

Электрохимические производства

Электрожизнь везде кипит,
По венам ток один бежит...

Электрохимические производства

- Производство натрия
- Производство NaOH, Cl₂, H₂
- Производство алюминия
- Производство H₂

Производство натрия

- **История**

- Электролитический способ промышленного получения натрия был разработан в 1890 г. Электролизу подвергали расплав NaOH. В этом процессе наряду с натрием выделяется кислород:
- катод (железный): $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$
- анод (никелевый): $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

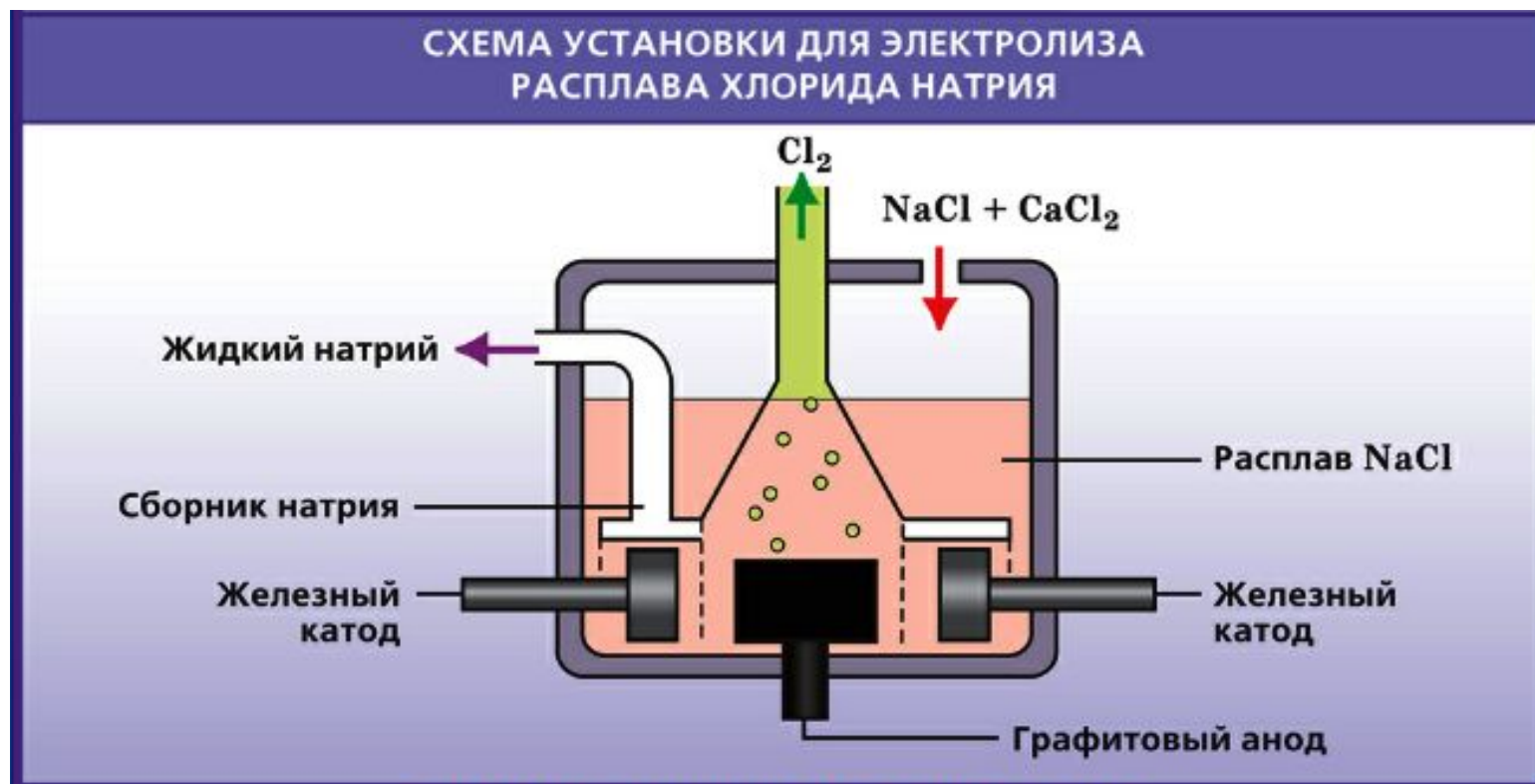
- **Сырье**

- Хлорид натрия с добавками, понижающими температуру расплава.
- При электролизе чистого NaCl возникают серьезные проблемы, связанные, во-первых, с близкими температурой плавления NaCl и температурой кипения натрия и, во-вторых, с высокой растворимостью натрия в жидком NaCl.
- Добавление к NaCl хлорида калия, фторида натрия, хлорида кальция позволяет снизить температуру расплава до 600°C.

Производство натрия

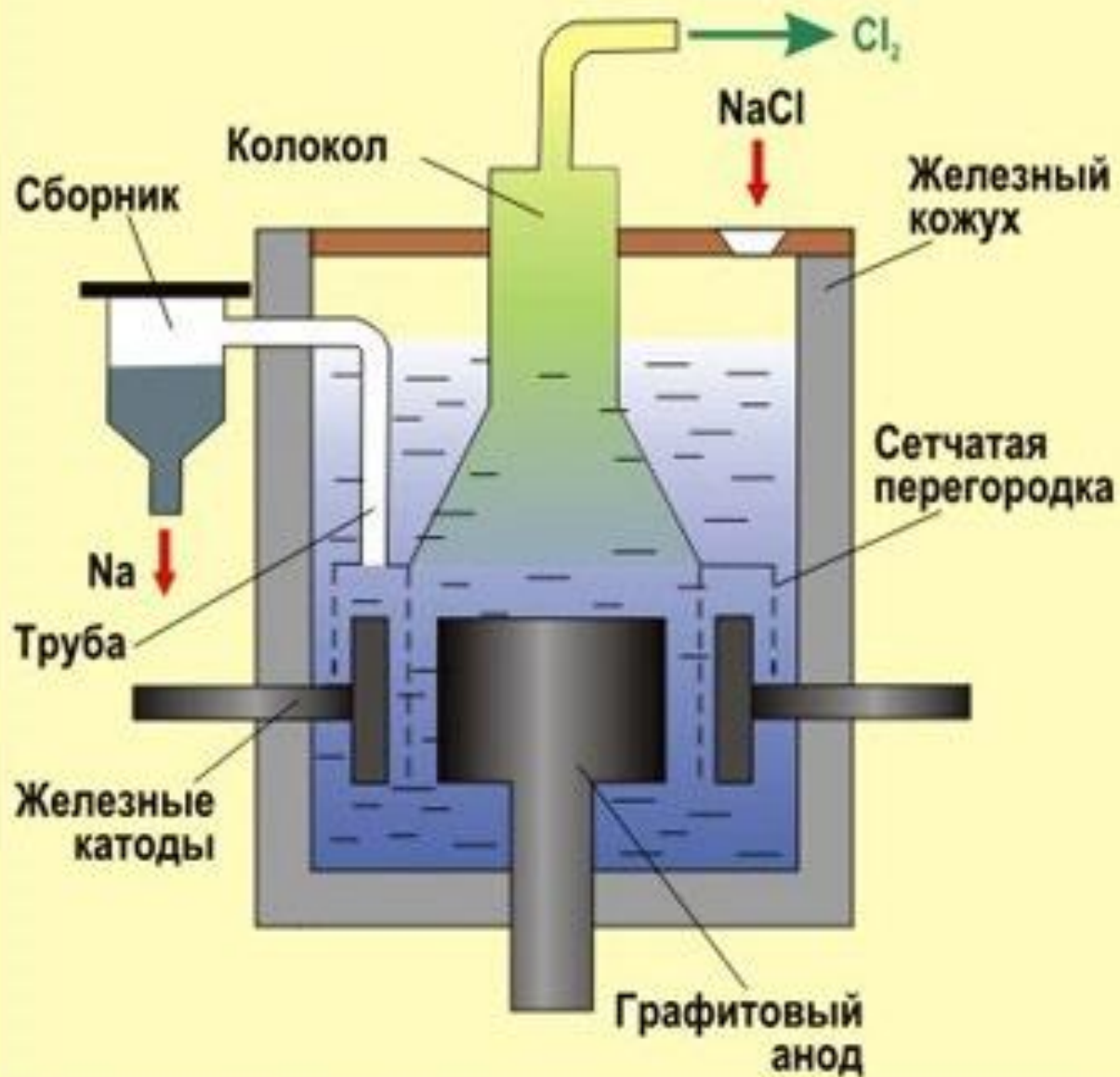
- Производство натрия электролизом расплавленной эвтектической смеси (сплав двух веществ с самой низкой температурой плавления) 40% NaCl и 60% CaCl₂ при ~580°C в ячейке, разработанной американским инженером Г.Даунсом, было начато в 1921 Дюпоном вблизи электростанции у Ниагарского водопада.
- **Производство**
- Суммарная реакция: $2\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 = 2\text{Na} + \text{Ca} + 2\text{Cl}_2$
- На электродах протекают следующие процессы:
- катод (железный): $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$, $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$
- анод (графитовый): $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$.
- Металлические натрий и кальций образуются на цилиндрическом стальном катоде и поднимаются с помощью охлаждаемой трубки, в которой кальций затвердевает и падает обратно в расплав. Хлор, образующийся на центральном графитовом аноде, собирается под никелевым сводом и затем очищается.

ПРОИЗВОДСТВО НАТРИЯ



Мировой объем производства металлического натрия составляет несколько тысяч тонн в год

Схема установки для получения металлического натрия



Производство натрия

- **Применение**

- Промышленное использование металлического натрия связано с его сильными восстановительными свойствами. Долгое время большая часть производимого металла использовалась для получения тетраэтилсвинца $PbEt_4$ и тетраметилсвинца $PbMe_4$ (антидетонаторов для бензина) реакцией алкилхлоридов со сплавом натрия и свинца при высоком давлении. Сейчас это производство быстро сокращается из-за загрязнения окружающей среды.
- Еще одна область применения – производство титана, циркония и других металлов восстановлением их хлоридов.
- Меньшие количества натрия используются для получения соединений, таких как гидрид, пероксид и алкоголяты.
- Диспергированный натрий является ценным катализатором при производстве резины и эластомеров.

Производство натрия

- Растет применение расплавленного натрия в качестве теплообменной жидкости в ядерных реакторах на быстрых нейтронах. Низкая температура плавления натрия, низкая вязкость, малое сечение поглощения нейтронов в сочетании с чрезвычайно высокой теплоемкостью и теплопроводностью делает его (и его сплавы с калием) незаменимым материалом для этих целей.
- Натрием надежно очищают трансформаторные масла, эфиры и другие органические вещества от следов воды, а с помощью амальгамы натрия можно быстро определить содержание влаги во многих соединениях.

Производство гидроксида натрия

- **История**

- Врач герцога Орлеанского Никола Леблан (Leblanc Nicolas) (1742–1806) в 1787 г. разработал удобный процесс получения гидроксида натрия из NaCl (патент 1791 г.). Этот первый крупномасштабный промышленный химический процесс стал крупным технологическим достижением в Европе в 19 в. Позднее процесс Леблана был вытеснен электролитическим процессом.
- В 1874 г. мировое производство гидроксида натрия составило 525 тыс. т, из которых 495 тыс. т были получены по способу Леблана; к 1902 производство гидроксида натрия достигло 1800 тыс. т., однако по способу Леблана были получены только 150 тыс. т.

- **Сырье**

- Хлорид натрия

Производство гидроксида натрия

- **Производство**
- Сегодня гидроксид натрия – наиболее важная щелочь в промышленности. Ежегодное производство только в США превышает 10 млн. т. Ее получают в огромных количествах электролизом рассолов.
- При электролизе раствора хлорида натрия образуется гидроксид натрия и выделяется хлор:
- катод (железный) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- анод (графитовый) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$
- Электролиз сопровождается концентрированием щелочи в огромных выпаривателях.
- Самый большой в мире (на заводе PPG Industries' Lake Charles) имеет высоту 41 м и диаметр 12 м.

Производство гидроксида натрия

- **Технологическая схема электролиза хлорида натрия с твёрдым катодом**
- **Диафрагменный метод.** Полость электролизёра с твёрдым катодом разделена пористой перегородкой – диафрагмой – на катодное и анодное пространство, где соответственно размещены катод и анод электролизёра.
- Поэтому такой электролизёр часто называют диафрагменным, а метод получения – диафрагменным электролизом. В анодное пространство диафрагменного электролизёра непрерывно поступает поток насыщенного анолита. В результате электрохимического процесса на аноде за счет разложения галита выделяется хлор, а на катоде за счет разложения воды – водород. Хлор и водород выводятся из электролизёра отдельно, не смешиваясь:
 - $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$,
 - $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} - 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\uparrow$.
- При этом прикатодная зона обогащается гидроксидом натрия.

Производство гидроксида натрия

- **Технологическая схема электролиза хлорида натрия с твёрдым катодом**
- Раствор из прикатодной зоны, называемый электролитическим щёлочом, содержащий неразложившийся анолит и гидроксид натрия, непрерывно выводится из электролизёра.
- На следующей стадии электролитический щёлок упаривают и доводят содержание в нём NaOH до 42–50% в соответствии со стандартом.
- Галит и сульфат натрия при повышении концентрации гидроксида натрия выпадают в осадок. Раствор едкой щёлочи декантируют от осадка и передают в качестве готового продукта на склад или на стадию упаривания для получения твёрдого продукта, с последующим плавлением, чешуированием или грануляцией.
- Кристаллический галит (обратную соль) возвращают на электролиз, приготавливая из неё так называемый обратный рассол. Из него во избежание накопления сульфата в растворах перед приготовлением обратного рассола извлекают сульфат.

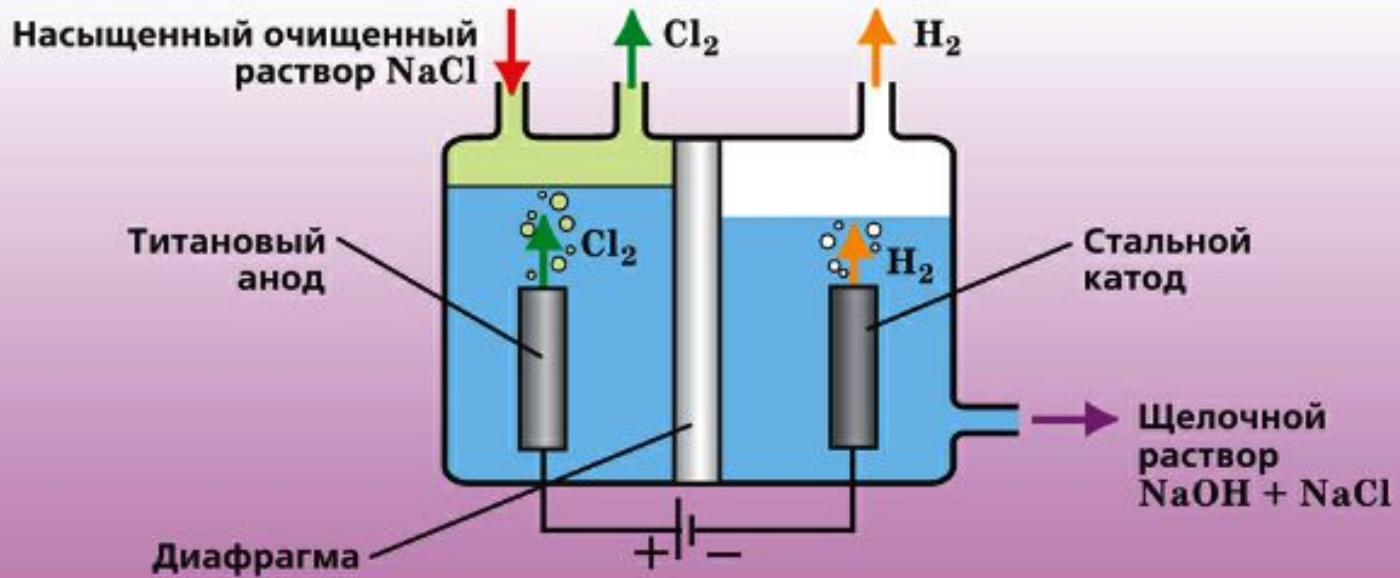
Производство гидроксида натрия

- **Технологическая схема электролиза хлорида натрия с твёрдым катодом**
- Убыль анолита возмещают добавкой свежего рассола, получаемого подземным выщелачиванием соляных пластов или растворением твёрдого галита. 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 подаётся либо на производство хлорсодержащих продуктов, либо на сжижение.

Производство гидроксида натрия



СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ В ДИАФРАГМЕННОЙ ЯЧЕЙКЕ



Производство гидроксида натрия

- **Мембранный метод** – аналогичен диафрагменному, но анодное и катодное пространства разделены катионообменной мембраной. Мембранный электролиз обеспечивает получение наиболее чистого каустика.



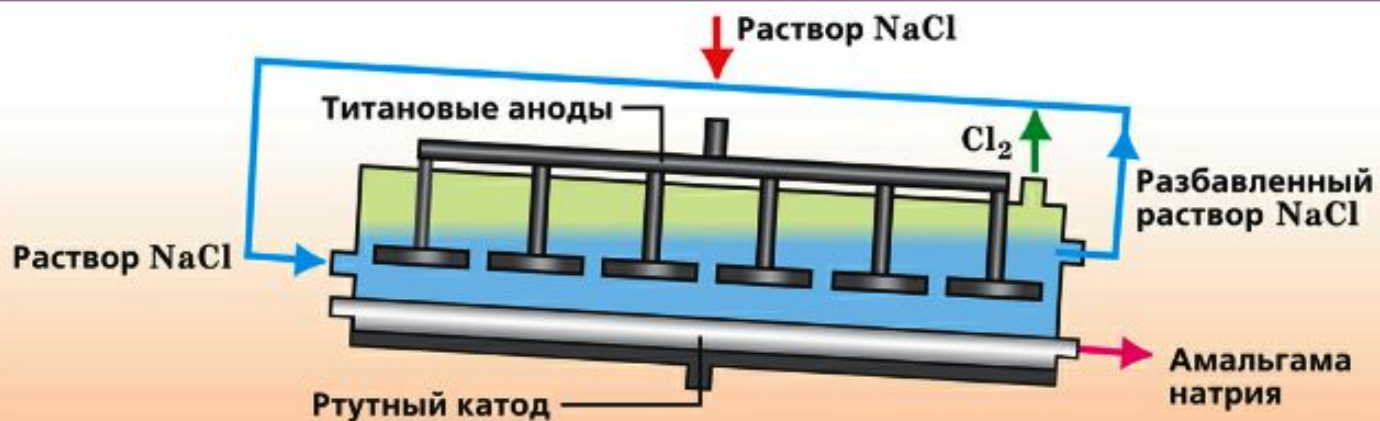
Производство гидроксида натрия

- **Технологическая схема ртутного электролиза.**
- Основная технологическая стадия – электролиз, основной аппарат – электролитическая ванна, которая состоит из электролизёра, разлагателя и ртутного насоса, объединенных между собой коммуникациями. В электролитической ванне под действием ртутного насоса циркулирует ртуть, проходя через электролизёр и разлагатель.
- Катодом электролизёра служит поток ртути.
- Аноды – графитовые или малоизнашивающиеся.
- Вместе с ртутью через электролизёр непрерывно течёт поток анолита – раствор галита. В результате электрохимического разложения галита на аноде образуются ионы Cl^- и выделяется хлор:
$$2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0 \uparrow,$$
- который отводится из электролизёра, а на ртутном катоде образуется слабый раствор натрия в ртути, так называемая амальгама:
- $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$
- $n\text{Na}^+ + n\text{Hg}^- = \text{Na} + \text{Hg}$

Производство гидроксида натрия

- **Технологическая схема ртутного электролиза.**
- Амальгама непрерывно перетекает из электролизёра в разлагатель. В разлагатель также непрерывно подаётся 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:
- $\text{Na} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2\uparrow + \text{Hg}$
- Полученный таким образом раствор каустика, являющийся товарным продуктом, не содержит примеси галита.
- Ртуть почти полностью освобождается от амальгамы натрия и возвращается в электролизер.
- Водород отводится на очистку.
- Анолит, выходящий из электролизера, донасыщают свежим галитом, извлекают из него примеси, внесенные с ним, а также вымываемые из анодов и конструкционных материалов, и возвращают на электролиз.
- Перед донасыщением из анолита извлекают двух- или трёхступенчатым процессом растворённый в нём хлор.

СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА
РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ С РТУТНЫМ КАТОДОМ



Производство гидроксида натрия

- **Применение**

- Около половины производимого гидроксида натрия используется непосредственно в химической промышленности для получения различных органических и неорганических веществ: фенола, резорцина, β -нафтола, солей натрия (гипохлорита, фосфата, сульфида, алюминатов).
- Кроме того, гидроксид натрия применяется в производстве бумаги и пульпы, мыла и моющих средств, масел, текстиля.
- Он необходим и при переработке бокситов.
- Важной областью применения гидроксида натрия является нейтрализация кислот.

Производство алюминия

- **История**

- В 1854 г. А.Девиль изобрел первый практический способ промышленного производства алюминия. Рост производства был особенно быстрым во время и после Второй мировой войны. Производство первичного алюминия (без учета производства Советского Союза) составляло только 620 тыс. т в 1939, но возросло до 1,9 млн. т в 1943. К 1956 во всем мире производилось 3,4 млн. т первичного алюминия; в 1965 мировое производство алюминия составило 5,4 млн. т, в 1980 – 16,1 млн. т, в 1990 – 18 млн. т.
- Производство алюминия включает три основные стадии: добыча и обогащение руды; получение из руды чистой окиси алюминия (глинозема); восстановление алюминия из окиси путем электролиза.

Производство алюминия

- **Добыча и обогащение руды**
- Основная алюминиевая руда – бокситы – добывается главным образом в карьерах; крупнейшими производителями бокситов являются Австралия, Гвинея, Ямайка и Бразилия. Обычно слой руды взрывается для образования рабочей площадки на глубине до 20 м, а потом выбирается. Куски руды дробятся и сортируются с помощью грохотов и классификаторов. Дробленая руда далее обогащается, а пустая порода (хвосты) выбрасывается.
- На этой стадии процесса экономически выгодно использовать методы промывки и грохочения, использующие разность плотностей руды и пустой породы для отделения их друг от друга. Менее плотная пустая порода уносится промывочной водой, а концентрат оседает на дно обогатительной установки.

Производство алюминия

- **Процесс Байера.** Процесс получения чистой окиси алюминия включает нагревание боксита с едким натром, фильтрование, осаждение гидроокиси алюминия и ее прокаливание для выделения чистого глинозема.
- На практике руда смешивается с нужным количеством горячего едкого натра в автоклаве из низкоуглеродистой стали, и смесь прокачивается через ряд стальных сосудов с паровой рубашкой. В сосудах поддерживается давление пара 1,4–3,5 МПа в течение времени от 40 мин до нескольких часов, пока не завершится переход окиси алюминия из боксита в раствор алюмината натрия в перегретой жидкости.
- После охлаждения твердый осадок отделяется от жидкости. Жидкость фильтруется; в результате получается пересыщенный чистый раствор алюмината. Этот раствор метастабилен: алюминат-ион разлагается с образованием гидроокиси алюминия.

Производство алюминия

- **Процесс Байера**
- Добавление в раствор кристаллической гидроокиси алюминия, остающейся от предыдущего цикла, ускоряет разложение. Сухие кристаллы гидроокиси алюминия затем прокаливаются для отделения воды.
- Получающийся безводный глинозем пригоден для использования в процессе Холла-Эру.
- По экономическим соображениям в промышленности эти процессы стремятся делать по возможности непрерывными.

Производство алюминия

- **Электролиз Холла-Эру**
- Заключительная стадия производства алюминия включает его электролитическое восстановление из чистой окиси алюминия, полученной в процессе Байера. Этот способ извлечения алюминия основывается на том (открытом Холлом и Эру) факте, что когда глинозем растворяется в расплавленном криолите, при электролизе раствора выделяется алюминий.
- Типичный электролизер Холла-Эру представляет собой ванну с расплавленным криолитом $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (Na_3AlF_6) – двойным фторидом натрия и алюминия, в котором растворено 3–5% глинозема, – плавающим на подушке из расплавленного алюминия.
- Стальные шины, проходящие через подину из углеродистых плит, используются для подачи напряжения на катод, а подвешенные угольные бруски, погруженные в расплавленный криолит, служат анодами.

Производство алюминия

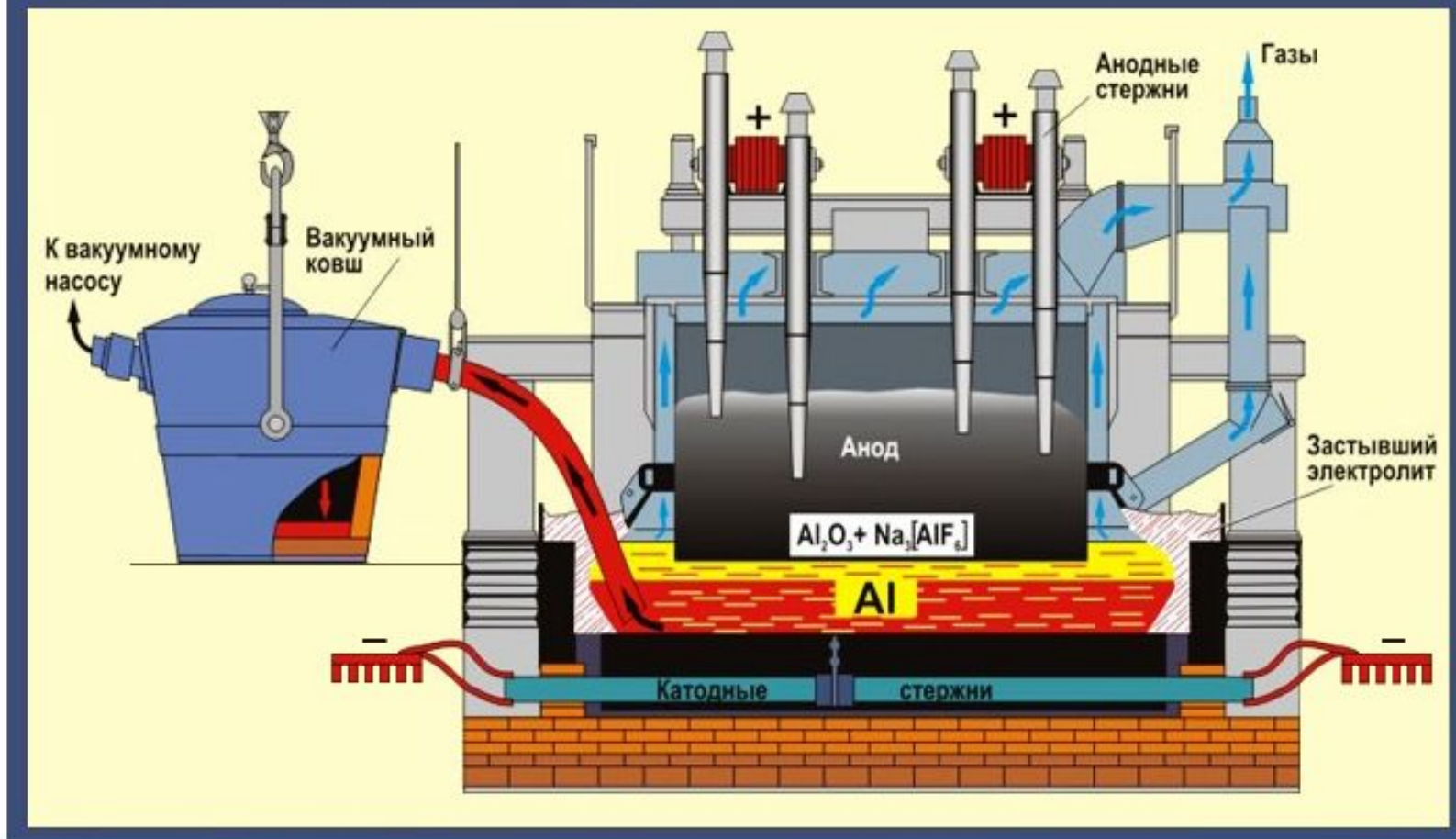
- Рабочая температура процесса близка к 950°C , что значительно выше температуры плавления алюминия.
- Температура в электролизной ванне регулируется изменением зазора между анодами и катодным металлоприемником, на который осаждается расплавленный алюминий.
- Для поддержания оптимальной температуры и концентрации глинозема в современных электролизерах применяются сложные системы управления. На производство алюминия расходуется очень много электроэнергии, поэтому энергетический КПД процесса – главная проблема в алюминиевой промышленности.
- Электродные реакции представляют собой восстановление алюминия из его окиси и окисление углерода до его окиси и двуокиси на анодах. Одна печь дает до 2,2 т алюминия в сутки. Металл сливается раз в сутки (или реже), потом флюсуется и дегазируется в отражательной копильной печи и разливается по формам.

Производство алюминия

- **Возобновляемые электроды Содерберга**
- В электролизере Холла-Эру угольные аноды расходуются со скоростью 2,5 см/сут, так что часто требуется установка новых анодов. Чтобы исключить частое вмешательство человека в производство, был разработан процесс с использованием возобновляемого электрода Содерберга.
- Анод Содерберга непрерывно образуется и спекается в восстановительной камере из пасты – смеси 70% молотого кокса и 30% смоляной связки. Эта смесь набивается в прямоугольную оболочку из листовой стали, открытую с обоих концов и расположенную вертикально над ванной с расплавом внутри печи.
- По мере расходования анода в верхнее отверстие оболочки добавляется паста. Когда коксосмоляная смесь опускается вниз и нагревается, она спекается в твердый углеродистый брусок прежде, чем достигает рабочей зоны.

Производство алюминия

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ



Производство алюминия



АЛЮМИНИЕВЫЙ ЗАВОД в Инвергордоне (Шотландия)

Производство алюминия

- **Потребление алюминия**
- Около 28% производимого алюминия идет на изготовление банок для напитков, пищевой тары и всевозможных упаковок.
- Еще 17% используется в транспортных средствах, включая самолеты, военную технику, железнодорожные пассажирские вагоны и автомобили.
- Около 16% применяется в конструкциях зданий.
- Примерно 8% используется в высоковольтных линиях электропередачи и других электрических устройствах, 7% – в таких потребительских товарах, как холодильники, кондиционеры воздуха, стиральные машины и мебель.
- На нужды машиностроения и промышленное оборудование расходуется 6%.
- Остающаяся часть потребляемого алюминия используется в производстве телевизионных антенн, пигментов и красок, космических кораблей и судов.

Производство водорода

- **Производство водорода**
- **Промышленное производство водорода** – неотъемлемая часть водородной энергетики, первое звено в жизненном цикле употребления водорода. Водород практически не встречается в природе в чистой форме и должен быть извлечён из других соединений с помощью различных химических методов.
- Электролиз воды – энергоёмкий процесс, и в настоящее время процесс получения водорода электролизом в промышленных масштабах имеет ограниченное применение.

Производство водорода



Производство водорода

- **Производство водорода**
- **Промышленное производство водорода** — неотъемлемая часть водородной энергетики, первое звено в жизненном цикле употребления водорода. Водород практически не встречается в природе в чистой форме и должен быть извлечён из других соединений с помощью различных химических методов.