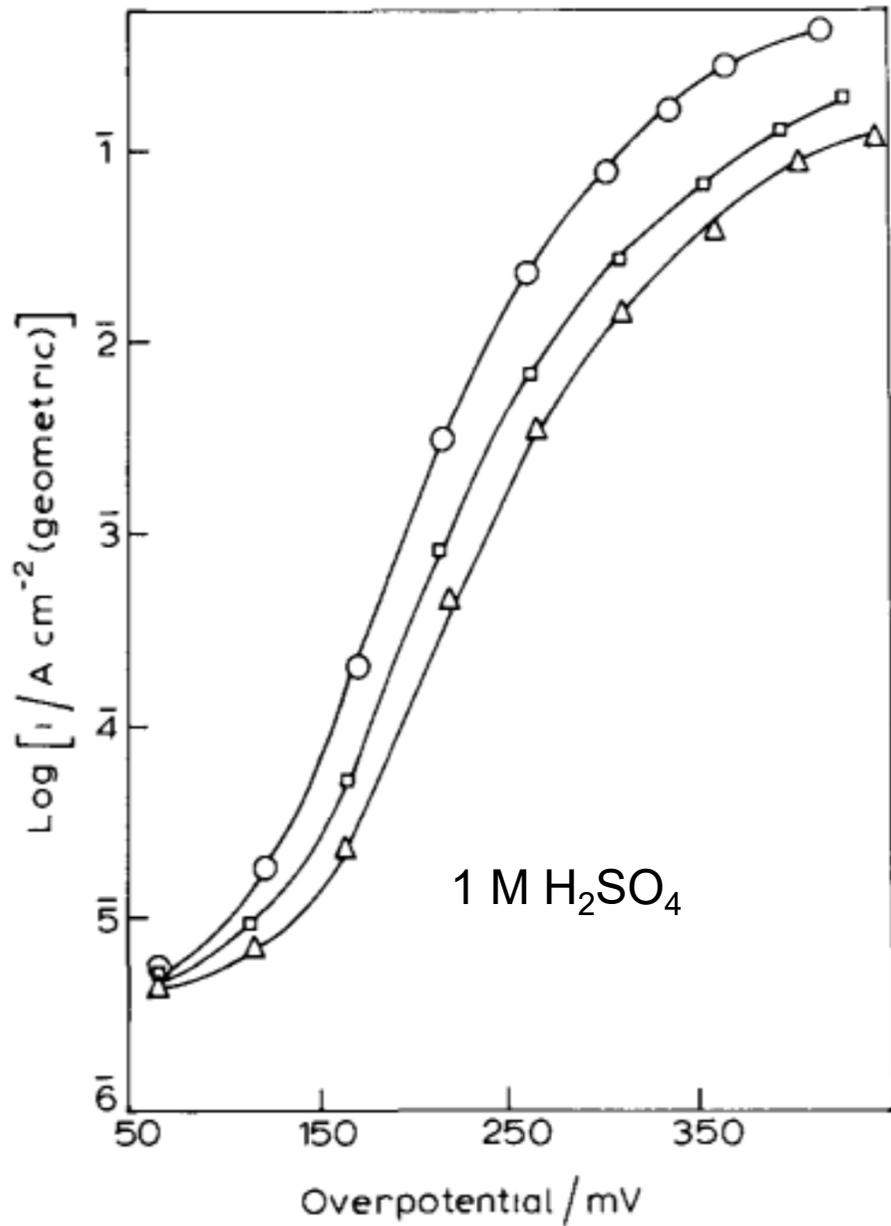
Электролизеры
с асбестовой
диафрагмой



Мембранные
электролизеры

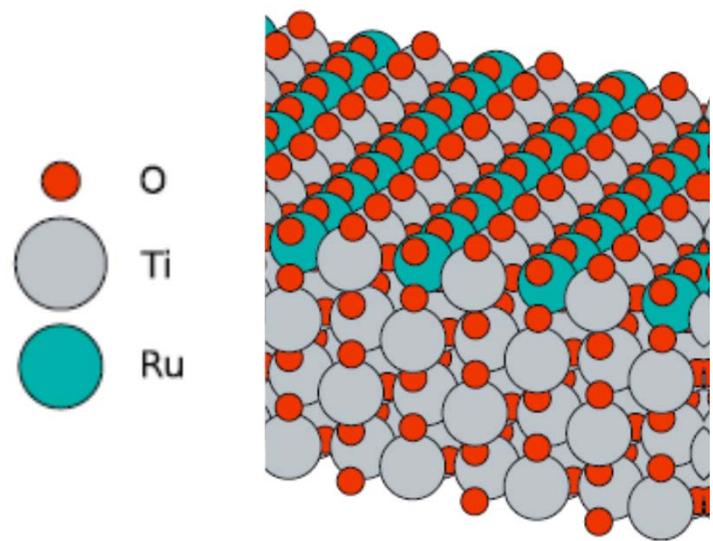
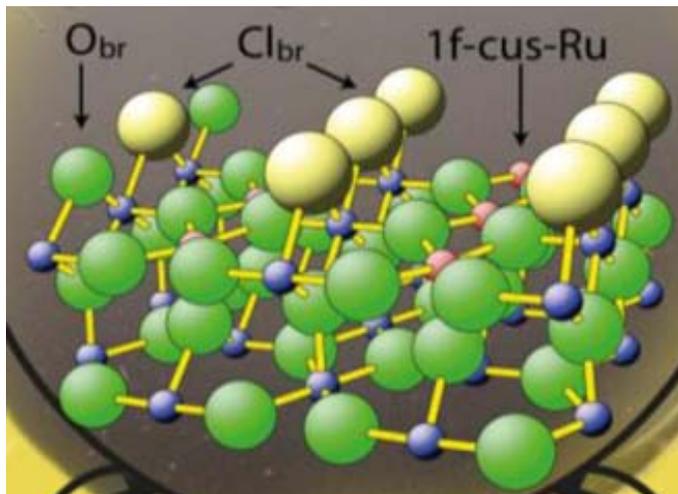
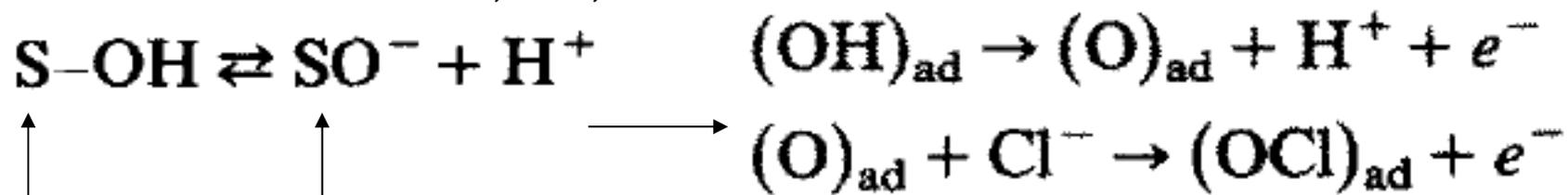
«амальгамный» процесс

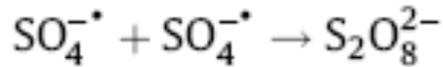
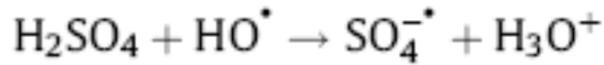
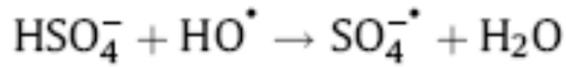
Cl^-/Cl_2 : $E^0 = 1.36 \text{ she}$



Oxide	Oxygen evolution		Chlorine evolution	
	b/mV	$\nu(\text{H}^+)$	b/mV	$\nu(\text{H}^+)$
RuO_2 (polycrystalline)	40	$-(1 + \alpha)$	40	0
RuO_2 ((110) face)	60	-1	40	0
Co_3O_4	40	$-(1 + \alpha)$	40	-1
NiCo_2O_4	40	$-(1 + \alpha)$	40	-1
IrO_2	60	-1	40	-1

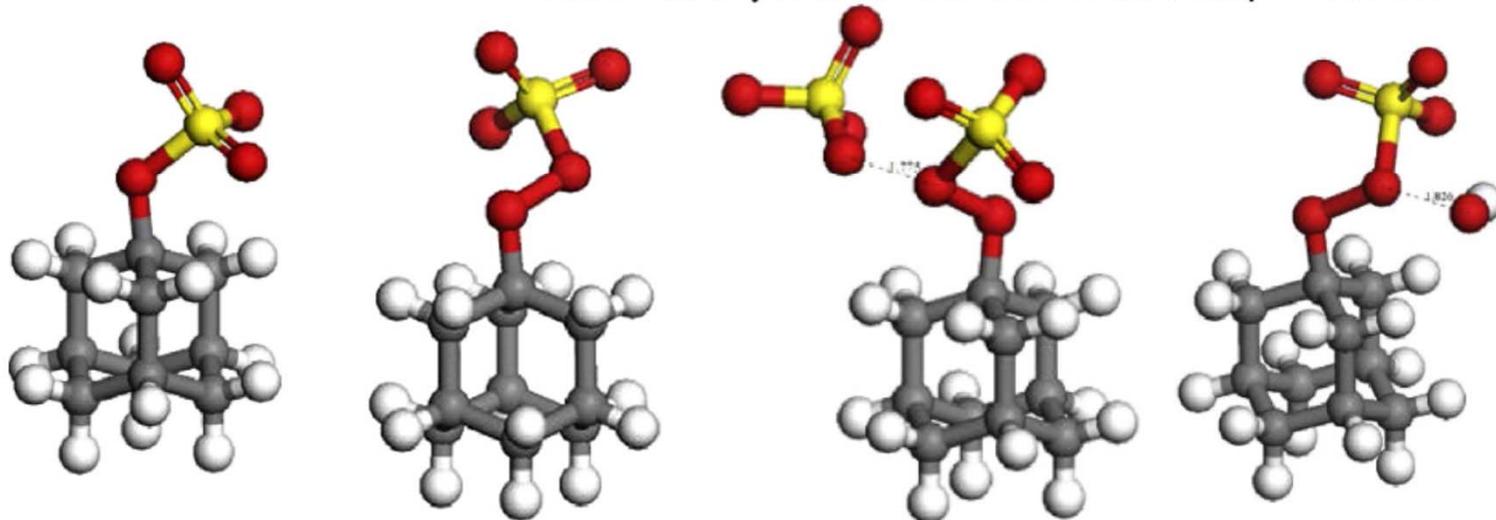
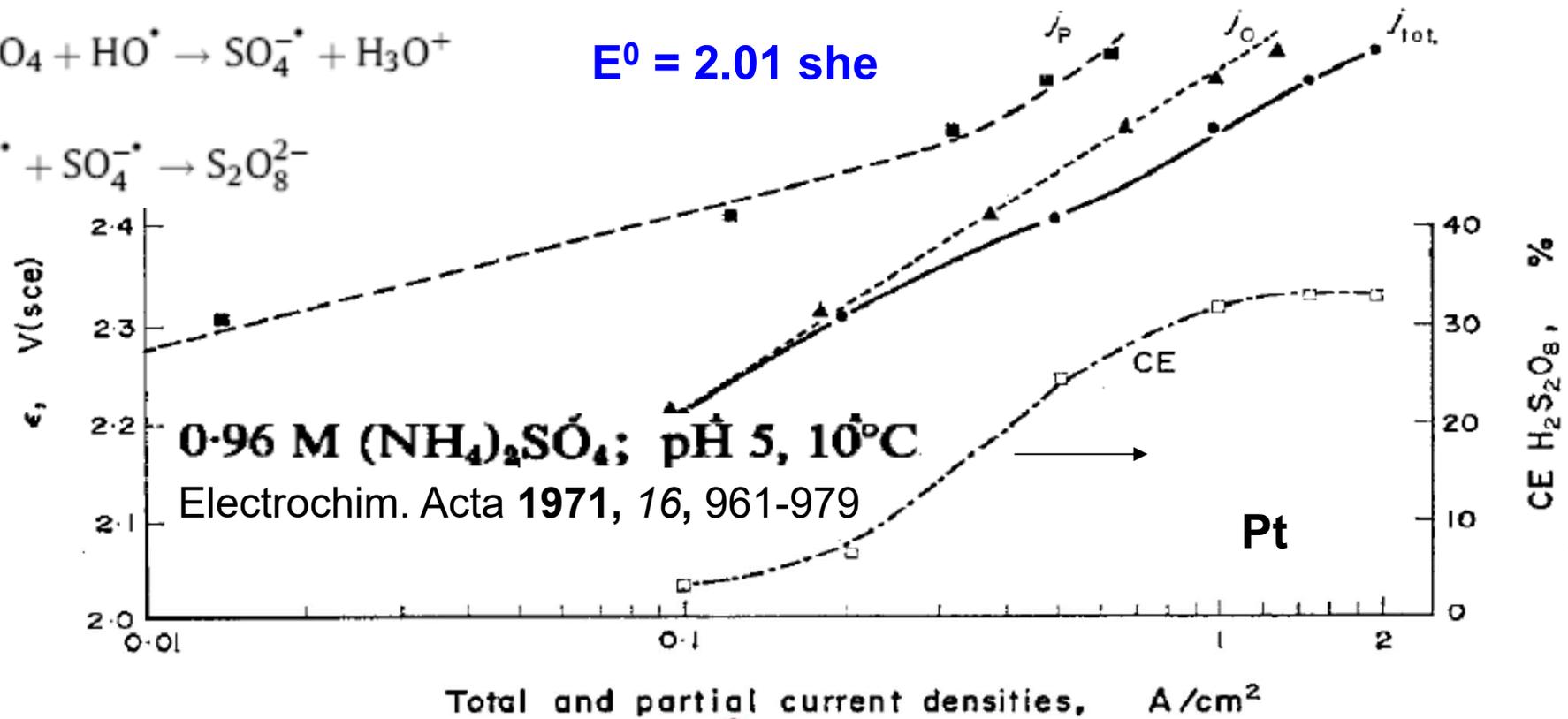
J. Electroanal. Chem. 1987, 228, 393-406





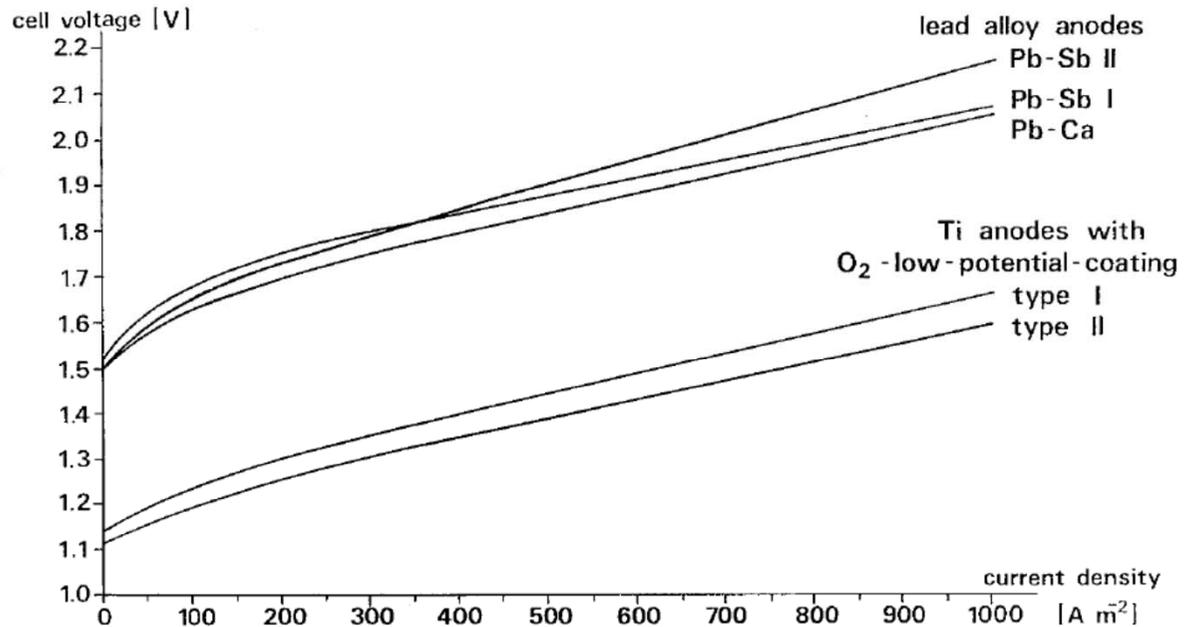
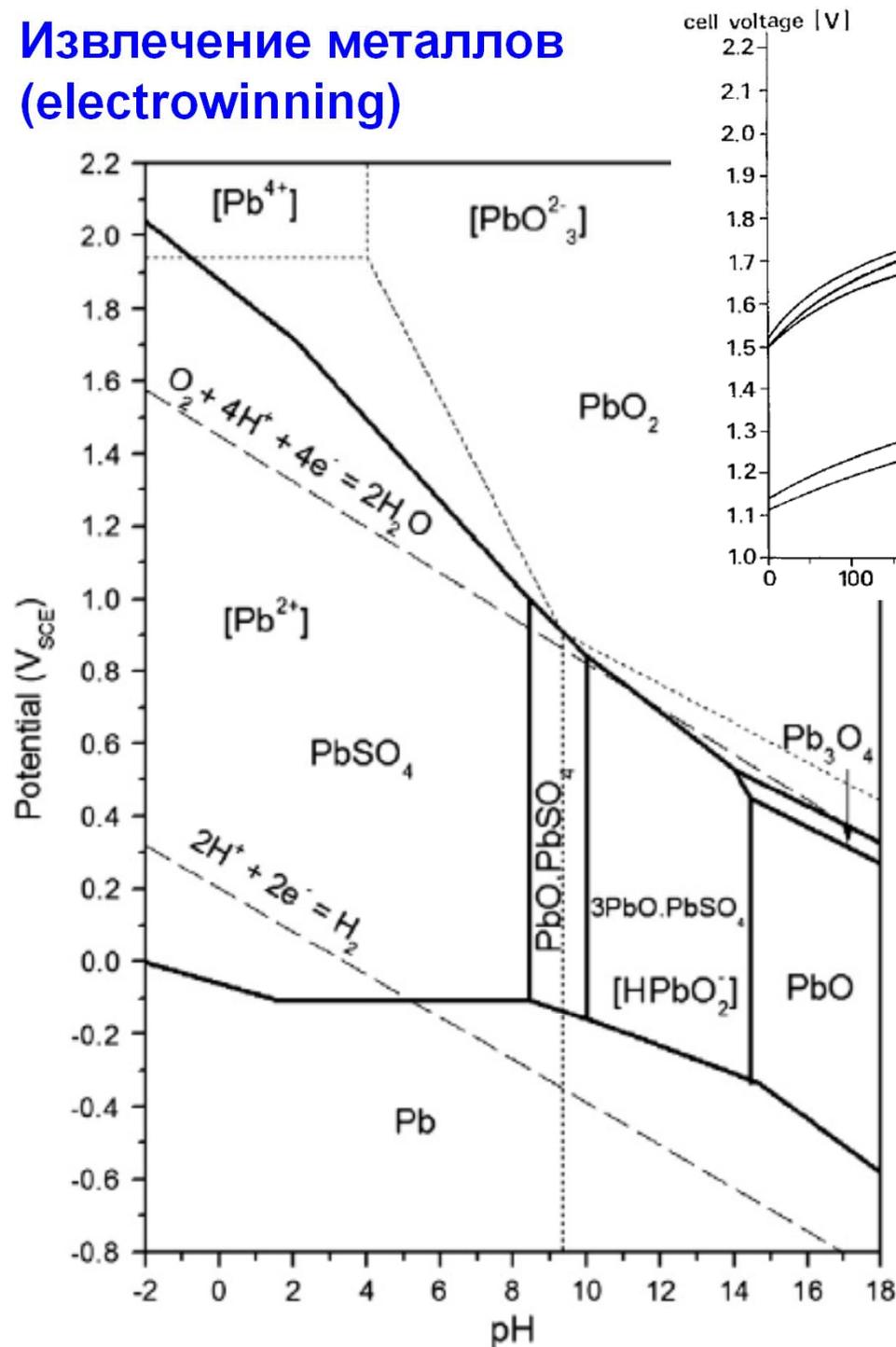
Производство персульфата

$E^0 = 2.01 \text{ she}$



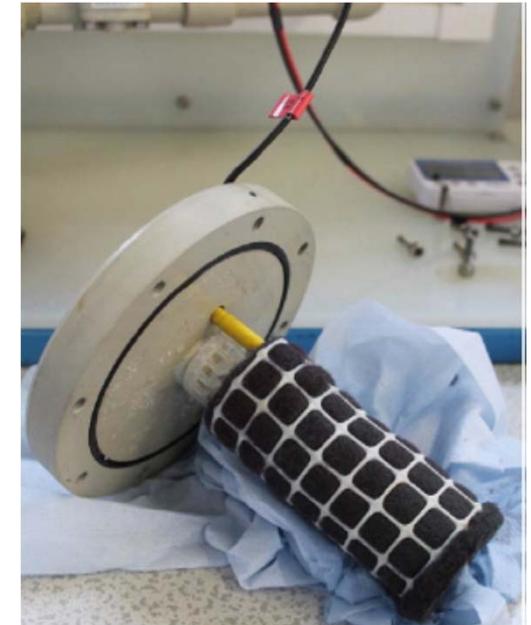
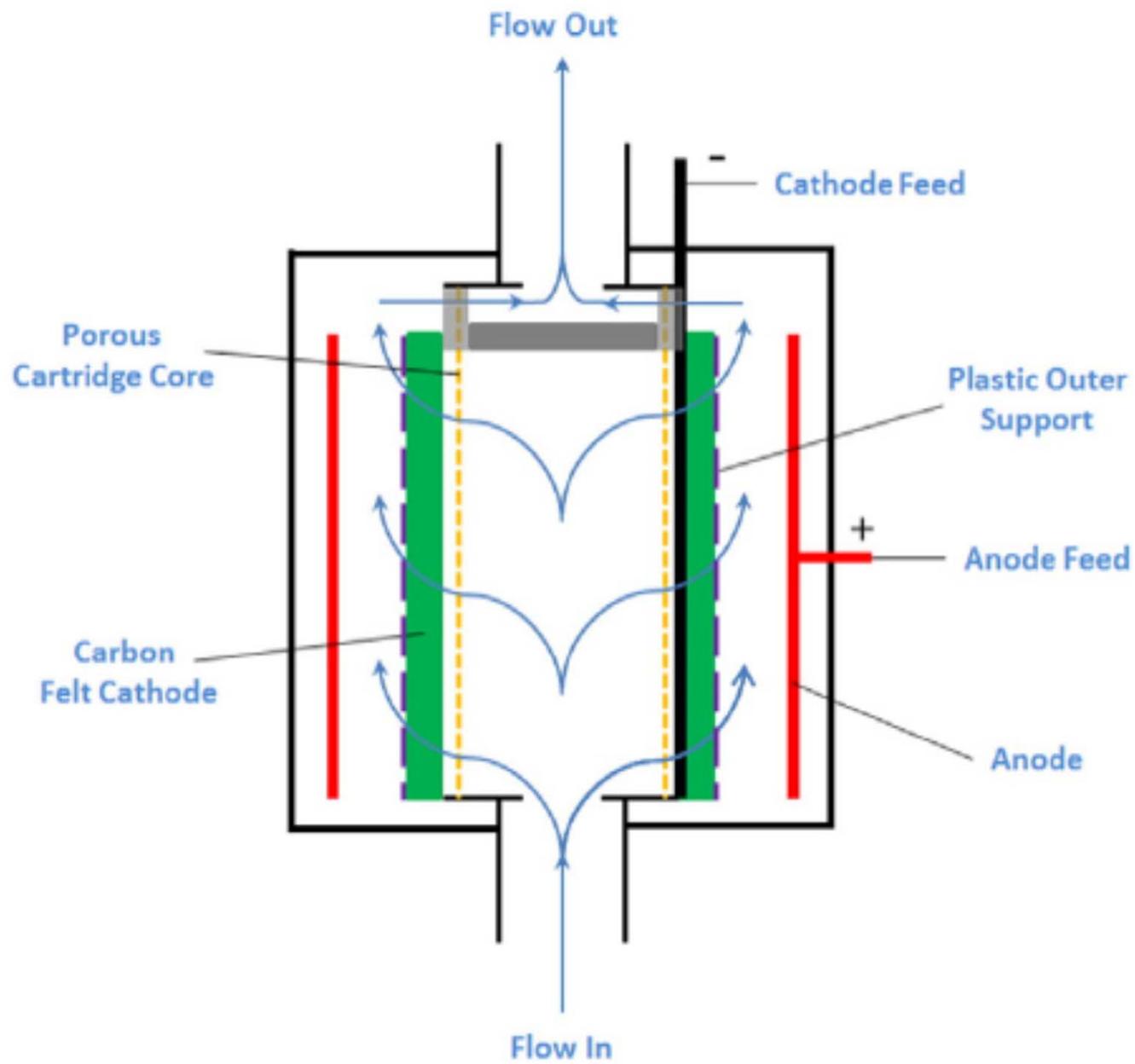
	E° (V) she	
	2.010	
$2\text{SO}_4^{2-} - 2e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	1.9389	
	2.123	
$2\text{HSO}_4^- - 2e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+$	2.0569	
$\text{SO}_4^{2-} + e = \text{SO}_4^{\bullet-}$	1.45	D.M. Stanbury (см. в полезных ССЫЛКАХ)
	1.501	
$3\text{H}_2\text{O} - 6e \rightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+$	1.5107	
	2.07	ОЗОН
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+$	2.076	
	2.0745	
$\text{HSO}_5^- + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+$	0.637	кислота
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{HSO}_5^- + 2\text{H}^+$	1.82	Каро

Извлечение металлов (electrowinning)

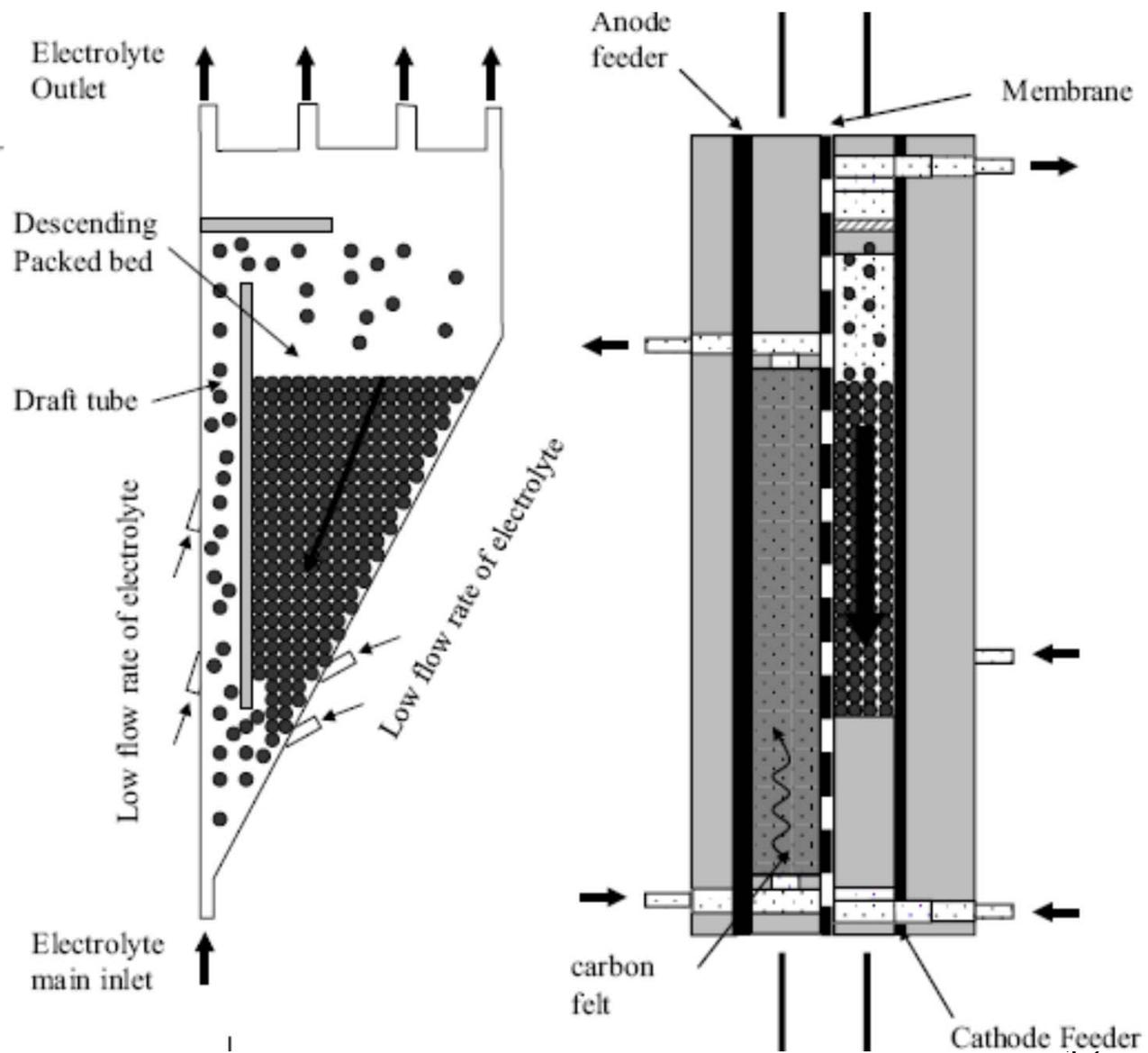
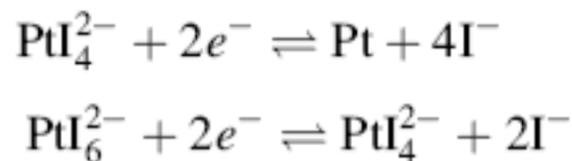


<i>Copper drop</i> ($g dm^{-3}$)	<i>CD</i> ($mA cm^{-2}$)	<i>CE</i> (%)
6.4–5.8	20	87
5.8–2.7	16.7	86
2.7–2.1	10	85
2.1–1.6	8	75
1.6–0.87	7.5	65
0.87–0.45	5	45

J. Appl. Electrochem. 1985, 15, 789-805

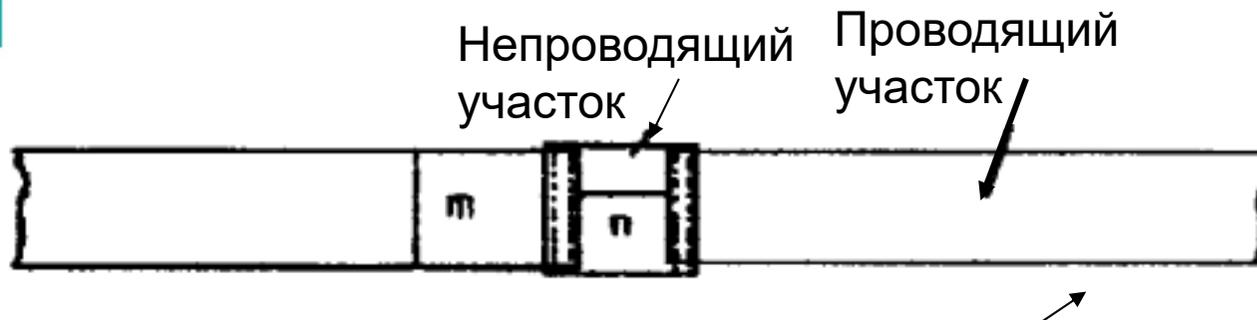


Проточный электролизер с суспензионным катодом

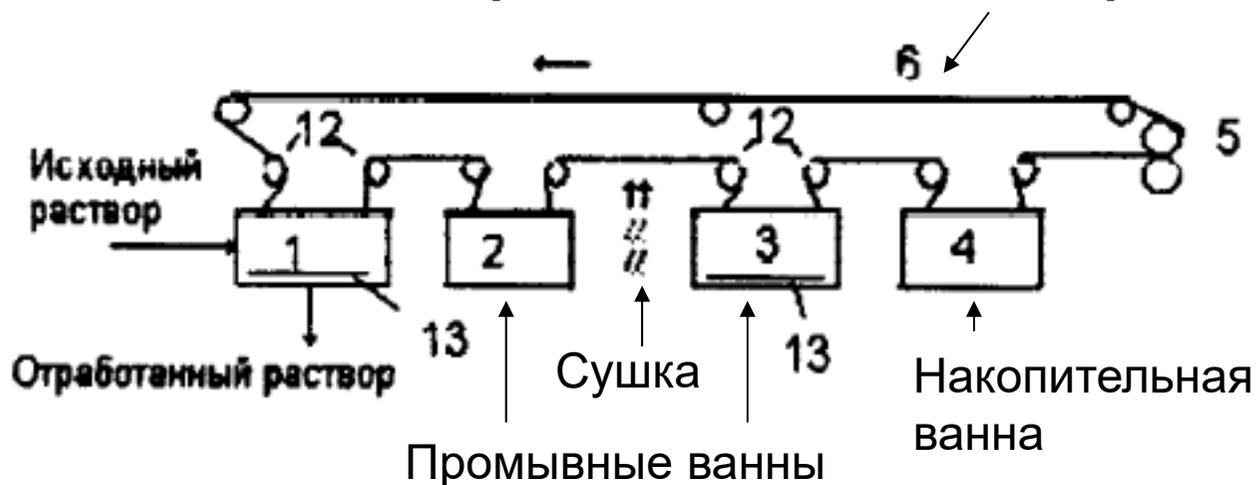


RU

2 343 231



Углеродная лента с полимерными вставками



Пример – 0.2 г/л Pd при избытке Cu и Fe, степень извлечения до 99%

Проблема конструкции, нетривиальный электродный материал.

Альтернатива проточным электролизерам

А еще ультразвук

Полезные ссылки

S. Trasatti, G. Lodi, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides. Part B, chap. 10*, Elsevier, 1981, pp. 521–614.

R.L.LeRoy, *Industrial water electrolysis: present and future*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1983) 401-417.

S. Trasatti, *Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes*, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 369–382; *Electrocatalysis: understanding the success of DSA*, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2377–2385.

H.Over, *Atomic scale insights into electrochemical versus gas phase oxidation of HCl over RuO₂-based catalysts: A comparative review*, *Electrochim. Acta* 93 (2013) 314– 333.

D.M. Stanbury, in: A.G. Sykes (Ed.), *Reduction potentials Involving Inorganic free radicals in aqueous solution*, in *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989), 69.