М. Я. ФИОШИН, М. Г. СМИРНОВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В СИНТЕЗЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

МОСКВА
«ХИМИЯ»
1985

УДК 621.357

Фиошин М. Я., Смирнова М. Г.

Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. — М.: Химия, 1985.—256 с., ил.

Рассмотрены новые электродные материалы, диафрагмы, электролиты, растворители. Описаны конструкции электродов, диафрагм, лабораторных и промышленных электролизеров. Изложены основные принципы интенсификации электрохимических процессов путем совершенствования электрохимических систем и конструкций электролизеров.

Предназначена для научных сотрудников и инженеров, специализирующихся в области электрохимической технологии, преподавателей вузов, аспирантов, студентов.

256 с., 47 табл., 136 рис., 278 литературных ссылок.

Рецензенты: *докт. хим. наук проф.* В. Е. КАЗАРИНОВ, *канд. хим. наук* Э. В. КАСАТКИН.

$Ф\frac{1805000000-021}{050(01)-85}$ 21.85

© Издательство «Химия», 1985 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 6

ГЛАВА I. ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 7

I.1. Катодные материалы 7

I.1.1. Характеристики катодных материалов и их изменение при поляризации 7
I.1.2. Металлические катоды 11

I.1.2.1. Металлы с высоким перенапряжением водорода . . 11
I.1.2.2. Металлы со средним перенапряжением водорода . . . 13
I.1.2.3. Металлы с низким перенапряжением водорода . . . 19

I.1.3. Неметаллические катоды 19

I.1.3.1. Углеграфитовые катоды 19
I.1.3.2 Катоды из бинарных соединений металлов 21

I.1.4. Газодиффузионные катоды 22
I.1.5. Катоды, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов 25
I.1.6. Растворимые катоды 27

I.2. Анодные материалы 28

I.2.1. Аноды на основе углеродсодержащих материалов . 28

I.2.1.1. Графитовые аноды 28
I.2.1.2. Пористые графитовые аноды 30
I.2.1.3. Аноды из стеклоуглерода и пирографита 32
I.2.1.4. Модифицированные графитовые аноды 32

I.2.2. Металлические аноды 33

I.2.2.1. Аноды на основе платины и ее сплавов 33
I.2.2.2. Аноды на основе железа и никеля 39

I.2.3. Аноды на основе оксидов металлов 40

I.2.3.1. Аноды на основе индивидуальных оксидов металлов . . 40
I.2.3.2. Композиционные аноды 52
I.2.3.3. Аноды на основе оксидных соединений сложных структурных классов 56

I.2.4. Растворимые аноды 59

I.2.4.1. Растворимые аноды в электросинтезе неорганических соединений 59
I.2.4.2. Растворимые аноды в электросинтезе органических соединений 60

ГЛАВА II. ДИАФРАГМЫ И МЕМБРАНЫ 63

II.1. Диафрагмы 64

II.1.1. Погруженные диафрагмы 65
II.1.2 Фильтрующие диафрагмы 68

II.2 Ионообменные мембраны 74

ГЛАВА III. ЭЛЕКТРОЛИТЫ 86

III.1. Электролиты — исходные вещества в производстве химических продуктов 87
III.2. Фоновые электролиты 93

III.2.1. Фоновые электролиты при получении неорганических соединений 94
III.2.2. Фоновые электролиты при получении органических соединений, не являющихся электролитами 98

III.3. pH раствора 105
III.4. Добавки к раствору 108
III.5. Переносчики электронов 114

ГЛАВА IV. РАСТВОРИТЕЛИ 125

IV.1 Органические растворители 127
IV.2. Смешанные органические растворители 136
IV.3. Водноорганические растворители 136
IV.4. Двухфазные водноорганические системы 138
IV.5. Неорганические растворители 140
IV.6. Расплавы 141
IV.7. Подготовка неводных растворителей 141

IV.7.1. Очистка растворителей от примесей 142
IV.7.2. Обезвоживание растворителей 145

ГЛАВА V. КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ 146

V.1. Конструкции электродов 146

V.1.1. Плоскопараллельные монополярные электроды . . . 147
V.1.2. Биполярные электроды 153
V.1.3. Электроды и проблемы массопереноса 157
V.1.4. Электроды с системой теплообмена 159
V.1.5. Электроды с развитой поверхностью 161

V.1.5.1. Гребенчатые и пластинчатые электроды 161
V.1.5.2. Пористые электроды 163

V.2. Конструкции диафрагм 166

ГЛАВА VI. КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ 168

VI.1. Лабораторные электролизеры 169

VI.1.1. Электролизеры с твердыми электродами 170
VI.1.2. Электролизеры с ртутным катодом 173
VI.1.3. Лабораторные электролизеры специального назначения 176

VI.2. Опытные, опытно-промышленные и промышленные электролизеры 178

VI.2.1. Опытные электролизеры 179
VI.2.2. Опытно-промышленные электролизеры 182
VI.2.3. Промышленные электролизеры 183

VI.2.3.1. Промышленные электролизеры для получения химических продуктов на аноде 185
VI.2.3.2. Промышленные электролизеры для получения химических продуктов на катоде 189

ГЛАВА VII. ОСНОВНЫЕ ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ 190

VII.1. Интенсификация процесса путем турбулизации потока подвергаемого электролизу раствора 190

VII.1.1. Электролизеры с движущимися электродами . . . 191
VII.1.2. Электролизеры с интенсивным протоком раствора . . 199

VII.2. Интенсификация процесса путем развития поверхности электродов 209

VII.2.1. Электролизеры с насыпными электродами 210

VII.2.1.1. Биполярные электролизеры 210
VII.2.1.2. Монополярные электролизеры 213

VII.2.2. Электролизеры с псевдоожиженными электродами . 215

VII.3. Сравнительные характеристики методов интенсификации процессов электролиза в электролизерах различного типа 222
VII.4. Снижение расхода электроэнергии на электролиз и повышение выхода по энергии 224

VII.4.1. Электролиз с деполяризацией газами 224

VII.4.1.1. Деполяризация катодного процесса за счет электровосстановления кислорода 224
VII.4.1.2. Деполяризация анодного процесса за счет электрохимического окисления диоксида серы 227

VII.4.2. Снижение расхода электроэнергии за счет совместного получения химических продуктов на аноде и катоде . . 232
VII.4.3. Электролиз с твердыми полимерными электролитами 234
VII.4.4. Электролиз с твердыми оксидными электролитами . . 242

Заключение 244

Литература 244

ВВЕДЕНИЕ

Современная электрохимическая технология совершенствуется в различных направлениях. Наряду с разработкой и промышленным освоением новых электрохимических процессов происходит совершенствование ранее известных электрохимических систем с целью повышения селективности электродных процессов, снижения расхода сырья и электроэнергии, интенсификации, повышения стабильности и долговечности элементов промышленных электролизеров.

В последние годы достигнуты значительные успехи в создании новых электродных материалов, обеспечивающих стабильное проведение электрохимических процессов в течение длительного времени при сохранении высоких выходов целевых продуктов. Особенно важная роль принадлежит анодным материалам, широко применяемым при получении различных химических продуктов.

Существенным достижением является создание и широкое практическое применение диафрагм, обладающих ионообменными свойствами. Ионитовые мембраны получают все большее распространение в производстве хлора и каустической соды, электрохимическом синтезе неорганических и органических веществ, электродиализе и других процессах.

Значительно расширился ассортимент электролитов и растворителей, используемых в реальных электрохимических системах. В настоящее время для большинства исходных веществ, подвергаемых электрохимическим превращениям, могут быть подобраны электролиты и растворители, позволяющие создавать гомогенные, достаточно хорошо проводящие ток растворы.

Характерной особенностью развития прикладной электрохимии в последнее время является совершенствование конструктивного оформления электрохимических систем. Для препаративных и промышленных процессов получения химических продуктов используются электроды самых различных конструкций, позволяющие с высокой эффективностью проводить электрохимические реакции с участием газообразных и жидких исходных веществ.

В статьях и многочисленных патентах приводится описание большого числа конструкций электролизеров для осуществления самых различных процессов получения химических продуктов. Некоторые из этих электролизеров находятся в промышленной эксплуатации, ряд конструкций можно рассматривать как модели будущих промышленных электролизеров. Большинство новых конструкций позволяет проводить процессы получения химических веществ с высокой эффективностью, определяемой такими удельными характеристиками, как количество продукта с единицы объема, единицы площади и расхода электроэнергии.

Решению важной проблемы интенсификации процессов электролиза способствует применение, в том числе и в промышленном масштабе, электролизеров с насыпными электродами, а также с псевдоожиженными и различными движущимися электродами.

Перспективными, вероятно, являются методы электролиза с деполяризацией электродных процессов, а также с применением твердых электролитов.

Все вышеуказанные проблемы обсуждаются в настоящей книге.

М. Я. Фиошиным написаны гл. III—VII, М. Г. Смирновой — гл. I и II.

Все замечания по данной книге будут приняты авторами с благодарностью.

М. Я. ФИОШИН

М. Г. СМИРНОВА

Глава I

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Электроды — необходимый элемент любой электрохимической системы, предназначенной как для генерирования электрической энергии, так и для ее потребления с получением определенных продуктов.

Электроды независимо от того, являются они растворимыми или нерастворимыми, должны удовлетворять ряду общих требований: материал для изготовления электрода должен обладать хорошей электропроводностью, высокой каталитической активностью и селективностью по отношению к целевой электрохимической реакции, достаточной механической прочностью, сохранять свои первоначальные свойства при длительной эксплуатации, иметь возможно более низкую стоимость и, наконец, быть недефицитными.

Свойства различных электродных материалов, способы их изготовления и применение для получения химических продуктов, освещены в монографиях [1, 2] и обзорах [3—12].

I.1. КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

I.1.1. Характеристики катодных материалов и их изменение при поляризации

К материалу катода кроме изложенных выше общих требований предъявляются дополнительные: устойчивость в используемом для электросинтеза электролите и достаточно отрицательный потенциал разряда молекул растворителя по сравнению с потенциалом восстановления субстрата. В качестве катодов обычно используют металлы и графит. В органических растворителях металлы, как правило, устойчивы. Имеются сведения об областях рабочих потенциалов [13] и обратимых окислительно-восстановительных потенциалах некоторых металлов в неводных средах [14]. В воде многие металлы могут самопроизвольно растворяться с выделением водорода.

Термодинамическая устойчивость металлов в водных растворах может быть определена с помощью диаграмм Пурбе, составленных почти для всех металлов. Практически многие из них в водных растворах более устойчивы, чем это следует из диаграмм Пурбе, вследствие наличия на их поверхности оксидных пленок и перенапряжения при выделении водорода.

Легкость разряда молекул растворителя определяет потенциал, который устанавливается на катоде при электролизе.

Таблица I.1. Значения плотностей токов обмена i_0 и коэффициентов a и b в уравнении Тафеля для катодного выделения водорода в кислых растворах [15]

Электрод	i_0, А/м²	a	b	Электрод	i_0, А/м²	a	b
Pt	5,0	0,1	0,03	Ti	$1\cdot10^{-3}$	0,97	0,12
Pd	40,0	0,24	0,03	Sn	$6\cdot10^{-6}$	1,20	0,13
Co	0,131	0,52	0,10	Zn	$3\cdot10^{-7}$	1,24	0,12
Ni	0,06	0,60	0,10	Hg	$1\cdot10^{-8}$	1,41	0,14
Fe	0,016	0,70	0,12	Cd	$1\cdot10^{-8}$	1,45	0,12
Ag	$4\cdot10^{-3}$	0,95	0,12	Pb	$2\cdot10^{-9}$	1,53	0,12

В подавляющем большинстве электрохимических процессов в качестве растворителя используется вода, и поэтому на катоде идет разряд ионов водорода или молекул воды с выделением газообразного водорода. Потенциал катода зависит от природы металла и механизма выделения водорода на нем.

О каталитической активности металлов в реакции выделения водорода можно судить по плотности тока обмена. Токи обмена i_0 для наиболее употребительных в электрохимических системах металлов приведены в табл. I.1. Значения токов обмена на этих группах металлов коррелируют со значениями энергии связи Me—H и перенапряжением водорода, о котором можно судить по тафелевскому коэффициенту *a* (см. табл. I.1). Чем выше энергия связи Me—H, тем больше Me катализирует процесс выделения водорода, тем меньше на нем перенапряжение. Природа замедленной стадии определяет различия в перенапряжении водорода и механизме катодных реакций на металлах. Hg, Pb, Zn, Cd, на которых замедлена стадия разряда иона H_3O^+, отличаются высоким перенапряжением. На Pt, Pd лимитирующей является стадия рекомбинации адсорбированных атомов водорода. Эти металлы обладают высокой каталитической активностью и низким перенапряжением. Fe, Co, Ni, Ag, Cu, Ti, Zr, Nb занимают промежуточное положение и характеризуются средними значениями перенапряжения. Скорость реакции на них может лимитироваться несколькими стадиями, зависящими от области поляризации и состояния поверхности катода.

Особенно наглядно, как это было продемонстрировано Л. И. Антроповым, связь между природой замедленной стадии выделения водорода и механизмом катодных процессов, протекающих с участием водорода, проявляется при электрохимическом восстановлении органических соединений.

По механизму гидрирования металлы были разделены на две группы. К первой группе отнесены Pt, Ni, Fe, W и другие *d*-металлы с низким перенапряжением водорода, на поверхности которых имеется при поляризации адсорбированный водо-

род, являющийся гидрирующим агентом. На таких катодах легко идет восстановление неполярных C=C- и C≡C-связей. Во вторую группу вошли металлы с высоким перенапряжением водорода, на поверхности которых концентрация атомов водорода незначительна и гидрирование за их счет мало вероятно. На этих металлах с высокими выходами идет восстановление полярных групп — карбонильных, нитрогрупп [16]. Однако известны факты, когда вещества, содержащие полярные функциональные группы, восстанавливаются как на одних, так и на других металлах. Так, например, есть сведения о восстановлении на платине нитрилов, кетонов, нитрометана — соединений, содержащих полярные группы.

Как в гетерогенном катализе, в электрокатализе большую роль играет структура поверхности металла, ее дефектность, тип кристаллической решетки. Между реагирующей молекулой и активными центрами должно быть определенное геометрическое и энергетическое соответствие, которое влияет на степень деформации связей в адсорбированной молекуле и протекание акта восстановления.

Если в химическом катализе скорость реакции является экспоненциальной функцией энергии активации, то в электрохимических реакциях она экспоненциально зависит также от потенциала электрода. Например, на никеле, кобальте и железе тройная связь диацетиленового гликоля электрохимически восстанавливается глубже, чем каталитически [17].

Потенциал электрода влияет на заряд поверхности катода, изменяет условия адсорбции молекул. Органические вещества в большинстве своем малополярные и лучше адсорбируются на незаряженной поверхности в область потенциала нулевого заряда. Область адсорбции неорганических веществ, часто хорошо диссоциирующих в ионизирующих растворителях, определяется зарядом восстанавливаемого иона. Учет влияния заряда поверхности электрода на направление и скорость катодного процесса особенно важен для реакции гидродимеризации [18, 19].

При катодной поляризации металлы претерпевают значительные изменения вследствие наводороживания и внедрения атомов металлов, образующихся при разряде катионов фонового электролита. При электролизе водных растворов водород выделяется в подавляющем числе случаев. *p*- и *sp*-Металлы плохо растворяют водород и при электролизе не наводороживаются. *d*-Металлы обладают большим сродством к водороду и поглощают его при катодной поляризации (табл. I.2).

Наиболее сильно растворяют водород *d*-металлы IV и V групп — Ti, Zr, Nb, Ta, а также Pd. Перед поглощением водорода происходит его активированная адсорбция, в результате которой молекулы диссоциируют на атомы, и в виде атомов водород диффундирует в металле. Скорость диффузии зависит от концентрации асорбированного на поверхности водорода. По-

Таблица 1.2. Теплоты растворения (ΔH) и растворимость водорода (давление H_2 10^5 Па) в некоторых d-металлах при 600 °C

Металл	ΔH, кДж/моль	Растворимость, см³/100 г металла	Металл	ΔH, кДж/моль	Растворимость, см³/100 г металла
Ti	—41,9	32 000	Ni	23,4	5,59
Zr	—73,2	18 400	Fe	29,2	1,31
Nb	—	990	Co	30,3	0,898
Ta	—	630	Cu	59,0	0,333
Pd	8,5	180	Ag	48,5	0,181
			Pt	148,0	0,01

этому факторы, снижающие концентрацию атомов водорода на поверхности, будут снижать наводороживание металлов.

Наводороживание зависит от температуры, времени поляризации, состава электролита. При электролизе кислых растворов титан и железо поглощают больше водорода, чем при электролизе щелочных растворов. Присутствие в электролите силанов, сульфоксидов, гидроксиаминокислот, хроматов снижает поглощение водорода металлами. Сероводород, фосфин, соединения мышьяка, селена, теллура, сурьмы являются промоторами наводороживания, так как затрудняют рекомбинацию атомов водорода и удаление его с поверхности.

По мнению Л. И. Кришталика [20], на металлах с замедленной стадией разряда ионов H_3O^+ наводороживание должно повышать перенапряжение водорода. Обратная зависимость должна наблюдаться на металлах с замедленной стадией электрохимической десорбции.

При поляризации на катоде кроме основного процесса — выделения водорода или восстановления субстрата — идет разряд катионов электролита фона, если потенциал достиг необходимого для этого значения. Атом металла внедряется в кристаллическую решетку металла катода, образуя твердые растворы или интерметаллические соединения [21]. В настоящее время известно, что кроме щелочных и щелочноземельных металлов внедряться могут B, Cd, Tl, Si, Pb, Sn, Mn. Металлы Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ag, Pt, Ni, Fe, часто используемые в качестве катодов, входят в ряд металлов, в которые внедряются те или иные элементы. Наиболее важно для процессов электросинтеза внедрение щелочных металлов, соли которых чаще всего используются в качестве фона. Большой выигрыш энергии при образовании интерметаллидов с щелочными металлами приводит к тому, что они образуются при очень низких отрицательных потенциалах. Поэтому катодное внедрение щелочных металлов — широко распространенное явление при электролизе.

При образовании поверхностных интерметаллических соединений меняются электрохимические свойства металла. Внедрение щелочных металлов приводит к смещению нулевой точки

в область отрицательных потенциалов [21, 22]. Это хорошо иллюстрирует сравнение потенциалов нулевого заряда свинца, сплава свинца с 1% (мол.) Na и соединения $NaPb_3$, которые соответственно равны — 0,6, —0,86 и —2,5 В. Внедрение щелочных металлов влияет на перенапряжение водорода, как это показано для Pb, Ag, Zn, Cd. Скорость внедрения зависит от дефектности поверхности катода и потенциала. Так как внедрение сопровождается обратным процессом — ионизацией атомов щелочного металла, кристаллическая решетка на поверхности катода обогащается вакансиями. При продолжительной поляризации это вызывает разрыхление поверхности катода, что приводит к ускорению процесса. Явление внедрения в твердые катоды освещено в обстоятельном обзоре [21].

1.1.2. Металлические катоды

1.1.2.1. Металлы с высоким перенапряжением водорода

К этой группе можно отнести ртуть, свинец, кадмий, цинк, олово. Выделение водорода на этих металлах идет при очень отрицательных потенциалах, что делает возможным восстановление трудновосстанавливаемых органических [16] и неорганических соединений [23].

Для этих металлов нехарактерно явление наводороживания. Слабая связь Me—H и способность ускорять процесс рекомбинации адсорбированных атомов водорода обусловливают незначительную адсорбцию водорода на поверхности и диффузию в объеме. Зато на этих металлах легко идет процесс разряда катионов — ионов щелочных и щелочноземельных металлов, аммония и его алкильных замещенных. При этом электрохимические свойства катодов меняются: повышается перенапряжение водорода, нулевая точка сдвигается в отрицательную сторону.

Рис. I.1 иллюстрирует рост перенапряжения водорода на свинцовом катоде во времени при поляризации в 1 *М* NaOH. Перенапряжение возрастает от —1,65 до —1,8 В, достигая своего предельного значения за 40—60 мин [24].

Особое место среди этих металлов занимает ртуть. Очень высокое перенапряжение водорода (см. табл. I.1) и способность образовывать соединения с металлами создают предпосылки для выделения при электролизе на ртути в виде амальгам очень

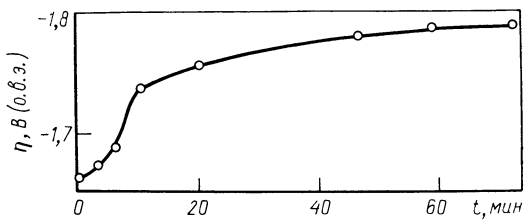


Рис. I.1. Рост перенапряжения водорода на Pb в 1 *М* NaOH при постоянной плотности тока 30 А/м² [24].

многих металлов, включая самые электроотрицательные. Одним из больших достоинств ртути является хорошая воспроизводимость поверхности и возможность снижения диффузионных ограничений за счет перемешивания.

Эти возможности ртутного катода реализованы в крупных промышленных масштабах при производстве хлора и гидроксида натрия. На катоде идут два параллельных процесса: основной — выделение натрия с образованием амальгамы и побочный — выделение водорода. Последний процесс идет с большим перенапряжением, в то время как разряд ионов натрия — практически без перенапряжения. При промышленных плотностях тока доля тока, идущая на выделение водорода, составляет 0,01—0,05%.

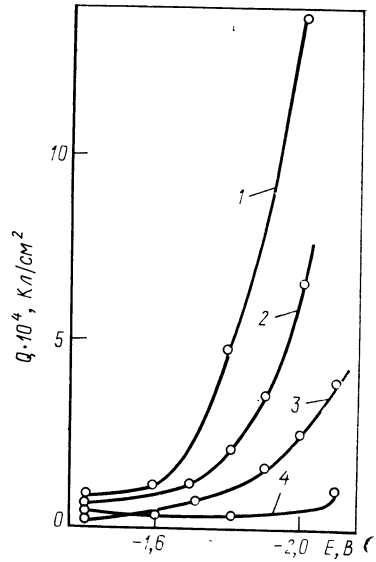
Разложение образовавшейся амальгамы натрия позволяет получать концентрированные растворы NaOH высокой степени чистоты. По технологии и качеству получаемых продуктов ртутный метод признан наиболее совершенным, что привело к его широкому распространению во всем мире. В начале 70-х годов было показано, что ртутные установки являются источниками заражения окружающей среды ртутью, и доля мирового производства хлора и NaOH этим методом в 1976—1980 гг. снизилась с 47 до 37,7% особенно в Японии, Канаде, ФРГ, Франции, Италии [25]. В 80-е годы позиции ртутного метода значительно укрепились в результате совершенствования установок с ртутными электролизерами и особенно внедрения малоизнашиваемых анодов [26]. Возможность заражения окружающей среды резко снижена за счет сокращения технологических потерь ртути при обслуживании электролизеров, уносе водородом. Автоматическая регулировка анодов при помощи ЭВМ и микропроцессоров уменьшила расход электроэнергии, что является немаловажным фактором при выборе метода.

Кроме процесса получения хлора и гидроксида натрия ртутный катод применяется при восстановлении органических соединений. При поляризации ртути в растворах солей щелочных металлов в результате образования амальгам нулевая точка сдвигается в область потенциалов —1,7÷—2,0 В [27]. Если учесть, что при этом на ртутном катоде устанавливается потенциал около —2,0 В, станет понятным, что восстановление органических соединений может идти в условиях максимальной их адсорбции. Это, как показывает опыт, приводит к образованию гидродимеров с высокими выходами. Высокие выходы димерных продуктов катодного восстановления установлены также на свинце, олове, цинке [16].

Процессы катодного внедрения щелочного металла и восстановления органических соединений тесно связаны. Поверхностное интерметаллическое соединение, во-первых, меняя электрохимические характеристики катода, влияет на направление процесса; во-вторых, само принимает участие в процессе восстановления. В некоторых случаях [28] восстановление идет за

Рис. I.2. Зависимость количества электричества (количества натрия, внедренного в оловянный катод) от потенциала [29]:

1 — 0,5 *М* $NaClO_4$ в ДМФА (фон); *2* — фон+0,2 *М* пинакон-*п*-оксипропиофенона; *3* — фон+0,44 *М* индолальгидантоин; *4* — фон+0,32 *М* бензальгидантоин.



счет химического взаимодействия с интерметаллидом щелочного металла. Таким образом, внедрение щелочного металла в катод становится непременным условием процесса восстановления. Процесс внедрения зависит от присутствующих в растворе органических веществ [29]. Вещества, взаимодействующие с продуктами катодного внедрения, снижают количество внедренного щелочного металла (рис. I.2). Это снижение тем больше, чем больше концентрация органического соединения. Индифферентные вещества на катодное внедрение не влияют. В отличие от жидкой ртути поверхность твердых металлов Pb, Zn, Sn претерпевает изменения в результате разряда растворимых комплексов, образующихся при химическом взаимодействии металла катода с растворителем, субстратом или конечным продуктом. При сдвиге потенциала в сторону более отрицательных потенциалов и снижении концентрации исходного вещества комплексные ионы свинца и олова разряжаются на катоде с образованием губки и дендритов. Изменение состояния поверхности меняет условия протекания целевого процесса. В некоторых случаях проблему сохранения поверхности катода в стабильном состоянии удается решить применением кадмиевого катода, на котором с успехом идут реакции гидродимеризации [30].

В качестве катодов с высоким перенапряжением водорода могут использоваться амальгамированные свинец, цинк, олово, медь.

I.1.2.2. Металлы со средним перенапряжением водорода

К металлам со средним перенапряжением водорода обычно относят *d*-металлы четвертого и пятого периодов периодической системы, за исключением платиноидов. Они очень разнятся по своим свойствам и применению в электрохимических производствах.

В последние годы возрос интерес к использованию в качестве катодного материала титана, циркония, ниобия и тантала, обычно применяемых как подложки при изготовлении анодов.

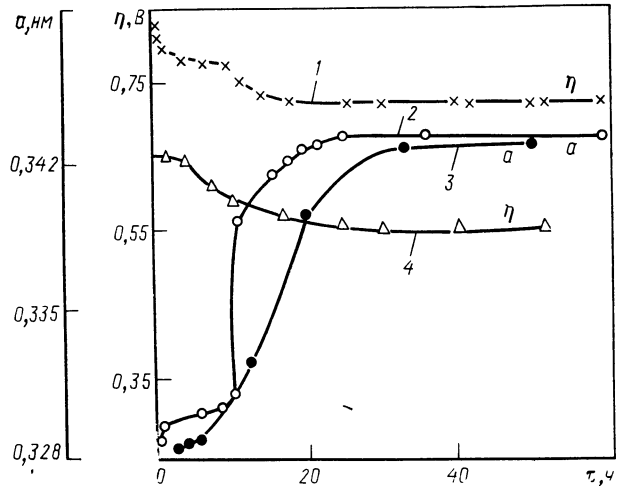


Рис. 1.3. Зависимость перенапряжения η и параметра кристаллической решетки *a* от продолжительности поляризации при плотности тока 100 А/м² в 1 *М* H_2SO_4 при 25 °С на катодах:
1, 2 — Ta; *3, 4* — Nb [31].

Эти металлы обладают высоким сродством к водороду и активно с ним взаимодействуют, на что указывают отрицательные значения энтальпии его растворения в металлах (см. табл. I.2). В гидридах характер связи Me—H близок к металлическому. При поглощении водорода сначала образуется твердый раствор, причем решетка металла не меняется, так как атомы водорода занимают ее пустоты (рис. I.3, кривые *2, 3*). При дальнейшем поглощении размер элементарной ячейки увеличивается, при этом обнаруживается присутствие гидридных фаз. Экзотермичность и необратимость поглощения водорода, наблюдающееся изменение кристаллических структур при определенном содержании водорода позволяют считать гидриды этих металлов нестехиометрическими соединениями переменного состава. Максимальное содержание водорода в гидридах отвечает формулам $TiH_{1,79}$, $ZrH_{1,9}$, $NbH_{0,86}$, $TaH_{0,76}$.

Вероятное состояние водорода в этих гидридах соответствует равновесию

$$Me^+ + H^- \rightleftharpoons Me + H \qquad (I.1)$$

Перенапряжение водорода на Ti, Zr, Nb, Ta характеризуется тафелевскими наклонами 110—130 мВ. При продолжительной поляризации происходит наводороживание металлов, и перенапряжение на них снижается (см. рис. I.3, кривые *1, 4*). Нулевые точки при этом смещаются в электроположительную сторону на 0,12—0,13 В [31]. Снижение перенапряжения водорода авторы объясняют изменением энергии адсорбции водорода в

связи с изменением фазового состояния электрода и изменением потенциала нулевого заряда поверхности. Такой характер зависимости перенапряжения от наводороживания свидетельствует согласно представлениям [20] о замедленности на этих металлах стадии электрохимической десорбции. Вследствие высокого сродства металлов к кислороду их поверхность всегда покрыта оксидной пленкой, на которой и идет разряд ионов водорода и воды. Величины перенапряжения водорода определяются полупроводниковыми и электрокаталитическими свойствами этих пленок. Присутствие на поверхности плотных оксидных пленок, мало восстанавливающихся при катодной поляризации, придает Ti, Zr, Nb, Ta исключительную коррозионную стойкость. Широкому их внедрению в электрохимические производства в качестве катодного материала препятствует потеря механической прочности при наводороживании. Возникающие в металле внутренние напряжения вызывают искривление, коробление катода. Учитывая устойчивость этих металлов в агрессивных средах, их стремятся использовать в качестве основы, на которую наносится активное катодное покрытие. Чтобы предотвратить потерю механической прочности титана при наводороживании предложено катодную сторону биполярного электрода покрывать гидридом титана, который отличается достаточно высокой электропроводностью. Гидрид в виде порошка впрессовывается в титановый электрод в атмосфере водорода при повышенных давлении и температуре (пат. США 3617462). Образованию гидридов препятствует также легирование титана редкоземельными элементами в количестве 0,01—1,0% (пат. США 3694506).

Тантал и цирконий предложено использовать в качестве катодов при электролизе растворов, содержащих окислители, восстановления которых необходимо избежать, например пероксидисульфат аммония [32]. Авторы предлагают анодно поляризовать катод короткими импульсами с целью образования оксидной пленки, на которой существуют кинетические преимущества для реакции выделения водорода. При этом в катодный период поляризации выделение водорода идет с 100%-ным выходом, а ион $S_2O_8^{2-}$ не восстанавливается.

Катодное внедрение щелочных металлов для титана, тантала, циркония нехарактерно, что, вероятно, связано с наличием на поверхности плотной оксидной пленки.

Наиболее широко в промышленных электрохимических системах для изготовления катодов используются другие металлы этой группы — железо и его сплавы, никель, медь. Все эти металлы устойчивы при катодной поляризации в щелочных и нейтральных средах. При электролизе в кислых растворах возможно растворение поляризованного катода и его разрушение при снятии поляризации.

Железо, кобальт, никель и медь растворяют водород в небольших количествах: 0,3—5,6 см^3 на 100 г металла, образуя

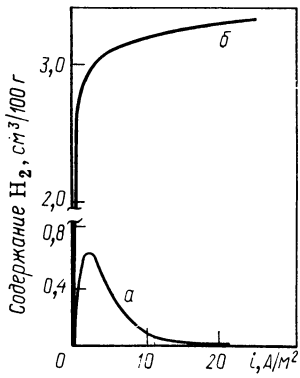


Рис. 1.4. Зависимость количества поглощенного железом водорода от катодной плотности тока:

а — в 0,1 *М* H_2SO_4; *б* — в 0,1 *М* H_2SO_4+0,1 г/л Al_2O_3 [1].

при этом твердые растворы внедрения, называемые гидридами внедрения. Этот процесс идет с поглощением тепла. Структура металла при этом не меняется, хотя объем немного увеличивается. Поэтому при длительной поляризации при высоких катодных потенциалах на поверхности металлов могут появляться вздутия, что указывает на значительное давление водорода в объеме металла. Установлено изменение микрорельефа поверхности чистого железа при катодной поляризации. Одни авторы связывают этот факт с наводороживанием, образованием и распадом гидридных фаз. По мнению других, изменение поверхности железа вызывается внедрением атомов щелочных металлов с образованием интерметаллических соединений и их распадом [1].

Рис. I.4 иллюстрирует увеличение наводороживания чистого железа в присутствии соединений мышьяка, затрудняющих удаление атомов водорода, адсорбированных на поверхности катода. В большей степени, чем чистое железо, наводораживаются его сплавы, например сталь. В определенных условиях это может вызвать растрескивание катода. В синтезе органических соединений применяются никелевые и медные катоды [16]. Стальные катоды используются в производстве неорганических продуктов — водорода и кислорода, хлора и щелочи, гипохлоритов, хлоратов, хлорной кислоты, перборатов [23]. Свойства и поведение различных катодных материалов описаны в монографии [1].

В последнее время в связи с развитием хлорной промышленности и водородной энергетики, с одной стороны, и обострением проблемы энергоресурсов, с другой, повысился интерес к разработкам, направленным на снижение перенапряжения водорода. Это проявляется в многочисленности патентов и заявок по этому вопросу.

Эффективными способами снижения катодного потенциала являются:

1) развитие поверхности катода, приводящее к снижению истинной плотности тока по сравнению с габаритной;

2) активирование катода металлами и сплавами с низким перенапряжением водорода.

Влияние соответствующей обработки на перенапряжение водорода иллюстрирует табл. I.3, в которой для сравнения приведены данные по платинированной платине [1].

Наибольший эффект снижения перенапряжения водорода дает покрытие катода сульфидом никеля, применение стали, содержащей никель, и развитие поверхности железа в результате пескоструйной обработки.

Активирование катода из стали, железа, никеля, меди или титана осаждением сплавов с низким перенапряжением водорода составляет сущность большого числа патентов, опубликованных в последние годы. Предложен катод с очень низким перенапряжением водорода, активное покрытие которого состоит из двойных и тройных сплавов Ni, Co, Fe, Mo, V, W (пат. США 4214954). Авторы приводят значения перенапряжения водорода на нержавеющей, малоуглеродистой стали и патентуемом катоде, которые при плотности тока 1 кА/м^2 соответственно составляют 563, 547 и 82 мВ. Аналогичного эффекта добились авторы патента (яп. пат. 133484), которые в активное покрытие из сплавов Ag—Fe—Ni и Ag—Fe—Co вводят до 30% карбида вольфрама в виде зерен размером 0,05—50 мкм. Катод предназначается для хлорных и хлоратных электролизеров.

Разработан метод (пат. США 4185860) нанесения термическим разложением многослойной пленки, содержащей вольфрам, фосфор и кобальт. Первые слои смеси солей сушат при 80—90 °С, последний — при 400—650 °С в течение 48 ч. При такой обработке происходит диффузия фосфора и кобальта к поверхности катода с образованием волокнистого оксида Co_2O_3. Предлагаемый катод при плотности тока 2 кА/м^2 имеет потенциал на 0,4 В ниже, чем стальной. Снижение потенциала на 0,1—0,16 В дает активация титанового катода серебром. На титановую основу термическим или электрохимическим методом наносится серебро, последующее напревание при 550—650 °С приводит к образованию каталитически активного покрытия, состоящего из смеси интерметаллических соединений AgTi и $AgTi_3$, обладающих высокой коррозионной стойкостью в горячем насыщенном растворе солей (пат. США 4186066).

Необычный состав каталитически активного слоя предложили немецкие авторы (пат. ФРГ 2651948). На стальной или железный катод термическим разложением наносят слой кис-

Таблица 1.3. Зависимость перенапряжения водорода от состояния поверхности катода при различных плотностях тока (в кА/м^2)

Материал катода	Перенапряжение водорода, В			
	0,1	0,5	1,0	2,0
Pt платинированная	0,01	0,03	0,045	0,055
Fe, покрытое сульфидом никеля	0,12	0,06	0,08	0,10
Сталь, содержащая 5% Ni	0,11	0,15	0,18	0,23
Fe, обработанное струей песка	0,12	0,18	0,22	0,27
Fe никелированное	0,16	0,24	0,26	0,30
Fe кобальтированное	0,20	—	0,36	0,42
Ni монолитный	0,36	0,39	0,42	0,47

лородсодержащих соединений платиновых и щелочноземельных металлов — $MgRuO_4$, $CaRuO_3$, $MgOsO_4$, $SrOsO_3$ и т. д. Особенно эффективны соединения осмия и рутения. Предлагаемый катод при плотности тока 1,08 кА/м² имеет перенапряжение водорода 100 мВ, в то время как стальной в тех же условиях — 250—280 мВ.

В большой группе патентов используются оба приема для снижения перенапряжения водорода. На катод наносится активное покрытие из смеси металлов или их сплавов, один из которых затем растворяется (выщелачивается) в щелочном или кислом растворе. Это создает развитую и каталитически активную поверхность с очень низким перенапряжением водорода.

Разработан активный катод (яп. пат. 122887), который получают совместным напылением активного металла — Ni, Co, Fe и выщелачиваемого металла — Al, Zn, Sn, Mg, Pb. После удаления последнего электролизом или растворением в щелочи катод приобретает развитую поверхность и имеет низкое перенапряжение водорода. Для получения пористой поверхности предложено катод из сплава Ni—Ti—Mo погружать на 8—10 ч в расплавленный алюминий. После его выщелачивания слой на глубину 75 мкм становится пористым (пат. США 4289650).

Метод изготовления катода для диафрагменного хлорного электролизера состоит в химическом нанесении сплава Fe—Ni—P, на стальную сетку и выщелачиванием железа. Образующийся скелетный никель, содержащий 3% Fe и 6% фосфора, обладает повышенной активностью к выделению водорода. При плотности тока 2 кА/м² перенапряжение составляет 40—60 мВ, что на 315—355 мВ ниже, чем на обычных катодах (пат. США 4184941). Предложен катод, получаемый нанесением на основу пасты из смеси $NiAl_3$ и NiB. После выжигания связующего, нагревания электрода при 800—900 °C в атмосфере азота алюминий и бор выщелачивают. Полученный катод с каталитически активным покрытием из скелетного никеля может быть использован для электролиза воды и рассолов (пат. США 4252344).

Для хлорных электролизеров рекомендуется катод с композиционным электролитическим покрытием на основе никеля, кобальта или серебра. В состав покрытия входит 10—15% частиц из сплава Ag с Al, Zn, Mg, Si, Sn или Sb, которому путем выщелачивания придается пористость 50—80%. Для улучшения адгезии на металлическую основу под композиционное покрытие наносится подслой из металла: Ni, Co, Ag. По данным пат. США 4290859, на катоде с серебряным покрытием при 2,0 кА/м² в 40%-ном NaOH перенапряжение водорода составляет 130 мВ и остается неизменным в течение 100 сут. Пористую поверхность на катоде можно получить, вводя в состав покрытия специальные порообразователи, в качестве которых

можно использовать легкорастворимые в воде соли — стеарат аммония (пат. США 4323593), NaCl, KCl, LiCl (пат. США 4279709). После растворения солей, которое в последнем случае можно вести прямо в хлорном электролизере, в каталитическом слое катода остаются мелкие поры диаметром больше 1 мкм.

Нанесение на поверхность катода металлов или их сплавов, имеющих более низкое, чем основа, перенапряжение водорода, не всегда дает возможность получить устойчивый во времени эффект вследствие постепенного осаждения на поверхности активного покрытия металлов, присутствующих в растворе в виде примесей, например железа. Поверхность катода покрывается губкой железа, и первоначальный эффект снижения перенапряжения водорода исчезает.

I.1.2.3. Металлы с низким перенапряжением водорода

Низкое перенапряжение водорода имеют благородные металлы — платина, палладий, иридий, рутений, родий, осмий, золото. В качестве катодного материала преимущественно используется платина, имеющая самое низкое перенапряжение водорода. Катоды из платины применяются для электрохимического восстановления определенных классов органических соединений и в тех случаях, когда целевой процесс идет на аноде, а потенциал катода должен быть минимальным. По экономическим соображениям платиновые металлы в электрохимических производствах применяются ограниченно, хотя разработано много способов сокращения их расхода. Применяются катоды, изготовленные из стали, никеля, кобальта, титана, покрытые тонким слоем платины или сплавов ее с другими благородными металлами.

I.1.3. Неметаллические катоды

I.1.3.1. Углеграфитовые катоды

Графит широко используется в электрохимических производствах в качестве катодного материала. Он обладает довольно высоким перенапряжением водорода, значение которого зависит от состава исходной шихты и степени графитации. Чем больше степень графитации, тем упорядоченнее структура, выше электропроводность графита и перенапряжение водорода. На электрохимические характеристики оказывает сильное влияние пористость графита. При низких плотностях тока в катодном процессе участвует вся поверхность электрода с учетом внутренней поверхности пор. Потенциал катода в этом слу-

чае ниже, чем на гладких катодах, вследствие малой истинной плотности тока. При больших токах поры частично заполняются водородом, в результате чего рабочая поверхность сокращается, и истинная плотность тока резко возрастает. Поэтому наклон тафелевских кривых на графите примерно в 2 раза больше, чем на гладких материалах, и составляет 160—240 мВ как в кислых, так и в щелочных растворах.

К углеграфитовым материалам относятся пирографит и стеклоуглерод. Пирографит получают уплотнением поверхности графита углеродом, образующимся при термическом разложении углеводородов. Пористость поверхностного слоя получаемого таким образом материала близка к нулю. Он отличается высокой электропроводностью.

К пирографиту близок по физическим и электрохимическим свойствам стеклоуглерод, который получают термическим разложением углеродистых материалов при нагревании в восстановительной или инертной среде. Сырьем для его получения могут служить синтетические смолы, фурфурол и фуриловый спирт, многоядерные ароматические соединения. Стеклоуглерод является труднографитируемым материалом, в котором процесс упорядочения атомов углерода в гексагональный графит начинается лишь при температуре обработки выше 2700 °С. Он отличается монолитностью, очень малой, преимущественно закрытой пористостью, что обусловливает его практически полную газонепроницаемость. Хорошо проводит ток, хотя электропроводность его ниже, чем у графита. Перенапряжение водорода на стеклоуглероде, поверхность которого почти не имеет открытых пор, зависит от температуры карбонизации углеродистого материала. Оно увеличивается по мере снижения температуры обжига (табл. I.4).

Графит — пористый материал и поэтому обладает высокой адсорбционной способностью. При окислении графита происходит увеличение истинной удельной поверхности, что приводит к увеличению его адсорбционной способности. С другой стороны, изменяется природа поверхности в результате образования на ней гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, хинонных, пероксидных групп.

Предлагаются различные способы снижения перенапряжения водорода на графите. Одним из таких способов является

Таблица I.4. Влияние температуры карбонизации углеродистого материала на перенапряжение водорода (тафелевский коэффициент b) на стеклоуглероде [33]

Марка стеклоуглерода	Температура карбонизации, °С	Тафелевский коэффициент, мВ	Марка стеклоуглерода	Температура карбонизации, °С	Тафелевский коэффициент, мВ
СУ-9	900	390	СУ-20	2000	140
СУ-12	1200	280	СУ-30	3000	130

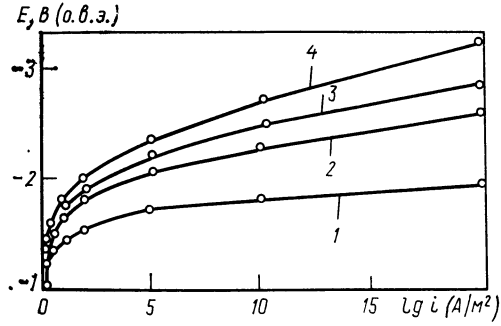


Рис. I.5. Зависимость потенциала графитового электрода в 0,72 *М* NaOH от количества осажденной ртути (в моль/дм²):

1 — без ртути; *2* — $1 \cdot 10^{-5}$; *3* — $3 \cdot 10^{-5}$; *4* — $5 \cdot 10^{-4}$ [34].

легирование графита металлами с низким перенапряжением водорода путем введения в исходную шихту оксидов этих металлов. Добавление 5% оксидов железа и титана снижает потенциал графитового катода при плотности тока 2 кА/м² на 0,24 и 0,18 В соответственно.

Для восстановления трудновосстанавливаемых соединений поверхность графита модифицируют ртутью, осаждая ее электролитически из растворов солей [34]. Если целевой электролиз ведется в растворах, содержащих ионы щелочных металлов, в результате их разряда на поверхности меркурированного графита происходит образование амальгамы. Потенциал такого амальгамированного графита возрастает, и тем больше, чем больше осаждено ртути (рис. I.5). В сторону электроотрицательных потенциалов смещается нулевая точка. Аналогичный эффект дает осаждение на поверхность графитового катода других металлов с высоким перенапряжением водорода — свинца, цинка, олова.

Графитовые катоды используются при получении гидразина, гидроксиламина, дитионата натрия [23] и органических соединений различных классов [16].

I.1.3.2. Катоды из бинарных соединений металлов

Высокая химическая стойкость, электропроводность, близкая к металлической, обусловили многочисленные исследования возможности применения нитридов и карбидов в качестве электродных материалов. Перенапряжение водорода на этих соединениях выше, чем на образующих их металлах. На нитридах оно возрастает с увеличением содержания азота. Тафелевские коэффициенты для нитридов титана, тантала, циркония составляют: $a = 1{,}16$—$1{,}67$ В и $b = 120$—210 мВ [35, 36]. Большие различия в угловых коэффициентах связаны с различной пористостью образцов, получаемых металлокерамическим способом и азотированием поверхности металлов при высоких температурах. Особенно высокое перенапряжение водорода на нитри-

Таблица I.5. Рабочие области потенциалов оксидных электродов в диметилформамиде (ДМФА) и ацетонитриле

Оксидные электроды	ДМФА+ $+(C_2H_5)_4NI$, E, В	Ацетонитрил+ $+(C_2H_5)_4NClO_4$, E, В	Оксидные электроды	ДМФА+ $+(C_2H_5)_4NI$, E, В	Ацетонитрил+ $+(C_2H_5)_4NClO_4$, E, В
Ag_2O	0,10÷ —2,4	0,10÷ —3,1	F_3O_4	—0,60÷ —1,78	0,3 ÷ —2,5
PtO	0,60÷ —2,0	2,2 ÷ —2,77	Cu_2O	—0,60÷ —2,0	0,66÷ —2,64
Au_2O_3	0,60÷ —2,3	1,8 ÷ —3,0	PbO_2	0,60÷ —1,96	1,98÷ —2,5
NiO	0,55÷ —1,6	1,4 ÷ —2,4			

де циркония, который авторы [35] считают перспективным катодным материалом для процессов, где выделение водорода нежелательно. Тафелевские наклоны на карбидах титана и вольфрама составляют 90—130 мВ [36]. Японские исследователи, изучавшие карбиды титана, циркония и тантала, нашли, что они обладают более высокой электрохимической активностью, чем чистые металлы. На основании зависимости перенапряжения водорода от pH в кислых растворах авторы [37] сделали заключение, что выделение водорода на них лимитируется стадией рекомбинации. Выделение водорода не изменяет состав и нестехиометричность карбидов. В щелочных растворах при катодной поляризации карбид титана постепенно превращается в гидрид с выделением предельного углеводорода. Так как скорость этого процесса мала, TiC очитают перспективным материалом для катода [38].

В литературе не встречаются сообщения об изготовлении катодов из карбидов и нитридов металлов. В патентных разработках эти соединения используются в качестве активного компонента катодного покрытия, катализирующего выделение водорода (пат. США 4251478, яп. пат. 51275).

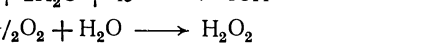
В последние годы появились предложения использовать оксиды некоторых металлов в качестве катодов при проведении реакций электровосстановления органических соединений в апротонных растворителях. В табл. I.5 приводятся данные о рабочей области потенциалов различных оксидных электродов в растворах диметилформамида и ацетонитрила с указанием фонового электролита.

Как правило, на металлоксидных катодах переход электрона не осложнен предшествующими химическими стадиями с участием материала электрода [39].

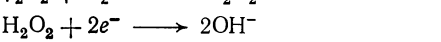
I.1.4. Газодиффузионные катоды

Применение газодиффузионных катодов позволяет реакцию выделения водорода заменить реакцией восстановления кислорода. При этом потенциал катода, изготовленного из никеля, в щелочном растворе снижается на 1,0—1,2 В, что соответству-

ет экономии электроэнергии в некоторых реакциях электросинтеза на 40—60%. Электровосстановление кислорода — сложный многоэлектронный процесс, который может идти либо непосредственно до образования воды, либо через промежуточную стадию образования пероксида водорода. Для щелочного раствора он может быть записан в виде схемы



$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \quad (I.2)$$



$$^1/_2O_2 + H_2O \longrightarrow H_2O_2 \quad (I.3)$$

$$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \quad (I.4)$$

На платиновых металлах, никеле и серебре процесс электрохимического восстановления кислорода идет прямо до образования воды. На углеродистых материалах, отличающихся малым сродством к кислороду, O_2 адсорбируется без разрыва связи О—О и реакция идет через образование H_2O_2. Добавки оксидов, катализирующие распад пероксида водорода, ускоряют катодный процесс [40].

Газодиффузионный электрод состоит из слоя крупнопористого гидрофобного материала, сообщающегося с газовой камерой, и частично гидрофобного слоя с более мелкими порами, заполненными электролитом. В этом так называемом запорном слое осуществляется контакт трех фаз: электрод — электролит — газ. Для поддержания равновесия и предотвращения поступления газа в виде пузырьков в электролит нужно, чтобы капиллярное гидростатическое давление уравновешивало давление газа.

Структура газодиффузионных катодов оказывает большое влияние на электровосстановление кислорода. Электрохимические характеристики тем выше, чем больше дисперсность катализатора и газовых пор, на поверхности которых осуществляется контакт трех фаз.

Предложен катод из пористого никеля (пат. США 4256545), катализатором восстановления кислорода являются оксиды марганца, которые наносят термическим разложением $KMnO_4$, пропитывавшего поверхность пористого никеля. Предварительная обработка электрода H_2O_2 уменьшает переход марганца в раствор. При плотности тока 770 А/м^2 напряжение снижается на 0,7 В по сравнению с использованием катода без кислородной деполяризации.

Для снижения стоимости газодиффузионные катоды изготавливают из углеродистых материалов, которые активируются катализаторами процесса восстановления кислорода. Катализаторами могут быть Pt и Ag, которые наносят на угольный порошок до спекания (пат. США 4337139) или после спекания на готовый электрод (пат. США 4350608). Предложен интересный метод нанесения катализатора, состоящий в том, что электрод, гидрофобизированный политетрафторэтиленом (ПТФЭ), в

течение 5 ч выдерживается в 7 *М* HNO_3 при 95 °С, в результате чего на поверхности угля образуются кислотные группы. При дальнейшей обработке раствором ацетата серебра происходит замена ионов H^+ на ионы Ag^+. При восстановлении последних в токе водорода при 200 °С поверхность катода покрывается мелкодисперсным серебром. Окислительная обработка катода и наличие мелкодисперсного серебра повышают скорость восстановления кислорода на порядок [41].

Разработан катод (пат. США 4244793), в котором катализатором служат соединения металлов 4 и 5 периодов периодической системы: Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ti, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Al и др. Уголь пропитывается солями металлов, высушивается и после смешивания с ПТФЭ гранулируется. Гранулы катализированного угля помещаются в сетчатую коробку, куда должен подводиться кислород или воздух. На таком катоде осуществляется хороший контакт кислорода с поверхностью твердой фазы, и водород не выделяется.

Для процесса электрохимического окисления бензола до хинона предложен катод из гидрофобизированного графита (англ. пат. 1478436). Графит обрабатывается 2% силиконовым раствором в бутилацетате, затем после отгонки растворителя нагревается до 150 °С. Для придания каталитической активности на него наносится слой платины путем обработки раствором платинохлористоводородной кислоты.

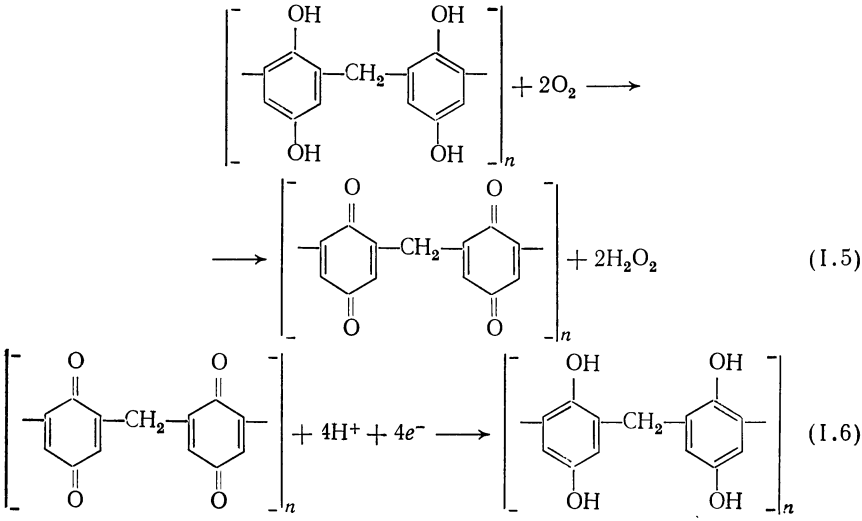
Каталитическое электровосстановление кислорода может быть осуществлено и на пористом электроде, активированном органическими катализаторами, например фталоцианинами железа, никеля, кобальта, марганца. Активность электродов, активированных фталоцианинами марганца и кобальта, в реакциях электровосстановления кислорода не уступает активности серебряных катализаторов [42].

Ряд патентов посвящен катодному восстановлению кислорода с целью получения пероксидов водорода и щелочных металлов. В качестве электрода используются пористые углеграфитовые материалы (пат. США 3462357, пат. ЧССР 140247).

При изготовлении газодиффузионных электродов для получения H_2O_2 следует учитывать сильное влияние на направление процесса марки углеродсодержащего сырья. Как показано [40], на активных углях некоторых марок пероксид водорода вообще не образуется.

Интересна идея использования в качестве катода пористой электропроводной матрицы, пропитанной полимером с окислительно-восстановительными свойствами, молекулы которого содержат группы гидрохинонного строения. На таком катоде может быть осуществлено электрохимическое восстановление кислорода до пероксида водорода. Механизм процесса может быть представлен как окисление органического полимерного соединения кислородом с образованием пероксида водорода, а роль электролиза сводится к регенерации гидрохинонной струк-

туры полимера, как это представлено на следующей схеме:



(I.5)

(I.6)

I.1.5. Катоды, ингибирующие электровосстановление анодных продуктов

В ряде электрохимических процессов существует проблема предотвращения восстановления на катоде продуктов анодного окисления без применения диафрагм. Из данных табл. I.6 следует, что при использовании графитового и особенно платинового катодов выход целевого продукта — гипохлорита — очень низок вследствие его катодного восстановления.

На платине восстанавливается до 50% гипохлорита. Обычно добавляемые в электролит при получении гипохлорита и хлоратов соли — хлорид кальция и хроматы щелочных металлов загрязняют целевой продукт. Разработаны ингибирующие восстановление катоды, которые позволяют вести процесс без добавок солей. Механизм действия их может быть двух типов.

Таблица I.6. Влияние материала катода на расход электроэнергии при электрохимическом получении NaOCl

Материал катода	Напряжение, В	Восстановление ClO^- на катоде, %	Расход электроэнергии на 1 кг NaOCl, кВт·ч
Графит	4,8	50	12,88
Платина	4,4	39	22,16
Нержавеющая сталь	4,5	4	9,22
Ионитовый катод			
в H-форме	5,1	4	18,9
в Na-форме	5,2	4	6,84

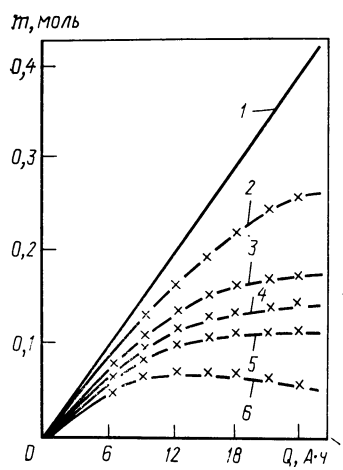


Рис. I.6. Зависимость количества образующегося гипохлорита натрия m от количества пропущенного электричества Q:

1 — теоретическая зависимость; *2* — катионитовый катод; *3* — катод из нержавеющей стали и добавкой в раствор $CaCl_2$; *4* — катод из нержавеющей стали без добавки в раствор $CaCl_2$; *5* — графитовый катод; *6* — платиновый катод.

1. Материал катода ингибирует реакцию восстановления. Такими катодами являются катоды из магнетита, диоксида марганца. Аналогичен механизм катодного процесса на электроде, разработанном японскими исследователями (яп. пат. 22556). На основу из вентильного металла наносится слой оксидов металлов платиновой группы, который сверху покрывается оксидами Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Cr, Mo, W. Именно второй слой ингибирует восстановительные реакции. Катод имеет низкое перенапряжение водорода и может применяться в хлоратных электролизерах. Для гипохлоритных электролизеров предложен катод, состоящий из стальной основы, покрытой смесью электропроводящих оксидов хрома и молибдена, взятых в атомном соотношении (а. с. СССР 899720).

2. Катод покрыт пористой пленкой, которая препятствует подходу продуктов окисления к поверхности и их разряду. Такого типа катод получают нанесением на электропроводную основу распылением пленки толщиной 10^{-4}—10^{-3} мкм и с пористостью 85% из неэлектропроводного материала. Таким материалом могут быть ПТФЭ, оксиды Ti, Nb, Hf (пат. США 4295951).

В ионселективных катодах роль такой пленки играет катионитовая мембрана. Например, при электрохимическом синтезе гипохлорита натрия использование катода, покрытого катионитом марки КУ-2 в Na-форме, позволяет существенно снизить потери продукта вследствие восстановления, что заменяет способ снижения выхода путем введения в раствор бихромата или хлорида кальция. Об эффекте применения ионитового катода при электросинтезе гипохлорита натрия можно судить по данным, приведенным на рис. I.6 и в табл. I.6. Из рис. следует, что накопление гипохлорита в случае применения ионитового катода приближается к теоретическому в наибольшей степени по сравнению с использованием других катодов, в том числе и при введении в раствор добавки $CaCl_2$. Выход по току при использовании ионитового катода удается повысить до 64%, а концентрацию гипохлорита — в 1,5—4 раза.

Из данных табл. I.6 следует, что потери продуктов окисления минимальные в тех случаях, когда используются ионитовые катоды и катоды из нержавеющей стали.

I.1.6. Растворимые катоды

Реакция электровосстановления на катоде может идти с образованием продукта, в состав которого входит материал катода. Примером реакции такого типа является катодное образование металлорганических соединений, которые образуются при восстановлении карбонильных, ненасыщенных и галогенсодержащих соединений. Наиболее важным и разработанным является процесс получения металлалкилов из галогеналкилов RX:

$$nRX + Me + ne^- \longrightarrow Me(R)_n + nX^- \qquad (I.7)$$

В качестве растворимых катодов обычно используются Hg, Pb, Sn, Zn, Sb, Bi, хотя и другие химические элементы могут давать алкильные производные [43].

В настоящее время разрабатываются технология и аппаратура для промышленного получения тетраэтилсвинца этим методом, который имеет ряд преимуществ перед синтезом из реактива Гриньяра на аноде и химическим методом. Анализ электрохимического получения металлорганических соединений с растворимым катодом дан в обзорах [43, 44].

Другими процессами, протекающими при электролизе на растворимом катоде, является реакция образования гидридов. Таким способом получают гидриды олова и кремния. На рис. I.7 приведена часть периодической системы Д. И. Менделеева, на которой штриховкой отмечены элементы, образующие алкильные производные, и подчеркнуты элементы, образующие гидриды при катодном восстановлении.

Интересный пример растворимого катода для получения бромистого водорода описан в пат. США 4218301. В катодное пространство электролизера, содержащее жидкий бром, к которому для повышения электропроводности добавлен тетрапропиламмонийбромид, вставляется платиновый или титановый токоподвод. Процесс ведется в электролизере с катионообменной мембраной, в качестве электролита используется раствор серной кислоты. При электролизе на катоде образуется HBr, на аноде идет выделение кислорода.

I		II		III	IV	V	VI	VII
Li		Be		B	C	N	O	F
Na		Mg		Al	Si	P	S	Cl
K	Cu	Ca	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Pb	Ag	Sr	Cd	In	Sn	Sb	Tl	I
Cs	Au	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

Рис. I.7. Часть периодической системы Д. И. Менделеева, на которой отмечены элементы, образующие при катодном растворении алкильные производные (заштрихованы) и гидриды (подчеркнуты).

I.2. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В процессах электрохимического получения продуктов применяются два типа анодов — растворимые и нерастворимые. Наиболее сложной является проблема создания нерастворимых анодов. Кроме перечисленных выше свойств, которыми должен обладать любой электрод, такой анод должен сохранять свои свойства в исключительно жестких условиях эксплуатации — агрессивные среды, повышенные температуры, высокие положительные потенциалы. При поляризации в кислородсодержащих средах на аноде выделяется кислород, в результате чего поверхность всех металлов (исключение составляет золото) покрывается оксидами. Оксидная пленка предохраняет некоторые металлы от дальнейшего окисления, и они сохраняют стабильность свойств при электролизе. Это позволяет использовать их в качестве анодных материалов. К сожалению, таких металлов очень мало. Это металлы платиновой группы, а в щелочных средах — еще никель и сталь.

Ассортимент анодных материалов расширяется за счет использования углеграфитов и тех оксидов металлов, которые, будучи полупроводниками, обладают достаточно высокой электропроводностью, химической устойчивостью в агрессивных средах, каталитической активностью в реакции, протекающей на аноде.

I.2.1. Аноды на основе углеродсодержащих материалов

I.2.1.1. Графитовые аноды

До настоящего времени графит — один из самых широко используемых в промышленном электролизе электродных материалов. Он удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к анодам: высокая электропроводность, приближающаяся к металлической, стойкость к химическим воздействиям, стабильность характеристик при анодной поляризации, невысокая стоимость. Основным недостатком графитовых анодов является износ в процессе электролиза. Их расход колеблется от 2 до 10—12 кг графита на 1 т хлора [1] и от 8 до 25 кг на 1 т $NaClO_3$ [45]. Износ определяется протеканием реакции окисления углерода кислородом, образующимся при электролизе в качестве побочного продукта:

$$2H_2O \longrightarrow 2O + 4H^+ + 4e^- \qquad (I.8)$$

$$2C + 2O \longrightarrow 2C\,|\,O\,|_{адс} \qquad (I.9)$$

$$2C\,|\,O\,|_{адс} \longrightarrow C + CO_2 \qquad (I.10)$$

или

$$C\,|\,O\,|_{адс} + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (I.11)$$

Износ графитовых анодов может быть механическим и химическим. Механический износ обусловлен процессами окисле-

ния углерода, протекающими в порах анода. Выделение кислорода в порах вызывается двумя причинами: обеднением раствора в порах ионами хлора, наступающим вследствие замедленности диффузии из объема раствора, и низкой действительной плотностью тока, которая на глубине 10 мм на 2—3 порядка ниже габаритной. Сравнение поляризационных кривых для хлора и кислорода, снятых в растворе хлорида натрия, показывает, что при очень низких плотностях тока идет преимущественное выделение кислорода. Именно поэтому графит изнутри как бы сгорает, что вызывает расширение пор и ускорение механического осыпания зерен.

Окисление углерода до CO_2 по реакциям (I.6)—(I.8) вызывает химический износ графитового анода. Однако окисление углерода может происходить в результате взаимодействия с окислителями, образующимися в процессе электролиза или присутствующими в электролите, например гипохлоритом, хлоратом, бихроматом:

$$C + 2OCl^- \longrightarrow CO_2 + 2Cl^- \qquad (I.12)$$

$$3C + 2ClO_3^- \longrightarrow 3CO_2 + 2Cl^- \qquad (I.13)$$

$$3C + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 3CO_2 + 4Cr^{3+} + 8H_2O \qquad (I.14)$$

Химический износ графита зависит от механизма выделения кислорода и pH раствора. При низких значениях pH износ графита невелик, но он резко возрастает при pH=4—5, что связывают [46] с химическим окислением графита хлорноватистой кислотой. Область pH, отвечающая максимальной скорости окисления графита, зависит от концентрации ионов Cl^- и совпадает с областью скачкообразного роста перенапряжения хлора (рис. I.8). Авторы считают, что оба эти явления связаны между собой и с изменением состояния поверхности графита под действием гипохлорита. Неблагоприятно влияет на разрушение графита присутствие кислородсодержащих анионов SO_4^{2-}, Cr_4^{2-}, ClO_3^-. Адсорбируясь на положительно заряженной поверхности графита, они препятствуют разряду Cl^-, в результате чего увеличивается скорость разряда воды и выделения кислорода.

Износ графита возрастает с увеличением потенциала анода. Критический потенциал, выше которого износ идет особенно быстро, зависит от сорта графита, его предварительной обра-

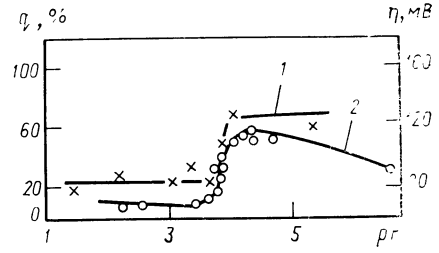


Рис. I.8. Зависимость перенапряжения выделения хлора (*1*) и износа графитовых анодов *q* (*2*) от pH анолита, содержащего 4,4 *M* NaCl [46].

ботки, состава электролита и температуры. В нейтральных и слабокислых хлоридных и хлоридхлоратных электролитах критический потенциал равен —1,6 В [47], в фосфатных — несколько выше: —1,9÷—2,0 В [48]. Быстрое разрушение графита при потенциалах выше критического связано с набуханием и разрывом близких к поверхности слоев. Это происходит при интенсивном выделении кислорода вследствие образования фазовых оксидов внутри кристаллической решетки графита. Значение критического потенциала ограничивает значение плотности тока на графитовом аноде и, следовательно, определяет интенсивность процесса электролиза.

Коррозионная стойкость графитового анода зависит от температуры и концентрации окисляющегося на нем иона. Износ тем больше, чем выше температура и ниже концентрация иона Cl^-. На скорость износа сильно влияет пористость графита. Чем она выше, тем быстрее идет разрушение как вследствие неравномерности распределения тока, так и вследствие выделения кислорода внутри пор. Пористость графита можно снизить, если ввести в состав шихты более мелкую фракцию порошковой компоненты.

Для повышения стойкости графитовые аноды пропитывают различными материалами — синтетическими смолами, полимеризующимися маслами. Это приводит, с одной стороны, к закупорке мелких пор, а с другой — к гидрофобизации поверхности, которая снижает циркуляцию электролита в порах [48]. За счет частичного перекрытия узких каналов и пор объемная пористость графитового пропитанного электрода уменьшается на 33%, что приводит к снижению главным образом механического износа. Эффект пропитки почти не зависит от характера пропитывающего вещества. Важно, чтобы оно обладало хорошей адгезией к графиту, было стойким при анодной поляризации и давало маловязкие растворы. Обширная литература по влиянию различных факторов на работу и износ графитовых анодов, их импрегирование приведены в монографии [1].

Графитовые аноды находят применение в производстве хлора, гипохлорита, хлоратов, диоксидов марганца, а также могут использоваться в реакциях получения броматов, иодатов, галогенирования и окисления некоторых органических соединений [16, 30, 49].

I.2.1.2. Пористые графитовые аноды

Проведение некоторых электрохимических реакций требует надежного контакта трех фаз — твердой (электрод), жидкой (электролит) и газообразной (исходное вещество). Эта проблема, существующая, например, при электрохимическом фторировании и хлорировании некоторых органических соединений, решается путем применения пористых графитовых газодиффузионных электродов [16]. Обычно используются полые графито-

вые аноды с объемной пористостью 40—60%. Во внутреннюю полость под давлением подается галогенируемое, например фторируемое, вещество, которое, проходя сквозь поры, поступает на поверхность электрода, где происходит процесс электрофторирования. Внешнюю поверхность графитового анода, соприкасающуюся с электролитом, подвергают предварительной гидрофобизации для предотвращения проникновения в поры раствора электролита, который препятствует прохождению фторируемого вещества. Предложены аноды с различной пористостью внутренней части, откуда подводится фторируемое вещество, и наружной, соприкасающейся с электролитом. Благодаря этому фторирование протекает в зоне с большей пористостью, а зона с меньшей пористостью не смачивается и остается свободной для проникновения фторируемого вещества [50].

В литературе приводятся описания промышленных установок с пористыми графитовыми анодами для хлорирования олефинов [16]. Если галогенированию подвергается жидкость, то для продавливания ее сквозь поры графитового анода можно использовать какой-либо газ-носитель; например, для процессов фторирования рекомендуется инертный газ криптон (пат. США 3853737).

Графитовые аноды с пористостью до 70% предложены (пат. США 3236754) для процессов электрохимического хлорирования алканов при электролизе водных растворов хлоридов. С целью повышения каталитической активности графит пропитывается солями платины. Для выделения кислорода, окисления органических и неорганических соединений предложен анод с очень развитой поверхностью, достигающей 3000 $см^2/см^3$. Электрод изготовляется из карбонизированного углеродистого материала (ткань, войлок), покрытого оксидами титана и рутения. Покрытие наносится пропиткой растворами солей с последующим термическим разложением при 450—500 °С. При плотности тока 40 $А/м^2$ в щелочном растворе без покрытия анод работает 3—4 мин, с активным покрытием — 100 ч (пат. США 4360417).

Запатентован (пат. США 4235695) способ изготовления высокопористого углеродсодержащего материала по технологии получения стеклоуглерода. Нити полиуретановой смолы толщиной 0,005—0,1 см обрабатывают фурановой смолой, отверждают и быстро нагревают до 1000 °С, что приводит к образованию волокон пористой структуры. Электроды из этого материала химически инертны, пористы (30—80%), имеют низкое перенапряжение водорода и высокое — кислорода. Методом термического разложения на них можно нанести активный слой из смеси металлов Pt, Mn, Pb, Cr, Co, Fe, Ti, Ta, Zr, Nb, W или их оксидов. Электрод может быть и катодом, и анодом в процессах получения хлора, гипохлорита, перхлоратов, электролиза растворов HCl, HBr.

I.2.1.3. Аноды из стеклоуглерода и пирографита

В последнее время в качестве материала анода начал применяться стеклоуглерод, отличающийся исключительной химической стойкостью в агрессивных средах, достаточной проводимостью, хотя она в 3—4 раза ниже, чем у графита. Анодные характеристики стеклоуглерода мало зависят от температуры карбонизации. Перенапряжение кислорода на нем выше, чем на платине, примерно на 250 мВ. Тафелевские коэффициенты для реакции выделения кислорода составляют 230 мВ [51], для реакции выделения хлора — 130—150 мВ [52]. Как было отмечено выше, изделия из стеклоуглерода отличаются монолитностью, очень малой, преимущественно закрытой пористостью, что обусловливает его практически полную газонепроницаемость.

Низкой пористостью по сравнению с графитом отличается и другой углеродистый материал — пирографит. Ниже приведены данные о пористости различных углеродистых материалов:

Материал . . .	Обычный графит	Высокоплотный графит	Пирографит	Стеклоуглерод
Общая пористость, % . .	34	11	5	0,35

Отсутствие пор делает возможным проведение на стеклоуглероде и пирографите процессов электрохимического окисления главным образом органических соединений. Так как при анодном выделении кислорода эти материалы быстро разрушаются, электрохимическое окисление в водных растворах возможно проводить при потенциалах ниже потенциала выделения кислорода. При электролизе неводных растворов, содержащих лишь несколько процентов воды, окисление органических соединений можно вести при высоких положительных потенциалах, превышающих 2 В. На стеклоуглероде и пирографите в метанольном растворе с выходом диметилсебацината до 80% идет окисление моноэфира адипиновой кислоты [49, 53].

I.2.1.4. Модифицированные графитовые аноды

С целью повышения каталитической активности широко применяется модифицирование поверхности графитов осаждением металлов или их оксидов. При этом изменяются химический состав и строение активных центров на поверхности графита. Так, для электрохимического получения хлора и хлоратов на графит наносят свинец или его сплавы с сурьмой и серебром (яп. пат. 61096), диоксид свинца (яп. пат. 1361), металлы или оксиды металлов подгруппы платины (бельг. пат. 777682), пропитывают солями железа. Для электрохимического окисления органических соединений рекомендуется графит пропитывать солями никеля с последующей анодной обработкой

в щелочном растворе, в результате которой $Ni(OH)_2$ переходит в $NiO(OH)$. Модифицированный таким образом анод приобретает каталитическую активность и дает возможность проводить реакции электроокисления органических соединений с высокими селективностью и скоростью. Модифицирование графитового электрода возможно и при введении в щелочной раствор, подвергаемый электролизу, солей никеля. Образующийся гидроксид никеля, вероятно, электрофоретически осаждается на поверхность графитового анода, делая его каталитически активным.

Модифицирование может изменить селективность графита. Так, при окислительной обработке раствором бихромата с последующим погружением в раствор α-декстрина графитовый анод приобретает стереоселективные свойства. На таком модифицированном графите основным продуктом хлорирования анизола становится *п*-хлоранизол (96%). Отсутствие *о*-хлоранизола в продуктах реакции объясняют тем, что *орто*-положение анизола входит в так называемый гидрофобный карман, образуемый α-декстрином [30].

I.2.2. Металлические аноды

I.2.2.1. Аноды на основе платины и ее сплавов

Каталитическая активность и устойчивость при поляризации в окислительных средах обусловливают применение платины в качестве анодного материала в некоторых электрохимических производствах, несмотря на ее высокую стоимость и дефицитность. Многочисленные попытки использования других анодных материалов в производстве хлорной кислоты, перхлоратов, пероксида водорода и в некоторых электроорганических синтезах не увенчались успехом, и до настоящего времени в этих процессах используются платина и ее сплавы с иридием, реже с родием.

Устойчивость платины обусловлена свойствами оксидов, образующихся на ее поверхности при анодной поляризации. При потенциалах 0,7—0,9 В на поверхности платинового электрода происходит хемосорбция кислородсодержащих частиц — OH^-, $\dot{O}H$, H_2O, сопровождающаяся образованием оксидов по схеме

$$Pt + H_2O \longrightarrow PtOH + H^+ + e^- \qquad (I.15)$$

$$PtOH \longrightarrow PtO + H^+ + e^- \qquad (I.16)$$

Формирование монослоя хемосорбированного кислорода с формальной стехиометрией оксида PtO заканчивается при потенциале 1,4—1,5 В. При более положительных потенциалах происходит образование оксида платины более высокой степени окисления $PtO(O)_{адс}$ (α-оксид):

$$PtO + H_2O \longrightarrow PtO(O)_{адс} + 2H^+ + e^- \qquad (I.17)$$

В области потенциалов 2,1—2,3 В под слоем оксида начинает расти слой фазового характера β-оксида с меньшей степенью окисления. Поляризация платинового анода до еще более положительных потенциалов (2,7—2,8 В) сопровождается образованием соединений формальной стехиометрии PtO_3, имеющих пероксидное строение.

Адсорбция кислорода на платине, образование поверхностных оксидов и их участие в анодных реакциях освещены в [1, 54, 55].

Коррозионная стойкость платиновых анодов в электрохимических синтезах является важным фактором, во многом определяющим экономику процессов. Исследования стойкости платины в различных электролитах показали, что растворение ее происходит с участием поверхностных оксидов. В растворах неорганических кислот HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, не содержащих легко окисляющихся ионов, при потенциалах 0,7—0,9 В поверхность платины запассивирована хемосорбированным кислородом и скорость растворения очень мала, порядка 10^{-7} А/м². Скорость растворения возрастает при потенциалах выше 1,4—1,5 В, когда на поверхности появляется оксид $PtO(O)_{адс}$, содержащий лабильный кислород, и начинается разряд молекул воды с выделением кислорода. При потенциалах 1,2—1,3 В скорость растворения составляет 10^{-4} А/м².

Параллелизм в изменении скорости выделения кислорода и растворения платины указывает на то, что оба процесса идут через образование и распад одних и тех же поверхностных кислородных соединений. Дальнейшее смещение потенциала в анодную область выше 1,8 В вызывает ускорение растворения платины, которое связывают с изменением состава поверхностных оксидов [56, 57].

В кислых растворах, содержащих ионы Cl^-, при потенциалах ниже 1,1—1,2 В платина растворяется со 100%-ным выходом по реакции

$$Pt + 6Cl^- = [PtCl_6]^{2-} + 4e^- \qquad (I.18)$$

Скорость процесса растет с ростом потенциала и концентрации ионов хлора [58]. Как показано в работе [59], в активной области растворению платины предшествует специфическая адсорбция ионов Cl^-, которую нужно рассматривать как начало образования комплексного соединения. При потенциалах выше 1,2 В начинается хемосорбция кислорода, вследствие чего процесс растворения затормаживается. При 1,3 В скорость растворения составляет $4 \cdot 10^{-5}$ А/м². При потенциалах 1,9—2,0 В скорость растворения резко возрастает, достигая при 3,1 В значения $5 \cdot 10^{-2}$ А/м² [58]. Растворение платины в этой области потенциалов в системе $HClO_4$+HCl объясняют [60] взаимодействием поверхностных оксидов типа PtO_3 и Pt_3O_4 с HCl

с образованием платинохлористоводородных кислот по уравнениям

$$PtO_2 + 6HCl = H_2PtCl_6 + 2H_2O \quad (I.19)$$

$$Pt_3O_4 + 14HCl = H_2PtCl_6 + 2H_2PtCl_4 + 4H_2O \quad (I.20)$$

Коррозионная стойкость платинового анода может быть существенно повышена путем введения в состав платины некоторых легирующих добавок, например иридия, образующего с платиной непрерывный ряд твердых растворов. Сплавы платины с палладием и родием обладают худшими коррозионными свойствами, чем платина.

Образующаяся при анодной поляризации на поверхности платины полупроводниковая оксидная пленка определяет ее электрохимические, адсорбционные и каталитические свойства. Кислород выделяется на платине с большим перенапряжением. Разряд молекул воды идет с участием α-оксида $PtO(O)_{адс}$, содержащего лабильный кислород, по схеме

$$PtO(O)_{адс} + H_2O \longrightarrow PtO + O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (I.21)$$

β-Оксид, находящийся под слоем α-оксида непосредственно на поверхности платины, в выделении кислорода участия не принимает.

Прочность связи кислорода с поверхностью платины возрастает с повышением потенциала анода, что приводит к увеличению энергии активации распада поверхностных кислородных соединений и повышению перенапряжения кислорода. При потенциалах выше 2,0 В состояние поверхности платины меняется вследствие появления хемосорбированных кислородных соединений радикального характера, образующихся при разряде соответствующих анионов. В случае электролиза растворов серной кислоты это можно представить схемой

$$PtPtO + HSO_4^- \longrightarrow PtPtO[HSO_4] + e^- \quad (I.22)$$

где PtPtO — активный центр на поверхности платины, покрытой оксидной пленкой; $[HSO_4]$ — хемосорбированные частицы.

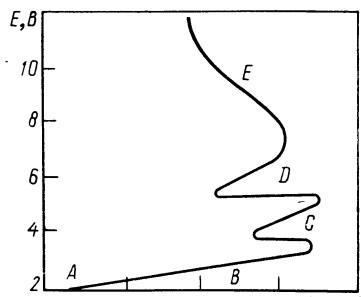
Хемосорбированные анион-радикалы тормозят разряд молекул воды и выделение кислорода и сами вступают во взаимодействие с образованием соединений высокой степени окисления. Оксидная пленка снижает адсорбционное взаимодействие анион-радикалов с поверхностью платины, что обусловливает активность последних в адсорбированном состоянии и возможность протекания реакций димеризации:

$$2PtPtO[HSO_4] \longrightarrow 2PtPtO + H_2S_2O_8 \quad (I.23)$$

или

$$PtPtO[HSO_4] + HSO_4^- \longrightarrow PtPtO + H_2S_2O_8 + e^- \quad (I.24)$$

Электрохимическая димеризация одинаковых или разных частиц происходит по кислородным связям с образованием пероксидных соединений. Обязательным условием успешного



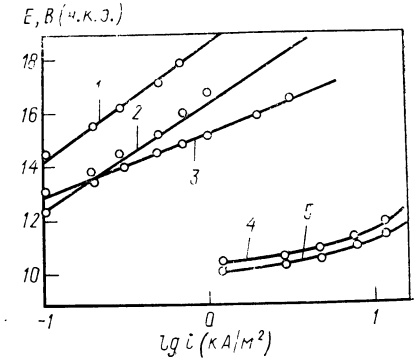


Рис. I.9. Поляризационная кривая на платине в 6 *М* H_2SO_4 при температуре анода 0 °С [61]:

A, B, C, D, E — участки кривой.

Рис. I.10. Поляризационные кривые для различных анодных материалов в хлоратном электролизе:

1 — PbO_2; *2* — графит; *3* — Pt; *4* — ОРТА; *5* — Pt+Ir на Ti.

протекания этих процессов с высокими выходами является низкая температура (—20÷—40 °С), при которой анион-радикалы становятся более стабильными.

Сложный характер процессов, протекающих на платине при анодной поляризации в широком интервале положительных потенциалов, отражает поляризационная кривая, снятая в 6 *М* H_2SO_4 (рис. I.9). Выделению кислорода по реакции (I.21) отвечает участок *A*. На участке *B* идет преимущественно образование пероксодисерной кислоты [реакции (I.23) и (I.24)]. Сложный характер перехода к участку *C* связан со снижением скорости образования пероксодисерной кислоты и ростом скорости образования озона. На участке *D* синтез $H_2S_2O_8$ прекращается, и более того, идет ее анодное раскисление с образованием серной кислоты. Выход по току озона возрастает до 35—40%. Наблюдающаяся пассивация анодного процесса при потенциалах выше 7,5—8,5 В связана с торможением реакции синтеза озона. На участке *E* почти единственным продуктом электролиза становится кислород.

В качестве примера электрохимического синтеза органических соединений на платиновых анодах можно привести схему реакции образования диметилсебацината, идущую при потенциалах выше 2 В:

$$PtPtO + CH_3OOC(CH_2)_4COO^- \longrightarrow PtPtO[CH_3OOC(CH_2)_4COO] + e^- \quad (I.25)$$

$$2PtPtO[CH_3OOC(CH_2)_4COO] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2PtPtO + CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 + 2ЗO_2 \quad (I.26)$$

или

$$PtPtO[CH_3OOC(CH_2)_4COO] + CH_3OOC(CH_2)_4COO^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow PtPtO + CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 + CO_2 + e^- \quad (I.27)$$

Необходимо отметить, что образование на поверхности платины при анодной поляризации оксидных слоев, как и в случае других металлов, приводит к резкому сдвигу нулевой точки в область положительных потенциалов [19]. Это изменяет характер адсорбции нейтральных молекул и заряженных частиц.

Вопросы окислительного электрохимического синтеза на платине освещены в обзорах [61, 62].

Недостатком платиновых анодов является их высокая стоимость. С целью экономии драгоценного металла были предложены составные аноды, в которых платина наносится тонким слоем на основу, сохраняющую пассивное состояние за счет существования на ее поверхности плотных оксидных пленок. Наиболее широкое распространение в качестве основы получил титан. Пассирующие пленки на поверхности титана имеют полупроводниковую природу и обладают ионной проводимостью. С ростом толщины пленки из оксидов титана образуется запорный слой, который имеет высокое удельное сопротивление. Защитные свойства пленки определяют коррозионную стойкость составного анода. Пробой пленки происходит при достижении потенциала, называемого потенциалом пробоя, который зависит от природы электролита, температуры и других условий и обычно колеблется в пределах 5—15 В, что значительно выше реального потенциала, при котором протекают анодные реакции. Хорошие механические свойства позволяют изготовлять из него аноды любой конструкции. В промышленном электролизе с охлаждаемыми анодами титановая основа изготовляется в форме коробок, внутри которых циркулирует охлаждающая жидкость.

Существуют различные методы нанесения платины на поверхность титана, из которых практическое значение имеют гальваническое осаждение и наваривание платиновой фольги.

Электроосаждение платины обычно производится из комплексных аминонитритных электролитов. При этом образуется плотное, хорошо сцепленное с основой покрытие. Получение покрытия хорошего качества требует тщательной предварительной подготовки подложки с целью придания ей шероховатости и снятия оксидной пленки, всегда покрывающей титан. Для этого поверхность подвергается пескоструйной обработке и электрохимическому травлению. Чтобы избежать образования оксидной или нитридной пленки на титане, механическую обработку рекомендуют проводить в отсутствие кислорода и азота.

Для некоторых электрохимических производств целесообразней пользоваться не чистой платиной, а ее сплавом с иридием. Сплав Pt+40% Ir обладает более высокой активностью и коррозионной стойкостью, чем платина, в жестких условиях получения персульфатов и хлоратов. В электрохимических производствах применяются составные аноды, в которых сплав Pt

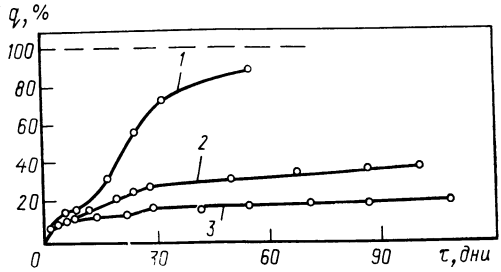


Рис. I.11. Коррозионные кривые для Pt (*1*), Ir (*2*), сплава Pt+40% Ir (*3*), полученные в условиях хлоратного электролиза; q — износ анодного материала (в %) [63].

и Ir наносится тонким слоем на титановую основу гальваническим, пиролитическим или другим методом. Авторы [63], изучавшие поведение в хлоратном электролизе PbO_2, графита, Pt, титановых анодов, покрытых Ir, RuO_2+TiO_2, Pt+40% Ir, установили более высокую электрохимическую активность последних трех видов анодов по сравнению с активностью PbO_2, графита и даже Pt (рис. I.10). Многодневные испытания показали, что сплав Pt+40% Ir значительно более коррозионно стоек, чем Ir и особенно Pt, как это следует из рис. I.10. Интересно, что платиновое покрытие в условиях получения хлоратов через 2 мес. практически исчезает (рис. I.11, кривая *1*) [63].

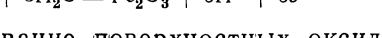
При электролизе биметаллические аноды подвергаются износу, который заключается как в растворении платинового металла, так и в износе титановой основы. Коррозионная стойкость платинотитанового анода (ПТА) ниже, чем монолитной платины, и существенно может быть повышена путем нанесения двухслойного покрытия. Хотя увеличение толщины покрытия приводит к возрастанию его износа, время службы анода все же увеличивается.

Применение платинотитановых анодов, снижая капиталовложения за счет сокращения расхода платины на изготовление таких анодов, не решает проблемы потерь драгоценного металла в процессе электролиза. Особенно велики потери при электролизе растворов, содержащих органические соединения. Так, при электросинтезе диметилсебацината износ платины в водных, водно-метанольных и метанольных растворах составляет соответственно 300, 172, 22 мг/1 кА·ч [53].

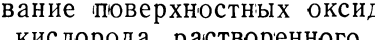
Аноды на основе платины и ее сплавов применяются в промышленности для проведения реакций электрохимического синтеза неорганических соединений при низких и особенно при высоких положительных потенциалах — гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, хлорной кислоты, пероксодвусерной кислоты и ее солей, пероксобората натрия [23]. Эти аноды используются при различных электрохимических синтезах органических веществ — анодной конденсации карбоксилатов, аддитивной димеризации, хлоргидроксилировании и др. [16].

I.2.2.2. Аноды на основе железа и никеля

Железо и никель являются весьма активными металлами. Их стандартные потенциалы соответственно равны —0,44 и —0,25 В. Они обладают довольно большим сродством к кислороду. Уже при потенциале 0,085 и 0,051 В на железе образуются фазовые оксиды:

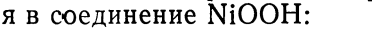


$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \quad (I.28)$$



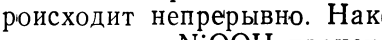
$$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (I.29)$$

На никеле образование поверхностных оксидов начинается за счет адсорбции кислорода, растворенного в растворе, и ионов OH^- при потенциале 0,1 В. При 0,2 В поверхность никеля покрывается фазовыми слоями гидроксида $Ni(OH)_2$, образование которого продолжается до потенциала 0,9 В. При более положительных потенциалах происходит процесс окисления гидроксида никеля в соединение NiOOH:



$$Ni(OH)_2 + OH^- \longrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \quad (I.30)$$

Отрыв протона от гидроксида никеля не связан с искажением параметров кристаллической решетки, поэтому переход от $Ni(OH)_2$ к NiOOH происходит непрерывно. Наконец, по мере обогащения поверхностного слоя NiOOH происходит дальнейшее окисление до диоксида никеля NiO_2, образующего с NiOOH твердый раствор:



$$NiOOH - OH^- \longrightarrow NiO_2 + H_2O + e^- \quad (I.31)$$

Реакциям (I.30) и (I.31) отвечают равновесные потенциалы 1,305 и 1,434 В соответственно [64]. С образованием на поверхности фазовых слоев оксидов металлы переходят в пассивное состояние. При потенциалах, положительнее 1,5 В, основным анодным процессом становится выделение кислорода. Оксидные слои довольно пористы и не изолируют полностью металл от электролита, так что на некоторых участках поверхности металлы продолжают растворяться. В щелочных растворах растворение железа и никеля незначительно, что позволяет применять их в качестве анодов в промышленном электролизе с целью получения водорода и кислорода. Чаще всего аноды изготовляют из стали и покрывают никелем для предохранения от коррозии. Для снижения напряжения на ванне применяют пористые электроды. Предложен анод, который изготовляется из смеси карбонильного никеля и порообразователя Na_2CO_3, взятых в соотношении 3 : 1. Смесь прессуется при температуре 350 °С и давлении $1 \cdot 10^7$ Па. Для изготовления катода в ту же композицию добавляется TiO_2, и прессование ведется под давлением $4 \cdot 10^7$ Па. При использовании этих электродов потребление энергии при получении H_2 и O_2 снижается в 1,5 раза [65].

Никелевые аноды применяются при получении перманганата калия анодным окислением манганата, гексацианоферрата (III) калия [23], фторировании органических соединений [16].

Как следует из изложенного материала, железные и никелевые аноды можно было бы отнести к анодам из индивидуальных оксидов, рассматриваемым ниже. Однако эти аноды, как и платиновые, отличаются тем, что оксидное покрытие образуется на них при эксплуатации, в то время как аноды из индивидуальных оксидов изготовляют по сложным, часто многостадийным технологиям.

I.2.3. Аноды на основе оксидов металлов

I.2.3.1. Аноды на основе индивидуальных оксидов металлов

Аноды из диоксида свинца. Диоксид свинца — нестехиометрическое соединение переменного состава с дефицитом кислорода $PbO_{1,95-1,98}$ [66], полупроводник *n*-типа, обладающий электронной проводимостью, близкой к проводимости металлов. С уменьшением содержания кислорода растет дефектность структуры оксида и повышается его проводимость. Диоксид свинца существует в двух кристаллических формах — α-PbO_2 и β-PbO_2, последний имеет структуру рутила. Часто содержание кислорода в β-PbO_2 меньше, чем в α-PbO_2. Поэтому проводимость последнего ниже. Получение α- и β-модификаций, их физические и электрохимические свойства приведены в обзоре [67].

Хлор и кислород на анодах из диоксида свинца выделяются с большим перенапряжением. Тафелевский наклон кривых $\varphi - \lg i$ в кислых растворах для кислорода составляет 120—140 мВ, в щелочных — 79 мВ при низких и 230 мВ при высоких плотностях тока, для хлора в растворах хлоридов — 130 мВ. Скорость реакции выделения кислорода определяется скоростью разряда молекул воды или ионов гидроксида с образованием радикалов •OH, рекомбинация которых протекает с конечной скоростью [68]. Присутствие на сильно развитой поверхности диоксида свинца активных частиц $OH_{адс}$ придает этому аноду особые каталитические свойства, позволяющие проводить многие реакции электрохимического синтеза. Диоксид свинца химически устойчив в растворах кислот и щелочей.

Изготовление PbO_2-анодов широко изучено вследствие важности этого процесса в технологии аккумуляторов. Наиболее употребительны электрохимические методы осаждения диоксида свинца, для чего используются кислые перхлоратные, сульфаминовые, нитратные или щелочные плюмбитные, тартратные, этилендиаминтетраацетатные электролиты [69]. Чаще PbO_2 осаждают электролизом щелочных растворов плюмбитов (а. с. СССР 154462) и растворов нитратов свинца (а. с. СССР 282882). Электроосаждение из кислых растворов приводит к

образованию на аноде в основном β-модификации, из щелочных — α-модификации PbO_2. Условия электроосаждения сильно влияют на свойства осадков диоксида свинца — микротвердость, пористость, хрупкость. Более устойчивы осадки β-PbO_2, хотя при электролизе растворов хлоридов лучше использовать аноды из α-PbO_2. Основным параметром, определяющим фазовый состав электролитических осадков, является плотность тока [66]. При высоких плотностях тока образуются осадки чистой β-модификации.

Для повышения коррозионной стойкости предлагается вести осаждение PbO_2 из кислых растворов нитрата свинца с добавкой нитратов меди и алюминия, органических веществ. Получению твердых осадков способствует введение в электролит тонкодисперсных добавок стекла, песка, графита, магнетита, диоксида свинца, наносимых на поверхность основы в качестве центров кристаллизации. Качество PbO_2 улучшается при электрохимическом осаждении в ультразвуковом поле, наложении переменного тока на постоянный. Для снижения внутренних напряжений, улучшения сцепления с основой и повышения коррозионной стойкости рекомендуется получение многослойного анода, который обладает физическими и электрохимическими свойствами, присущими обоим кристаллическим модификациям. Вначале на основу электроосаждается из щелочных растворов слой α-PbO_2 толщиной 0,1 мм, затем на этот слой из кислых растворов наносится β-PbO_2 толщиной 0,2—1,0 мм (пат. США 4064035).

Большое значение при получении анодов из диоксида свинца придается материалу основы. Металлический свинец неустойчив и при анодной поляризации подвергается разрушению. В качестве основы предлагались графит, графитированная перхлорвиниловая ткань. Однако более удачной является основа из пленкообразующих металлов тантала и особенно титана. Для предотвращения осыпания PbO_2, улучшения сцепления покрытия с основой последнюю подвергают механической обработке, увеличивающей шероховатость поверхности, или профилируют путем нанесения сетки, канавок. Недостатком Ti—PbO_2-анодов является хрупкость покрытия, возможность осыпания активной массы.

В процессе эксплуатации такого анода вследствие окисления растут толщина оксидной пленки и переходное сопротивление на границе титан — PbO_2. Для предотвращения этого нежелательного явления и увеличения срока непрерывной эксплуатации анода перед электроосаждением диоксида свинца на поверхность титановой основы наносят тонкий слой благородных металлов или их оксидов (а. с. СССР 460886), карбида металла подложки (а. с. СССР 572535), смеси оксидов олова и сурьмы (фр. пат. 2336976, пат. США 4040939).

Аноды из диоксида свинца, осажденного на титановую основу, применяются при электросинтезе кислородных соединений

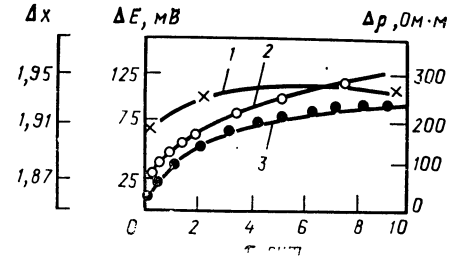


Рис. I.12. Изменения содержания кислорода в диоксиде марганца Δx (*1*), удельного сопротивления $\Delta\rho$ (*2*) и потенциала ΔE титан-диоксидномарганцевого анода (*3*) при анодной поляризации в 1 *М* H_2SO_4 [70].

хлора (гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов), пероксодисульфатов, диоксида марганца, получении озона, а также при регенерации дихромата калия или натрия из растворов сульфата хрома. Аноды из диоксида свинца используются при электрохимическом окислении многих органических соединений — спиртов, гетероциклических соединений, углеводородов и др.

Для интенсификации процесса электрохимического окисления бензола, толуола, нафталина предложен анод, основой которого служит титановая сетка, на которую осаждается PbO_2. Наличие сквозных пор позволяет прокачивать через анод эмульсию окисляемого углеводорода в серной кислоте, что улучшает контакт субстрата с электродом [69].

Аноды из диоксида марганца. Диоксид марганца — нестехиометрическое соединение переменного состава с дефицитом кислорода в кристаллической решетке — кристаллизуется в структуре рутила. Полупроводник *n*-типа обладает достаточно высокой проводимостью, зависящей от способа его получения и последующей обработки. Состав диоксида, сформированного при 180 °С, можно выразить формулой $MnO_{1,88-1,97}$ при 370 °С — $MnO_{1,80}$. Анодная поляризация до потенциала выделения кислорода приводит к увеличению содержания последнего, приближая его к стехиометрическому составу [70]. При анодной поляризации в растворе серной кислоты током 1 кА/м² за 5—6 сут состав покрытия изменяется от $MnO_{1,87}$ до $MnO_{1,94}$ (рис. I.12). Снижение числа кислородных вакансий в кристаллической решетке, а вместе с ним числа электронов в зоне проводимости приводит к увеличению сопротивления и потенциала анода из MnO_2 (см. рис. I.12). Установлен [70] различный стехиометрический состав по толщине покрытия — наиболее обогащен кислородом наружный слой. Как показали поляризационные измерения, проведенные с помощью платиновых зондов, наиболее высокий потенциал устанавливается на внешнем слое анодов, наиболее низкий — на слое, прилегающем к металлу подложки. На диоксиде марганца перенапряжение хлора невелико и для растворов хлоридов характеризуется тафелевским наклоном 30 мВ, в тех же условиях для кислорода значение *b* составляет 125 мВ [71]. Аноды из MnO_2 не отличаются высокой стойкостью в хлорном электролизе, но она может быть повышена подбором условий их изготовления, добавками

и специальной обработкой. Лабораторные испытания показали, что износ MnO_2 при плотности тока 2—3 кА/м^2 составляет 0,1—10 г/т Cl_2 [1].

Аноды из диоксида марганца получают нанесением на титановую основу MnO_2 электролизом из кислых растворов солей двухвалентного марганца (а. с. СССР 195121, 233918) либо термическим разложением $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (а. с. СССР 289823). При термическом разложении осадки получаются более плотными и менее пористыми. Температура разложения соли влияет на состав осадка и его свойства. С повышением температуры растет диссоциация MnO_2, содержание кислорода снижается. Осадки, полученные при более высокой температуре — около 380 °С, имеют самое высокое перенапряжение кислорода и самый низкий выход кислорода при электролизе растворов хлоридов [72].

Аноды, нагретые до 450 °С, показали максимальную активность в реакции выделения кислорода, которую авторы [73] связывают с происходящим при этом переходом β-$MnO_2 \longrightarrow \alpha$-$Mn_2O_3$ и появлением на поверхности оксида ионов Mn^{3+}. Присутствие разновалентных ионов облегчает обмен зарядами между разряжающимися частицами (OH^-, Cl^-, H_2O) и анодом [74]. Лимитирующей стадией процесса становится окисление восстановленного иона в низшей степени окисления:

$$Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{4+} + e^-$$

Сложной проблемой при использовании Ti — MnO_2-анодов является предотвращение возрастания переходного сопротивления между слоем MnO_2 и титановой основой, которое обусловлено окислением титана под слоем диоксида марганца. Факторы, облегчающие выделение кислорода при электроосаждении диоксида марганца на титановую основу, приводят к увеличению переходного сопротивления и возрастанию напряжения на электролизере.

Рис. I.13 иллюстрирует рост напряжения при гальваническом осаждении MnO_2 при повышении кислотности электролита, усиливающем выделение кислорода.

Анодное окисление металла подложки под оксидным слоем связано с полупроводниковыми свойствами последнего и про-

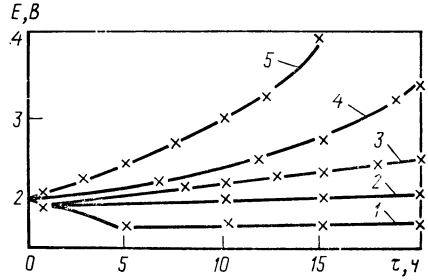


Рис. I.13. Зависимость напряжения на электролизере от продолжительности электроосаждения MnO_2 на титановую основу при различной концентрации H_2SO_4 (в г/л): *1* — 5; *2* — 25; *3* — 50; *4* — 75; *5* — 100.

исходит за счет диффузии кислорода по вакансиям, а также вследствие проникновения электролита через поры и трещины активного слоя к границе MnO_2 с металлом. Снизить действие этих факторов можно получением мелкокристаллических малопористых осадков диоксида марганца либо нанесением на титановую основу защитного неокисляющегося покрытия из платиновых металлов, оксидов олова SnO_2 и сурьмы Sb_2O_3 (пат. США 4265728), карбида титана [75], азотированием титана (а. с. СССР 384540).

Достаточно хороший эффект, предотвращающий пассивацию титановой основы при электроосаждении диоксида марганца достигается путем предварительной катодной обработки титана — снятием оксидной пленки с поверхности титана в 35%-ном растворе HCl при 80 °C (яп. пат. 14410) и в 0,5 *М* HF. Предлагается использовать в качестве основы не титан, а сплав титана с марганцем [76]. Аноды, работавшие в растворе серной кислоты при плотности тока до 2 кА/м^2, не изменяли своих свойств в течение 1000 ч. Запатентован способ изготовления MnO_2-анода на графитовой основе путем ее пропитки раствором $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ под действием переменного тока с последующим термическим разложением при 160—180 °C (а. с. СССР 941432). В литературе пока отсутствуют сведения об устойчивой работе MnO_2-анодов на графитовой основе.

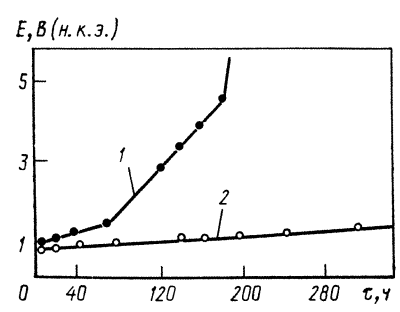
Аноды из диоксида марганца можно применять в электрохимических процессах, когда анодная реакция идет с выделением кислорода, например гидрометаллургических процессах, осуществляемых в сернокислотных электролитах. В хлоратном электролизе хорошо зарекомендовали себя аноды из β-MnO_2, на которых выход хлоратов составил 92—96%, а износ при плотности тока 2 кА/м^2 — 50 мг на 1000 А·ч [72]. На анодах из диоксида марганца можно вести синтез некоторых органических веществ — иодоформа, трихлоруксусной кислоты [16].

Аноды из оксидов железа. Наибольшее распространение из анодов этой группы получили магнетитовые аноды. Магнетит Fe_3O_4 представляет собой смешанный оксид железа со структурой обратной шпинели $Fe^{3+}[Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}]O_4$. Электропроводность магнетитовых анодов обусловлена переносом электронов между разновалентными ионами, находящимися в одном кристаллографическом положении. Магнетит — полупроводник *n*-типа со стехиометрическим избытком металла в решетке, обладающий электронной проводимостью. Электропроводность магнетита невелика и сильно зависит от соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+}. Наибольшей электропроводностью обладают оксидные фазы, по составу близкие к Fe_3O_4 [77], по данным [78] — фазы с соотношением $Fe^{3+}/Fe^{2+} \leqslant 2$. Увеличение содержания трехвалентного железа повышает коррозионную стойкость магнетита, но сильно снижает электропроводность. К этому же эффекту приводит легирование Fe_3O_4 различными оксидами: Na_2O, K_2O, MgO, Al_2O_3, B_2O_3, MnO, NiO, Cr_2O_3, V_2O_5, ZrO_2, TiO_2, SiO_2.

Существуют различные методы получения магнетитовых анодов. Наиболее старый метод основан на расплавлении пиритовых огарков в электрической печи при температуре 1600 °С. Добавляя в тигли соответствующий оксид железа, можно получить расплав, соответствующий составу Fe_3O_4. Чтобы избежать растрескивания электродов, необходимо соблюдать специальный режим постепенного охлаждения формы, в которую выливается расплав, извлеченный из печи. Для повышения электропроводности и улучшения распределения тока по поверхности магнетитового анода его делали полым, покрывая внутреннюю поверхность полости медью, наносимой электролитическим способом.

В настоящее время в электрохимических производствах литые магнетитовые аноды не применяются вследствие недостаточной механической прочности магнетита и сложности использования его как конструкционного материала для изготовления анодов. Получили распространение составные аноды, изготовляемые нанесением активного слоя на металлическую подложку. Предложены способы изготовления анода нанесением на титановую основу расплавленного магнетита (пат. ФРГ 1913842, 1964999), порошка Fe_3O_4 в смеси с термопластичным полимером с последующей термообработкой (а.с. СССР 384209). Предлагают (пат. ГДР 84175) аналогичную композицию наносить методом взрыва. Японские исследователи разработали анод для получения хлора, гипохлорита, хлоратов, который изготовляют окислением электролитически осажденного на титан железа в токе водяного пара при температуре 800—900 °С (яп. пат. 7463, 665). Близок к этому способу применяемый в лабораторных условиях метод получения магнетитовых анодов нагреванием железного или стального электрода при 800—900 °С в атмосфере водяного пара в течение 6—8 ч. Толщина образующегося при этом слоя Fe_3O_4 составляет 1,5 мм. Запатентован способ (бельг. пат. 733568) получения магнетитового анода нанесением на титан смеси порошка Fe_3O_4 и связующего — высокохлорированного масла с последующим высушиванием при 400 °С и термообработкой при 1400 °С в атмосфере аргона. Устойчиво работает в хлорном электролизере анод, получаемый плазменным напылением Fe_3O_4 и SnO_2 (22,9% Sn и 77,1% Fe) (пат. ФРГ 1913842).

Недостатком составных магнетитовых анодов является плохое сцепление активного слоя Fe_3O_4 с титаном, приводящее к растрескиванию покрытия и окислению основы. Имеются сведения об улучшении стойкости анода и электрохимических характеристик при нанесении подслоя платины. На рис. I.14 приведены поляризационные кривые, снятые в растворе хлорида натрия, из которых следует, что нанесение платины на титановую основу предотвращает рост сопротивления на границе Ti — Fe_3O_4 и увеличение потенциала (кривая *2*) [79].



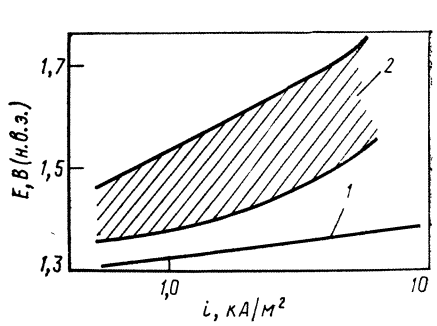


Рис. 1.14. Поляризационные кривые для магнетитового анода на титановой основе в 2 *М* NaCl при плотности тока 2,5 А/м²:
1 — без подслоя Pt; *2* — с подслоем Pt толщиной 6,6 мкм [79].

Рис. 1.15. Поляризационные кривые, снятые в растворе хлорида натрия:
1 — ОРТА; *2* — область потенциалов, в которой располагаются кривые для магнетита с различной толщиной покрытия [11].

Магнетитовые аноды можно изготовить металлокерамическим способом — прессованием порошков оксидов Fe_2O_3 и FeO с последующим спеканием при температуре 950—1400 °С. Полученный материал имеет формулу Fe_3O_x, где $3 \leqslant x \leqslant 4$ [77]. Японские авторы предлагают процесс спекания вести в атмосфере CO_2 с добавкой CO или в атмосфере водяного пара с добавкой 5% водорода (яп. пат. 28158). Патентуемый анод имеет низкое электрическое сопротивление, высокую прочность и может использоваться в производстве хлора и при электролизе морской воды.

В качестве анодов на основе оксидов железа было предложено использовать титаномагнетит — природный минерал, представляющий собой систему TiO_2—FeO—Fe_3O_4, основная часть которой соответствует титанату железа $FeTiO_3$. Это соединение образует с Fe_3O_4 твердый раствор. Титаномагнетит обладает большой твердостью и хорошей электропроводностью. Износ анодов из титаномагнетита составляет, например, в производстве гипохлорита натрия 3,28 г/1000 А·ч, что в 30 раз меньше, чем износ графитовых анодов [80].

На магнетитовых анодах хлор выделяется с большим перенапряжением, превышающим перенапряжение на анодах из PbO_2, MnO_2, графита, платины и ОРТА. Это делает его мало пригодным для хлорного электролиза. Однако авторы обзора [79] отмечают наблюдающуюся тенденцию создания анодов из магнетита для получения хлора и каустика. Низкая стоимость и недефицитность допускают высокий расход Fe_3O_4 при электролизе. Потери активной массы из оксидов неблагородных металлов обычно на 1—2 порядка выше, чем потери активной массы из оксидов рутения и титана [11]. Потенциал магнетитового анода в растворе хлорида натрия выше, чем на ОРТА,

особенно при высоких плотностях тока. Однако, как следует из рис. I.15, при плотностях тока 1—2 кА/м^2, применяемых в промышленных диафрагменных электролизерах, разница потенциалов не столь велика. Аноды с магнетитовым покрытием проходят испытания на опытно-промышленных установках, которые показывают возможность их длительной эксплуатации [11].

Значительная устойчивость магнетита к хлору и кислороду позволяет применять его в процессах электролиза водных растворов, где вместе с хлором идет выделение кислорода, например, при получении хлоратов и гипохлоритов, очистке сточных вод с помощью последних.

Запатентован способ (пат. США 3288692) получения органических оксидов из олефинов на магнетитовом аноде электролизом галоидных солей. Особого внимания заслуживает применение анодов из оксидов железа в процессах электросинтеза органических соединений на катоде. Отсутствие заметной адсорбции органических веществ на анодах из оксидов железа дает возможность проводить процессы электросинтеза на катоде в электролизере без диафрагмы, не опасаясь потерь исходных веществ и конечных продуктов электролиза вследствие окисления на аноде. Такими свойствами обладают не только аноды из магнетита, но и другие аноды, например из диоксида марганца.

Оксиднокобальтовые аноды. Активной составляющей оксиднокобальтовых анодов является кобальтит кобальта Co_3O_4, имеющий структуру шпинели $Co^{2+}(Co_2^{3+})O_4$. Оксид является полупроводником *p*-типа и содержит стехиометрический избыток кислорода, который определяется условиями получения активного слоя, в первую очередь температурой. При анодной поляризации в условиях выделения кислорода нестехиометричность Co_3O_4 должна расти, что обусловливает, если не увеличение электропроводности оксида, то сохранение ее значения. Этим он выгодно отличается от оксидов с дефицитом кислорода, нестехиометрия которых и электропроводность при поляризации падают.

Коррозионная стойкость оксиднокобальтового анода зависит от потенциала и состава раствора.

При контакте с электролитом в отсутствие внешнего тока на поверхности оксиднокобальтового анода идет окисление Co^{2+} до Co^{3+}, вследствие чего потенциал постепенно смещается в анодную сторону, достигая стационарного значения 1,28—1,30 В. При этом, очевидно, в поверхностном слое формируется оксид большей степени окисления, чем исходный Co_3O_4.

Увеличению содержания Co^{3+} в активном слое способствует реакция диспропорционирования, протекающая как в кислых, так и в щелочных растворах и сопровождающаяся переходом в раствор ионов Co^{2+}:

$$Co_3O_4 + 2H^+ \longrightarrow Co_2O_3 + Co^{2+} + H_2O \qquad (1.32)$$

При анодной поляризации скорость растворения Co_3O_4 снижается и в области потенциалов $1{,}35 < E < 1{,}55$ В остается равной 0,3 мкг/(см^2·ч). При дальнейшей анодной поляризации скорость растворения снова возрастает. В этих условиях становится термодинамически возможной реакция образования неустойчивого высшего оксида CoO_2 ($E^\circ = 1{,}477$ В) [81]:

$$Co_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2CoO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (I.33)$$

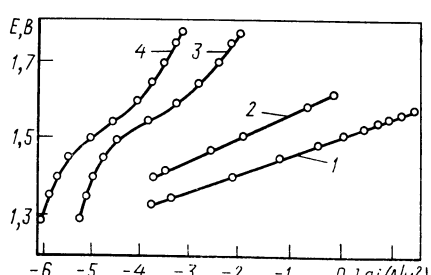
и растворение его по реакции

$$CoO_2 + 2H_2O \longrightarrow Co^{2+} + 2O_2 + 4H^+ + 6e^- \qquad (I.34)$$

Вследствие протекания реакций (I.33) и (I.34) оксиднокобальтовые аноды неустойчивы в щелочных и кислых растворах. При концентрации щелочи выше 1—2 *М* происходит разрушение шпинельной структуры Co_3O_4 с образованием простых оксидов CoO и Co_2O_3. К необратимому разрушению структуры шпинели приводит катодная поляризация до потенциалов 0,6—0,8 В [82].

Условия приготовления оксиднокобальто-титанового анода определяют его стехиометрический состав, каталитическую активность и электропроводность. Исследование свойств покрытий Co_3O_4, сформированных при температурах от 300 до 450 °С, показало, что с ростом температуры степень *x* нестехиометричности оксидов $Co_{3-x}O_4$ снижается и, как следствие, уменьшаются электропроводность и электрохимическая активность [83, 84].

На анодах, полученных при 300 °С, легче идут реакции выделения Cl_2 и O_2 (рис. I.16, кривые *1, 3*), чем на электродах, сформированных при 450 °С (кривые *2, 4*). Каталитическую и электрохимическую активность покрытия связывают [83, 101] с наличием структурных дефектов в решетке $Co_{3-x}O_4$ — катион-



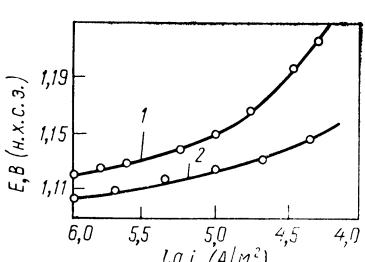


Рис. I.16. Зависимость потенциалов выделения Cl_2 (*1, 2*) и O_2 (*3, 4*) от плотности тока для Co_3O_4-электродов, сформированных при температурах 300 (*1, 3*) и 450 °С (*2, 4*).

Кривые *1, 2* сняты в 4 *М* NaCl+0,01 *М* HCl; *3, 4* — в 1 *М* $HClO_4$ [83, 101].

Рис. I.17. Поляризационные кривые в растворе NaCl при pH=2,8 на оксиднокобальтовом аноде (*1*) и ОРТА (*2*) [86].

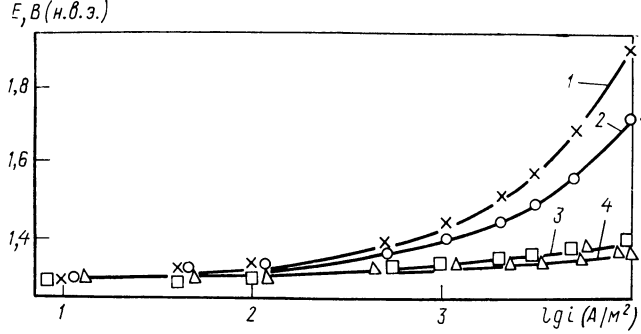


Рис. I.18. Поляризационные кривые в растворе NaCl при pH=2 на оксиднокобальтовом аноде в зависимости от температуры термического разложения $Co(NO_3)_2$:

1 — 450; *2* — 400; *3* — 160 °С. Кривая *4* получена на аноде с подслоем RuO_2+TiO_2 при 200 °С [85].

ных вакансий, возникающих при изготовлении электрода. Оксиднокобальтовые аноды по сравнению с PbO_2-, MnO_2-, Fe_3O_4-анодами обладают довольно низким перенапряжением и высокой селективностью к реакции выделения хлора. Анализ анодного газа в условиях хлорного электролиза показал, что содержание Cl_2 в нем составляет 99,8—99,9% [85]. Тафелевский наклон для процесса выделения хлора (см. рис. I.16) составляет 40 мВ [84], по данным [86] — 30 мВ, поляризационные кривые близки к таковым на ОРТА (рис. I.17).

Электрокаталитическая активность оксиднокобальтового анода может быть повышена введением диоксида рутения. Исследования показали, что легирование Co_3O_4 всего 2,5% RuO_2 делает перенапряжение выделения хлора и селективность анодной реакции практически совпадающими с таковыми для ОРТА. Однако добавка RuO_2 не снижает скорости растворения кобальта и износа покрытия [6].

Обычно оксиднокобальтовые аноды получают термическим разложением водного или спиртового раствора нитрата кобальта, нанесенного на токопроводящую основу, чаще всего титан. Температуру разложения выдерживают в интервале 180—300 °С, обеспечивающую получение оксида с наибольшим отклонением от стехиометрии. По данным [81], активный слой полученного в таких условиях электрода имеет состав $Co_3O_{4,2}$. При термическом разложении солей, нанесенных на титановую подложку, происходят сложные процессы формирования оксида активного покрытия и оксидных слоев на твердофазной границе $Ti—Co_3O_4$.

Влияние состояния твердофазной границы на потенциал оксиднокобальто-титанового анода (ОКТА) изучено в работе [85]. Показано, что рост потенциала ОКТА при анодной поляризации является результатом окисления титана при формиро-

вании активного слоя. На рис. 1.18 приведены поляризационные кривые на Ti—Co_3O_4-анодах, полученных при разных температурах. Чем выше температура термообработки, тем больше возрастает потенциал при поляризации (кривые *1, 2*). Этот факт авторы объясняют ростом сопротивления на границе Ti—Co_3O_4 в результате окисления подложки. Предварительное нанесение подслоя RuO_2 или RuO_2+TiO_2 предотвращает окисление титана и стабилизирует потенциал анода. При этом поляризационные кривые *3, 4* практически совпадают и не зависят от температуры термообработки активного слоя.

Большое влияние на поведение активного слоя оказывает обработка поверхности основы. Пленка Co_3O_4 в значительной мере наследует микрорельеф поверхности титана. Пескоструйная обработка, улучшая адгезию пленки с подложкой и освобождая поверхность Ti от оксидов, дает наибольший эффект снижения переходного сопротивления на границе Ti—Co_3O_4 [83—85]. Катодная поляризация в фосфатном электролите после пескоструйной обработки титановой основы позволяет получить оксиднокобальтовые аноды, имеющие в условиях промышленного хлорного электролиза потенциалы, близкие к потенциалам ОРТА [85].

Сцепление покрытия с основой улучшается известным приемом нанесения на титан алюминия и нагреванием до 700—750 °С с последующим выщелачиванием. Повышению стабильности работы анода способствует нанесение на титан подслоя благородных металлов или их оксидов, например ОРТА. Такой анод хорошо работает в хлоратном электролизере. При плотности тока 2 кА/м^2 на нем устанавливается потенциал 1,4 В, а потеря активного слоя составляет 0,05 г/100 А·ч.

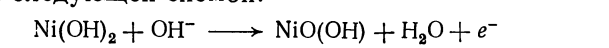
Износ оксиднокобальто-титанового анода сильно зависит от pH раствора. При pH$<$2 довольно заметно начинает расти потенциал анода, а вместе с ним и потери активного покрытия [86].

Оксиднокобальтовые аноды используются при получении гипохлорита электролизом морской воды, а также могут применяться в производстве хлора и хлоратов. На этих анодах идет окисление спиртов, альдегидов фенолов, аминов. Поэтому их рекомендуют применять при электрохимической очистке сточных вод от некоторых органических соединений.

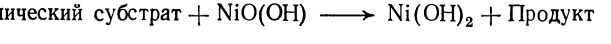
Оксидноникелевые аноды. Активной составляющей оксидноникелевых анодов является смесь высших оксидов Ni_2O_3 и NiO_2 — нестехиометрических соединений переменного состава. Они — полупроводники *n*-типа, обладающие электронной проводимостью. Если оксидное покрытие формируется анодной поляризацией металлического никеля в щелочном растворе, пленка по толщине имеет разный состав и, как следствие, различный механизм проводимости. Наружные слои, состоящие из высших оксидов, имеют электронную проводимость, внутренние, принадлежащие к никелевой основе и состоящие из

$Ni(OH)_2$ — дырочную. Изменение полупроводниковой природы оксидов при анодной поляризации влияет на механизм выделения кислорода. При потенциалах выше 1,5 В выделение кислорода становится основным анодным процессом.

В реакции, протекающей на оксидноникелевом аноде, как показали многочисленные исследования [87], оксиды никеля принимают самое непосредственное участие. Механизм окисления органических соединений (спирты, амины) может быть представлен следующей схемой:



$$Ni(OH)_2 + OH^- \longrightarrow NiO(OH) + H_2O + e^- \quad (I.35)$$



$$\text{Органический субстрат} + NiO(OH) \longrightarrow Ni(OH)_2 + \text{Продукт} \quad (I.36)$$

Анодный процесс сводится к электрохимической реакции образования высшего оксида никеля, который на второй стадии вступает в химическое взаимодействие с адсорбированными органическими соединениями. Таким образом, высший оксид в анодной реакции выполняет роль катализатора — переносчика электронов [87]. Для изготовления активных электродов из оксидов никеля применяют технологию, разработанную для производства положительных безламельных пластин щелочных аккумуляторов. Электроды получают путем прессования смеси карбонильного никеля и карбоната аммония с последующим спеканием при температуре 920—950 °С. В результате разложения карбоната аммония и удаления из основы диоксида углерода получается пористая заготовка (объемная пористость 70%), которая пропитывается раствором нитрата никеля и потом обрабатывается раствором щелочи. Полученный таким образом металлокерамический электрод, пропитанный гидроксидом никеля, подвергается электролитическому формированию.

В качестве анода может быть использован фольговый электрод, который получается путем нанесения слоя никелевой суспензии, состоящей из полимерного клея, этилового спирта и карбонильного никеля, на никелевую фольгу толщиной 0,05 мм. Оксидноникелевые аноды обладают устойчивостью лишь в щелочных средах, когда концентрация щелочи превышает 1,2—1,5 *М*. На них с высокими скоростями и селективностью идут реакции электрохимического окисления органических соединений — спиртов, аминов, альдегидов [87].

Разработан метод получения оксидноникелевых анодов с высокоразвитой поверхностью путем анодной обработки в 1 *М* растворе КОН электроосажденного на графит никеля. При соблюдении технологии осаждения обработки полученный оксидноникелевый анод обладает высокой селективностью в процессе окисления спиртов. Окисление этилового и бензилового спиртов идет с высокой скоростью и выходом 98% соответственно до уксусной и бензойной кислот [88].

Известно о применении оксидноникелевого анода при синтезе KIO_4 [89]. Ниже приведены значения потенциалов и выходы по току KIO_4 на ОРТА и оксидноникелевом аноде в зави-

симости от плотности тока в растворе, содержащем 250 г/л KI, 56,1 г/л KOH, 2 г/л $K_2Cr_2O_7$ [89]:

i, А/м²	200	500	1000	2000
Потенциал ОРТА, В	0,358	0,374	0,386	0,400
Потенциал оксидноникелевого анода, В	0,375	0,390	0,406	0,416
Выход по току KIO_4, %	—	87,5	92,5	97

Из приведенных данных следует, что на оксидноникелевом аноде устанавливаются очень низкие потенциалы, близкие к потенциалу ОРТА. Высокие выходы по току KIO_4 указывают на селективность в этом процессе оксидноникелевого анода. Однако при длительной работе потенциал анода возрастает вследствие появления в составе оксидного слоя фазы иодата калия.

1.2.3.2. Композиционные аноды

К композиционным относят аноды, активный слой которых состоит из оксидов двух или более металлов. Он получается путем легирования оксида неблагородного металла, называемого базисным, добавками оксидов других металлов [12]. Компоненты композиции придают активному покрытию определенные свойства. Базисный оксид электрохимически инертен и обеспечивает коррозионную стойкость при анодной поляризации, легирующие добавки повышают электропроводность и каталитическую активность. Несомненно, лучшим комплексом свойств как легирующие добавки обладают оксиды благородных металлов. При использовании в качестве легирующих добавок оксидов неблагородных металлов состав композиции может быть сложным, так как для улучшения каждой характеристики вводятся отдельные компоненты. Активности таких композиций способствует образование обоими видами оксидов одной кристаллохимической системы — смешанных кристаллов, структур шпинели, перовскита.

Известны химические, гальванические и термические способы получения композиционных анодов. Наиболее технологичным является термический метод, который позволяет широко варьировать состав и свойства активного слоя и обеспечивает хорошую адгезию к металлу подложки. По этому методу на токопроводящую основу анода наносится раствор или суспензия, содержащие компоненты активного слоя в виде солей, а затем нагревается, как правило, до 400—500 °С. Многократным повторением этой операции добиваются получения активного слоя нужной толщины. В качестве подложки обычно используют вентильные металлы: тантал, цирконий, ниобий, чаще всего титан.

Несмотря на то что предложено много композиций для изготовления малоизнашиваемых анодов (МИА), пока наиболее употребительным в электрохимических производствах остается

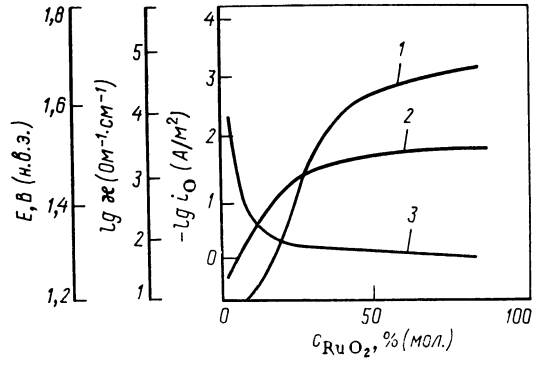


Рис. 1.19. Зависимость удельной электропроводности $\lg \varkappa$ (*1*), тока обмена хлорной реакции $\lg i_0$ (*2*), анодного потенциала E (*3*) от концентрации RuO_2 в ОРТА [6, 99].

оксиднорутениево - титановый анод (товарный знак ОРТА). Уникальный комплекс свойств этих анодов вызвал огромный интерес к композиционным анодам. Им посвящены многочисленные патентные разработки, статьи, монографии [1, 2, 6—8, 12, 54, 74, 90, 91].

ОРТА состоит из титановой основы, на которую нанесен активный слой, состоящий из диоксида рутения RuO_2 и диоксида титана TiO_2. Оксид рутения обладает металлической проводимостью и высокой каталитической активностью в анодных реакциях. Оксид титана — полупроводник *n*-типа, обладает вентильными свойствами и запирает ток в положительном направлении, коррозионно стоек в агрессивных средах. Оба оксида кристаллизуются в структуре рутила с практически совпадающими параметрами кристаллической решетки. Очевидно, это обстоятельство способствует стабильности твердофазной границы Ti—RuO_2 и активной массы ОРТА. Активная масса ОРТА представляет собой дефектные, с неполной степенью кристалличности твердые растворы двух оксидов состава $Ru_xTi_{1-x}O_4$, содержащие 1—2% хлора [12]. При $x>0{,}25$ электропроводность системы связана с переходом носителей зарядов по бесконечным кластерам RuO_2, содержащим проводящие связи $Ru^{3+} \longrightarrow Ru^{4+}$. При $x<0{,}25$ бесконечные кластеры разбиваются на отдельные островки. Перенос не может идти по цепочке, механизм проводимости меняется. Эти выводы объясняют снижение электропроводности активного слоя и рост потенциала ОРТА при содержании RuO_2 ниже 20% (мол.).

Оптимальными по электрокаталитической активности и коррозионной стойкости являются оксиднорутениево-титановые аноды, содержащие 30% (мол.) RuO_2.

Увеличение количества RuO_2 в активном слое выше 20—30% (мол.) мало влияет на потенциал анода (рис. I.19, кривая *3*), ток обмена хлорной реакции (кривая *2*) и электропроводность системы (кривая *1*).

Перенапряжение хлора и кислорода на ОРТА ниже, чем на Pt. При низких плотностях тока тафелевские наклоны составляют 30—50 мВ [92—94]. При достижении потенциалов 1,45—1,50 В на поляризационных кривых наблюдается излом, угловые коэффициенты возрастают. Для электролиза водных рас-

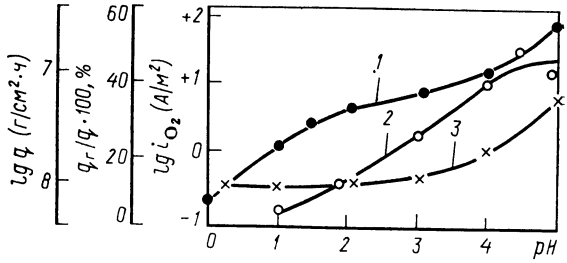


Рис. I.20. Зависимость скорости коррозии ОРТА $\lg q$ (*1*), потерь рутения за счет уноса газообразным хлором $(q_г/q)\cdot 100$ (*2*), выделения кислорода $\lg i_{O_2}$ (*3*) от pH раствора, содержащего 300 г/л NaCl при плотности тока 2 кА/м² [96].

творов хлоридов потенциал 1,45—1,50 В для ОРТА является критическим [92, 95]. Выше этого потенциала выделение кислорода идет с участием диоксида рутения, который при этом окисляется до газообразного оксида RuO_4. Унос RuO_4 с газами зависит от скорости выделения кислорода и pH электролита (рис. I.20). При pH>4 возрастают коррозия активного покрытия (кривая *1*) и унос RuO_4 (кривая *2*), наблюдается резкое увеличение содержания O_2 в анодном газе (кривая *3*) [96].

При потенциалах выше критического кроме окисления RuO_2 до RuO_4 начинается окисление титана основы. Так как оксиды титана обладают запорными свойствами, это вызывает рост сопротивления на твердофазной границе $Ti—Ru_x—Ti_{1-x}O_4$ и, как следствие, снижение тока до очень малых значений [95].

Потенциал, установившийся на ОРТА при электролизе, зависит от состава раствора. В условиях хлорного электролиза он возрастает с понижением концентрации ионов Cl^- и в присутствии ионов SO_4^{2-}. Состав электролита и плотность тока оказывают влияние на износ активного покрытия при электролизе. С повышением плотности тока и концентрации хлорида натрия удельный расход рутения снижается. Влияние pH анолита и концентрации хлорида натрия отражают приведенные ниже данные потерь рутения из активной массы ОРТА при плотности тока 2 кА/м², температуре 87 °С [11]:

pH	1	2	3	4	5
Потери рутения в [г/(м²·ч)]·10⁴ при концентрации NaCl в рассоле					
300 г/л	1,1	1,1	1,2	2,3	7,0
100 г/л	1,9	2,7	4,1	9,5	—

Для снижения потерь рутения электролиз раствора хлоридов с целью получения хлора и каустика следует вести при повышенных плотностях тока и pH<3. Толщина композиционного слоя на поверхности титановой основы в несколько микро-

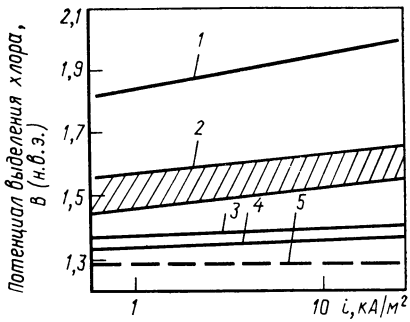


Рис. I.21. Зависимость потенциала выделения хлора от плотности тока для различных типов анодных материалов:

1 — Ti — PbO_2; *2* — графит; *3* — Ti — Co_3O_4; *4* — ОРТА; *5* — равновесный потенциал выделения хлора [11, 126].

метров обеспечивает эксплуатацию ОРТА в хлорном электролизе на протяжении 4—6 лет.

По своей селективности к реакции выделения хлора ОРТА превосходит все известные электродные материалы. Выделение хлора на нем идет с наиболее низким перенапряжением (рис. I.21, кривая *4*). Даже при высоких плотностях тока потенциал на нем превышает потенциал равновесного хлорного электрода всего на несколько десятков милливольт [26]. Применение ОРТА по сравнению с применением графитовых анодов сокращает расход электроэнергии при получении хлора и щелочи на 10—20%. Начиная с 70-х годов они широко внедряются в хлорное производство, вытесняя графитовые аноды. Более 50% хлорных электролизеров в мире оснащены малоизнашиваемыми анодами, в основном ОРТА [97].

Низкое анодное перенапряжение, активность при высокой температуре и стабильность свойств в жестких условиях объясняют быстрое внедрение ОРТА в производство хлоратов. Сравнение показателей работы анодов из графита и титановых анодов, покрытых активным слоем, показывает полное превосходство последних в условиях хлоратного электролиза (табл. I.7).

Чем выше концентрация Cl^- и ниже концентрация ионов ClO_3^-, тем устойчивее ОРТА, тем при больших плотностях то-

Таблица I.7. Эксплуатационные характеристики хлоратных электролизеров с графитовыми анодами и анодами из титана с активным покрытием [45]

Показатель	Графитовый анод	Титановый анод с активным покрытием
Плотность тока, кА/м²	0,3—0,6	1,5—4,0
Расход тока, кВт·ч на 1 т $NaClO_3$	5200—6800	4700—5400
Выход по току, %	82—87	92—95
Рабочая температура, °С	40	60—80
Расстояние между электродами, мм	5—15	3—5
Срок службы анодов, год	1—2	5
Состав газа, %		
H_2	94	97,5
O_2	4—6	1,5—2,5
Cl_2	0,2—0,3	0,3—0,4
CO_2	0,6—1,0	0
Взрывоопасность	Высокая	Очень низкая

ка достигается его критический потенциал в условиях хлоратного электролиза [98].

В электросинтезе органических соединений ОРТА начали использовать в первую очередь в процессах, связанных с выделением хлора и других галогенов, — в эпоксидировании и гипохлорировании олефинов, синтезе хлороформа и иодоформа. Достаточную коррозионную стойкость проявляет ОРТА в процессах электросинтеза органических соединений при электролизе метанольных растворов, содержащих не более 0,5 моль/л воды. При высоких положительных потенциалах на ОРТА идут реакции анодной конденсации и аддитивной димеризации. Отсутствие эффекта запирания при поляризации до 3,0—3,5 В в спиртовых растворах связывается с адсорбцией исходных веществ [5].

В качестве легирующей добавки кроме рутения использовались все благородные металлы, в том числе и платина. Запатентованы (бельг. пат. 725492, пат. ФРГ 2200500) способы получения оксидных титано-платиновых анодов нанесением смешанных растворов солей платины и титана с последующим их разложением при 390—450 °С. Исследование фазового состава покрытия показало, что в нем нет ни оксидов Pt, ни смешанных оксидов Pt и Ti. Получаемое пиролизом покрытие состоит из оксидов титана и небольшого количества металлической платины. Оксидные титано-платиновые аноды показали высокую электрохимическую активность в водных и спиртовых растворах органических веществ. Аноды работали стабильно более 1500 А·ч в жестких условиях анодной конденсации карбоксилатов [54].

По типу ОРТА разработан композиционный анод с базовым оксидом Fe_2O_3 и легирующим RuO_2. Анод получают нанесением активного слоя на титан пиролизом смеси раствора $RuCl_3$ и суспензии $Fe(OH)_3$ при pH=1,5÷1,9 (а.с. СССР 414197). Влияние содержания RuO_2 на электрохимические свойства композиции Fe_2O_3 — RuO_2 имеет тот же характер, что и для ОРТА. Как показали исследования, оптимальной является активная масса, содержащая 18% (мол.) RuO_2. Увеличение содержания благородного металла больше 18% (мол.) мало влияет на потенциал анода. Достоинством этого анода является его селективность в реакции выделения хлора. На аноде RuO_2 — Fe_2O_3 в условиях хлорного электролиза меньше выделяется кислород, чем на ОРТА [99].

1.2.3.3. Аноды на основе оксидных соединений сложных структурных классов

В последние годы разрабатываются аноды, активным слоем которых являются оксидные соединения металлов, кристаллизующиеся в структуре шпинели или перовскита.

Шпинели схематически изображают формулой $A[B_2]O_4$. В ее кристаллической структуре кислород образует кубическую плотную упаковку. Одна восьмая образующихся тетраэдрических

пустот занята катионами А, половина октаэдрических пустот — катионами В. Ионы, заполняющие октаэдрические пустоты, ставятся в квадратные скобки. Эту структуру имеют многие оксиды металлов типа $M^{2+}M_2^{3+}O_4$ — $MgAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $CoCo_2O_4$, некоторые оксиды типа $M^{4+}M_2^{2+}O_4$ — $TiZn_2O_4$, $SnCo_2O_4$. Вариантом этой структуры является обратная структура шпинели $B[AB]O_4$, в которой половина катионов В находится в тетраэдрических пустотах. К ним относятся соединения типа $M^{2+}M_2^{3+}O_4$, например магнетит Fe_3O_4, имеющий структуру $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$, а также смешанные оксиды $Fe^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$; $Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Высокая электропроводность обратных шпинелей согласно современным представлениям обусловлена движением носителей заряда по прыжковому механизму по смежным разновалентным ионам. Например, в магнетите $Fe^{2+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ высокую электропроводность обусловливает обмен электронами между разновалентными ионами в октаэдрическом положении:

$$Fe^{2+} + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$$

Оксид Co_3O_4 имеет структуру нормальной шпинели $Co^{2+}[Co^{3+}]_2O_4$. В смежных октаэдрических пустотах, образованных ионами O^{2-}, располагаются только Co^{3+}, а в изолированных тетраэдрических пустотах — Co^{2+}. Отсутствие цепочки разновалентных ионов обусловливает низкую электропроводность Co_3O_4 [12].

Электропроводность таких систем зависит от условий формирования кристаллической структуры. Например, обжиг при температуре 400 °С приводит к образованию кобальтита никеля шпинельной структуры. Выше 450 °С шпинель распадается на индивидуальные оксиды NiO и Co_2O_3 и их твердые растворы. При этом электропроводность и каталитическая активность покрытия падают.

В перовските, который в общем виде изображается формулой ABO_3, кислород и крупный катион образуют кубическую плотную упаковку, а меньший катион занимает октаэдрические пустоты, образованные исключительно ионами кислорода. Заряды катионов могут меняться, но сумма их должна быть равна 6+. Такую структуру имеют $Na^{+}Nb^{5+}O_3$; $Ba^{2+}Ti^{4+}O_3$; $Ca^{2+}Ti^{4+}O_3$.

Аноды с активным слоем из смешанных оксидов шпинельной или перовскитной структуры получают термическим разложением смеси солей, нанесенных на токопроводящую, чаще всего титановую основу. Другой способ — металлокерамический — состоит в прессовании и высокотемпературном обжиге смесей простых оксидов. Последний способ позволяет легировать активное покрытие оксидами других металлов. Электроды с шпинелями и перовскитами в качестве активного покрытия разрабатывались для процесса электрохимического восстановления кислорода в топливных элементах. Появились сообщения о при-

Таблица I.8. Электродные материалы и их применение в электрохимическом производстве неорганических соединений

Электродный материал	Анод	Катод	Электрохимическое производство
Pt	+	—	Производство хлоратов, перхлоратов хлорной кислоты, пероксосолей, пероксодисерной кислоты
Pt—Ir	+	—	Производство пероксодисерной кислоты и ее солей
Графит	+	—	Производство хлора и щелочи
	+	+	Производство гипохлорита
			Электролиз соляной кислоты
Pb, PbO_2	+	—	Электролиз растворов сульфатов
Hg	+	—	Производство хлора и щелочи
Ni	+	+	Электролиз воды
	+	+	Производство $KMnO_4$
Fe	+	+	Электролиз воды
	—	+	Производство хлора, хлоратов, перхлоратов, пероксолей
Fe_3O_4	+	—	Производство хлора, хлоратов
Оксиднорутениево-титановый анод (ОРТА)	+	—	Производство хлора и щелочи, гипохлорита, хлоратов

В таблице + означает, что электрод применяется; — — не применяется.

менении этих систем в качестве анодов в процессах электролиза [12].

Высокой электрокаталитической активностью в процессе выделения кислорода из щелочных растворов отличаются аноды, полученные осаждением на титан оксидов никеля и лантанидов в структуре шпинели и перовскита $LaNiO_3$, $NiLa_2O_4$, $NiPr_2O_4$, $NiNd_2O_4$, шпинельного кобальтита никеля $NiCo_2O_4$. Низким перенапряжением хлора и кислорода характеризуются активные покрытия из перовскитов $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ и $LaNiO_3$, а также шпинельных кобальтитов $CdCo_2O_4$, $MgCo_2O_4$.

Большинство из этих соединений не обладает коррозионной стойкостью и разрушается при продолжительном электролизе. Установлен интересный факт повышения коррозионной стойкости анода из перовскита $SrFeO_3$ путем замещения железа на Ni, Co, Ti с образованием соединений $SrFe_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ или $SrFe_{0,9}Co_{0,1}O_3$. При этом активный слой анода сохраняет высокие каталитическую активность и проводимость, присущие $SrFeO_3$ [12]. По сообщению авторов [100], высокой коррозионной стойкостью обладают аноды для хлорного электролиза, получаемые плазменным напылением на титановую основу ферритов никеля и кобальта $Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ и $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$. Скорость растворения $Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ составляет при плотностях типа 100 и 1000 А/м^2 соответственно 2,52 и 0,12 г/А в год. Такие покрытия обладают низким перенапряжением хлора, превышающим перенапряжение на ОРТА на 0,1—0,2 В, высокой селективностью в анодной реакции. При электролизе в 3%-ном растворе

NaCl анодный газ содержит Cl_2 и O_2 в отношении 65 : 35, в 5%-ном растворе NaCl на аноде выделяется только хлор.

В настоящее время не все из рассмотренных выше электродных материалов нашли применение в промышленном электролизе. Некоторые их них находятся на стадии разработки и опытно-промышленных испытаний. Сведения об использовании электродных материалов в электрохимической промышленности представлены в табл. I.8 [9].

I.2.4. Растворимые аноды

Растворимые аноды используются в реакциях, протекающих с образованием продуктов, в состав которых входит материал анода. Электролиз с растворимыми анодами применяется в процессах электросинтеза для получения некоторых неорганических окислителей и металлорганических соединений.

Если к нерастворимым анодам предъявляется требование сохранять пассивные свойства в областях потенциалов, при которых протекает процесс электрохимического окисления, то растворимые аноды, наоборот, не должны пассивироваться, и выбор условий электролиза производится с учетом поддержания анода в активном состоянии.

Устранение пассивации анода зависит как от примесей, присутствующих в нем, так и от состава подвергаемого электролизу раствора, анодной плотности тока и температуры. В связи с тем что не представляется возможным назвать общие условия поддержания анода в активном состоянии, целесообразно рассмотреть конкретные процессы получения неорганических [23] и органических соединений [16, 43] при электролизе с растворимыми анодами.

I.2.4.1. Растворимые аноды в электросинтезе неорганических соединений

Марганец и его сплавы. Аноды из марганца и, главным образом, его сплавов используются в процессе электросинтеза перманганата калия:

$$Mn + KOH + 7OH^- \longrightarrow KMnO_4 + 4H_2O + 7e^- \qquad (I.37)$$

Растворение анода может прекращаться вследствие пассивации за счет образования на поверхности пленки диоксида марганца. В качестве материала растворимого анода используется не дефицитный металлический марганец, а его сплавы, в частности ферромарганец, который содержит 78% Mn, 13% железа, 6—7% углерода, 1,25% кремния. Введение в состав анода углерода и кремния уменьшает склонность ферромарганцевого анода к пассивации. Кроме того, во избежание пассивации поддерживают определенную плотность тока (1,5—4,5 кА/м^2) и пониженную температуру (15—30 °C). При понижении плотности тока и повышении температуры усиливается пассивация и падает выход по току перманганата калия.

Медь. Растворимый медный анод при электролизе подщелочных растворов хлорида натрия может быть использован для электросинтеза оксида меди(I):

$$2Cu + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O + 2e^- \qquad (I.38)$$

При электролизе щелочных растворов получаются куприты, например куприт бария:

$$4Cu + Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(Cu_2O)_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (I.39)$$

Одним из методов получения иодида меди(I) является анодное растворение меди в растворах иодидов. Выход по току CuI может быть значительно повышен при электролизе переменным током с использованием электрода из медных стружек с добавлением 0,02—0,1% железа (а. с. СССР 711173).

Ртуть. При электрохимическом растворении ртутного анода в щелочном растворе, содержащем хлориды, возможно образование оксида ртути:

$$Hg + 2OH^- \longrightarrow HgO + H_2O + 2e^- \qquad (I.40)$$

Феррохром. При анодном растворении феррохрома (60—70% Cr, 25—30% Fe, 1—1,5% C) в электролите, содержащем 50—60 г/л CrO_3, образуется раствор состава: 120—150 г/л Cr^{6+}, 40—50 г/л Fe^{3+} и 7—10 г/л Cr^{3+}, из которого после очистки от примесей можно выделить оксид хрома(VI).

I.2.4.2. Растворимые аноды в электросинтезе органических соединений

Свинец. При электролизе реактива Гриньяра, растворенного в безводной смеси тетрагидрофурана и диэтилового эфира тетраэтиленгликоля, с использованием свинцового анода происходит образование тетраалкилсвинца, например тетраэтилсвинца:

$$Pb + 2C_2H_5MgCl + 2C_2H_5Cl \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 2MgCl_2 \qquad (I.41)$$

Тетраэтилсвинец может быть получен и при электролизе раствора, содержащего этилиодид или этилбромид, со свинцовым анодом и цинковым катодом. При этом происходят реакции

на катоде

$$2C_2H_5I + Zn + 2e^- \longrightarrow Zn(C_2H_5)_2 + 2I^- \qquad (I.42)$$

на аноде

$$Pb + 2Zn(C_2H_5)_2 - 4e^- \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 2Zn^{2+} \qquad (I.43)$$

Олово. При электролизе с использованием оловянного анода и цинкового катода в растворе этилиодида в диметилформамиде могут быть получены диэтилцинк и тетраэтилолово по реакции

на катоде

$$Zn + 2C_2H_5I + 2e^- \longrightarrow Zn(C_2H_5)_2 + 2I^- \qquad (I.44)$$

на аноде

$$Sn + 2Zn(C_2H_5)_2 - 4e^- \longrightarrow Sn(C_2H_5)_4 + 2Zn^{2+} \qquad (I.45$$

Серебро, цинк, кадмий, медь могут быть использованы в качестве растворимых анодов при электросинтезе металлборанов. Процесс протекает при электролизе безводных растворов, со-

Таблица 1.9. Электродные материалы и исходные органические соединения, участвующие в электродных процессах

Электрод	Катодное восстановление	Анодное окисление	Другие анодные процессы
Pt	Ароматические соединения, олефины, ацетилены, нитрилы, нитросоединения, альдегиды, кетоны, C=N-соединения, металлорганические соединения	Насыщенные углеводороды, олефины, ацетилены, спирты, фенолы, енолы, простые эфиры, сложные эфиры, карбоксилаты, ангидриды, альдегиды, кетоны, алкилацетаты, амины, амиды, лактамы, амидины, азо- и гидразосоединения, гидразины, N-гетероциклы, алкил- и арилгалогениды, реактив Гриньяра, меркаптаны, дисульфонаты, ксантогенаты, алкил- и арилсульфиды, сульфоксиды, тиомочевина, сульфоновые кислоты, нитроалканы	Галогенирование олефинов и ароматических соединений, «мягкое» электрофторирование галогенуглеводородов
Уголь, графит	Нитросоединения, алкилгалогениды	Насыщенные бициклические углеводороды, ароматические и алкилароматические соединения, олефины, спирты, фенолы, альдегиды, карбоксилаты, эфиры, соли нитроалканов, алкилизоцианиды, амины, гидразины, N-гетероциклы, алкил- и арилсульфиды, дисульфиды, сульфоксиды	Галогенирование олефинов, электрофторирование углеводородов, галогенуглеводородов, спиртов, карбоновых кислот, эфиров.
PbO_2	Альдегиды, кетоны, алкилгалогениды (в R_4Pb), нитросоединения, C=N-соединения, нитрилы, N-гетероциклы, C=S (гидрогенолиз)	Насыщенные углеводороды, ароматические и алкилароматические соединения, олефины, ацетилены, алкил- и арилгалогениды, спирты, фенолы, лактоны, альдегиды, кетоны, эфиры, амиды, лактамы, N-гетероциклы, сульфоксиды, сульфоновые кислоты дисульфонаты. Спирты, фенолы, реактив Гриньяра (в R_4Pb)	

Электрод	Катодное восстановление	Анодное окисление	Другие анодные процессы
Hg	Алкилгалогениды, ароматические соединения, олефины, ацетилены, альдегиды, кетоны, нитросоединения, C=N-соединения, нитрилы, C=S, расщепление связи S-S, N-гетероциклы, ониевые соли, металлорганические соединения	Олефины, пинаконы, N-гетероциклы, гидразины, гидразиды, гидроксиламины, реактив Гриньяра	
Ag	Ароматические соединения, ацетилены, альдегиды, кетоны	Соли нитроалканов, альдегиды, спирты, амины, гидразины, оксимы	
Ni	Олефины, ацетилены, альдегиды, кетоны, нитрилы, нитросоединения	Спирты, альдегиды, кетоны, нитроалканы	Электрофторирование
Sn	Ароматические соединения, альдегиды, нитросоединения, алкилгалогениды (в R_4Sn)		
Cu	Олефины, ацетилены, альдегиды, кетоны, нитросоединения, >C=S	Ацетилены, спирты, фенолы, CO, N-гетероциклы	
Fe	Альдегиды, кетоны, нитросоединения	Олефины, спирты, кетоны, нитроалканы, анилины, соли хинолиния	
Au	Нитросоединения, амиды	Олефины, ацетилены, алкилацетаты, гидразины	
Zn	Нитросоединения, альдегиды, кетоны, амиды, алкилгалогениды		
Al	Ароматические соединения, олефины, нитросоединения, N-гетероциклы	Алкилгалогениды (в металлорганические соединения), металлорганические соединения (в R_3Al)	
Cd	Ароматические соединения, альдегиды, кетоны, N-гетероциклы		
Mg	Олефины		
Pd	Нитрилы	Олефины	
Pb—Hg	Глюкоза, амиды, нитросоединения		
Ni—Hg	Нитрилы		
Zn—Hg	Альдегиды, кетоны		
Cu—Hg	Металлорганические соединения		
Pb—Sb	Альдегиды, кетоны		
Cd—Bi	То же		
Pt—Ir		Фенолы, карбоксилаты	
Pd—Ni	Нитрилы		
Pb—Ni			

Электрод	Катодное восстановление	Анодное окисление	Другие анодные процессы
Cu—Ag	Ацетилены		
Карбид W		Альдегиды	
Ферро-силиций	Нитросоединения		
ОРТА		Карбоксилаты	

держащих бороводородные анионы, в ацетонитриле, метиленхлориде и этаноле в присутствии трифенилфосфора или дифенилэтилфосфора:

$$Me + B_3H_8^- \longrightarrow Me(B_3H_8) + e^- \quad (I.46)$$

$$Me(B_3H_8) + PPh_3 \longrightarrow [Me(B_3H_8)\cdot(PPh_3)] \quad (I.47)$$

Никель. Этот металл используется в производстве некоторых галогенидов никеля, получающихся электролизом безводного раствора этанола и пентафторбромбензола, содержащего тетраэтиламмонийбромид.

После электролиза раствор обрабатывается трифенилфосфором с образованием стабильного металлорганического соединения:

$$Ni + C_6F_5H + Br^- \longrightarrow C_6F_5NiBr + H^+ + 2e^- \quad (I.48)$$

$$C_6F_5NiBr + 2(C_6H_5)_3P \longrightarrow C_6F_5NiBr\cdot 2(C_6H_5)_3P \quad (I.49)$$

В табл. I.9 приведены сведения об электродных материалах, используемых в качестве катодов и анодов, и исходных органических соединениях, принимающих участие в электрохимических реакциях на них.

Глава II

ДИАФРАГМЫ И МЕМБРАНЫ

Взаимное проникновение католита и анолита при электролизе является основной причиной снижения качества и выхода по току продуктов электрохимического синтеза. Для разделения жидких и газообразных продуктов, предотвращения протекания побочных реакций при электролизе применяются пористые диафрагмы и мембраны. Всякое разделяющее устройство в электролизере должно обладать рядом свойств: химической стойкостью в агрессивных средах; низким электрическим сопротивлением; достаточно высокой скоростью движения ионов, обеспечивающих протекание тока, и низкой скоростью перемещения других компонентов электролита; механической стойкостью; длительностью срока службы и стабильностью характеристик.

Мембраны, разделяя две части системы, пропускают одни компоненты системы и задерживают другие. Диафрагмы одинаково проницаемы для всех компонентов. Они лишь препятствуют быстрому смешению католита и анолита. Диафрагмы могут быть погруженными и фильтрующими, мембраны — набухающими и ионообменными. Набухающие мембраны в электрохимических синтезах не применяются, поэтому здесь рассматриваться не будут.

Свойствам, способам получения и применению диафрагм и мембран в электрохимических системах посвящена монография [102].

II.1. ДИАФРАГМЫ

Свойства диафрагм характеризуются пористостью, электрическим сопротивлением, диффузией и протекаемостью. Пористость и структура пор в основном определяют все остальные характеристики диафрагмы.

Общая пористость b связана с эффективным радиусом пор r, эффективным числом пор на 1 см^2 диафрагмы n и коэффициентом извилистости пор β соотношением

$$b = \pi r^2 n \beta$$

Коэффициент β равен отношению эффективной длины пор к толщине перегородки и характеризует структуру пор. Пористость диафрагмы в зависимости от материала диафрагмы и ее назначения может изменяться в пределах от 0,35 до 0,6.

Пористые перегородки в сухом виде чаще всего являются изоляторами. Протекание электрического тока через них становится возможным в результате миграции ионов после пропитки растворами электролитов, поэтому электрическое сопротивление диафрагмы $R_д$ равно сопротивлению электролита ρ в ее порах. Для единичной толщины и действующей поверхности оно выражается формулой

$$R_д = \rho\,(\beta^2/b)$$

из которой следует, что пористость и структура пор определяют значение сопротивления диафрагмы.

В диффузии вещества и миграции ионов под действием электрического поля много общего. Относительное сопротивление диффузии $\lambda_{отн}$, как и электрическое сопротивление $R_д$, одинаково зависят от структуры пор и общей пористости:

$$\lambda_{отн} = \beta^2/b$$

Количество вещества, переносимого через пористую перегородку потоком диффузии, тем меньше, чем больше коэффициент извилистости пор и меньше ее пористость. Падение напряжения в диафрагме подчиняется закону Ома, поэтому снижение омического сопротивления диафрагмы и потери напряжения в ней за счет увеличения пористости и уменьшения β одновременно приводят к возрастанию потока диффузии вещества. В за-

висимости от технической задачи для различных процессов, варьируя свойства диафрагмы, снижают потери напряжения на электролизере или повышают выход по току, исключая побочные реакции.

Протекаемость является важной характеристикой фильтрующих диафрагм. Она определяется количеством жидкости $v_ж$, протекающей через диафрагму в единицу времени. Величина протекаемости может быть связана с гидростатическим давлением H, вязкостью протекающей жидкости η, толщиной l и площадью перегородки S формулой

$$v_ж = K \frac{HS}{l\eta}$$

где K — коэффициент протекаемости, имеющий размерность площади.

Однако следует учесть, что это соотношение выполняется только с определенными ограничениями. Известно, что скорость фильтрации со временем при неизменных условиях может меняться. Не всегда она пропорциональна гидростатическому давлению и обратно пропорциональна вязкости жидкости. Очень сильно на протекаемость влияет загрязнение пористых перегородок и забивание пор пузырьками газа, растворенного в жидкости. Однако несмотря на сложность явлений, сопровождающих протекание жидкостей через пористые перегородки, в химической промышленности свойства диафрагмы характеризуют коэффициентом протекаемости K, вычисляемым по формуле [102]:

$$K = \frac{v_ж l\eta}{HS\tau}$$

II.1.1. Погруженные диафрагмы

Погруженные диафрагмы действуют без направленного через них потока электролита и предназначены для предотвращения переноса раствора из одного электродного пространства в другое и смешения продуктов электролиза и исходных веществ. Предотвратить изменение состава раствора вследствие миграции ионов под влиянием электрического поля с помощью таких диафрагм не удается. Погруженные диафрагмы должны иметь невысокие пористость и протекаемость, низкое электрическое сопротивление.

Для изготовления погруженных диафрагм могут использоваться асбестовая, капроновая, хлориновая, поливинилхлоридная, политетрафторэтиленовая, стеклянная ткани, керамика (фарфор, фаянс), армированный микропористый поливинилхлорид (винипор), силикатированный микропористый поливинилхлорид (мипласт).

Для разделения водорода и кислорода при электролизе воды применяются погруженные пористые диафрагмы в виде тка-

ни из устойчивого в щелочах длинноволокнистого хризотилового асбеста. Для улучшения прядильных свойств к нему добавляют хлопковое волокно. Механическую прочность диафрагмы из асбестовой ткани улучшают путем вплетения никелевых нитей.

При электролизе растворов хлороводородной кислоты хлор и водород разделяют с помощью диафрагмы из поливинилхлоридной или политетрафторэтиленовой ткани. Для предотвращения смешивания хлора и водорода часть диафрагмы, выступающая над электролитом, делается полностью газонепроницаемой путем пропитки фторорганическими полимерами.

В современном промышленном производстве пероксодисерной кислоты в электролизерах с охлаждаемыми титано-платиновыми анодами применяются две диафрагмы — катодная и анодная. Катодная диафрагма предназначена для разделения водорода и кислорода и обычно изготовляется из хлориновой ткани. Испытания диафрагмы из хлориновой, лавсановой, нитроновой, фторлоновой тканей и стеклянной сетки показали, что после двух лет работы механическая прочность синтетических тканей резко падает. Исключение составляет ткань из фторлона, прочность которой даже возрастает. Учитывая дороговизну и гидрофобность фторлона, рекомендуют [103] в качестве исходных диафрагм стеклянную сетку (марка СС-65), сопротивление разрыву которой в 2—3 раза выше, чем для синтетических тканей. В качестве анодных диафрагм в электрохимическом производстве пероксодисерной кислоты и ее солей используют микропористые диафрагмы с диаметром пор от 0,1 до 80 мкм. Такие диафрагмы имеют очень низкую протекаемость и в то же время низкое электрическое сопротивление. Наиболее широко используются микропористые диафрагмы из мипласта и винипора.

Мипласт получают спеканием частиц поливинилхлоридной смолы. Чем сильнее мипласт спечен, тем выше электрическое сопротивление и больше диаметр пор, хотя механическая прочность его при этом возрастает. Мипласт отличают химическая стойкость и низкая стоимость. Недостатком его является малая общая пористость (38—42%) и относительно крупные поры, средний размер которых составляет 25—33 мкм. Для уменьшения диаметра пор и снижения протекаемости диафрагм мипласт силикатируют. Для этого его пропитывают раствором силиката натрия, после чего обрабатывают кислотой. Чем слабее кислота, раствором которой коагулируют силикагель, тем мельче получаются поры и меньше возрастает электрическое сопротивление диафрагмы. Наилучшие результаты достигаются при коагуляции уксусной кислотой и диоксидом углерода. Меняя концентрацию силиката натрия и кислотность раствора, можно изготовить диафрагмы с мелкими порами и достаточно низким электрическим сопротивлением.

Диафрагмы из винипора получают из латексного поливинилхлорида и бикарбоната натрия в качестве порообразователя. Для упрочения ее армируют сеткой из кислотостойкого стекла. После этого армированную заготовку для удаления соды промывают водой, сушат и уплотняют на вальцах до требуемой толщины. Варьируя соотношение количеств соды и поливинилхлорида, степень измельчения компонентов и уплотнения при вальцевании, можно менять диаметр и количество пор. Винипор химически стоек. Его механическая прочность достаточно высока, что позволяет изготовлять из него большие диафрагмы (1200×350 мм). Срок службы таких диафрагм не менее 3 лет. Внедрение диафрагм из винипора позволило усовершенствовать процесс и повысить мощности электролизеров для получения пероксодисерной кислоты.

Довольно широкое распространение в электрохимических процессах имеют пористые диафрагмы из силикатных материалов. До недавнего времени для получения пероксодисерной кислоты использовались в качестве диафрагм фарфоровые и керамические трубки и пластины. Изготовление таких диафрагм большой площади очень сложно. Поэтому в настоящее время из производства пероксида водорода они вытеснены мипластовыми и винипоровыми. Микропористые диафрагмы из алунда используют в небольших масштабах для получения маннита и сорбита из глюкозы [3]. Несомненный интерес для исследовательских целей представляют керамические диафрагмы, способы получения которых описаны [104].

В табл. II.1 приведены характеристики выпускаемых в нашей стране диафрагм из мипласта и винипора, а также пористой керамической диафрагмы.

Снижение энергозатрат является важнейшей проблемой получения водорода электролизом воды. Коэффициент полезного действия электрохимических установок может быть значитель-

Таблица II.1. Характеристики мипласта, винипора и керамических диафрагм [102, 104]

Показатель	Мипласт, однократно силикатированный	Винипор, армированный стеклянной сеткой	Керамическая диафрагма
Коэффициент протекаемости K, м^2	0,018	0,002—0,006	0,009
Относительное электрическое сопротивление*	7	7	2,5
Прочность при растяжении, мПа	2,3	18,5	—
Общая пористость, %	—	⩾50	51
Максимальный диаметр сквозных пор, мкм	—	2	0,9

* Относительное электрическое сопротивление показывает, во сколько раз электрическое сопротивление пористой перегородки, заполненной электролитом, больше сопротивления слоя электролита тех же размеров.

но улучшен, если проводить процесс при температуре около 200 °С. В этих условиях хорошо зарекомендовала себя керамическая диафрагма, которая наносится на металлическую сетку из суспензии состава: 45% $BaTiO_3$, 45% ZrO_2, 5% $K_2Ti_6O_3$, 5% Na_2CO_3. После высушивания и спекания удельное сопротивление такой диафрагмы в 30%-ном КОН составляет 270 Ом·м [128]. Есть сообщение о разработке диафрагмы для электролиза воды из оксида никеля, которая получается окислением спрессованного порошка никеля при температуре 900 °С—1000 °С. Такая диафрагма в 30%-ном КОН имеет сопротивление 900 Ом·м [125].

II.1.2. Фильтрующие диафрагмы

Фильтрующие диафрагмы предназначены для предотвращения переноса ионов под действием электрического тока. Это достигается созданием потока электролита в направлении, противоположном миграции ионов. Фильтрующие диафрагмы относятся к крупнопористым, так как через поры должны проходить не только ионы, но и сам электролит. Следовательно, они должны обладать малым диффузионным и электрическим сопротивлением, высокой пропускаемостью.

Наибольшее распространение фильтрующие диафрагмы получили в производстве хлора и каустика электролизом растворов хлоридов с твердым катодом. В промышленности в основном применяются асбестовые диафрагмы. Для изготовления диафрагмы используется щелочестойкий хризотиловый асбест с общей формулой $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Диафрагму наносят на сетчатый катод насасыванием суспензии асбеста под вакуумом. Толщина слоя обычно составляет 3—6 мм. Такая диафрагма работает в электролизерах с плотностью тока 1,0—3,0 кА/м^2 при 90 °С и выше в течение 3—12 месяцев в зависимости от качества рассола и конструкции электролизера. Расчет характеристик асбестовых диафрагм и их изменение при электролизе описаны в монографиях [102, 105].

Применяющиеся в настоящее время фильтрующие асбестовые диафрагмы имеют ряд существенных недостатков.

1. Высокое электрическое сопротивление. На долю диафрагмы приходится 60% общего электрического сопротивления диафрагмы и рассола.

2. Короткий срок службы, обусловленный механическим уплотнением и, как следствие, падением протекаемости. При механическом уплотнении снижаются общая пористость и диаметр пор вследствие осаждения в порах продуктов разрушения анода, $Mg(OH)_2$, образующегося в результате выщелачивания из асбеста диоксида кремния, $Ca(OH)_2$, образующегося при взаимодействии ионов Ca^{2+} с ионами OH^- католита. Конечным результатом этих процессов является возрастание электрического сопротивления диафрагмы.

3. Увеличение толщины диафрагмы с течением времени вследствие набухания асбестового волокна. Это препятствует сокращению расстояния между электродами и снижению потерь напряжения в электролите.

Предложено много способов снижения набухаемости асбестовых диафрагм. В последние годы разработана диафрагма из хризотила-асбеста, к которому добавляется от 5 до 40% амфибола-асбеста с последующей пропиткой раствором щелочи и термообработкой при 220—250 °С (яп. пат. 47886). Немецкими исследователями предложено после сушки нафильтрованного на катод асбеста с анодной стороны покрывать его кремнийорганическими соединениями — силиконовыми и силановыми маслами, органосиликатами, после чего нагревать до 150—180 °С (пат. ГДР 147254).

Однако некоторое снижение набухаемости диафрагм не решает радикально проблемы снижения энергозатрат при одновременном росте объема производства. Энергетическая проблема привела к конструированию и внедрению в промышленное производство хлора мощных диафрагменных электролизеров, оснащенных малоизнашиваемыми анодами (МИА). Срок работы МИА в электролизерах составляет 3—4 года, а срок службы асбестовых диафрагм 3—12 месяцев. Таким образом, диафрагмы стали тормозом повышения экономичности диафрагменного метода. Поэтому усилия крупнейших фирм были сосредоточены на совершенствовании асбестовой диафрагмы и создании стабильных диафрагм из других материалов со сроком службы, близким к сроку службы МИА.

Работы по созданию ненабухающих диафрагм проводились по двум направлениям — модифицирование асбестовых диафрагм полимерами и создание микропористых полимерных диафрагм, не содержащих асбеста. Наиболее продуктивным оказался способ армирования асбестовой диафрагмы термопластичными смолами. Технология получения такой асбополимерной диафрагмы, запатентованная фирмой «Хукер кемикл» (США), заключается в осаждении асбеста на катод под вакуумом, сушке, пропитке асбеста термопластом под вакуумом, термообработке при температуре, достаточной для плавления термопласта и скрепления волокон асбеста. В качестве термопластичной смолы используется сополимер хлортрифторэтилена и этилена. Большое значение разработчики придают качеству асбеста. Предложено к обычному хризотилу-асбесту добавлять более кислотостойкий антофиллит-асбест.

По технологии фирмы «Даймонд Шэмрок» (США) диафрагму получают совместным осаждением волокон асбеста и термопластичного полимера из суспензии, представляющей смесь обоих компонентов, с последующей термообработкой. Она получила торговое название «модифицированная асбестовая диафрагма».

Армирование асбеста полимером предотвращает набухание и стабилизирует размеры диафрагмы. Это позволило сократить расстояние между электродами в электролизерах фирмы «Хукер кемикл» с 10—12 до 3—4 мм и снизить напряжение в электролизере на 0,2 В. В электролизерах фирмы «Даймонд Шэмрок» межэлектродное расстояние сокращено до 2—3 мм, а напряжение на ванне на 0,4 В. Срок службы диафрагм возрос до 1,5—2 лет. Как показали промышленные испытания, условием устойчивой эксплуатации асбополимерных диафрагм является тщательные фильтрация и очистка рассолов. В настоящее время электролизерами с асбополимерными диафрагмами фирм «Хукер кемикл» и «Даймонд Шэмрок» широко оснащаются заводы во многих производящих хлор странах [106].

В литературе имеются многочисленные сообщения о разработке асбополимерных диафрагм с улучшенными характеристиками. Предложено (пат. США 4238303) в пульпу, из которой насасывается асбестовая диафрагма, вводить политетрафторэтилен, содержащий карбоксильные или карбонильные группы и соединения магния — MgO, $Mg(OH)_2$, MgOHCl, частично реагирующие с фторполимером. Как установлено (пат. США 4073526), присутствие соединений магния на поверхности диафрагмы предотвращает выщелачивание асбеста со стороны анода, стабилизирует гидрофильность и протекаемость диафрагм, что в результате снижает напряжение на ванне и увеличивает срок ее службы. Очевидно, ту же цель преследуют предложения о введении в асбополимерную диафрагму до 30% гидроксидов железа и магния (пат. США 4253935), осаждении на поверхности волокон асбеста гидроксидов циркония и магния (яп. заявка 16186).

Для предотвращения набухания рекомендуется асбестовую диафрагму пропитывать жидким стеклом, а потом хлоропреновым латексом (яп. заявка 34678), асбест перед насасыванием на катод смешивать с ненабухающим в воде синтетическим материалом, представляющим собой содержащие фтор силикаты или алюминаты лития, натрия, магния с общей формулой $Me_n[Mg_n(Z_4O_{10})F_2]$, где Me — Na, Li; Z — Si, Al (яп. заявка 84492).

В ряде патентов предлагается использовать в качестве волокнистого материала титанат калия, волокна которого связываются с асбестом либо в результате термообработки (пат. США 4180449), либо фторсодержащими термопластичными смолами (яп. заявка 31410).

Рекомендован способ получения асбополимерной диафрагмы нафильтровыванием из раствора щелочи и хлорида натрия суспензии асбеста и сополимера винилиденфторида с трифторхлорэтиленом в качестве связующего (а.с. СССР 907087), асбеста из раствора щелочи с последующими сушкой и пропиткой термопластичным полимером, растворенным в диметилформамиде, кетоне, спирте (а.с. СССР 953010).

Для получения асбополимерных диафрагм высокой степени однородности, без отверстий и вздутий разработан определенный режим продувки диафрагм из волокон асбеста и термопласта под вакуумом с постепенным повышением температуры до 100 °С. Такие диафрагмы отличаются стабильностью характеристик, более продолжительным сроком службы (пат. США 4186065).

Разрабатываются диафрагмы, вообще не содержащие асбеста, где в качестве волокнистого материала, образующего пористую структуру, используются оксиды титана, циркония, алюминия, титанаты калия и бария. Кроме связывающей термопластичной фторуглеродной смолы авторы предлагают вводить порообразователь — углеводороды, целлюлозу (пат. США 4311566).

Предложены диафрагмы, где роль волокнистой основы выполняют волокна фторполимера, на которые наносят такие гидрофильные вещества, как гели гидроксидов циркония и магния [107], частицы глины (пат. США 4278524), силикаты щелочных, щелочноземельных металлов, титана, циркония, алюминия (пат. США 4207163). Интересный метод изготовления диафрагмы рекомендован американскими учеными (пат. США 4166785). Смесь, состоящую из 60—40% (об.) содержащего SiO_2 материала (кварц, песок), 40—60% (об.) фторированного полимера, смазывающего (графит, стеараты кальция и цинка) и смачивающего материала, нагревают до 350 °С и из образовавшегося расплава формуют диафрагму. Она может быть армирована синтетическим волокном и характеризуется механической прочностью, химической стойкостью, электропроводностью, большим сроком службы.

Микропористые полимерные диафрагмы — новый тип фильтрующих диафрагм, разработкой которых в последние годы занимаются многие фирмы. Для их изготовления в основном используют политетрафторэтилен (ПТФЭ), который смешивают с порообразователем и смазкой, подвергают прокатке, спеканию и выщелачиванию с целью удаления порообразователя. В качестве порообразователя применяют крахмал, неорганические основания, карбонаты. Они должны обеспечить необходимую пористость диафрагмы и однородность пор по размерам. Применяемые органические смазки — фторированные поверхностно-активные вещества облегчают смешивание компонентов и улучшают смачиваемость гидрофобного ПТФЭ.

Существенное значение имеет армирование микропористой диафрагмы при ее изготовлении. В качестве армирующего материала рекомендуется использовать сетку из полипропилена. Меняя порообразователь и органическую смазку, соотношения компонентов, условия прокатки, спекания и выщелачивания, можно варьировать толщину, пористость и распределение пор по размерам. Установлено, что для получения высоких выходов по току (85—98%) каустика концентрации 150 г/л диафрагма

Таблица II.2. Снижение потери напряжения на электролизере и расход электроэнергии при использовании асбополимерных и микропористых диафрагм

Показатель	Тип диафрагмы и расстояние между электродами		
	асбополимерная, 4 мм	микропористая	
		4 мм	2 мм
Потери напряжения, В			
в анолите	0,218	0,218	0,179
на аноде	0,148	0,148	0,148
на катоде	0,083	0,083	0,083
в диафрагме	0,311	0,116	0,116
Общее напряжение, В	3,130	2,935	2,896
Расход электроэнергии, кВт·ч/т хлора	2484	2333	2303

должна иметь толщину 0,2—3,25 мм, пористость не менее 60%, причем 85% пор диаметра 0,12—33 мкм (пат. США 4250002).

Микропористые полимерные фильтрующие диафрагмы, по данным разрабатывающих их фирм, обладают рядом несомненных преимуществ по сравнению с асбестовыми и даже асбополимерными. Они обеспечивают высокие выходы по току, срок службы до двух лет, улучшают качество каустика и снижают напряжение на ванне. О снижении напряжения на электролизере и экономии электроэнергии при применении асбополимерных и микропористых диафрагм с активным катодом можно судить по данным фирмы «Хукер кемикл», приведенным в табл. II.2.

Из данных таблицы следует, что за счет уменьшения потерь напряжения в анолите и диафрагме общее напряжение на ванне при замене асбополимерной диафрагмы на микропористую снижается на 0,195—0,234 В, а расход электроэнергии — на 151—181 кВт·ч на 1 т хлора.

Несмотря на все видимые достоинства, микропористая фильтрующая диафрагма пока не нашла практического применения на хлорных заводах, и данных о промышленных испытаниях нет. Многочисленные патентные изыскания направлены на устранение трудностей при ее монтаже и эксплуатации, на повышение химической стойкости и механической прочности, однородности по размеру пор, а следовательно, однородности потока фильтрации.

Ведутся исследования по созданию полимерных диафрагм из фторполимеров. Чаще всего для этой цели используется политетрафторэтилен (ПТФЭ), механическая прочность которого позволяет изготовлять диафрагмы в виде пленок толщиной 0,075—1,5 мм. Химическая стойкость ПТФЭ должна обеспечить большой срок службы таких диафрагм, а малая толщина и ненабухаемость позволяют снизить напряжение на электролизере.

Установлено, что политетрафторэтиленовая смола с высокой степенью кристалличности обладает способностью при вытяги-

вании в двух направлениях и определенном температурном режиме термообработки становиться более пористой и в то же время более прочной. Получена диафрагма из пленки ПТФЭ толщиной 0,76 мм, пористостью 50—90%, размером пор 0,3—1,0 мкм, достаточной механической прочности. Диафрагма из нескольких термически связанных листов проходила испытания при плотности тока 2,15 кА/м^2 и напряжении 3,45 В. Выход по току щелочи составил 81—88%, срок службы диафрагмы — несколько лет (пат. США 3944477). Диафрагму с хорошей электропроводностью и малой газопроницаемостью получили японские авторы, которые пленку из ПТФЭ обрабатывали 1%-ным раствором ПАВ анионного типа и после сушки нагревали под давлением при температуре 50—200 °С. При этом пористость уменьшалась до 10—30%, а размер пор — до 0,1—3,0 мкм (яп. пат. 47994).

Применению полимерных диафрагм препятствуют гидрофобность ПТФЭ и снижение протекаемости во времени. При эксплуатации через 5—10 сут протекаемость снижается в 2—3 раза, а через 20—40 сут диафрагма выходит из строя, так как протекаемость падает до нуля. Причиной этого является заполнение пор газом, что обусловлено присутствием в порах электролита, пересыщенного и хлором, и водородом [108]. В сконструированном авторами трехкамерном электролизере с двумя полимерными диафрагмами протекаемость и напряжение на электролизере остаются постоянными в течение всего срока испытаний (30 сут).

Другой причиной выхода полимерной диафрагмы из строя является гидрофобность ПТФЭ. Для увеличения смачиваемости диафрагму выдерживали в ацетоне, эфире [109]. Такая обработка увеличивает протекаемость пленки, но уже через 15—20 дней она снова падает, что связывается авторами с вымыванием растворителя из пор диафрагмы.

Стабилизация процесса фильтрации электролита в условиях электролиза является важной задачей при изготовлении полимерной фильтрующей диафрагмы. Кроме хлорного электролиза, пористая фильтрующая диафрагма из пластмассы используется в промышленном процессе электрохимического окисления хлора в хлорную кислоту, которая в системе, подвергаемой электролизу, играет роль фонового электролита. Раствор хлорной кислоты, насыщенный хлором, подается в анодное пространство, где на аноде происходит электрохимическая реакция окисления хлора. Отбор раствора из электролизера производится из катодного пространства, т. е. весь подвергаемый электролизу раствор фильтруется через диафрагму. Такое направление раствора в электролизере необходимо для предотвращения обеднения катодного пространства хлорной кислотой вследствие переноса ионов ClO_4^- в электрическом поле в анодное пространство.

II.2. ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

В последние годы энергетические и экологические факторы вызвали интенсивное переоснащение хлорных производств диафрагменными электролизерами. Важным этапом совершенствования диафрагменного метода явилось создание совершенно нового типа перегородок, разделяющих катодное и анодное пространства, — ионообменных мембран. Их разработке, свойствам и совершенствованию посвящено большое число статей, обзоров и монографий [102, 110—113].

Ионообменные мембраны обладают способностью селективно пропускать ионы одного знака и препятствовать движению противоположно заряженных ионов. При этом переносчиками тока становятся почти исключительно ионы одного вида—катионы в катионитовых и анионы в анионитовых мембранах. Катионитовые мембраны содержат в матрице ионогенные группы кислотного характера $—SO_3H$, $—H_2PO_3$, $—COOH$, которые препятствуют движению анионов. В матрице анионитовой мембраны находятся основные группы $—\overset{+}{N}\equiv$, $N\equiv$, $HN=$, которые при диссоциации приобретают положительный заряд и препятствуют движению катионов. В хлорном электролизере ионообменная мембрана препятствует миграции ионов OH^- в анодное пространство и пропускает ионы Na^+ в катодное (рис. II.1).

Основными электрохимическими характеристиками мембран являются селективная проницаемость и электропроводность, которые определяются количеством ионогенных групп в матрице и их природой. Мерой количества ионогенных групп служит обменная емкость, которая равна числу миллимолей противоиона, способного к ионному обмену, отнесенных к единице массы сухой мембраны (ммоль/г) или объема (ммоль/см^3).

Перенос тока в мембране осуществляется не закрепленными в матрице ионами — противоионными. Чем больше число подвижных ионов, т. е. выше обменная емкость, тем больше электропроводность мембраны. Усиление связи противоионов с фиксированными ионогенными группами снижает число переносящих ток ионов и, как следствие, электропроводность. Именно поэтому электропроводность мембран снижается с увеличением заряда противоиона.

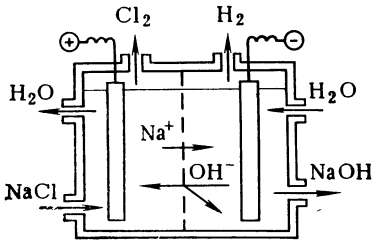


Рис. II.1. Схема электролизера для получения хлора и щелочи с ионообменной мембраной.

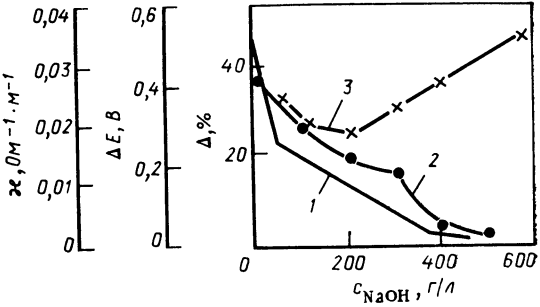


Рис. II.2. Изменение удельной электропроводности ϰ (*1*), набухания Δ (*2*) и падения напряжения ΔE (*3*) при плотности тока 1,5 кА/м² в мембране МК-40 от концентрации внешнего раствора NaOH [115, 116].

По электропроводности солевые формы мембраны МК-40 можно расположить в ряд [113]:

$$RK_{KCl} > RNa_{NaCl} > R_2Mg_{MgCl_2} > RCa_{CaCl_2}$$

где R — матрица; в индексе указан электролит.

Очень важным свойством ионообменных мембран является склонность к набуханию, которая связана с гидратацией фиксированных ионогенных групп и противоионов. Чем больше обменная емкость и способность к гидратации ионов всех видов, тем больше набухание мембран. Так, для перфторсульфоновых мембран показано, что для различных катионных форм поглощение воды возрастает в той же последовательности, что и степень гидратации ионов: $Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ [114].

Ненабухшие мембраны проводят ток в незначительной степени. При набухании молекулы воды вызывают диссоциацию ионогенных групп, и противоионы вместе с вошедшим в мембрану электролитом начинают переносить ток. С ростом концентрации внешнего электролита набухание мембраны понижается, что является следствием снижения активности воды и, следовательно, стремления ее перейти в мембрану [115]. Это иллюстрирует рис. II.2 (кривая *2*). В концентрированных внешних растворах в связи с уменьшением количества молекул воды в мембране часть противоионов теряет подвижность за счет усиления связи с фиксированным в матрице ионом. Следствием этого является снижение электропроводности мембраны (кривая *1*) и рост падения напряжения на ней (кривая *3*). Экстремальный ход кривых электропроводности имеет сходство с аналогичными кривыми для свободных растворов щелочи [116]. Потеря ионами подвижности и рост омического сопротивления приводят к снижению выхода по току продуктов электролиза и повышению энергозатрат.

Ионообменная мембрана должна обладать общими для всех разделительных устройств свойствами — высокой электропроводностью, химической и механической стойкостью в окислительных средах, стабильностью характеристик, большим сроком службы. Кроме того, ионообменная мембрана должна быть ионоселективной и пропускать меньше воды. Качество ионообменных мембран и их электрохимические характеристики опре-

деляются способом получения и составом исходных продуктов.

Ионообменные мембраны могут быть трех типов — интерполимерные, гетерогенные и гомогенные.

Интерполимерные мембраны изготовляют из двух полимеров, один из которых является хорошо растворимым в воде полиэлектролитом, а другой — нерастворимым в воде инертным веществом. Однородную смесь получают растворением обоих компонентов в γ-бутиролактоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде. После испарения растворителя получается мембрана требуемой толщины и формы. Вследствие равномерного переплетения цепей гидрофильного полиэлектролита и гидрофобного инертного вещества мембрана в воде не растворяется, а только набухает. Мембраны такого типа обладают хорошими электрохимическими характеристиками, но пока не нашли широкого применения из-за дефицитности исходных полиэлектролитов и ухудшения свойств при эксплуатации вследствие вымывания полиэлектролита.

Гетерогенные мембраны получают прессованием тонкоизмельченной ионообменной смолы и инертного связующего. Такими пластичными связующими материалами могут быть полиэтилен, полистирол, полиизобутилен, каучуки. Химическая стойкость мембран возрастает при использовании в качестве связующего материала фторолефинов. В гетерогенных мембранах, выпускаемых нашей промышленностью для различных электрохимических производств, в качестве связующего применяется полиэтилен. Ассортимент мембран приведен в табл. II.3.

Новым видом гетерогенных мембран являются биполярные мембраны, получаемые спрессовыванием анионитовых и катионитовых вальцованных мембран (табл. II.4).

Тонкое измельчение и тщательное перемешивание компонентов, прессование под давлением не обеспечивают однородности структуры гетерогенных мембран. На стыке гранул поры иногда пронизывают мембраны насквозь. Это облегчает перенос воды

Таблица II.3. Гетерогенные ионообменные мембраны [*113*]

Марка мембраны	Ионогенная группа	Армирующая ткань
Катионитовые		
МК-40л, МК-40	$-SO_2OH$	Лавсан, Капрон
МК-41	$-PO(OH)_2$	»
МК-42	$-COOH$	»
Анионитовые		
МА-40	$-\overset{+}{N}\equiv$, $N\equiv$, $NH=$	Капрон
МА-41	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	»
МА-41л, МА-43л	$C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Лавсан, »

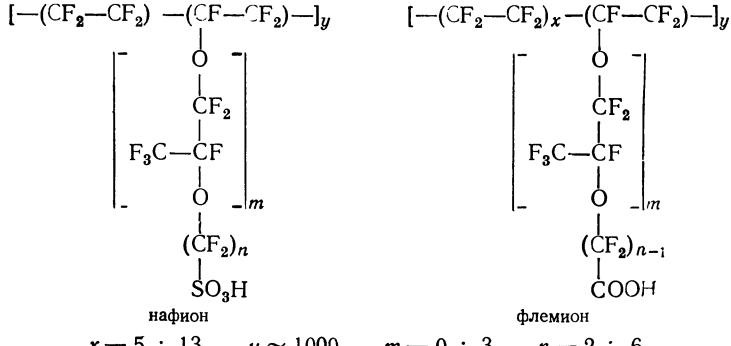
Таблица II.4. Монополярные и изготовляемые из них биполярные ионообменные мембраны [113]

Монополярные мембраны				Биполярные мембраны
катионитовые	ионогенные группы	анионитовые	ионогенные группы	
МК-40	$-SO_2OH$	МА-40	$-\overset{+}{N}\equiv$, $N\equiv$, $H-N=$	МБ-1
МК-40	$-SO_2OH$	МА-41	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	МБ-2
МК-41	$-PO(OH)_2$	МА-41	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	МБ-3

вследствие электроосмоса, под действием гидростатического давления, а также диффузию электролита из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Эти процессы сильно снижают селективность гетерогенных ионообменных мембран.

Гомогенные мембраны изготовляют из одной ионообменной смолы. Такие мембраны обладают высокими электрохимическими характеристиками, хотя механически они недостаточно прочны.

Опыт показал, что мембраны, изготовленные с использованием ионогенных поликонденсационных смол, имеют неудовлетворительные механические и электрохимические характеристики и не применяются на практике. Использование полимеризационных смол позволяет получить мембраны с хорошими свойствами. Наиболее перспективными являются гомогенные мембраны; их получают полимеризацией или сополимеризацией ненасыщенных соединений, одно из которых содержит либо готовые ионогенные группы, либо такие функциональные группы, которые легко переводятся в ионогенные (амидные, эфирные). Примерами такого типа мембран могут быть разработанные в 70-х годах фирмой «Дюпон» мембрана нафион и фирмой «Асахи гласс» мембрана флемион, представляющие собой сополимеры тетрафторэтилена и перфторированного винилового эфира. Их структуру можно представить схемой



$x = 5 \div 13$, $y \approx 1000$, $m = 0 \div 3$, $n = 2 \div 6$

Матрицей таких ионитов являются перфторированные полимеры с группами $—SO_2OH$ и $—COOH$ в качестве ионогенных групп. Сульфогруппы и карбоксильные группы задерживают прохождение анионов через мембрану, но не препятствуют движению катионов.

В нашей стране применяется метод получения гомогенных мембран путем введения ионогенных групп в сополимер стирола с олефинами или их фторзамещенными. Для изготовления катионитовых мембран сополимер сульфируют, фосфорилируют, анионитовых — хлорметилируют с последующим аминированием. Сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом получают мембрану марки МК-100, аминированием — мембрану марки МА-100. Для изготовления мембран, обладающих повышенной химической и термической стойкостью, используют сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом, к которому прививают полистирол. Аминированием полимера получают анионитовую мембрану марки МПФА, сульфированием — катионитовую мембрану марки МПФС-26.

В табл. II.5 приведены марки гомогенных мембран, выпускаемых в нашей стране в полупромышленном масштабе [113].

Достаточно высокой электропроводностью обладают полученные на основе фторированных ненасыщенных соединений мембраны МРФ-26 и МРФ-4МБ, содержащие $—SO_3H$ в качестве ионогенных групп. МРФ-4МБ весьма термостойка и может применяться при 100 °С и выше. Эти мембраны показали химическую стойкость в сильных окислительных средах: 100%-ной HNO_3, хромовой кислоте, гипохлорите натрия, концентрированной щелочи и серной кислоте [117]. Еще большей химической стойкостью обладает мембрана МФ-4СК, выдерживающая действие наиболее активного для ионитовых мембран окислителя — 10%-ного раствора H_2O_2 с добавкой солей двухвалентного железа (реактив Фентона). Для повышения механической прочности мембран МФ-4СК смолу наносят на ткань из политетрафторэтилена. Мембрана МФ-4СК используется при электролизе

Таблиа II.5. Гомогенные ионообменные мембраны

Марка мембраны	Ионогенная группа	Обменная емкость, ммоль/г	Удельное объемное сопротивление, Ом·м	Селективность, %
Катионитовые				
МПФС-26	$—SO_3H$	2,3	0,36	—
МК-100	$—SO_3H$	2,2	1,5	98
Анионитовые				
МПФА-2	$—\overset{+}{N}(CH_3)_3$	1,54—1,6	0,45	93—98
МА-100	$—\overset{+}{N}(CH_3)_3$	2,2	1,5	98

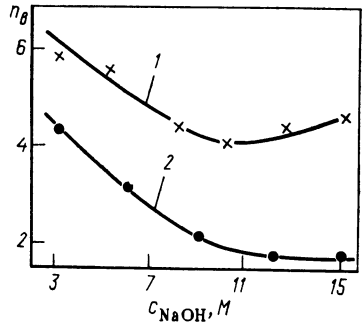


Рис. II.3. Зависимость переноса воды через мембраны МК-41 (*1*) и МФ-4СК (*2*) от концентрации NaOH [121].

растворов хлорида натрия; обладает невысоким сопротивлением [118].

Известно [119] о создании и опытной проверке хлорного мембранного электролизера с мембраной МФ-4СК-200. Мембрана МФ-4СК-200 позволяет получать 20%-ный раствор щелочи с выходом по току 85% и напряжением на ванне 3,8—4,0 В при плотности тока 2 кА/м².

Исследование электрохимических характеристик гетерогенных и гомогенных катионитовых мембран [115, 116, 120] показало несомненное превосходство последних. На примере мембран нафион и МК-40 установлено, что гомогенная мембрана набухает меньше. Прежде всего это связано с тем, что обменная емкость мембраны нафион (0,82 ммоль/г) меньше емкости МК-40 (2,5 ммоль/г). Кроме того, набухаемость гетерогенных мембран повышается вследствие неоднородности структуры, наличия пустот между зернами связующего и ионообменной смолы. Эти же самые факторы усиливают перенос воды при электролизе. Установлено, что вода переносится преимущественно гидратированными ионами натрия при их миграции под действием электрического тока [120], и поэтому перенос направлен из анодного пространства в катодное. Различие в свойствах гомогенных и гетерогенных мембран иллюстрируют представленные на рис. II.3 данные исследования переноса воды через гомогенную мембрану МФ-4СК и гетерогенную МК-41 [120].

Перенос воды и концентрация анолита существенно влияют на падение напряжения. Особенно велик этот эффект на гомогенной мембране. На рис. II.4 представлена зависимость падения напряжения ΔE от концентрации анолита для гомогенной МФ-4СК и гетерогенной МК-41 мембран [121]. На МФ-4СК ΔE снижается от 1,6 до 0,4 В при уменьшении концентрации NaCl от 12 до 4 *М*. Авторы считают,

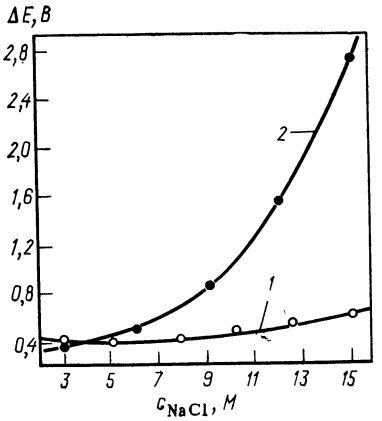


Рис. II.4. Зависимость падения напряжения на мембранах МК-41 (*1*) и МФ-4СК (*2*) от концентрации NaCl в анолите [121].

что в условиях промышленного электролиза при получении щелочи высокой концентрации можно добиться снижения напряжения на ванне, поддерживая низкую концентрацию анолита.

Хорошие электрохимические показатели, высокая термическая и химическая стойкость обусловили быстрое внедрение мембраны нафион за рубежом на многих хлорных заводах и в ряде процессов электросинтеза. Успех промышленного применения нафион вызвал появление большого числа работ по усовершенствованию такого типа мембран и созданию новых. Наиболее совершенные мембраны разработаны японскими фирмами «Асахи кемикл» и «Асахи гласс» на основе перфторуглеродных материалов с —COOH в качестве ионогенных групп. Карбоксильная группа отличается меньшей гидрофильностью, чем сульфогруппа, и придает мембране большую ионоселективность.

В табл. II.6 приведена сравнительная характеристика процессов получения хлора и NaOH в электролизерах, оснащенных мембранами «Асахи кемикл» и нафион-315 [110], и для сравнения — некоторые данные о мембране флемион, разработанной фирмой «Асахи гласс» [122].

Как следует из данных табл. II.6, мембрана фирмы «Асахи кемикл» превосходит нафион по селективности, электропроводности, механической прочности, позволяющей изготовлять мембрану большого размера. Она характеризуется долгим сроком службы и выходит из строя в связи с механическими дефектами самого электролизера или при нарушении условий электролиза. Попытка повысить выход по току на мембране нафион приводит к сильному росту ее электросопротивления и высокому расходу электроэнергии.

Однако опыт показал, что с ростом концентрации щелочи в католите выход по току в электролизерах с мембранами нафи-

Таблица II.6. Сравнительная характеристика процесса электрохимического получения хлора и каустика с перфторированными мембранами

Показатель	Мембрана «Асахи кемикл»	Мембрана нафион-315	Мембрана «Асахи гласс»
Расход электроэнергии, кВт·ч/т NaCl	2700	3500	3300
Плотность тока, кА/м²	4,0	3,0	2,0
Температура, °С	90—95	70—80	—
Напряжение на электролизере, В	3,75	>4	3,7
Размер мембраны, м	1,2×2,4	1,2×1,2	—
Толщина мембраны, мм	0,1—0,15	0,15	—
Обменная емкость, ммоль/см³	0,9—0,6	0,7	—
Селективность, %	93	80	—
Выход по току 21%-ного раствора NaOH	93—95	80	95 (35—40%-ного раствора NaOH)
Срок службы, лет	10	2,4	8—10

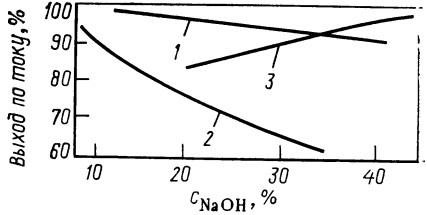


Рис. II.5. Зависимость выхода по току от концентрации щелочи в католите для электролизеров с мембранами:

1 — мембрана фирмы «Асахи кемикл»; *2* — нафион-315; *3* — флемион [110, 122].

он и даже «Асахи кемикл» падает (рис. II.5) [110, 122]. Тенденция мембраны нафион к снижению селективности с ростом концентрации NaOH вызывается гидрофильностью сульфогруппы в матрице и отсутствием поперечных связей в пленке. Предлагают (пат. США 4243508) для снижения набухаемости и газонепроницаемости мембрану типа нафион обрабатывать раствором активаторов в органическом растворителе. В качестве растворителей используются ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидон, этиленоксид, в качестве активаторов — полиэфирсульфоны, поливинилиденфторид, полиакриловый эфир.

Весьма перспективной представляется мембрана флемион, промышленное использование которой фирма «Асахи гласс» начала в 1978 г. Перфторированный термопластичный полимер, на основе которого она изготовляется, химически и механически стоек в условиях хлорного электролиза, хорошо перерабатывается в пленку, имеет высокую молекулярную массу, что делает его структуру устойчивой к набуханию. С ростом концентрации щелочи в католите выход по току на этой мембране возрастает, достигая максимального значения (95%) (см. рис. II.5). При электролизе непосредственно в электролизере, оснащенном этой мембраной, получается 38—40%-ная щелочь, в то время как на мембране нафион и «Асахи кемикл» — 21—22%-ная [122].

Для изготовления эффективной мембраны, способной работать в хлорном электролизере при низком напряжении с высоким выходом, предложено мембрану, содержащую сульфогруппы, обработать диамином или полиамином при 170 °С и выше, затем погрузить в диеновое соединение, содержащее карбоксильные группы (пат. США 4189361). С этой же целью предлагается (заявка на пат. ФРГ 2546194) поверхность мембраны, обращенную к катоду, обработать этилендиамином. При этом сульфогруппы на глубину 5—75 мкм переходят в форму $SO_2NRC_2H_4NRR_1$. Такая химическая обработка катодной стороны мембраны устраняет прилипание пузырьков водорода и позволяет сблизить электроды в электролизере [123]. Устранению прилипания пузырьков водорода должно способствовать снижение шероховатости мембраны с катодной стороны до 0,4—1,3 мкм. Шероховатость анодной стороны может быть на порядок выше (пат. США 4349422).

Для снижения прилипания пузырьков газа на мембрану фирмы «Асахи гласс» наносят пористый непроводящий слой

гидрофильных неорганических веществ, который ослабляет адгезию газовых пузырьков. Использование такой мембраны по сравнению с мембраной флемион приводит к снижению напряжения на ванне на 150 мВ [125].

Применяемые в настоящее время мембраны требуют усовершенствования для снижения диффузии ионов OH^- в анодное пространство. Исследование селективности мембран показало, что перенос OH-ионов зависит от состояния границы мембраны с католитом. Состояние границы мембрана — анолит влияет на набухаемость, перенос воды, подвижность катионов. Двухслойная мембрана проявляет селективность, практически совпадающую с селективностью слоя, обращенного к катоду [124]. Это свойство мембран обусловило многочисленные исследования составных многослойных мембран, которые должны свести к минимуму перенос OH^--ионов в анолит и обеспечить высокий выход по току. Предложены двухслойные мембраны, в которых слой, обращенный к катоду, имеет в матрице ионогенные карбоксильные группы; обращенный к аноду — сульфогруппы (яп. пат. 65988, пат. США 4337137). Новейшая мембрана такого типа — нафион-901 может работать при температуре 110 °С, плотности тока 10 кА/м^2, потребление энергии на 1 т NaOH составляет 2400 кВт·ч [130].

Предложены мембраны из трех и более слоев, причем к аноду обращены $—SO_3H$-группы, а к катоду —COOH- или амидные группы. Средний слой принимает на себя давление набухания и предохраняет мембрану от повреждения (яп. пат. 50470). В другом патенте слой, обращенный к катоду, содержит группы $—SO_2NHR$, —CONHR, $—C(CF_2)OH$, средний слой — группы $—H_2PO_3$ или —COOH (яп. пат. 13112).

Разрабатываются многочисленные способы защиты ионоселективной мембраны от продуктов электролиза путем установки пористого барьера между мембраной и электродами. На мембрану горячим прессованием наносится газо- и жидкостнопроницаемая пленка из фильтрующего материала — графитовых, стеклянных, фторполимерных волокон. После нанесения пленка импрегнируется неорганическими соединениями (яп. пат. 94585).

Предложена (яп. пат. 108888) мембрана, отделяемая от электродов промежуточными, хорошо проницаемыми для газа диафрагмами с пористостью до 90%. Диафрагма изготовляется из оксидов, гидроксидов, нитридов, карбидов Ti, Zr, Nb, Ta, Mn, Mo, Sn, Pb, W, Bi. По мнению авторов (яп. пат. 23076), пористый слой между мембраной и электродами предотвращает контакт мембраны с выделяющимися хлором и водородом, что приводит к снижению напряжения на ванне. Пористый слой со стороны анода делается из вентильного металла с более высоким перенапряжением хлора, чем на аноде, с катодной стороны — пористый слой из металлов с более высоким перенапряжением водорода, чем на катоде.

В другом патенте (яп. пат. 85983) на катодную сторону фторполимерной ионообменной мембраны наносится тонкая пленка твердого электролита $Na_3Zr_2SiPO_{12}$, $NaSbO_3$, $NaVSi_4O_{12}$ и т. д. Со стороны анода наносится пористый слой, проницаемый для газа и жидкости. Для снижения напряжения на ванне в анодное отделение предложено вводить соли металлов Ti, Zr, Hf, Nb, Fe, Al, Be, Sn, Cu, Ru, Pd, которые взаимодействуют с диффундирующими через мембрану ионами гидроксида и образуют тонкий слой (0,005—50 мг/см^2) гидроксидов металлов. Слой гидроксидов предотвращает вхождение поливалентных ионов, содержащихся в рассоле (пат. США 4367126).

Присутствие в электролите многозарядных ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} отрицательно влияет на работу ионообменных мембран. При контакте с католитом, содержащим ионы OH^-, они образуют гидроксиды, которые выпадают в осадок внутри мембраны. При этом наблюдаются разрывы мембраны, что ухудшает ее механическую прочность, снижает выход по току щелочи и приводит к росту напряжения на ванне. Чем выше электрохимические характеристики мембран и выше концентрация получаемой щелочи, тем ниже допускаемое содержание полизарядных ионов. При получении 20%-ного раствора NaOH концентрация Ca^{2+} не должна быть выше 0,1 мг/л, при получении 30—40%-ного раствора — 0,05 мг/л [119].

Предохранению мембран от загрязнения многозарядными ионами посвящено большое число исследований. Японскими фирмами разработаны способы доочистки рассола, причем показатели качества рассола столь высоки, что содержание некоторых компонентов может быть определено только специальными чувствительными методами. Для увеличения срока службы мембран предлагается в рассол добавлять фосфаты щелочных металлов, образующие с течением времени фосфаты кальция в виде гелей, легко смываемых хлороводородной (соляной) кислотой. При электролизе без добавки фосфатов на мембране образуется твердый осадок, при удалении которого мембрана может быть повреждена. Удаление осевших на мембрану солей можно вести промывкой раствором щелочи с добавкой веществ, образующих с солями двухвалентных металлов растворимые комплексные соединения — этилендиамин, иминодиацетат, этилентетрацетат. При такой обработке с поверхности мембраны удаляются осевшие микроорганизмы (яп. пат. 118703).

Проблема снижения энергозатрат в хлорном электролизе является объектом внимания всех стран, производящих хлор. Одним из путей решения этой задачи является снижение омических потерь в электролите путем сближения электродов и диафрагмы. К 1980 г. относятся первые публикации о хлорных электролизерах, в которых расстояние между мембраной и электродами сведено до минимума путем нанесения активных слоев катода и анода непосредственно на мембрану. Взаимное расположение мембраны и электродов в монополярной ячейке с ну-

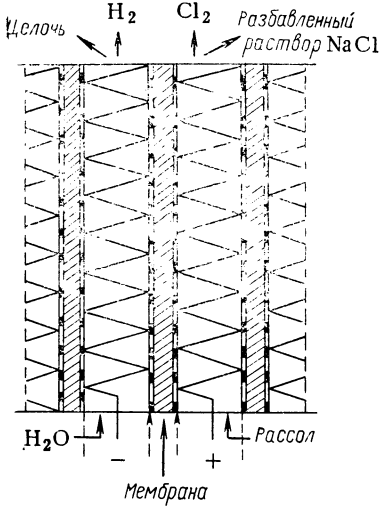


Рис. II.6. Взаимное расположение мембраны и электродов в электролизере с нулевым межэлектродным расстоянием [129].

левым межэлектродным расстоянием иллюстрирует рис. II.6. Электроды в виде решеток или перфорированных пластин прижимаются к мембране с помощью опорных выступов, через которые осуществляется подвод тока. Предложено (пат. США 4191618) непосредственно на поверхность ионообменной мембраны наносить электродные слои — с анодной стороны дисперсный графит, активированный оксидом металлов платиновой группы, с катодной — платиновую чернь, связанную тефлоном. Можно на анодную сторону напрессовывать активный слой в виде оксида рутения RuO_2 (пат. США 4276146), RuO_2, содержащего $\leqslant 0{,}3\%$ хлора и смешанного с ПТФЭ в качестве связующего (яп. пат. 69598), платиновую чернь — на анодную, порошок никеля — на катодную сторону (заявка ФРГ 3036066). Для облегчения отвода газов предлагается к мембране припрессовывать пористые электроды с катализаторами: для катодной стороны — сталь, Co, Ni, Mo, для анодной — RuO_2, TiO_2, Pt и платиновые металлы (пат. США 4315805), просечную сетку из титана, покрытую со стороны анода благородными металлами, и стальную сетку, покрытую со стороны катода никелем Ренея (яп. пат. 107780).

Для изготовления пористого электродного блока, способствующего отводу газа и снижению напряжения на ванне, на сетку толщиной 2—4 мм с одной стороны наносят активную массу в виде пасты, состоящую из катализатора (Pt, Ni), стабилизатора суспензии — полиэтиленгликоля, метилцеллюлозы, фторполимера в качестве связующего. После высушивания этот слой имеет пористость 30—90%. С другой стороны на сетку напрессовывают ионообменную мембрану из сополимера фторолефина и перфторированного винилового эфира CF_2—СХУА [где X—F, CF_3; У = $(CF_2)_n$, $O(CF_2)_n$ и др.; А—COOH, COONa, CN, COF]. Обменная емкость такой мембраны 0,5—2,5 ммоль/г, толщина 50—400 мкм (яп. пат. 35785).

Для электросинтеза органических соединений с твердым полимерным электролитом [126] используется ионоселективная мембрана из сульфированного перфторуглерода. На нее напрессовывают смесь катализаторов электродных реакций с порошком сульфированного перфторуглерода. В качестве катализаторов для анодных реакций используют чернь платиновых

металлов, для катодных реакций — нержавеющую сталь, олово, свинец (а. с. СССР 947225).

Ионообменные мембраны нашли наиболее широкое применение в производстве хлора и щелочи. По мнению многих исследователей, мембранному электролизу принадлежит будущее в развитии хлорного производства. Он лишен основного недостатка электролиза с ртутным катодом — загрязнения окружающей среды ртутью. Сейчас мембранный метод становится самым экономичным, так как позволяет получать раствор щелочи высокой концентрации и чистоты.

Сравнение показателей стоимости сырья и энергозатрат на 1 т 100%-ного NaOH показывает, что мембранный процесс фирмы «Асахи кемикл» (136,54 дол.) экономичнее, чем ртутный (140,79 дол.) и диафрагменный с модифицированной асбестовой диафрагмой (149,45 дол.) [110]. Значительное снижение энергозатрат на производство хлора и NaOH, как это следует из рис. II.7, дает мембранный метод с применением ячеек с нулевым межэлектродным расстоянием. С 1981 г. первый электролизер такого типа на нагрузку 64 кА находится в эксплуатации.

Предлагается использовать ионообменную мембрану нафион в электролизере с нулевым межэлектродным расстоянием при получении водорода электролизом воды [125]. Мембрана с анодной стороны покрывается диоксидами рутения и иридия, с катодной — мелкодисперсной платиной. Так как при этом она действует как протонопроводящий полимерный твердый электролит, в электролизер подается чистая вода. Высокая стоимость и верхний температурный предел 160 °C ограничивают применение и развитие этого метода.

Аналогичный принцип лежит в основе электролизеров, где в качестве твердого электролита используется диоксид циркония [125]. Катодом служит покрытие, активированное никелем и кобальтом, на котором идет выделение водорода по реакции

$$H_2O + 2e^- \longrightarrow O^{2-} + H_2 \qquad (II.1)$$

Образующийся ион кислорода перемещается по твердому электролиту и разряжается на анодной стороне мембраны, покрытой $LaMnO_4$ перовскитной структуры:

$$O^{2-} \longrightarrow {}^1/_2O_2 + 2e^- \qquad (II.2)$$

Сообщается о применении ионообменных мембран для других электрохимических процессов. Например, для получения

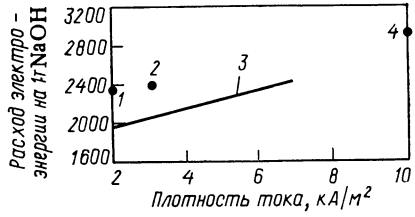


Рис. II.7. Сравнение расхода электроэнергии в производстве хлора и щелочи разными методами [125]:

1 — диафрагменный с асбестовой диафрагмой; *2* — мембранный с мембраной нафион-901; *3* — мембранный с нулевым межэлектродным расстоянием для разных плотностей тока; *4* — амальгамный.

галогенов электролизом растворов галогеноводородных кислот предложено использовать фторсульфоновую катионообменную мембрану, которая играет роль твердого полимерного электролита (пат. США 4210501). Разработан метод электрохимического окисления ионов Br^- до BrO_3^- в электролизере с катионитовой мембраной. Такой метод позволяет не добавлять в электролит хроматы для предотвращения восстановления BrO_3^- на катоде (яп. пат. 44531). Катионообменная мембрана используется в электролизере с жидким бромным катодом для получения бромоводородной кислоты (пат. США 4218301), пероксида водорода.

В последнее время ионообменные мембраны начинают применяться в электрохимическом синтезе органических соединений [30]. Они работают достаточно устойчиво в водных растворах. В неводных растворителях можно использовать мембраны на основе перфторированных соединений. Мембрана нафион оказалась устойчивой в растворе пиридина в безводной HF. Она почти полностью исключила диффузию F^--ионов и не препятствовала миграции карбкатионов в катодное пространство [127].

Разработаны электролизеры для электросинтеза органических соединений, в которых электроды в виде сетки напрессовываются на ионообменную мембрану. Сама мембрана при этом играет роль твердого электролита.

Глава III

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Важнейшим элементом электрохимической системы является электролит. В одних случаях электролизу подвергается однокомпонентная система, в которой электролит является одновременно исходным веществом для получения целевого продукта реакции, например, электролиз хлоридов с целью получения хлора, щелочи и водорода, электрохимическое окисление серной кислоты в пероксодисерную кислоту.

В других случаях исходное вещество не является электролитом, и его электрохимическое превращение возможно в присутствии фонового электролита, сообщающего системе электропроводность. Следовательно, в данном случае электролизу подвергается по меньшей мере двухкомпонентная система, содержащая исходный продукт и электролит.

Процессы электролиза, проводимые с целью получения химических продуктов, в ряде случаев требуют поддержания определенного значения pH раствора, для чего необходимо введение буферных добавок. Некоторые электрохимические реакции чувствительны к добавкам незначительных количеств хи-

мических соединений, влияющих на значение электродных потенциалов либо на химические реакции, протекающие в объеме раствора с участием стабильных или нестабильных промежуточных продуктов, образующихся в случае сложного, многоступенчатого характера электрохимического превращения.

Наконец, особенно при получении органических соединений, создаются специальные редокс-системы в растворе электролита для химического окисления или восстановления исходного вещества с последующей электрохимической регенерацией окислителя или восстановителя. При этом электрохимическая регенерация компонентов редокс-системы, так называемых переносчиков электронов или медиаторов, может происходить как в самом реакторе, где протекает превращение исходного вещества, так и в пространственно отделенном специальном электролизере.

Таким образом, независимо от состава подвергаемого электролизу раствора обязательным компонентом его является электролит.

К электролитам, используемым для получения химических продуктов, предъявляются следующие требования:

растворы электролитов должны иметь минимальное удельное сопротивление;

ионы электролита не должны участвовать в побочных электрохимических реакциях, протекающих при электролизе;

электролит должен обладать минимальной агрессивностью по отношению к материалам, из которых изготовлена аппаратура, применяемая на данном электрохимическом производстве;

электролит должен быть доступен и иметь минимальную стоимость;

электролит должен сохранять стабильность своих характеристик на протяжении длительного периода электролиза;

фоновый электролит, особенно дорогой и дефицитный, должен легко и без значительных потерь регенерироваться при переработке раствора после электролиза с целью отделения конечного продукта и многократного повторного использования при получении данного химического продукта.

III.1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ — ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

При получении химических продуктов электрохимическими методами наиболее часто используются в качестве исходных веществ, являющихся одновременно электролитами, минеральные соли, кислоты или щелочи, растворенные в воде. В некоторых случаях возможно применение в качестве электролитов солей органических кислот.

Кроме перечисленных выше одним из важнейших требований, предъявляемых к электролиту в этом случае, является преимущественное по сравнению с растворителем участие ионов в реакциях электрохимического окисления или восстановления. Критерием эффективности процесса служит выход по току, который в данном случае определяется долей тока, расходуемой

на превращение иона электролита в целевой продукт. Эта доля тока определяется соотношением потенциалов окисления или восстановления ионов электролита и потенциалов, при которых происходит разложение растворителя. В общем случае потенциал окисления аниона должен быть более отрицателен, а потенциал восстановления катиона — более положителен, чем соответствующие потенциалы окисления и восстановления растворителя.

Вместе с тем известны примеры, когда окисление или восстановление ионов электролита протекает соответственно при более положительных или более отрицательных значениях потенциалов, чем значения, при которых происходит разложение растворителя в отсутствие исходного вещества.

В большинстве случаев реакции получения химических продуктов, представляющие практический интерес, протекают при электрохимическом окислении анионов электролитов. Продукты этих реакций взаимодействуют друг с другом с образованием димерных продуктов, либо с присутствующими в растворе веществами, либо, наконец, подвергаются глубокому окислению с образованием кислородных соединений.

Концентрацию исходного электролита выбирают, руководствуясь в основном двумя соображениями — выходом продукта реакции и удельной электропроводностью раствора, от которой зависят напряжение на электролизере и расход электроэнергии.

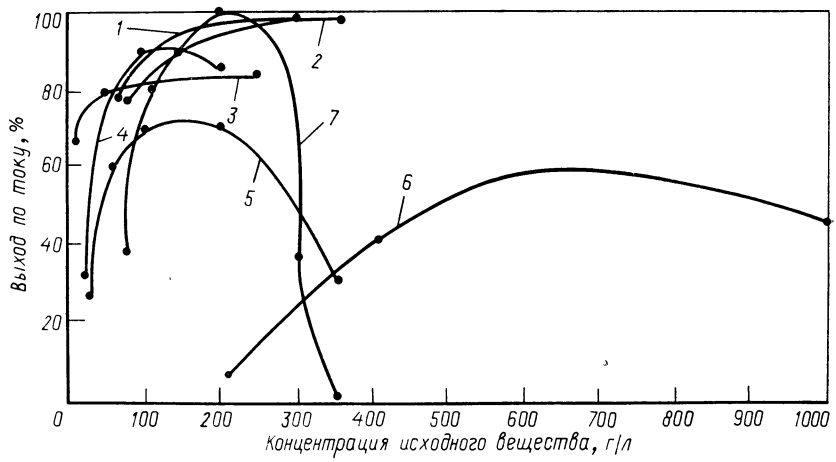


Рис. III.1. Зависимость выхода по току химических продуктов от концентрации исходных веществ:

1 — выход хлора при электролизе растворов хлоридов; *2* — выход хлора при электролизе хлороводородной кислоты; *3* — выход хлората при электролизе раствора хлорида; *4* — выход иодоформа; *5* — выход изобутиленхлоргидрина при электролизе изобутилена; *6* — выход пероксодисерной кислоты при электролизе серной кислоты; *7* — выход перманганата калия при электролизе манганата.

При повышении концентрации исходного вещества в подавляющем большинстве случаев выход по току продукта электролиза увеличивается, как это можно видеть из рис. III.1.

В общем случае можно сделать вывод, что повышение выходов продуктов электрохимического окисления с ростом концентрации исходных веществ или активности анионов связано с увеличением доли тока на их окисление и снижением доли тока на побочную электрохимическую реакцию окисления растворителя, т. е. воды.

Применительно к конкретной реакции электрохимического окисления могут быть названы и другие причины. Например, при получении хлора и щелочи электролизом растворов хлорида натрия с фильтрующей диафрагмой и твердым катодом повышение выхода по току хлора с ростом концентрации хлорида (см. рис. III.1, кривая *1*) связано и с уменьшением растворимости хлора в анолите, и снижением вследствие этого потерь хлора за счет проникновения его с фильтрующимся раствором в катодное пространство электролизера [131].

Увеличение выхода по току хлора при повышении концентрации хлороводородной кислоты (см. рис. III.1, кривая *2*) связано с уменьшением доли тока на выделение кислорода и подавлением реакции глубокого окисления ионов хлора с образованием кислородных соединений [131].

В некоторых случаях зависимость выхода продуктов электролиза от концентрации исходных веществ носит экстремальный характер. Наличие максимума может быть связано с участием промежуточных или конечных продуктов электролиза в побочных химических или электрохимических реакциях. Например, снижение выхода по току пероксодисерной кислоты, образующейся при электрохимическом окислении серной кислоты [2]:

$$2HSO_4^- \xrightarrow[-2e^-]{} H_2S_2O_8 \qquad (III.1)$$

с ростом ее концентрации (см. рис. III.1, кривая *6*), связано с потерями конечного продукта вследствие его гидролиза непосредственно в электролизере:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2 \qquad (III.2)$$

Скорость реакции гидролиза возрастает при увеличении концентрации серной кислоты. Для уменьшения потерь пероксодвусерной кислоты вследствие гидролиза рекомендуется часть исходной серной кислоты связывать в сульфат, т. е. подвергать электролизу растворы, содержащие как серную кислоту, так и сульфат, чаще всего аммония. В этом случае активность ионов, окисляющихся на аноде, остается высокой, а общая кислотность падает, что приводит к уменьшению скорости гидролиза. Однако зависимость выхода пероксодвусерной кислоты от концент-

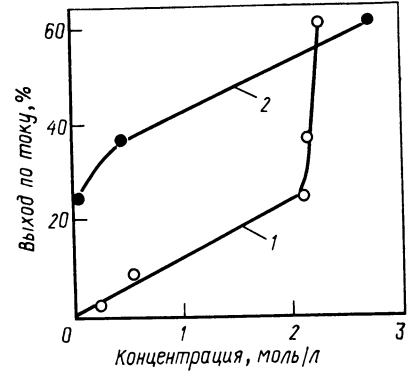


Рис. III.2. Зависимость выхода по току пероксодвусерной кислоты от концентрации ионов SO_4^{2-} (*1*) и HSO_4^- (*2*).

рации ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- аналогична показанной на рис. III.1 (кривая *6*) и при электролизе сернокислых растворов сульфата аммония, что видно из данных, представленных на рис. III.2 [132].

Четко выраженный максимум имеет зависимость выхода по току перманганата калия (пат. США 3986941), образующегося при электрохимическом окислении манганата (см. рис. III.1, кривая *7*):

$$K_2MnO_4 + H_2O \xrightarrow[-e^-]{} KMnO_4 + {}^1/_2H_2 + KOH \qquad (III.3)$$

от концентраций участвующего в образовании конечного продукта электролита — раствора KOH. Существование экстремальной зависимости в этом случае связано с протеканием в объеме раствора химической реакции разложения перманганата с потерей активного кислорода:

$$2KMnO_4 + 2KOH \longrightarrow 2K_2MnO_4 + {}^1/_2O_2 + H_2O \qquad (III.4)$$

скорость которой увеличивается с ростом концентрации KOH.

Кривая с максимумом (см. рис. III.1, кривая *5*) характеризует зависимость выхода по току изобутиленхлоргидрина от концентрации хлороводородной кислоты [133].

Исходный изобутилен(I) при электролизе превращается в изобутиленхлоргидрин(II) и ряд других продуктов:

$$\underset{I}{CH_3C(CH_3)=CH_2} \xrightarrow[-2e^-]{+Cl^-,\ +OH^-} \underset{II}{CH_3C(CH_3)(OH)CH_2Cl} \qquad (III.5)$$

Кроме основного продукта — изобутиленхлоргидрина в растворе после электролиза обнаружены металлилхлорид, 1,2-дихлор-2-метилпропан и др. При концентрациях хлороводородной кислоты, меньших оптимальных для образования изобутиленхлоргидрина, протекают побочные реакции образования кислорода и хлорноватой кислоты. При повышенных концентрациях хлороводородной кислоты (больше 200 г/л) выход хлоргидрина падает (см. рис. III.1, кривая *5*) вследствие образования кислородных соединений хлора и возрастают выходы побочных продуктов гипохлорирования.

Выходы по току целевых продуктов электролиза зависят и от их концентраций. В ряде случаев существует предельная

концентрация продукта электролиза, до достижения которой выходы целевых продуктов стабильны. При повышении концентрации продукта электролиза сверх предельной концентрации выходы могут падать по разным причинам. Одной из причин снижения выхода по току может быть повышение электродного потенциала вследствие уменьшения концентрации исходного аниона или катиона и возрастания концентрации продукта электролиза, что приводит к заполнению поверхности электрода ионами конечного продукта и дальнейшему окислению или восстановлению этих ионов. Повышение концентрации продукта электролиза в некоторых случаях увеличивает опасность электрохимического превращения его в побочные продукты на электроде противоположного знака.

Наконец, скорость побочных химических реакций с ростом концентрации конечного продукта также может увеличиваться. Примером, иллюстрирующим роль концентрации конечного продукта, является процесс электросинтеза гипохлорита натрия. Этот продукт образуется в объеме раствора при электролизе нейтральных или слабощелочных растворов хлоридов в результате химической реакции между продуктом гидролиза хлора — хлорноватистой кислотой и щелочью, накапливающейся около катода вследствие выделения водорода:

$$2Cl^- \xrightarrow[-2e^-]{} Cl_2 \qquad (III.6)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl \qquad (III.7)$$

$$H_2O \xrightarrow{+e^-} {}^1/_2H_2 + OH^- \qquad (III.8)$$

$$HOCl + NaOH \longrightarrow NaOCl + H_2O \qquad (III.9)$$

При повышении концентрации анионов могут протекать побочные электрохимические реакции [1, 2]:

на аноде

$$6OCl^- + 3H_2O \xrightarrow[-6e^-]{} 2ClO_3^- + 6H^+ + 4Cl^- + 1{,}5O_2 \qquad (III.10)$$

на катоде

$$OCl^- + H_2O \xrightarrow{+2e^-} Cl^- + 2OH^- \qquad (III.11)$$

и химические

$$2HOCl + OCl^- \longrightarrow ClO_3^- + 2HCl \qquad (III.12)$$

$$HOCl + 2OCl^- \longrightarrow ClO_3^- + H^+ + 2Cl^- \qquad (III.13)$$

В результате этих реакций происходит уменьшение выхода по току гипохлорита и соответственно возрастание расхода электроэнергии на единицу продукта, как это показано на рис. III.3. [131].

При выборе оптимальных значений концентрации исходного электролита, являющегося одновременно сырьем для получения целевого продукта, необходимо принимать во внимание и удель-

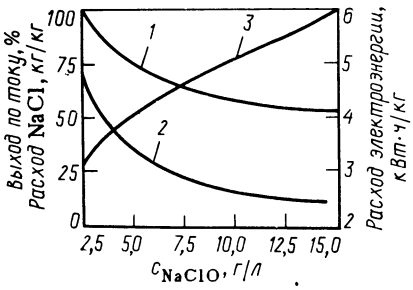


Рис. III.3. Зависимости выхода по току и удельных расходов хлорида и электроэнергии от концентрации гипохлорита натрия:

1 — выход по току; *2* — удельный расход NaCl; *3* — удельный расход электроэнергии.

ную электропроводность, от которой зависят напряжение на электролизере и расход электроэнергии на электролиз. В большинстве случаев зависимость удельной электропроводности от концентрации минеральных кислот, солей и щелочей носит экстремальный характер. В ряде случаев максимум на кривых сдвигается в сторону более концентрированных растворов при повышении температуры.

Концентрация исходного вещества, как правило, должна соответствовать максимальным значениям удельной электропроводности раствора, если данная концентрация приемлема и по другим соображениям и находится в пределах малых отклонений от оптимальных условий электролиза. Например, получение пероксодвусерной кислоты проводят при несколько меньших, чем оптимальные с точки зрения выхода конечного продукта, концентрациях серной кислоты (рис. III.1, кривая *6*), так как при этих концентрациях удельная электропроводность раствора слишком мала и процесс будет протекать при больших напряжениях и расходах электроэнергии.

Оптимальные значения конечной концентрации химического продукта, получаемого в результате электролиза, могут быть выражены через степень разложения исходного вещества путем экономической оценки, т. е. расчета суммарных удельных денежных затрат Ф на соль $W_с$ и электроэнергию $W_э$ [134]:

$$Ф = W_с + W_э$$

Если принять, что стоимость соли постоянна и не зависит от географического положения точки, в которой расположено предприятие, то суммарные удельные затраты будут функцией стоимости электроэнергии и степени разложения исходной соли.

С помощью выведенных в работе [134] выражений были построены графики зависимости удельных затрат Ф (в руб/т) от степени разложения соли λ (в %) при различной стоимости электроэнергии [в руб/(А·ч)] для электрохимического получения гипохлорита натрия. Оказалось, что удельные затраты увеличиваются с ростом стоимости электроэнергии и в зависимости от степени разложения соли имеют максимальное значение, которое зависит от стоимости электроэнергии.

III.2. ФОНОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В предыдущем разделе были рассмотрены в основном однокомпонентные системы, в которых растворенное в воде вещество является одновременно и исходным продуктом электрохимической реакции.

В ряде случаев электролит не является исходным веществом, а выполняет функцию добавки к раствору, содержащему вещество, в результате электрохимического окисления или восстановления которого получается целевой химический продукт. Электролит в данном случае является фоновым, а система содержит по меньшей мере два компонента — исходное вещество и электролит. В данном разделе будет рассмотрена роль каждого из указанных компонентов при электролизе водных растворов.

В отличие от электролитов, являющихся одновременно исходными веществами, фоновые электролиты не должны участвовать в реакциях окисления или восстановления, протекающих на электродах. Подбор фоновых электролитов производится с учетом многих факторов, одним из которых является электродный потенциал. Потенциал, при котором происходит электрохимическая реакция с участием исходного вещества, должен быть отрицательнее потенциала окисления аниона и положительнее потенциала восстановления катиона электролита. При выборе фонового электролита можно руководствоваться значениями напряжения разложения, представленными в табл. III.1 [135].

Кроме электродных потенциалов природа фонового электролита и его концентрация определяются электропроводностью раствора, влиянием фонового электролита на растворимость исходного продукта, устойчивостью, а также стабильностью промежуточных и конечных продуктов электролиза.

Таблица III.1. Напряжение разложения электролитов в 1 М водных растворах на платиновых электродах

Электролит	Напряжение разложения, В	Электролит	Напряжение разложения, В	Электролит	Напряжение разложения, В
$ZnSO_4$	2,35	$CoCl_2$	1,78	$HClO_4$	1,65
$Ba(NO_3)_2$	2,25	$NH_3 \cdot H_2O$	1,74	$Pb(NO_3)_2$	1,52
Na_2SO_4	2 21	$CH_2ClCOOH$	1,72	HCl	1,31
K_2SO_4	2 20	H_3PO_4	1,70	HCOOH	0,95
$NaNO_3$	2,15	HNO_3	1,69	HBr	0,94
$Ca(NO_3)_2$	2,11	NaOH	1,69	$AgNO_3$	0,70
$NiSO_4$	2,04	H_2SO_4	1,67	HI	0,52
$CdCl_2$	1,88	KOH	1,67		
$ZnCl_2$	1,85	$CHCl_2COOH$	1,66		

III.2.1. Фоновые электролиты при получении неорганических соединений

В качестве фоновых электролитов при получении неорганических соединений обычно используются кислоты, щелочи, значительно реже соли, растворимые в воде. Типичным примером инертного в широком диапазоне потенциалов фонового электролита является хлорная кислота. В процессах получения неорганических соединений хлорная кислота используется как фоновый электролит при электрохимическом окислении молекулярного хлора и хлороводородной кислоты:

$$^1/_2Cl_2 + 4H_2O \xrightarrow[-7e^-]{} HClO_4 + 7H^+ \qquad (III.14)$$

$$HCl + 4H_2O \xrightarrow[-8e^-]{} HClO_4 + 8H^+ \qquad (III.15)$$

Глубокое окисление молекулярного хлора и хлороводородной кислоты возможно лишь в специфических условиях [2]. При низких концентрациях растворенного хлора (примерно 3 г/л) и возможности протекания конкурирующей реакции выделения кислорода, а при электролизе хлороводородной кислоты — Cl_2 анод может быть поляризован до высокого положительного потенциала лишь на фоне такого устойчивого и хорошо проводящего ток электролита, как хлорная кислота.

Оптимальная концентрация хлорной кислоты определяется не только электропроводностью ее водных растворов, но и растворимостью молекулярного хлора, от которой зависит его концентрация на поверхности анода. Поэтому зависимость выхода по току хлорной кислоты от концентрации фонового электролита — водного раствора $HClO_4$ носит экстремальный характер, как видно из рис. III.4 [136]. Из данного рис. видно, что максимальный выход хлорной кислоты достигается при определенной концентрации фонового электролита, соответствующей минимальной парциальной скорости побочной реакции выделения кислорода.

Хлорная и серная кислоты могут быть использованы как фоновые электролиты при электрохимическом синтезе озона:

$$3H_2O \xrightarrow[-6e^-]{} O_3 + 6H^+ \qquad (III.16)$$

протекающем при высоких положительных потенциалах и низких температурах подвергаемого электролизу раствора, создавае-

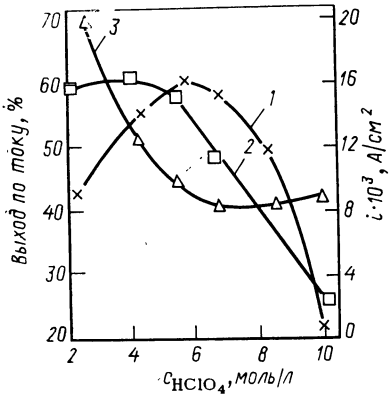


Рис. III.4. Зависимость выхода по току $HClO_4$ (*1*) и парциальных плотностей тока *i* при образовании $HClO_4$ (*2*) и O_2 (*3*) от концентрации хлорной кислоты при 0 °С и потенциале платинового анода 2,9 В.

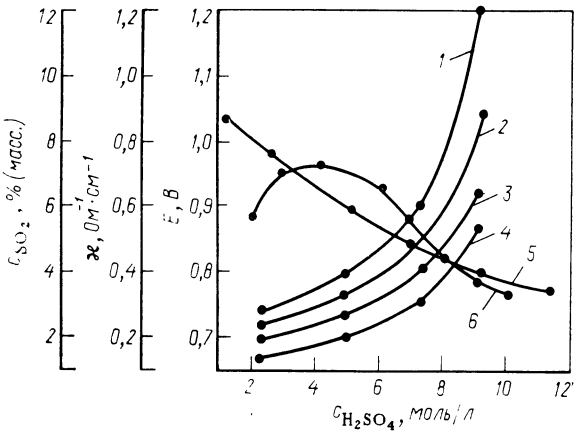


Рис. III.5. Зависимости потенциала анода E при различных плотностях тока (*1—4*), растворимости диоксида серы c_{SO_2} (*5*) и удельной электропроводности $\varkappa$ (*6*) от концентрации серной кислоты. Плотность тока в кА/м²:

1 — 1; *2* — 0,7; *3* — 0,5; *4* — 0,3.

мых за счет охлаждения анода. О зависимости выхода озона от концентрации минеральной кислоты можно судить из данных, приведенных в табл. III.2 [137].

Любопытно влияние концентрации серной кислоты на электрохимическую реакцию окисления диоксида серы, представляющую интерес для получения водорода в термоэлектрохимическом цикле [138]:

$$SO_2 + 2H_2O \xrightarrow[-2e^-]{} H_2SO_4 + 2H^+ \qquad (III.17)$$

Как видно из рис. III.5, повышение концентрации фонового электролита — серной кислоты при всех плотностях тока сдвигает потенциал анода в сторону более положительных значений, что связывается с изменением активности воды (в интервале концентраций 2—10 моль/л активность воды падает в

Таблица III.2. Условия электросинтеза и выходы по току озона при электролизе хлорной и серной кислот

Электролит	Концентрация кислоты, *M*	Температура, °C	Анодная плотность тока, кА/м²	Выход по току, %
$HClO_4$	5,18	—56,0	1,0	14,7
	5,17	—31,5	5,09	10,6
	5,15	—59,8	5,01	28,6
	9,2	—9,0	2,0	2,54
H_2SO_4	10,0	—50,0	5,0	20—25
	4,5	—30,0	5,0	10—11
	4,5	—60,0	5,0	30—32

9 раз). В этом же интервале примерно в два раза снижается растворимость диоксида серы и электропроводность раствора.

Предпринята попытка количественного вычисления допустимой концентрации фонового электролита при получении химических веществ в случае использования, как и в рассмотренных выше примерах, газообразных продуктов. В качестве такого примера можно привести реакцию электрохимического восстановления кислорода до пероксида водорода:

$$O_2 + 2H_2O \xrightarrow{+2e^-} H_2O_2 + 2OH^- \qquad (III.18)$$

протекающую в щелочной среде.

Под допустимой исходной концентрацией подразумевается предельная концентрация едкого натра в водном растворе, при которой еще не образуется твердый продукт $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$, выпадающих в порах угольного катода. Для этого случая предложено уравнение [139]:

$$c_{NaOH} = c^0_{NaOH}(1 + 0{,}05c_{H_2O_2})$$

где c_{NaOH} — предельная концентрация едкого натра, моль/л; c^0_{NaOH} — концентрация едкого натра в исходном электролите, моль/л; $c_{H_2O_2}$ — концентрация пероксида водорода, моль/л.

Целесообразно рассмотреть один из немногих примеров получения химических продуктов неорганического происхождения с использованием электрохимического процесса с участием уже не газообразных исходных веществ, вводимых в раствор фонового электролита, а присутствующих в растворенном состоянии.

Характерным примером роли концентрации неорганического соединения, подвергающегося электрохимическому превращению в присутствии фонового электролита, является окисление манганата калия в перманганат [см. реакцию (III.3)]. На рис. III.6 представлена зависимость выхода по току перманганата калия от концентрации исходного манганата в присутствии фонового электролита — раствора, содержащего 70 г/л КОН [140].

Уменьшение выхода по току при снижении концентрации исходного манганата связано с возрастанием концентрационной

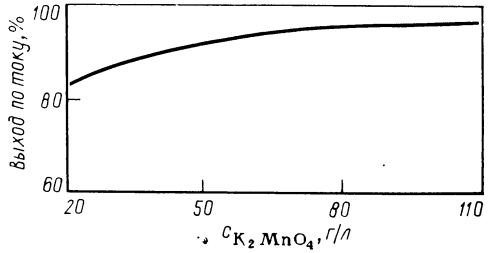


Рис. III.6. Зависимость выхода по току перманганата калия от концентрации манганата калия.

Таблица III.3. Данные, характеризующие влияние состава раствора на анодный потенциал и выход по току диоксида марганца

Температура, °С	Концентрация, г/л		Анодный потенциал, В	Выход по току, %
	$MnSO_4$	H_2SO_4		
103	75,0	205	0,76	38,6
102	70,0	74,4	0,70	82,1
101	70,0	8,8	0,46	99,9
	70,0	50,0	0,72	96,3
95	73,0	15,7	0,44	93,4
	73,0	49,0	0,68	94,5
	73,0	71,5	0,70	75,9
	75,0	214,5	0,80	47,7
75	73,0	8,8	0,73	61,7
	75,0	55,0	0,91	23,0
	75,0	75,5	0,91	24,4
	76,0	207,0	0,97	7,6

поляризации, падением доли тока на окисление манганата и увеличением доли тока на выделение кислорода.

В ряде случаев имеет значение соотношение между концентрациями фонового электролита и исходного вещества. Типичным примером существования такой зависимости является электрохимический синтез диоксида марганца электролизом водных растворов сульфата марганца и серной кислоты. На аноде протекает следующая реакция:

$$MnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow[-2e^-]{} MnO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ \qquad (III.19)$$

От исходной концентрации серной кислоты, которая, как видно из уравнения III.19, непрерывно возрастает в процессе электролиза, зависят структура диоксида марганца и ее кристаллическая модификация.

При электролизе растворов с высокими концентрациями исходной серной кислоты (200 г/л) промежуточно образующиеся ионы Mn^{4+} достаточно устойчивы, они диффундируют в глубь раствора, где, вступая в реакцию с водой, образуют диоксид марганца:

$$Mn^{4+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ \qquad (III.20)$$

В этом случае продукт реакции выпадает на дно электролизера в виде мелких кристаллов. Такой диоксид марганца обладает низкой активностью и непригоден в качестве компонента активных масс гальванических элементов.

Если исходная концентрация фоновой серной кислоты низка (не более 50 г/л), то скорость взаимодействия Mn^{4+} с водой выше и образование диоксида марганца происходит непосредственно на поверхности анода в виде плотного слоя.

Концентрация исходной серной кислоты существенно влияет и на потенциал анода, что видно из данных табл. III.3 [135].

Как видно из данных табл. III.3, с повышением концентрации серной кислоты потенциал анода сдвигается в сторону более положительных значений, что сопровождается падением выхода по току диоксида марганца.

Концентрация фоновой серной кислоты имеет существенное значение и при электросинтезе сульфата трехвалентного марганца:

$$2MnSO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow[-2e^-]{} Mn_2(SO_4)_3 + 2H^+ \qquad (III.21)$$

В данном случае существенно снижается выход сульфата трехвалентного марганца вследствие его гидролиза, скорость которого, а следовательно, и верхний предел концентрации $Mn_2(SO_4)_3$ зависят от концентрации серной кислоты [135].

Существенную роль концентрация фоновой серной кислоты играет в процессе электровосстановления азотной кислоты в гидроксиламин [141]:

$$2HNO_3 + 12H^+ + H_2SO_4 \xrightarrow{+12e^-} (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O \qquad (III.22)$$

Гидроксиламин используется для оксимирования циклогексанона в производстве капролактама. Реакция оксимирования протекает в присутствии 10—15%-ной серной кислоты, а процесс электровосстановления азотной кислоты — в более концентрированных растворах серной кислоты. Избыток серной кислоты, который остается в растворе после электровосстановления, нейтрализуют аммиаком.

Электровосстановление азотной кислоты в разбавленных растворах серной кислоты связано с протеканием более глубокого процесса восстановления с образованием иона аммония, что приводит к снижению выхода гидроксиламина:

$$2HNO_3 + 16H^+ + H_2SO_4 \xrightarrow{+10e^-} (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O \qquad (III.23)$$

Зависимость выхода по току аммиака A_{NH_3} от фоновой концентрации серной кислоты $c_{H_2SO_4}$, не связанной в сульфат, может быть выражена следующим уравнением [142]:

$$A_{NH_3} = 0,79 - 0,3 \lg c_{H_2SO_4}$$

Было показано [142], что минимальной является концентрация фоновой серной кислоты не ниже 20%, при которой гидроксиламин удается получить с достаточно высокими выходами.

III.2.2. Фоновые электролиты при получении органических соединений, не являющихся электролитами

В настоящем разделе будут рассмотрены фоновые электролиты, применяемые при электрохимическом синтезе органических соединений, а также оценена роль концентрации исходного

органического вещества, растворенного в водном растворе фонового электролита.

При электролизе водных растворов органических соединений, как и при электрохимических реакциях с участием неорганических соединений, в качестве электролитов применяются кислоты, щелочи, соли. Природа электролита определяется природой исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции электрохимического окисления или восстановления.

Кислоты используются как фоновые электролиты при электровосстановлении в водных растворах органических соединений с изолированными и активированными этиленовыми связями, карбонильных соединений до спиртов, гетероциклических соединений, нитро-, нитрозосоединений и нитрилов до аминов, а также в реакциях гидродимеризации ненасыщенных карбоновых кислот.

Из анодных процессов, проводимых при электролизе кислых водных растворов, можно отметить электроокисление спиртов до карбонильных соединений или кислот, гетероциклических соединений до соответствующих кислот. Чаще всего используются водные растворы серной, хлороводородной, фосфорной или уксусной кислот.

Щелочи служат электролитами при электровосстановлении ацетиленовых углеводородов и спиртов до соответствующих этиленовых производных, производных этиленовых кислот до соответствующих предельных соединений, в реакциях катодной гидродимеризации некоторых классов органических соединений, а также при катодном дегалогенировании.

Щелочные электролиты применяются при электрохимическом окислении спиртов до соответствующих солей карбоновых кислот, а также в некоторых других реакциях, протекающих на аноде с участием органических соединений. В качестве щелочных электролитов используются гидроксиды натрия и калия.

Соли довольно часто применяются как фоновые электролиты при электровосстановлении или электроокислении органических соединений в водной среде. Восстанавливаться на катоде на фоне солей могут ацетиленовые углеводороды и спирты до этиленовых производных, лактоны, карбонильные соединения до спиртов. Соли являются также электролитами при гидродимеризации альдегидов и кетонов, ненасыщенных карбоновых кислот и их производных, активированных олефинов, а также в реакциях дегалогенирования. Соли используются в качестве электролитов в реакциях электролитического окисления карбоновых кислот (реакция Кольбе, Брауна — Уокера), в процессах алкоксилирования.

При электролизе водных растворов солей большое значение имеет природа катиона и аниона. Природа электролита довольно существенно проявляется в целом ряде процессов электрохимического восстановления. Например, это влияние весьма ха-

рактерно при электровосстановлении диоксида углерода в муравьиную кислоту [143]:

$$CO_2 + 2H^+ \xrightarrow{+2e^-} HCOOH \qquad (III.24)$$

Выход муравьиной кислоты в 0,1 *М* водных растворах солей в зависимости от природы катиона и аниона меняется следующим образом:

$$Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$$
$$PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < CO_3^{2-}$$

Из этих зависимостей ясно, что наиболее пригодным для данного случая электролитом является карбонат лития.

Интересно влияние природы тетраалкильного катиона, достаточно часто используемого в виде солей в качестве электролитов при получении органических соединений. Зависимость выхода по току адиподинитрила, образующегося по реакции катодной гидродимеризации:

$$2CH_2{=}CHCN + 2H^+ \xrightarrow{+2e^-} NC(CH_2)_4CN \qquad (III.25)$$

от числа углеродных атомов в тетраалкиламмониевой группе катиона, соль которого используется в качестве электролита, характеризуется данными, приведенными на рис. III.7 [144]. Из данных рисунка следует, что оптимальными электролитами следует признать соли тетрабутиламмония.

Подобная зависимость связана, вероятно, с адсорбцией катионов тетраалкиламмония на поверхности катода, которая проявляется в наибольшей степени для тетрабутиламмония. Соли высших тетраалкиламмониевых катионов слаборастворимы.

Тетраалкиламмониевые соли рекомендуется использовать в процессах электровосстановления трудновосстанавливаемых органических соединений, протекающих при высоких отрицательных потенциалах. В качестве других солей обычно используются сульфаты, хлориды, бромиды, фосфаты калия, натрия, лития, аммония.

Особого обсуждения заслуживает природа аниона электролита. Для создания высоких концентраций слаборастворимых в воде исходных органических

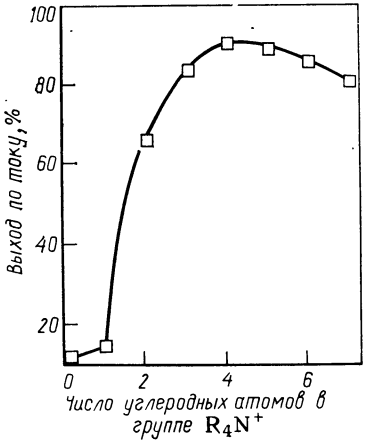


Рис. III.7. Зависимость выхода по току адиподинитрила от количества углеродных атомов в тетраалкильном катионе фонового электролита.

соединений используют эффект «всаливания», который придается растворам некоторыми солями. Например, высокая растворимость акрилонитрила в процессе его электрохимической гидродимеризации достигается использованием хорошо растворимого и проводящего ток электролита, обладающего эффектом «всаливания», —тетраалкиламмониевой соли *n*-толуолсульфокислоты (соль Макки), например $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3N(C_2H_5)_4$. Повышение растворимости исходного акрилонитрила позволяет направлять реакцию катодной гидродимеризации преимущественно в сторону образования адиподинитрила.

Всаливающее действие соли Макки проявляется при растворении в воде некоторых карбонильных соединений, производных ненасыщенных карбоновых кислот, что позволяет создавать достаточно концентрированные гомогенные растворы, хорошо проводящие ток. Для электролиза применяются концентрированные растворы соли Макки в воде (75—80%), в которых создается значительный всаливающий эффект.

При выборе концентрации фонового электролита следует принимать во внимание не только электропроводность растворов. Повышение концентрации некоторых минеральных кислот, связанное с увеличением активности ионов водорода, может приводить к падению выходов по току органических продуктов вследствие снижения перенапряжения водорода и увеличения доли тока на его образование.

Изменение концентрации фонового электролита может оказывать влияние на побочные химические реакции в объеме раствора, повышая выход побочных продуктов, а в некоторых случаях и вызывая осмоление промежуточных и конечных продуктов электрохимической реакции.

Повышение концентрации исходного органического вещества, как и в процессах получения неорганических соединений, положительно влияет на выход целевого продукта электролиза, что обычно связано со снижением электродного потенциала, увеличением доли тока на основную электрохимическую реакцию и подавлением побочных электрохимических реакций разложения растворителя. Характерная зависимость выходов от концентрации исходных веществ, подтверждающая вышесказанное, наблюдается при электровосстановлении *n*-гидроксипропиофенона в 3,4-бис(*n*-гидроксифенил)гександиол-3,4 [145]:

$$2HOC_6H_4COC_2H_5 + 2H^+ \xrightarrow{+2e^-} \begin{array}{c} HO-C_6H_4 \quad C_6H_4-OH \\ | \qquad\qquad | \\ C_2H_5C \text{———} CC_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ HO \qquad\quad OH \end{array} \qquad (III.26)$$

На рис. III.8 представлены зависимости выходов по току и по веществу продуктов электрохимической гидродимеризации *n*-гидроксипропиофенона от его концентрации (кривые *1—3*). Из рисунка видно, что выход по току водорода и потенциал катода с ростом концентрации исходного продукта падают, т. е.

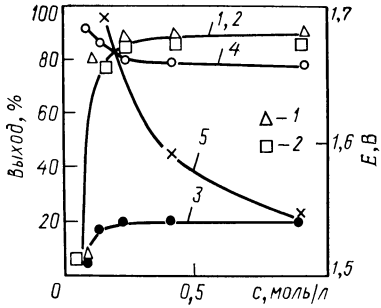


Рис. III.8. Влияние концентрации *n*-гидроксипропиофенона на выход 3,4-бис(*n*-гидроксифенил)гександиола-3,4 и потенциал катода (плотность тока 0,5 кА/м²):

1 — выход по веществу на прореагировавший продукт; *2* — выход по веществу на загруженный продукт; *3* — выход по току; *4* — выход по току водорода; *5* — потенциал катода.

увеличивается доля тока на основную электрохимическую реакцию.

Любопытно влияние одного из компонентов, присутствующих в растворе фонового электролита и участвующих в последующих химических реакциях, приводящих к образованию конечных продуктов. Характерными примерами таких реакций являются реакции восстановительного формилирования и алкилирования при электрохимическом синтезе некоторых органических соединений.

Одна из стадий получения лекарственных препаратов — теобромина и кофеина заключается в формилировании 3-метил-4,5-диаминоурацила (III) и 1,3-диметил-4,5-диаминоурацила (IV), образующихся при восстановлении соответственно 3-метил-4-амино-5-нитрозоурацила (I) и 1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацила (II). Реакции электрохимического восстановления и формилирования могут быть проведены в одну стадию [146]:

(III.27)

R = H (I, III, V)

R = CH_3 (II, IV, VI)

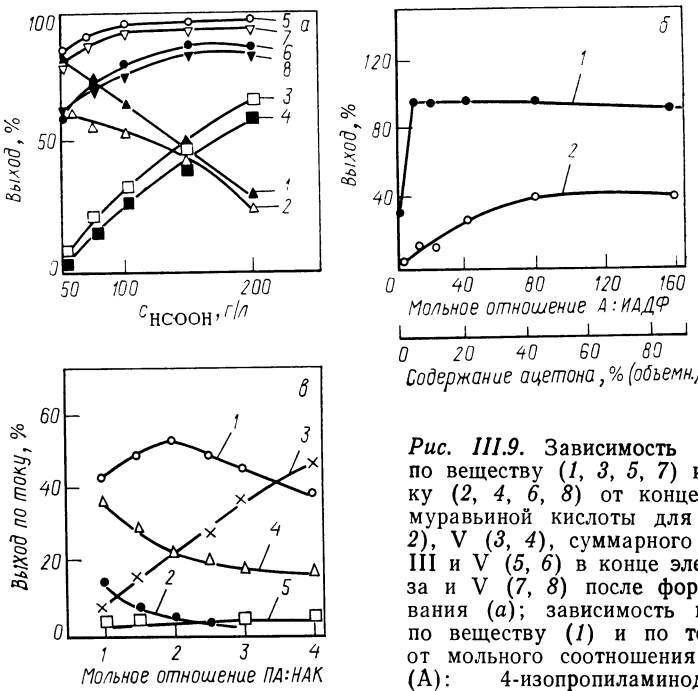


Рис. III.9. Зависимость **выхода** по веществу (*1*, *3*, *5*, *7*) и по току (*2*, *4*, *6*, *8*) от концентрации муравьиной кислоты для III (*1*, *2*), V (*3*, *4*), суммарного выхода III и V (*5*, *6*) в конце электролиза и V (*7*, *8*) после формилирования (*а*); зависимость выходов по веществу (*1*) и по току (*2*) от мольного соотношения ацетон (А): 4-изопропиламинодифенил (ИАДФ) (*б*); зависимость выхода по току продуктов от мольного соотношения ПА : НАК (*в*): *1* — γ-гидроксикапронитрил; *2* — адиподинитрил; *3* — 3,4-гександиол; *4* — пропионитрил; *5* — водород.

Зависимость выходов 5-формиламиноурацилов от концентрации формилирующего агента — муравьиной кислоты представлена на рис. III.9, *а*. Как видно из рисунка, выходы по веществу и по току 3-метил-4,5-диаминоурацила (III), образующегося на стадии электровосстановления, с ростом концентрации муравьиной кислоты падают (кривые *1*, *2*), но выходы продукта формилирования V (кривые *3*, *4*) возрастают, что в конечном счете способствует первоначальному увеличению суммарных выходов (кривые *5* и *6*) формилированного (V) и неформилированного продуктов в конце электролиза и после формилирования (кривые *7*, *8*)*.

Реакция электрохимического восстановительного алкилирования, протекающая при взаимодействии 4-аминодифениламина (II) — продукта электровосстановления растворенного в растворе фонового электролита (HCl) 4-нитрозодифениламина (I) с ацетоном, также оказывается чувствительной к изменению

* Частичное формилирование происходит и при электровосстановлении.

концентрации последнего [147]:

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5NHC_6H_4NO} + 4H^+ \xrightarrow{+4e^-} \underset{\text{II}}{C_6H_5NHC_6H_4NH_2} + H_2O \xrightarrow{+(CH_3)_2CO}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{III}}{C_6H_5NHC_6H_4N{=}C(CH_3)_2} + H_2O + 2H^+ \xrightarrow{+2e^-}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{IV}}{C_6H_5NHC_6H_4NHCH(CH_3)_2} \qquad (\text{III}.28)$$

На рис. III.9, *б* представлены данные о влиянии мольного соотношения 4-изопропиламинодифениламина (IV) и ацетона, меняющегося при изменении концентрации последнего, на выход IV по веществу (кривая *1*) и по току (кривая *2*). Как видно из приведенных данных, выходы продуктов электрохимического восстановительного алкилирования вначале резко возрастают с увеличением мольного соотношения IV : ацетон, а затем становятся практически постоянными.

При электролизе водных растворов других трехкомпонентных систем, содержащих растворимые в воде электролит и исходные вещества, возможен и иной характер зависимостей выходов целевых продуктов от соотношения концентраций исходных компонентов.

Достаточно четкая картина изменения выхода по току целевого продукта — γ-гидроксикапронитрила (I) и побочных продуктов — адиподинитрила (II), 3,4-гександиола (III), пропионитрила (IV) и водорода наблюдается при изменении мольного соотношения исходных пропионового альдегида (ПА), нитрила акриловой кислоты (НАК) в реакции перекрестного сочетания, протекающей на катоде [148]:

$$CH_3CH_2{-}CHO + CH_2{=}CHCN + 2H^+ \xrightarrow{+2e^-} \begin{cases} \rightarrow \underset{\text{I}}{CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_2CH_2CN} \\ \rightarrow \underset{\text{II}}{NC(CH_2)_4CN} \\ \rightarrow \underset{\text{III}}{CH_3CH_2\underset{\underset{HO}{|}}{C}H\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_2CH_3} \\ \rightarrow \underset{\text{IV}}{CH_3CH_2CN} \end{cases} \qquad (\text{III}.29)$$

Как видно из рис. III.9, *в*, выход γ-гидроксикапронитрила (кривая *1*) проходит через максимум с ростом мольного соотношения ПА : НАК. В связи с тем что это соотношение увеличивается при повышении концентрации ПА, возрастает выход

3,4-гександиола (*3*), образующегося по реакции гидродимеризации ПА за счет вытеснения с поверхности катода НАК молекул ПА. При этом происходит падение выхода адиподинитрила (*2*) и пропионитрила (*4*). Таким образом, соотношение концентрации двух исходных веществ, участвующих в электрохимической реакции, влияет на выход целевого продукта.

III.3. pH РАСТВОРА

В ряде процессов, протекающих при электролизе водных растворов, имеющих среды, близкие к нейтральным, наблюдается существенная зависимость выходов продуктов от значений pH. Эта зависимость может быть обусловлена различными причинами:

только в узком диапазоне значений pH в растворе, подвергаемом электролизу, генерируются реагенты, имеющие концентрации, близкие к оптимальным для протекания химических реакций образования целевых продуктов;

только в определенном интервале pH растворенное вещество находится в активной форме, необходимой для его участия в электрохимической реакции образования целевого продукта;

значение pH влияет на электродные потенциалы, что изменяет направление электрохимической реакции и приводит к снижению выхода целевого продукта;

pH влияет на скорости побочных химических реакций.

Для иллюстрации отмеченных общих положений можно привести несколько конкретных примеров.

Известно, что образование хлоратов при электролизе водных растворов хлоридов протекает по электрохимической (III.10) и химической (III.12) и (III.13) реакциям. Оптимальные выходы хлоратов могут быть достигнуты лишь в условиях, благоприятных для химической реакции взаимодействия гипохлорита и хлорноватистой кислоты в объеме раствора. Эти условия связаны прежде всего с оптимальным соотношением концентраций гипохлорита и хлорноватистой кислоты, которое близко к стехиометрическому. Отмечается, что это соотношение достигается лишь в узком диапазоне pH раствора, являющемся оптимальным для выхода хлората.

На рис. III.10 представлена зависимость выхода по току хлората калия от pH раствора при электролизе растворов

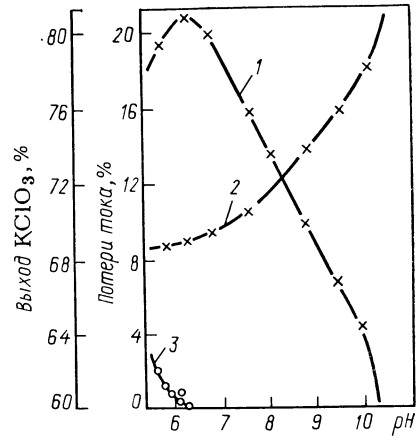
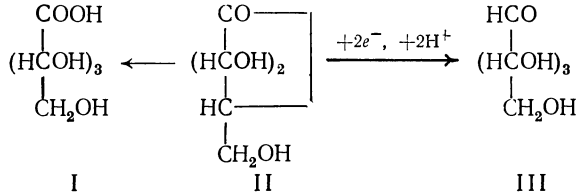


Рис. III.10. Зависимость выхода по току хлората калия от pH раствора: *1* — выход $KClO_3$; *2* — выход O_2; *3* — выход Cl_2.

хлорида калия [149]. Как видно из рисунка, максимум выхода по току (кривая *1*) приходится на строго определенное значение pH (около 6,5). Снижение pH приводит к увеличению выхода хлората и увеличению потерь тока на образование хлора (кривая *3*), вероятно, за счет сдвига равновесия гидролиза (III.6) в левую сторону.

Повышение pH раствора также снижает выход по току целевого продукта за счет уменьшения скорости химической реакции между гипохлоритом и хлорноватистой кислотой вследствие падения концентрации последней. Кроме того, при повышении pH облегчается побочная реакция выделения кислорода (кривая *2*).

Примером, характеризующим значение pH, при котором исходное вещество находится в активной форме, необходимой для участия в электрохимической реакции, является электрохимическое восстановление *D*-рибоно-γ-лактона в *D*-рибозу [150]:



(III.30)

Лактон (II) является активной формой, которая в щелочной среде легко гидролизуется, переходя в электрохимически неактивную форму — рибоновую кислоту (I). Кроме образования электрохимически неактивной рибоновой кислоты повышение pH раствора способствует возрастанию скорости побочной электрохимической реакции — восстановлению *D*-рибозы (III) до спирта. Поэтому оптимальным для данного процесса считается значение pH раствора 4÷6.

При электрохимическом восстановлении некоторых алифатических и циклоалифатических нитросоединений наблюдается потеря электрохимической активности исходного продукта при повышении pH раствора обычно выше 10. Это объясняется переходом исходного вещества в неактивную аци-форму:

$$RCH_2NO_2 \xrightarrow[-H^+]{} RCH{=}NOO^- \qquad (III.31)$$

которая не подвергается электрохимическому восстановлению. Данный факт подтверждается примером, касающимся электровосстановления нитроциклогексана [151] в циклогексилгидроксиламин:

$$C_6H_{11}NO_2 \xrightarrow{+4e^-,\ +4H^+} C_6H_{11}NHOH + H_2O \qquad (III.32)$$

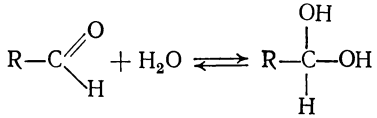
Ниже приведены данные, характеризующие влияние pH католита на выходы по току и по веществу циклогексилгидроксиламина (концентрация нитроциклогексана 134,5 г/л, плотность

тока 0,5 кА/м², $t=20$ °С, катод — никель):

pH католита	1	3	5	7
Выход по току, %	66,8	50,0	39,9	32,7
Выход по веществу, %	84,6	66,0	52,3	42,8

Как видно из приведенных данных, выходы циклогексилгидроксиламина при повышении pH монотонно падают. При pH>10 электрохимическое восстановление вообще прекращается вследствие перехода вещества в неактивную форму.

Влияние pH на форму вещества, присутствующего в растворе, можно наблюдать и при реакции перекрестного катодного сочетания акрилонитрила и пропионового альдегида [148] [см. реакцию (III.29)]. Выход продукта перекрестного сочетания увеличивается при повышении значений pH до 7 за счет увеличения скорости дегидратации карбонильной группы пропионового альдегида:



(III.33)

При повышении pH до значений, больших 7, происходит уменьшение выхода продукта перекрестного сочетания — γ-гидроксикапронитрила за счет перехода одного из компонентов раствора — пропионового альдегида в гемигликоль, который электрохимически неактивен и не вступает в реакцию перекрестного сочетания.

Специфична зависимость направления реакций анодного окисления, протекающих при высоких положительных потенциалах (больше 2,0 В отн. н. в. э.) при электролизе растворов солей некоторых кислот, близких к нейтральным. Данная особенность, вероятно, носит общий характер, так как она наблюдалась для двух различных реакций, для которых общим является протекание их в одной области потенциалов.

При окислении ацетата [152] и хлората [153] натрия в водных растворах:

$$2CH_3COO^- \xrightarrow[-2e^-]{} C_2H_6 + 2CO_2 \qquad (III.34)$$

$$ClO_3^- + H_2O \xrightarrow[-2e^-]{} ClO_4^- + 2H^+ \qquad (III.35)$$

наблюдается предельный ток выделения кислорода, не зависящий от значений pH последнего, равного около 12 для обеих реакций (рис. III.11). При pH>12 предельный ток резко возрастает. Такую зависимость можно объяснить изменением механизма выделения кислорода. При pH<12 кислород выделяется в результате окисления молекул воды:

$$2H_2O \xrightarrow[-4e^-]{} O_2 + 4H^+ \qquad (III.36)$$

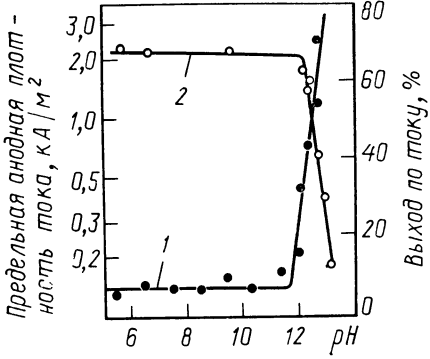


Рис. III.11. Зависимость предельной анодной плотности тока (*1*) окисления анионов CH_3COO^- и ClO_3^- и выхода перхлората натрия (*2*) по току от pH раствора.

Повышение pH до значений выше 12 приводит к выделению кислорода за счет реакции

$$4OH^- \xrightarrow[-4e^-]{} O_2 + 2H_2O \quad (III.37)$$

Протекание реакции выделения кислорода в результате окисления на аноде ионов OH^- приводит к подавлению реакции окисления анионов ацетата и хлората, уменьшению доли тока на образование этана и перхлората натрия и падению их выходов. Таким образом, в данном случае влияние pH на основную электрохимическую реакцию происходит путем облегчения побочной реакции выделения кислорода при значениях, превышающих 12.

III. 4. ДОБАВКИ К РАСТВОРУ

В настоящем разделе будут рассмотрены добавки, вводимые в водные растворы исходных веществ в незначительных количествах, влияющие по различным причинам на селективность реакций получения химических продуктов.

По механизмам действия на процессы электрохимического получения химических продуктов добавки подразделяются на следующие группы:

добавки, влияющие на электродный потенциал и сдвигающие его значение в область, оптимальную для образования данного продукта;

добавки, подавляющие электрохимические реакции с участием конечных продуктов на электроде противоположного знака;

добавки, придающие электродам каталитические свойства;

добавки, подавляющие побочные электрохимические реакции выделения водорода на катоде и кислорода на аноде;

буферные добавки.

Все добавки, оказывающие влияние на параметры электрохимической реакции, вводятся в малых количествах — от долей грамма до нескольких граммов на литр подвергаемого электролизу раствора.

Характерным примером влияния добавок на электродный потенциал является процесс электрохимического окисления хлората в перхлорат натрия в присутствии добавок фторидов. На рис. III.12 представлены вольт-амперные кривые в полулогарифмических координатах, характеризующие влияние добавок фторида натрия на электродный потенциал, изученное на

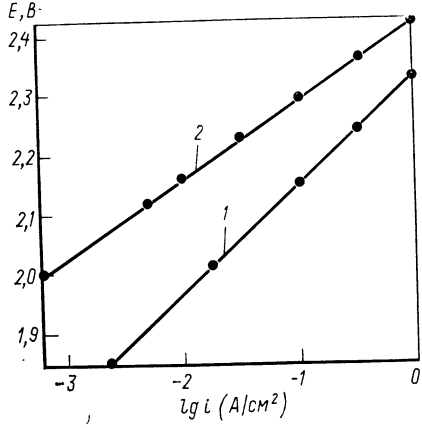


Рис. III.12. Вольт-амперные кривые на аноде из PbO_2 в растворе, содержащем 0,94 моль/л $NaClO_3$+ +1,6 моль/л $NaClO_4$:
1 — без добавки; *2* — в присутствии 2 г/л NaF.

примере реакции электрохимического окисления хлората [154]. Как видно из данного рисунка, добавки фторида натрия сдвигают потенциал анода в сторону более положительных значений на 0,15—0,2 В, что повышает выход по току перхлората натрия. Вероятно, влияние фторида связано с адсорбцией ионов фтора на поверхности анода.

Аналогично оказывают влияние на электрохимическое окисление серной кислоты добавки некоторых циан-, родан- и фторсодержащих соединений. Данные о влиянии ряда содержащих циан-, родан- и фтор-группы неорганических и органических

Таблица III.4. Данные, характеризующие влияние добавок на выход по току пероксодисерной кислоты (анод — Pt—Ti, концентрация исходной серной кислоты 6,0 М)

Добавка	Концентрация добавки, моль/л	Концентрация $H_2S_2O_8$, *М*	Температура, °С	Выход по току, %
Без добавки	—	1,55	10,0	40,0
	—	1,45	15,0	40,0
	—	1,35	20,0	24,0
Серосодержащие добавки:				
NH_4NCS	0,004	1,55	10,0	60,0
$(NH_2)_2CS$	0,004	1,55	10,0	55,0
$(C_2H_5)_2CNS_2Na$	0,005	1,35	20,0	40,0
Азотсодержащие добавки:				
$NHC(NH_2)NHCN$	0,005	1,35	20,0	47,0
CH_3CN	0,008	1,45	15,0	58,0
$(NH_2)_2CO$	0,005	1,55	10,0	55,0
Фторсодержащие добавки:				
HF	0,002	1,55	10,0	60,0
Na_2SiF_6	0,0005	1,55	10,0	54,0
	0,001	1,35	10,0	60,0
H_2SiF_6	0,002	1,35	10,0	60,0
NH_4BF_4	0,004	1,55	10,0	54,0
	0,008	1,5	10,0	54,0
CF_3COOH	0,001	1,3	13,0	45,0
	0,0045	0,3	13,0	12,0
C_3F_7COOH	0,0005	0,5	10,0	17,0
$H(CF_2)_6CH_2OH$	0,001	0,15	15,0	13,0

соединений на выходы по току пероксодвусерной кислоты при окислении серной кислоты приведены в табл. III.4 [155].

Как видно из приведенных в табл. III.4 данных, в присутствии незначительных количеств добавок выход пероксодисерной кислоты повышается на 18—23%. Достигаемый при столь низких концентрациях добавок эффект свидетельствует, очевидно, об адсорбции вводимых добавок на поверхности анода и подавлении вследствие этого побочной электрохимической реакции выделения кислорода.

Аналогичный эффект оказывают добавки на процесс электрохимического синтеза пербората натрия (ПБН), протекающий на аноде при электролизе водного раствора соды (130 г/л), буры (35 г/л) и гидрокарбоната натрия. Данные о влиянии добавок представлены в табл. III.5 [156].

Таким образом, максимальный эффект повышения выхода по току наблюдается при введении добавок мочевины и нитрата магния (повышение выхода на 13,4% по сравнению с выходом в растворе, не содержащем добавок).

Большое практическое значение имеют добавки, предотвращающие потери продукта электролиза в результате реакций, протекающих на электродах противоположного знака. Характерным примером добавок данного типа является хромат, введение в раствор незначительных количеств которого подавляет катодную реакцию восстановления гипохлорита, образующегося в объеме раствора в результате нейтрализации хлорноватистой кислоты щелочью [см. реакцию (III.9)]. Эффект влияния дихромата на этот процесс четко обнаруживается на вольт-амперных кривых (рис. III.13), снятых на катоде в присутствии и в отсутствие дихромата [157]. При потенциалах первой ветви вольт-амперной кривой происходит восстановление гипохлорита. При этом ток возрастает до предельного значения, за-

Таблица III.5. Данные, характеризующие влияние добавок на выход по току ПБН

Добавка	Концентрация добавки, г/л	Концентрация ПБН, г/л	Выход по току, %
Без добавки		7,1	54,0
NaCl	0,5	7,7	57,5
$Na_2SiO_3+NaNO_3$	0,2; 0,2	7,6	57,7
$NaNO_3$	0,5	7,7	58,1
RbO_3	0,5	7,5	58,5
$CsNO_3$	0,5	7,8	59,6
Нитрозомочевина	—	7,9	60,0
$Na_2Cr_2O_7+MgSiO_3$	0,2; 0,2	8,0	60,0
$NaNO_3+NaCl$	0,5; 0,5	8,0	60,6
$Mg(NO_3)_2$	0,2	8,2	62,2
$Mg(NO_3)_2+NaCl$	0,2; 0,5	8,2	62,2
Мочевина	0,2	8,4	64,0
Мочевина $+Mg(NO_3)_2$	0,2; 0,2	8,8	67,4

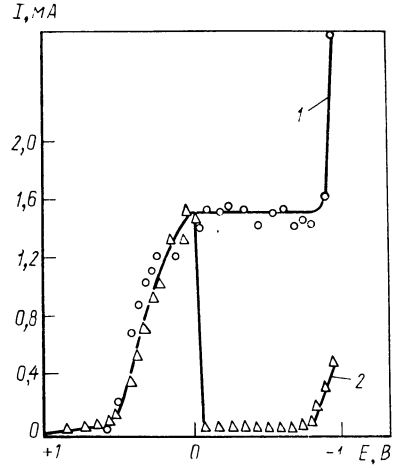
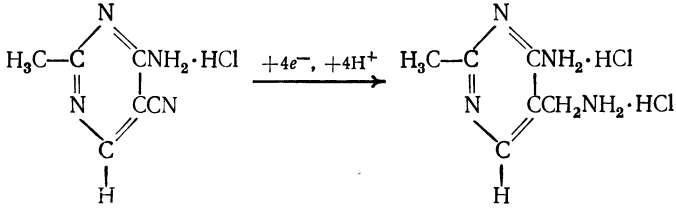


Рис. III.13. Вольт-амперные кривые в отсутствие (*1*) и в присутствии (*2*) дихромата натрия.

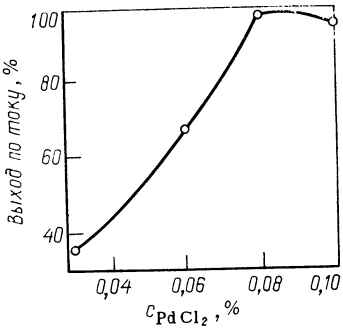
тем начинается снова его увеличение, соответствующее электрохимической реакции выделения водорода. В присутствии дихромата ток при достижении предельного значения падает (кривая *2*), что соответствует уменьшению его доли на восстановление гипохлорита. При этом эффект сохраняется при обратном снятии вольт-амперной кривой. Отмеченное действие добавок дихромата проявляется при малых его количествах (предел действия добавки 0,12 г/л) и связывается со специфической адсорбцией анионов CrO_4^{2-}, в результате которой замедляется электрохимическое восстановление ионов OCl^-.

Аналогичный дихромату эффект влияния на электрохимическую реакцию, протекающую на электроде противоположного знака, оказывает хлорид кальция при проведении реакции анодного окисления наркотина в котарнин и опиановую кислоту [158]. Хлорид кальция вводится в сернокислый раствор исходного наркотина в количестве 10—15 г/л и оказывает тормозящее действие на процесс катодного восстановления как исходного наркотина, так и продуктов его электрохимического окисления. Влияние хлорида кальция на катодный процесс связывается с образованием на катоде за счет подщелачивания, происходящего в результате выделения водорода, пористой пленки из гидроксида кальция, затрудняющей доступ к поверхности электрода крупных молекул органических веществ, но не препятствующих прохождению гидратированных ионов водорода.

Довольно многочисленны примеры влияния добавок, вводимых в раствор, на каталитические свойства электродов. Можно привести реакцию электрохимического восстановления 2-метил-4-амино-5-цианопиримидина в 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин [159]:



(III.38)



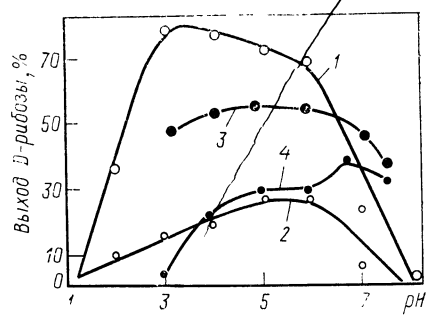


Рис. III.14. Зависимость выхода 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина от концентрации $PdCl_2$ в 10%-ной HCl.

Рис. III.15. Зависимость выхода *D*-рибозы от pH раствора:
1 — выход по веществу в присутствии H_3BO_3; *2* — выход по току в присутствии H_3BO_3; *3* — выход по веществу в присутствии Na_2HPO_4; *4* — выход по току в присутствии Na_2HPO_4.

При изучении этого процесса было найдено оптимальное количество хлорида палладия, которое должно быть введено в раствор для придания никелевому катоду каталитических свойств в результате электроосаждения на его поверхности в ходе электролиза металлического палладия определенной структуры.

Зависимость выхода 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина от концентрации хлорида палладия представлена на рис. III.14 [159]. Как видно из рисунка, выход продукта резко увеличивается при повышении концентрации хлорида палладия, достигая 100% при содержании последнего 0,08%.

Наконец, следует рассмотреть влияние добавок на буферные свойства растворов.

Как уже отмечалось выше, ряд процессов получения химических продуктов по различным причинам протекает в узком интервале pH подвергаемого электролизу раствора. Для поддержания этих оптимальных значений pH в раствор вводятся различные добавки буферных солей.

Поддержание pH при получении хлоратов, как уже отмечалось выше, необходимо для создания оптимальных соотношений между концентрациями гипохлорита и хлорноватистой кислоты и осуществляется за счет введения в раствор добавок дихромата, действие которого проявляется в результате существования равновесия:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (III.39)$$

Если для предотвращения процесса восстановления кислородных соединений хлора на катоде необходимы малые концентрации дихромата (меньше 1 г/л), то для поддержания оптимального значения pH концентрации должны быть не ниже 3—5 г/л [160].

Интересно влияние буферных добавок на процесс электрохимического восстановления *D*-рибоно-γ-лактона в *D*-рибозу [см. реакцию (III.30)]. Как уже отмечалось, значение pH при проведении этой реакции нужно поддерживать постоянным для предотвращения размыкания лактонного кольца в результате гидролиза и превращения исходного вещества в электрохимически неактивную рибоновую кислоту. Для этой цели в раствор вводится борная кислота, оптимальное содержание которой составляет 60 г/л [161].

Как видно из рис. III.15, максимум выхода *D*-рибозы приходится на pH=3÷4 (кривые *1, 2*). При бóльших pH выход понижается. Однако роль борной кислоты заключается не только в поддержании оптимального значения pH для предотвращения перехода лактона в рибоновую кислоту. Вероятно, борная кислота, вводимая в столь значительных количествах, образует устойчивые комплексы с конечным продуктом, что препятствует потерям *D*-рибозы за счет дальнейшего электрохимического восстановления ее в *D*-рибитол.

Дорогая и дефицитная борная кислота может быть заменена на двузамещенный фосфат натрия [150]. Максимальный выход *D*-рибозы в этом случае достигается при бóльших значениях pH (4—6). Хотя выходы *D*-рибозы в присутствии двузамещен-

Таблица III.6. Данные, характеризующие влияние буферной добавки при электровосстановлении ароматических кислот в альдегиды (pH раствора 6±0,2)

Исходная кислота	Буферная добавка		Выход по току альдегида, %
	H_3BO_3, г/л	$(NH_4)H_2PO_4$, г/л	
Бензойная кислота	—	—	8,0
	75,0	—	55,0
	—	80,0	42,0
Салициловая кислота	75,0	—	73,0
	—	80,0	Следы
	—	—	»
n-Гидроксибензойная кислота	75,0	—	3,0
o-Метоксибензойная кислота	75,0	—	55,0
	—	80,0	43,0
	—	—	7,0
o-Толуиловая кислота	75,0	—	3,0
n-Толуиловая кислота	75,0	—	15,0
o-Ацетоксибензойная кислота	75,0	—	41,0
	—	80,0	3,5
	—	—	1,5
n-Цианбензойная кислота	75,0	—	37,0
o-Фторбензойная кислота	75,0	—	41,0
	—	80,0	46,0
	—	—	14,0
Ванилиновая кислота	75,0	—	5,0
Фенилуксусная кислота	75,0	—	Нет
Феноуксусная кислота	75,0	—	Нет

ного фосфата и ниже (см. рис. III.15, кривые *3, 4*), фосфат в 3 раза дешевле борной кислоты, поэтому применение его перспективно.

Роль буферных добавок отмечается и в ряде других реакций, например при электрохимическом восстановлении ароматических кислот в соответствующие альдегиды [162]:

$$RCOOH \xrightarrow{+2e^-,\ +2H^+} RCHO + H_2O \qquad (III.40)$$

О роли pH в этом процессе можно судить из данных табл. III.6.

Так же как и при рассмотренном выше электрохимическом восстановлении *D*-рибоно-γ-лактона в *D*-рибозу, роль добавок сводится не только к поддержанию pH, но и к образованию боратных и фосфатных комплексов, но уже с исходной ароматической карбоновой кислотой. Если исходная кислота комплексов не образует, то она либо не восстанавливается, либо процесс протекает с малой эффективностью.

III.5. ПЕРЕНОСЧИКИ ЭЛЕКТРОНОВ

Редокс-системы, применяемые для проведения реакций окисления или восстановления в объеме раствора, создаются путем подбора поливалентных катионов или анионов. При изменении валентности этих ионов происходит химическое восстановление или окисление исходного вещества с последующей электрохимической регенерацией переносчика, или медиатора [163]:

$$A + Б^n \xrightarrow{\pm ze^-} B + Б^{n+z} \text{ (химическая реакция)}$$

$$Б^{n+z} \xrightarrow{\pm ze^-} Б^n \text{ (электрохимическая реакция)}$$

где A — исходное вещество; Б — медиатор с валентностью n; B — конечный продукт; z — число электронов, участвующих в реакции.

Могут быть сформулированы следующие требования, предъявляемые к катализаторам-переносчикам, или медиаторам [164]:

должны обладать способностью к превращению функциональных групп с высокой селективностью с образованием целевых продуктов;

растворяться в водных и неводных растворах электролитов;

регенерироваться на электродах с высокими выходами по току при потенциалах менее положительных, чем потенциалы прямого окисления исходного вещества, или более положительных, чем потенциалы прямого восстановления исходного вещества на электродах в том же электролизере;

обеспечивать использование систем, позволяющих проводить легкое отделение продуктов электролиза и многократно использовать медиаторы после электрохимической регенерации для проведения реакции получения целевого продукта.

Отметим, что электрохимическая регенерация окислителей или восстановителей, являющихся переносчиками, не должна

Таблица III.7. Некоторые редокс-системы и окислительно-восстановительные потенциалы

Редокс-система	E_0 (н. в. э.), В
$Co^{3+}+e^- \longrightarrow Co^{2+}$	2,0
$Ce^{4+}+e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	1,81
$MnO_4^-+8H^++5e^- \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$	1,51
$Mn^{3+}+e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	1,51
$PbO_2+4H^++2e^- \longrightarrow Pb^{2+}+2H_2O$	1,46
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$	1,33
$Tl^{3+}+2e^- \longrightarrow Tl^+$	1,25
$2H_2O \longrightarrow O_2+4H^++4e^-$	1,23
$MnO_2+4H^++2e^- \longrightarrow Mn^{2+}+2H_2O$	1,23
$Fe^{3+}+e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0,77
$Fe(CN)_6^{3-}+e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{2-}$	0,69
$Sn^{4+}+2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	0,15
$TiO_2^++2H^++e^- \longrightarrow Ti^{3+}+H_2O$	0,10
$Ti^{3+}+e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	—0,37
$Cr^{3+}+e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	—0,41

сопровождаться изменением состава раствора, в котором протекает превращение исходного вещества.

В качестве медиаторов могут использоваться самые разнообразные редокс-системы, подбор которых производится с учетом природы исходных и конечных продуктов реакции, среды, растворителя и ряда других факторов. Значительное распространение получили редокс-системы, содержащие ионы металлов, за счет изменения валентности которых и происходит целенаправленное превращение исходного вещества. В табл. III.7 приведены некоторые редокс-системы, содержащие соединения металлов, применяемые при получении химических продуктов [165].

В табл. III.8 приведены некоторые галогенидные катализаторы-переносчики и потенциалы редокс-систем в зависимости от среды [165].

Отметим, что определенный интерес представляет система $S_2O_8^{2-}+2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которой составляет 2,0 В.

В ряде случаев применение систем катализаторов-переносчиков дает возможность осуществить целенаправленное превращение органических соединений, которые неактивны на электродах при прямом электрохимическом превращении. В некоторых случаях катализатор-переносчик позволяет придать реакции нужное направление и за счет поддержания определенного окислительно-восстановительного потенциала проводить ее с высокими селективностью и выходами целевого продукта.

Достоинством использования различных систем медиаторов является повышение скорости получения химического продукта за счет сочетания химических и электрохимических превращений.

Таблица III.8. Редокс-системы на основе галогенидов и окислительно-восстановительные потенциалы

Щелочная среда		Кислая среда	
редокс-система	E_0, *В*	редокс-система	E_0, *В*
$Cl^- + 2OH^- \longrightarrow ClO^- + H_2O + e^-$	0,89	$Cl^- (2Cl^-) \longrightarrow Cl^+ (Cl_2) + 2e^-$	1,39
$ClO^- + 2OH^- \longrightarrow ClO_2^- + H_2O + 2e^-$	0,66	$^1/_2Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + H^+ + e^-$	1,59
$ClO_2^- + 2OH^- \longrightarrow ClO_3^- + H_2O + 2e^-$	0,33	$HOCl + H_2O \longrightarrow HClO_2 + 2H^+ + 2e^-$	1,64
$ClO_3^- + 2OH^- \longrightarrow ClO_4^- + H_2O + 2e^-$	0,36	$HClO_2 + H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	1,21
$Br^- + 2OH^- \longrightarrow BrO^- + H_2O + 2e^-$	0,76	$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$	1,19
$Br^- + 6OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	0,61	$Br^- (2Br^-) \longrightarrow Br^+ (Br)_2 + 2e^-$	1,087
$I^+ (2I^-) \longrightarrow I^+ (I_2) + 2e^-$	0,536	$^1/_2Br_2 + 3H_2O \longrightarrow BrO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	1,52
$3I^- \longrightarrow I_3^+ + 2e^-$	0,536	$^1/_2I_2 + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	1,19
$I^- + 2OH^- \longrightarrow IO^- + H_2O + 2e^-$	0,49	$^1/_2I_2 + H_2O \longrightarrow HIO + H^+ + e^-$	1,45
		$H_5IO_6 + H^+ \longrightarrow IO_3^- + 3H_2O + 2e^-$	1,6

Реакции с участием катализаторов-переносчиков делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные реакции протекают в объеме раствора с участием солей или кислот, в состав которых входят поливалентные ионы.

Исходное органическое соединение в объеме раствора восстанавливается с помощью химического восстановителя (медиатора), который при этом окисляется. Далее окисленный медиатор на поверхности катода снова взаимодействует с исходным веществом и т. д. [164].

Аналогичную схему можно привести для процесса непрямого электрохимического окисления. В этом случае медиатор, взаимодействуя с исходным веществом, окисляет его, а сам восстанавливается. Восстановленная форма медиатора переводится в окисленную на аноде.

В литературе имеются многочисленные примеры использования медиаторов для восстановления и окисления главным образом органических соединений. Типичным примером использования медиаторов является восстановление нитросоединений. Описан процесс восстановления ряда замещенных ароматических нитросоединений до соответствующих аминопроизводных в присутствии катионного медиатора $Ti_2(SO_4)_3$ на медных вращающихся и покоящихся электродах [166]:

$$RNO_2 + 3Ti_2(SO_4)_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow RNH_2 \cdot H_2SO_4 + 6Ti(SO_4)_2 + 2H_2O \quad (III.41)$$

где $R = м\text{-}(CH_3)_2C_6H_3—$, $CH_3C_6H_4—$, $n\text{-}ClC_6H_4—$, $o\text{-}CH_3C_6H_4—$, $HOC_6H_4—$.

Образовавшийся $Ti(SO_4)_2$ подвергается электрохимическому восстановлению в $Ti_2(SO_4)_3$:

$$6Ti(SO_4)_2 \xrightarrow{+6e^-,\ +6H^+} 3Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2SO_4 \quad (III.42)$$

Характерным примером использования в качестве переносчика ионов титана является реакция получения производных бензидина при восстановлении соответствующих азооксисоединений, например [167]:

$$ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl \xrightarrow{+4TiCl_3,\ HCl} H_2NClC_6H_3C_6H_3ClNH_2 + TiCl_4 \quad (III.43)$$

$$\downarrow O$$

$$TiCl_4 \xrightarrow{+e^-} TiCl_3 \quad (III.44)$$

Значительно шире медиаторы используются в реакциях электрохимического окисления. При этом применяются химические окислители как в катионной, так и в анионной формах. Например, *о*-нитротолуол окисляется Co^{3+} в *о*-нитробензальдегид [168]:

$$o\text{-}NO_2C_6H_4CH_3 + 2Co_2(SO_4)_3 + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow o\text{-}NO_2C_6H_4CHO + 4CoSO_4 + 2H_2SO_4 \quad (III.45)$$

На аноде происходит электрохимическое окисление $CoSO_4$ в $Co_2(SO_4)_3$:

$$2CoSO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow[-2e^-]{} Co_2(SO_4)_3 + 2H^+ \qquad (III.46)$$

Представляет несомненный интерес использование в качестве катализатора-переносчика системы Ru^{4+}—Ru^{2+}, применяемой в виде комплексных соединений (2,2′-бипиридил)$_2$Ru(OH)$^{2+}$, (2,2′-бипиридил)$_2$пиридил RuO^{2+} или Ru(OH)$^{2+}$, (2,2′,2″-трипиридил)2,2′-бипиридил RuO^{2+} [169]. Указанная система использовалась для окисления 2-пропанола и этанола соответственно до ацетона и ацетата, ацетальдегида — до ацетата, толуола — до бензойной кислоты, *п*-ксилола — до терефталевой кислоты. Общая схема реакции может быть записана в виде следующего уравнения:

$$(trpy)(bpy)RuO^{2+} + R + H_2O \longrightarrow (trpy)(bpy)RuOH_2^{2+} + R{=}O \qquad (III.47)$$

где R — исходное органическое соединение; trpy — трипиридил; bpy — бипиридил.

Далее происходит регенерация переносчика за счет окисления на аноде:

$$(trpy)(bpy)RuOH_2^{2+} \xrightarrow[-2e^-,\ -2H^+]{} (trpy)(bpy)RuO^{2+} \qquad (III.48)$$

Характерно, что катализатор-переносчик регенерируется после 100 циклов более чем на 75%.

Типичным примером переносчиков анионного типа являются анионы гипобромита, генерируемые на аноде при окислении бромидов. Эта редокс-система была, в частности, применена при окислении глюкозы в глюконат кальция [170]:

$$NaBr + H_2O \xrightarrow[-2e^-]{} NaBrO + 2H^+ \qquad (III.49)$$

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + NaBrO \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_4COOH + NaBr \qquad (III.50)$$

$$2CH_2OH(CHOH)_4COOH + CaCO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [CH_2OH(CHOH)_4COO]_2Ca + CO_2 + H_2O \qquad (III.51)$$

Образующийся в результате окисления глюкозы бромид снова подвергается окислению на аноде в гипобромит.

Достаточно часто и эффективно в качестве катализаторов-переносчиков используются иодиды. Недавно описана реакция электрохимического окисления ряда аминалей общей формулы $CH_2(NR_2)_2$ (где R — алкилы) и енаминов $RCH_2{=}NR'$ (где R и R′ — алкилы). Реакция проводится в присутствии растворенного в воде иодида калия [171]. Выходы продуктов окисления, соответственно формамидов и β-кетоаминов, колеблются в достаточно широких интервалах и в ряде случаев достигают 95%. Полагают [171], что первичной электрохимической реакцией на аноде является окисление иодида с образованием катиона I^+:

$$I^- \xrightarrow[-2e^-]{} I^+ \qquad (III.52)$$

Катион I^+ присоединяется к атому $-N\!\!<$ в аминале или к двойной связи $>C=N-$ в енамине. В результате последующих гидролитических превращений образовавшихся интермедиатов получаются конечные продукты реакции.

Процесс получения химического продукта с участием медиаторов может происходить путем введения последних непосредственно в электролизер. В этом случае медиатор вводится в количествах, много меньших стехиометрических количеств, по реакции химического окисления или восстановления, а полный цикл процесса становится возможным лишь за счет многократной электрохимической регенерации медиатора.

Возможно также проведение химического окисления или восстановления исходного вещества в отдельном реакторе при последующем разделении конечных продуктов и веществ, образующихся в результате распада медиатора, и регенерации его в результате электрохимических реакций в отдельном электролизере. Такая система используется, например, при окислении боковых алкильных групп в алкилароматических соединениях в альдегидные группы с помощью аниона пероксидисульфата (яп. заявка 55—161079). Например, *n*-метокситолуол окисляется в анисовый альдегид:

$$n\text{-}CH_3OC_6H_4CH_3 + 2S_2O_8^- + H_2O \longrightarrow n\text{-}CH_3OC_6H_4CHO + 2H_2SO_4 \quad (III.53)$$

Раствор, содержащий сульфат-ион, после отделения анисового альдегида поступает в электролизер, где сульфат на аноде снова окисляется в пероксидисульфат, используемый затем в химическом реакторе для окисления *n*-метокситолуола.

Для получения химических продуктов возможно применение двойной системы медиаторов, схема которой может быть рассмотрена на примере системы $RCH=CHR'-Os^{8+}-K_3[Fe(CN)_6]$. Система используется следующим образом. Пропилен с помощью соединения восьмивалентного осмия окисляется в пропиленгликоль [165]:

$$CH_3CH=CH_2 + [OsO_4(OH)_2]^{2-} \xrightarrow{+2H_2O} CH_3\underset{HO}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} + [OsO_2(OH)_4]^{2-} \quad (III.54)$$

Шестивалентный осмий окисляется феррицианидом снова в восьмивалентный:

$$[OsO_2(OH)_4]^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2OH^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [OsO_4(OH)_2]^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \quad (III.55)$$

Роль электролиза сводится к электрохимической регенерации феррицианида окислением на аноде ферроцианида:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \xrightarrow[-e^-]{} [Fe(CN)_6]^{3-} \quad (III.56)$$

Непрямое электрохимическое окисление или восстановление не обязательно протекает в присутствии медиаторов, заранее введенных в электрохимическую систему. Медиаторы могут генерироваться в результате электрохимической реакции, протекающей на электроде с участием исходного вещества, непрерывно вводимого в систему извне. Типичным примером таких реакций являются процессы непрямого окисления с участием супероксида, генерируемого электровосстановлением на катоде кислорода при электролизе растворов некоторых электролитов в апротонных растворителях:

$$O_2 \xrightarrow{+e^-} O_2^- \qquad (III.57)$$

С помощью супероксидного иона удалось, например, превратить эфиры некоторых карбоновых кислот, нитрилы, N,N-диалкиламиды, сульфоны, алифатические нитросоединения соответственно в α-гидроксикислоты, кетоны и кислоты, альдегиды и кетоны, в том числе α,β-ненасыщенные [172].

Гетерогенные переносчики электронов обычно влияют на электрохимические реакции получения химических продуктов, находясь в твердой фазе на поверхности электрода. Каталитическое влияние такого рода медиаторов рассматривается в гл. I.

Для интенсификации процесса электрохимического окисления химических веществ, содержащихся в малых концентрациях, может быть предложена двухфазная система катализаторов-переносчиков. Например, электрохимическое окисление фенола рекомендуется проводить в присутствии значительных количеств диоксида марганца, суспендированного в разбавленном растворе сульфата калия (0,01 *М*), содержащем $5 \cdot 10^{-2}$—5×10^{-3} моль/л фенола [173]. Об эффективности диоксида марганца в качестве катализатора-переносчика свидетельствуют данные, приведенные в табл. III.9.

Вероятно, высокое содержание равномерно распределенных частиц MnO_2 по объему раствора обеспечивает адсорбцию на их поверхности молекул фенола даже при очень низком их содержании.

Таблица III.9. Данные, характеризующие влияние диоксида марганца на окисление фенола (содержание MnO_2 — 40 г/л, анод и катод — Pt, анодная плотность тока 0,25 кА/м², объемная плотность тока 0,8 кА/л)

Концентрация фенола, мг/л			Степень превращения фенола	
исходная	после электролиза			
	с MnO_2	без MnO_2	с MnO_2	без MnO_2
250	92	240	63	4
1500	150	980	90	35
5000	275	—	94	—

Системы со взвешенными в растворе частицами катализаторов-переносчиков, вероятно, могут применяться и для селективного электрохимического превращения химических веществ при их малом содержании в растворе.

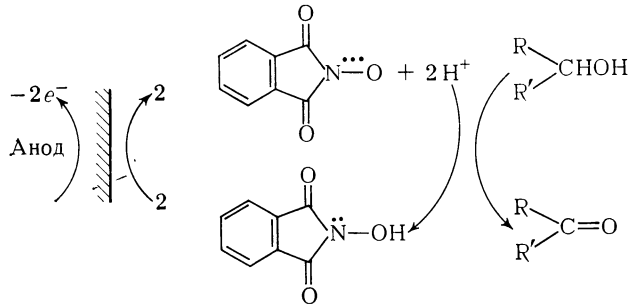
Другим примером двухфазной системы с использованием катализаторов-переносчиков являются процессы электровосстановления нитросоединений, плохо растворимых в воде. Предлагается вариант электролиза эмульсии органического растворителя (бензол, толуол, хлороформ и др.), содержащего исходное нитросоединение, в водном растворе солей некоторых металлов, предпочтительно цинка или олова [174]. Ион металла разряжается на катоде, образуя осадок в губчатой форме. Металл взаимодействует с нитросоединением, находящимся в органической фазе, восстанавливая его в соответствующий амин. Основное преимущество данной системы медиаторов заключается в возможности проведения процесса электрохимического осаждения металла из водного раствора при очень высоких катодных плотностях тока — до 5 кА/м^2 с высокими выходами по току (до 98%). Достаточно эффективно протекает и восстановление нитросоединения за счет взаимодействия с осажденным на катоде металлом, т. е. применение двухфазной системы в данном случае позволяет существенно интенсифицировать процесс.

Примерно аналогичный принцип был использован при электрохимическом хлорировании нафталина [175]. В этом случае электролизу подвергался нафталин в эмульсии метиленхлорид — вода, насыщенной хлоридом натрия и содержащей добавки $5 \cdot 10^{-2}$ *M* $(C_4H_9)_4NHSO_4$. При введении добавок хлорида цинка образуется межфазный переносчик $[(C_4H_9)_4N^+]_2ZnCl_4^{2-}$, в присутствии которого выход 1-хлорнафталина возрастает соответственно по веществу от 56 до 92% и по току — от 33 до 49%.

В последнее время для проведения реакций окисления в объеме раствора получают распространение редокс-системы, основанные на органических соединениях, способных приобретать заряд или менять валентность в результате анодной электрохимической реакции. Системы с органическими медиаторами привлекают возможностью создания гомогенной системы в неводных средах, в которых переносчики минерального происхождения малорастворимы. В качестве органических медиаторов могут применяться, например, третичные амины при окислении серосодержащих соединений и эфиров [164], а также сульфиды при окислении гидроксильных групп [164].

Недавно появились работы, в которых в качестве медиаторов при окислении некоторых спиртов используется N-гидроксилфталимид [176]. Для перевода N-гидроксилфталимида в анионную форму с целью снижения потенциала электрохимической регенерации в систему вводится некоторое количество пиридина. В этом случае механизм участия медиатора в окисле-

нии, например, вторичных спиртов до кетонов может быть выражен с помощью следующей схемы:



В данной системе выходы кетонов по веществу колеблются в зависимости от природы исходного спирта в интервале 60—95%, а процесс регенерации медиатора протекает в том же электролизере при анодном потенциале 0,85 В.

N-Гидроксилфталимид может быть использован и для окисления первичных спиртов в соответствующие альдегиды в неводных растворителях, однако эффективность данной реакции (за исключением окисления этанола в ацетальдегид) недостаточно велика.

Описана реакция окисления ряда производных бензиловых спиртов в присутствии таких органических медиаторов, как третичные амины [177]. Процесс электролиза может быть описан следующей схемой. На аноде протекает реакция окисления третичного амина:

$$Ar_3N \xrightarrow[-e^-]{} Ar_3N^{\cdot +} \qquad (III.58)$$

Образовавшийся в результате анодного окисления катион-радикал взаимодействует с производными бензилового спирта:

$$Ar_3N^{\cdot +} + PhCH_2OH \longrightarrow PhCH_2OH^{\cdot +} + Ar_3N \qquad (III.59)$$

Чтобы направить реакцию в сторону образования соответствующего альдегида, необходимо присутствие акцепторов протонов B, в качестве которых рекомендуется применять 2,6-лутидин или карбонат натрия. Далее реакция протекает по следующей схеме:

$$PhCH_2OH^{\cdot +} + B \longrightarrow Ph\dot{C}HOH + HB^+ \qquad (III.60)$$

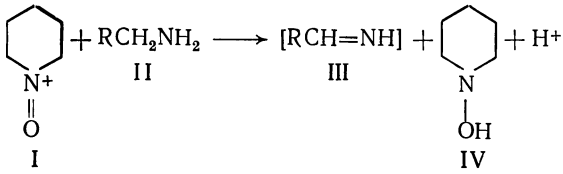
$$Ph\dot{C}HOH + Ar_3N^{\cdot +} \longrightarrow Ph\overset{+}{C}HOH + Ar_3N \qquad (III.61)$$

$$Ph\overset{+}{C}HOH + B \longrightarrow PhCHO + HB^+ \qquad (III.62)$$

Благодаря использованию органического медиатора процесс можно проводить в неводных растворителях (ацетонитрил, ацетонитрил — метанол, ацетонитрил — метиленхлорид) в присутствии электролита — перхлората лития.

Выходы альдегидов по веществу колеблются в зависимости от природы исходного спирта в интервале 67—100%, по току — 15—80%.

Эффективным медиатором органического происхождения может быть ион нитрозония (I), генерируемый электрохимическим окислением 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксида или 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксида [178]. Этот ион, взаимодействуя с различными аминами (II) в безводном ацетонитриле или в смеси $CH_3CN—H_2O$ (электролит — перхлорат лития) в присутствии акцепторов протонов — 2,6-лутидина, окисляет их в соответствующие нитрилы с высокими выходами по следующей схеме:

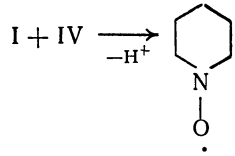


(III.63)

Имин III либо гидролизуется с образованием альдегида или кетона (в водноорганической среде), либо, взаимодействуя с ионом нитрозония I, превращается в нитрил:

$$RCH{=}NH + I \longrightarrow RC{\equiv}N + IV + H^+ \qquad (III.64)$$

Гидроксиламин IV восстанавливает I в исходный оксид:



(III.65)

который на аноде снова окисляется в ион нитрозония и т. д.

Выходы нитрилов в зависимости от природы исходного амина, природы растворителя и других условий колеблются в довольно широких пределах, достигая в некоторых случаях 93%.

Органическим катализатором-переносчиком может служить бензонитрил BZN, который с достаточно высокой эффективностью используется как гомогенный катализатор при карбоксилировании стирола Sty [167]. Реакция протекает по следующей схеме:

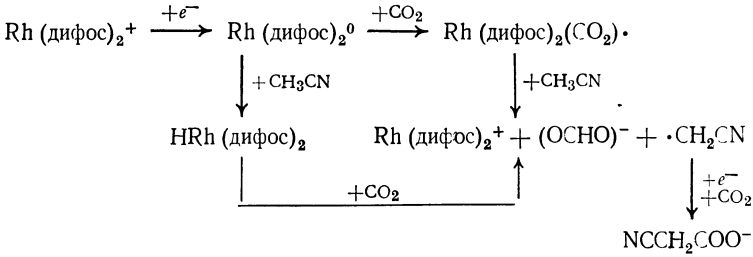
$$BZN \overset{+e^-}{\rightleftharpoons} BZN^{-\cdot} \qquad (III.66)$$

$$BZN^{-\cdot} + CO_2 \longrightarrow BZN + CO_2^{-\cdot} \qquad (III.67)$$

$$CO_2^{-\cdot} + Sty \longrightarrow StyCOO^- \qquad (III.68)$$

Добавки бензонитрила оказываются достаточно эффективными и при синтезе щавелевой кислоты. Введение в систему добавок бензонитрила снижает катодный потенциал на 0,25—0,4 В.

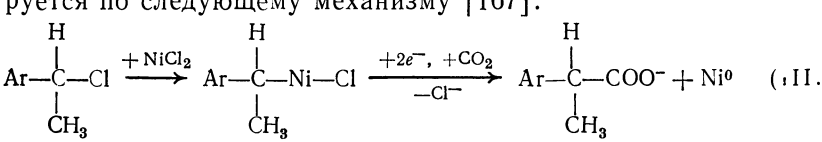
В некоторых случаях введение в систему добавок связано с образованием промежуточных соединений, в результате распада которых целевой продукт реакции получается, например, при более низком потенциале. Характерными примерами таких процессов являются реакции электрохимического карбоксилирования с участием газообразного CO_2. В качестве такого рода гомогенных катализаторов могут применяться, например, соединения родия, в частности $Rh(дифос)_2Cl$ [167]. В присутствии ацетонитрила процесс протекает по следующей схеме:



Благодаря использованию катализатора потенциал, при котором протекает электрохимическая реакция, т. е. образуется комплекс $Rh(дифос)_2^0$, на 0,7 В ниже, чем потенциал прямого электровосстановления CO_2.

Аналогичная реакция может быть проведена и с участием бензонитрила.

Реакция карбоксилирования арилэтил-1-хлорида катализируется по следующему механизму [167]:



(III.70)

Конечным продуктом является арил-2-пропионовая кислота, которая применяется как антивоспламенительный агент.

Интересным примером процессов электрохимического восстановления с участием промежуточных соединений является превращение непредельных спиртов в соответствующие углеводороды [167]. Например, кротиловый спирт на ртутном катоде в присутствии добавок иодида восстанавливается в смесь бутена-1 и бутена-2 (соотношение 20 : 1) по следующей схеме:

$$CH_3CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{+HI} CH_3CH{=}CHCH_2I \qquad (III.71)$$

$$CH_3CH{=}CHCH_2I \xrightarrow{+Hg} CH_3CH{=}CHCH_2HgI \qquad (III.72)$$

$$CH_3CH{=}CHCH_2HgI \xrightarrow{+HI} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HgI_2 \qquad (III.73)$$

$$HgI_2 \xrightarrow{+2e^-} Hg + 2I^- \qquad (III.74)$$

$$CH_3CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+,\ +2e^-} CH_2CH_2CH{=}CH_2 \qquad (III.75)$$

Аналогичным путем могут восстанавливаться бутен-2-диол-1,4, пропаргиловый спирт, коричный спирт и некоторые другие непредельные соединения.

Глава IV

РАСТВОРИТЕЛИ

Растворителям принадлежит существенная роль в создании гомогенных растворов, при электролизе которых протекают реакции получения тех или иных химических продуктов. Для проведения электрохимических реакций используются как вода, так и неводные растворители, а также их смеси.

В зависимости от выполняемой роли в электрохимических реакциях к растворителям предъявляются различные требования, сочетание которых, однако, не всегда осуществимо практически:

растворитель, используемый как среда для проведения электрохимических реакций, должен сохранять инертность и не участвовать в этих реакциях в области потенциалов, при которых протекает окисление или восстановление;

растворитель, который является одновременно компонентом реакционной смеси, должен окисляться или восстанавливаться в области потенциалов, соответствующих образованию целевых продуктов реакции;

растворитель должен растворять электроды с образованием хорошо проводящих ток систем и не вызывать разрушения малоизнашивающихся электродов;

растворитель должен хорошо растворять исходное вещество с образованием достаточно концентрированных гомогенных растворов;

растворитель должен обеспечивать легкое отделение продуктов после окончания электролиза;

неводный растворитель должен легко и с малыми потерями поддаваться регенерации при переработке раствора после электролиза с целью повторного использования;

растворитель должен быть дешев и доступен.

Одной из важнейших характеристик растворителя является диэлектрическая проницаемость ε. По значению этой характеристики все растворители могут быть разделены на две группы — полярные ($\varepsilon > 20 \div 25$) и малополярные или неполярные ($\varepsilon < 20$).

Основным условием пригодности того или иного растворителя для проведения различных реакций электролиза является способность его образовывать достаточно хорошо проводящие ток растворы электролитов. Поэтому растворители с очень низкими значениями диэлектрической проницаемости, как правило, не могут использоваться в качестве среды для проведения электрохимических реакций.

Растворители с точки зрения протонодонорной активности можно классифицировать на протонные и апротонные. Про-

Таблица IV.1. Классификация и свойства растворителей

Растворители	$T_{кип}$, °C	$T_{пл}$, °C	ε
I. Полярные протонные			
Жидкий аммиак (—30 °C)	—199,0	—77,8	22,0
Этанол	78,5	—114,4	26,4
Метанол	64,5	—97,5	32—33
Этиленгликоль	78,3	—114,5	38,0
Муравьиная кислота	100,7	—84,0	56—57
Вода	100,0	0,0	80,1
II. Полярные апротонные			
Гексаметапол	235	—5÷ —7	30,0
Ацетонитрил	81,6	—42,7	36—37
Нитрометан	—	—	36—37
Диметилформамид	168	—61,0	37—38
Диметилацетамид	165,0	—20,0	38,9
4-Бутиролактон	204,0	—43,0	41,8
Сульфолан	285,0	—28,0	44—45
Диметилсульфоксид	189,0	18,6	45—49
Пропиленкарбонат	241,0	—49,0	65,0
Этиленкарбонат	248,0	36,0	89,0
III. Неполярные протонные			
п-Крезол	203,0	34,0	5,0
Анилин	184,4	—6,2	6,9
Фенол	182,0	43,0	9—10
трет-Бутанол	82,8	25,5	12,3
втор-Бутанол	99,5	—	16,3
н-Бутанол	117,7	—80,0	17,7
IV. Неполярные апротонные			
Диоксан	101,2	11,7	2—25
Моноглим	—	—	6—7
Диглим	—	—	7—7,5
Тетрагидрофуран	65,0	—65,0	7,4
Пиридин	115,0	—41,6	12,1

тонными являются растворители, способные к образованию водородных связей с анионами. Некоторые растворители, даже имеющие подвижный водород, например ацетонитрил, нитрометан, тем не менее по склонности к образованию водородных связей с анионами должны быть отнесены к апротонным.

Предложена классификация всех растворителей на четыре группы [179]: I — полярные протонные; II — полярные апротонные; III — неполярные протонные; IV — неполярные апротонные. Свойства некоторых растворителей приведены в табл. IV.1.

Протонные растворители могут классифицироваться и по иному принципу, например, на гидроксидные (вода, спирты, гликоли, фенолы), протоногенные (кислоты, значительно более сильные, чем вода), протонофильные (основания, значительно более сильные, чем вода).

Апротонные растворители имеют водород, но не обладают достаточно ярко выраженными кислотными и основными свой-

ствами (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, тетрагидрофуран).

При выборе растворителя следует учитывать не только его диэлектрическую проницаемость, но и способность ионов электролита или исходного вещества взаимодействовать с молекулами растворителя. Это свойство может существенно отразиться на зависимости растворяющей способности от диэлектрической проницаемости.

Как уже отмечалось выше, для проведения электролиза с целью получения неорганических соединений обычно в качестве растворителя используют воду, в которой хорошо растворимы различные электролиты, исходные вещества и продукты электролиза.

Для проведения электрохимических превращений органических соединений в гомогенной системе часто используются органические растворители, их смеси или водноорганические растворители, позволяющие получать достаточно концентрированные и обладающие хорошей электропроводностью растворы электролитов.

IV.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Выбор природы органического растворителя определяется свойствами исходных веществ и продуктов электролиза. Если растворитель при электролизе должен оставаться инертным, то потенциалы окисления и восстановления его должны быть со-

Таблица IV.2. Предельные значения потенциалов платинового анода в различных растворителях при 25 °С [электролит 0,1 М $(н\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$]

Растворитель	Потенциалы, В	
	катодные	анодные
1,2-Диметоксиэтан	—3,0*	+0,7*
Уксусная кислота	—1,7*	+2,0**
Тетрагидрофуран	—3,3***	+2,1***
Метиленхлорид	—1,7	+1,8
Пиридин	—2,2	+3,3****
Ацетон	—1,6	+1,6
Гексаметапол	—3,3***	+1,1***
N-Метилпирролидон	—3,3*	+1,4***
Метанол	—2,2*	+1,3
Нитрометан	—2,4***	+3,0***
Ацетонитрил	—2,6	+2,7
Диметилформамид	—2,7	+1,3
Диметилацетамид	—2,6	+1,3
Сульфолан	—2,3*	+3,3
Диметилсульфоксид	—2,7	+1,3
Пропиленкарбонат	—1,9	+1,7
Вода	—2,9*	+1,4

* Ртутный электрод; ** ацетат натрия — электролит; *** перхлорат лития — электролит; **** по другим данным только до 1,2 В.

ответственно более положительными или более отрицательными, чем потенциалы, при которых происходит превращение исходного вещества. Об областях потенциалов, при которых растворитель обладает устойчивостью, можно судить по данным, приведенным в табл. IV.2 [180].

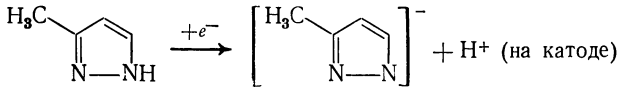
О роли природы растворителя, инертного в процессе электролиза, могут свидетельствовать следующие примеры. Электрохимическое восстановление нафталина может протекать с образованием 1,4- и 1,2-дигидронафталинов и тетралина [181]. Выход по току и соотношение между этими продуктами зависят от природы применяемого растворителя следующим образом:

Растворитель	Ацетонитрил	Диоксан	Тетрагидрофуран	Диметоксиэтан	Диглим
Выход по току, %					
1,4-дигидронафталина	27,9	43,0	43,6	49,5	38,8
1,2-дигидронафталина	7,4	22,3	26,8	30,3	34,9
тетралина	—	—	6,1	4,3	2,4

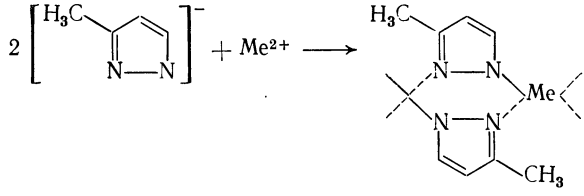
Таким образом, подбор растворителя для проведения какой-либо конкретной реакции электрохимического получения химического продукта должен производиться с учетом поведения органического растворителя на электроде и влияния его на направление других реакций.

Влияние природы растворителя достаточно четко проявляется при электрохимическом растворении металлов в присутствии азолов с образованием 3(5)-метилпиразольных полихелатов двухвалентных металлов [182]. Фоновыми электролитами в этой реакции служат хлориды натрия или калия. При электролизе протекают следующие реакции:

$$Me \xrightarrow[-2e^-]{} Me^{2+} \text{ (на аноде)} \qquad (IV.1)$$



(IV.2)



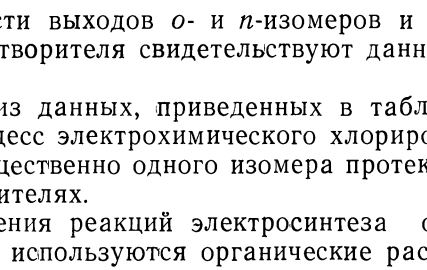
(IV.3)

Как видно из приведенных в табл. IV.3 данных, природа растворителя оказывает существенное влияние и в реакциях, протекающих с участием материала растворенного анода.

Таблица IV.3. Данные о влиянии природы растворителя на протекание процесса

Растворитель	Выход по веществу, %			
	Ni	Fe	Zn	Cd
Метанол	96,7	84,0	100,0	75,0
Этанол	90,0	64,0	58,0	36,0
Диметилформамид	—	50,0	57,8	35,0
Ацетонитрил	74,0	—	18,0	30,0

Изменение изомерного состава в зависимости от природы растворителя наблюдается при электрохимическом хлорировании алкоксибензола [183]:



(IV.4)

I а,б II а,б III а,б

где а — $R=CH_3$; б — $R=C_2H_5$.

О зависимости выходов *о*- и *п*-изомеров и их соотношения от природы растворителя свидетельствуют данные, приведенные в табл. IV.4.

Как видно из данных, приведенных в табл. IV.4, наиболее селективно процесс электрохимического хлорирования с образованием преимущественно одного изомера протекает в азотсодержащих растворителях.

Для проведения реакций электросинтеза органических соединений часто используются органические растворители, которые одновременно являются компонентами реакции, принимающими участие в образовании конечного продукта.

При электрохимическом окислении спиртов, главным образом метилового и этилового, происходит генерирование на ано-

Таблица IV.4. Выходы продуктов хлорирования алкоксибензолов (анод — Pt, электролит — LiCl, t=30 °C)

Растворитель	Выход, %						Соотношение между выходами *п*- и *о*-изомеров
	Iа	Iб	IIа	IIб	IIIа	IIIб	
Диметилформамид	—	—	94,4	—	5,5	—	17,1
Диметилацетамид	—	—	95,8	—	2,8	—	34,5
Формамид	85,0	—	8,3	—	1,3	—	6,4
	—	5,5	—	88,0	—	7,4	11,9
Метанол	40,0	—	43,6	—	12,7	—	3,4
	—	19,5	—	49,2	—	15,8	3,2

де промежуточных активных частиц, например радикалов $\cdot CH_3$, которые могут реагировать с присутствующими в растворе молекулами органического соединения с образованием соответствующего алкокси(метокси- или этокси-)соединения [184].

При электролизе раствора органического вещества, например, в уксусной кислоте [184] может происходить реакция этого вещества с возникающими в результате электрохимического окисления растворителя радикалами $CH_3COO\cdot$ (реакция ацетоксилирования). Аналогичные реакции замещения или присоединения могут происходить и с участием других промежуточных частиц, генерируемых в результате электрохимического окисления растворителя.

В некоторых случаях исходные вещества, участвующие в реакциях электрохимического получения химических соединений, смешиваются с органическим соединением в любых соотношениях. Образуется как бы двухкомпонентный растворитель, один или оба компонента которого участвуют в электрохимической реакции образования целевого продукта электролиза. Например, при электролизе метанольного раствора какого-либо карбоксилата в присутствии бутадиена происходит следующая реакция [185]:

$$R(CH_2)_nCOO^- \xrightarrow[-e^-,\ -CO_2]{} \underset{\mathrm{I}}{R(CH_2)_n\cdot} \xrightarrow{+2C_4H_6} \begin{cases} \rightarrow \underset{\mathrm{II}}{R(CH_2)_{n+1}CH{=}CH\dot{C}H_2} \\ \rightarrow \underset{\mathrm{III}}{R\dot{(CH_2)}_{n+1}CHCHCH_2} \end{cases} \qquad (IV.5)$$

где $R = CH_3OOC-$, $Cl-$, $-COOH$.

$$\mathrm{I} + \mathrm{I} \longrightarrow \underset{\mathrm{IV}}{R(CH_2)_{2n}R} \qquad (IV.6)$$

$$\mathrm{I} + \mathrm{II} \longrightarrow \underset{\mathrm{V}}{R(CH_2)_{n+1}CH{=}CH(CH_2)_{n+1}R} \qquad (IV.7)$$

$$\mathrm{I} + \mathrm{III} \longrightarrow \underset{\mathrm{VI}}{R(CH_2)_{n+1}\underset{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{CH}}{CH}(CH_2)_nR} \qquad (IV.8)$$

$$\mathrm{II} + \mathrm{III} - \begin{cases} \rightarrow \underset{\mathrm{VII}}{R(CH_2)_{n+1}CH{=}CHCH_2\underset{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{CH}}{CH}(CH_2)_nR} & (IV.9) \\ \rightarrow \underset{\mathrm{VIII}}{R(CH_2)_{n+1}CH{=}CH(CH_2)_2CH{=}CH(CH_2)_5R} & (IV.10) \end{cases}$$

Направление реакций и выходы продуктов, образующихся при электролизе (IV—VIII), зависят от концентрации бутадиена-1,3 в метанольно-бутадиеновой смеси, как это видно из рис.

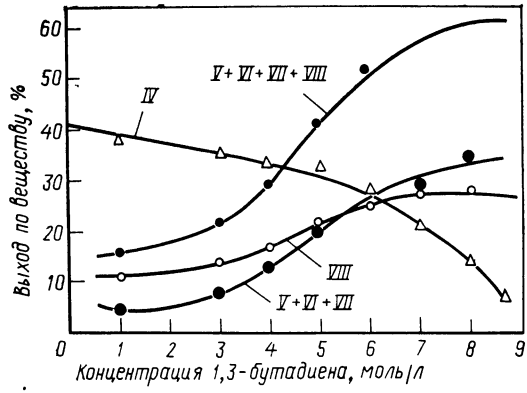


Рис. IV.1. Зависимость выхода по веществу продуктов электрохимического окисления карбоксилатов в присутствии бутадиена-1,3.

IV.1. С ростом содержания в метаноле бутадиена-1,3 подавляется реакция образования вещества IV и увеличиваются выходы продуктов, в состав которых входит 1,3-бутадиен, т. е. вклад компонента в образование химических продуктов возрастает с увеличением его доли в растворителе.

Можно привести пример, когда в образовании конечных продуктов участвуют оба компонента растворителя, например, электрохимическое метоксилирование бутадиена-1,3 [185] при электролизе метанольно-бутадиенового раствора, содержащего в качестве фонового электролита гидроксид калия. Протекающие реакции могут быть представлены в виде схемы

$$CH_3OH \xrightarrow[-e^-]{} \underset{I}{CH_3O\cdot} + H^+ \qquad (IV.11)$$

$$2I + 2C_4H_6 \longrightarrow \begin{cases} \underset{II}{H_3COCH_2CH{=}CH\dot{C}H_2} \\ \underset{III}{H_3COCH_2\dot{C}HCH{=}CH_2} \end{cases} \qquad (IV.12)$$

$$I + II \longrightarrow \underset{IV}{H_3COCH_2CH{=}CHCH_2OCH_3} \qquad (IV.13)$$

$$I + II \longrightarrow \underset{V}{H_3COCH_2CH{=}CH(CH_2)_2CH{=}CHCH_2OCH_3} \qquad (IV.14)$$

$$II + III \longrightarrow \underset{VI}{H_3COCH_2CH(CH{=}CH_2)CH_2CH{=}CHCH_2OCH_3} \qquad (IV.15)$$

Выходы стабильных продуктов электрохимического метоксилирования IV—VI также увеличиваются с ростом концентрации в метаноле 1,3-бутадиена.

Выходы химических продуктов при электролизе неводных растворов зависят не только от природы применяемого растворителя, что достаточно хорошо иллюстрируется рядом примеров. Например, при электрохимическом окислении алкилбромидов в ацетонитриле выход продуктов реакции — соответствую-

Таблица IV.5. Выходы по току продуктов ацетамидирования алкилбромидов

Алкилбромид	Электролит	Продукт реакции	Выход по току, %
1-Бутилбромид	$(C_2H_5)_4NBF_4$	N-*трет*-Бутилацетамид	83,0
2-Бромпропан	$(C_2H_5)_4NBF_4$	N-2-Ацетамидопропан	40,0
	$LiClO_4$	То же	70,0
2-Бромбутан	$LiClO_4$	N-2-Ацетамидобутан	60,0
	$(C_2H_5)_4NBF_4$	То же	41,0

щих ацетамидопроизводных — существенно зависит от природы электролита, что видно из табл. IV.5 [186].

Помимо растворимости в органическом растворителе и влияния на природу продуктов электрохимической реакции природа электролита определяется и предельными значениями электродных потенциалов, ниже которых данный электролит не участвует в электрохимических реакциях на катоде или аноде. Оценка этих характеристик электролита также важна при выборе электрохимической системы, применяемой в синтезе химических продуктов. Значения предельных потенциалов для некоторых электролитов и растворителей приведены в табл. IV.6 [187].

Анализ растворителей, применяемых для получения различных органических соединений и электролитов, позволил обобщить данные, представленные в табл. IV.7.

Выбор растворителя и электролита производится с учетом природы электрохимической реакции, исходного и конечного продуктов.

Таблица IV.6. Предельные значения потенциалов платинового электрода (отн. н. к. э.) в ряде систем неводный растворитель — электролит

Растворитель	Электролит	Потенциалы, В	
		катодные	анодные
Диметилсульфоксид	$LiClO_4$	—3,4	+1,3
Гексаметапол	$LiClO_4$	—3,3	+1,0
Тетрагидрофуран	$LiClO_4$	—3,2	+1,6
Ацетонитрил	$LiClO_4$	—3,0	+2,5
Метанол	$LiClO_4$	—1,0	+1,3
Нитрометан	$Mg(ClO_4)_2$	—2,6	+2,2
Пропиленкарбонат	$(C_2H_5)_4NClO_4$	—1,9	+1,7
Пиридин	$(C_2H_5)_4NClO_4$	—2,2	+3,3
Сульфолан	$(C_2H_5)_4NClO_4$	—2,2	+3,0
Нитробензол	$(н\text{-}C_3H_7)_4NClO_4$	—0,7	+1,6
Диметилформамид	$(н\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$	—2,8	+1,6
Метиленхлорид	$(н\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$	—1,7	+1,8
Ацетон	$(н\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$	—1,0	+1,6
Ацетонитрил	$(C_2H_5)_4NBF_4$	—1,8	+3,2
Уксусная кислота	$NaOOCCH_3$	—1,0	+2,0
Метанол	KOH	—1,0	+0,6

Таблица IV.7. Органические растворители и электролиты для них

Растворители	Электролиты
I. Полярные протонные	
Уксусная кислота	CH_3COONa, CH_3COOK, CF_3COONa, HCl, $NaClO_4$, $LiClO_4$, $LiNO_3$, NH_4NO_3, $MgBr_2$, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_4H_9)_4NClO_4$, $(C_4H_9)_4NOOCCH_3$, $(CH_3)_4NTsO$*, $(C_2H_5)_4NTsO$, $(C_4H_9)_4NBF_4$, $LiCl$, KCl, $ZnCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $HClO_4$
Трифторуксусная кислота	$(C_4H_9)NBF_4$
Метанол	$LiCl$, $MgCl_2$, HCl, KOH, CH_3ONa, CH_3COONa, $MgBr_2$, NH_4Cl, NH_4Br, CH_3OLi, NH_4NO_3, $LiClO_4$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, NH_4ClO_4, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_4NTsO$, $(CH_3)_4NPF_6$, $(C_2H_5)_4NBF_4$, $(C_4H_9)_4NBF_4$, CH_3OK
Этиленгликоль	CH_3COONa, карбоксилаты
Этанол	Na_2SO_4, $LiCl$, NH_4Br, $(CH_3)_4NBr$, $(C_4H_9)_4NBr$, $(CH_3)_4NClO$, $(C_4H_9)_4NBF_4$, $LiClO_4$, $LiBr$, KOH
II. Полярные апротонные	
Ацетонитрил	$LiClO_4$, $NaBr$, $MgBr_2$, $NaClO_4$, CH_3COOK, $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_2H_5)_4NBr$, $(CH_3)_4NBF_4$, $(C_4H_9)_4NBF_4$, $(C_2H_5)_4NTsO$, $(C_4H_9)_4NClO_4$, $(CH_3)_4NF\cdot 2HF$, $(C_2H_5)_4NF\cdot 3HF$, $(C_2H_5)_4NF\cdot 3HF$
Нитрометан	KNO_3, $NaNO_3$, $KClO_4$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $LiClO_4$, $(C_4H_9)_4NNO_3$, $(CH_3)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_4NBF_4$
Гексаметапол	$LiCl$, $LiBr$, $NaClO_4$, $LiClO_4$, карбоксилаты, $(C_4H_9)_4NBr$, $(C_7H_{15})_4NBr$, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_4H_9)_4NClO_4$
Диметилформамид	$LiCl$, $LiBr$, $LiClO_4$, AgF, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_4H_9)_4NClO_4$, $(C_4H_9)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_4H_9)_4NI$, $(C_4H_9)_4NTsO$, $LiTsO$, C_6H_5COOH
Сульфолан	HCl, H_2SO_4, $LiNO_3$, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $LiClO_4$, $NaClO_4$
Диметилацетамид	$LiCl$, карбоксилаты, $NaClO_4$
Диметилсульфоксид	$LiCl$, $NaBr$, KBr, $NaOH$, $NaClO_4$, $LiClO_4$, $NaNO_3$, $(CH_3)_4NCl$, $MgCl_2$, $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_4H_9)_4NClO_4$, карбоксилаты, $KClO_4$, CH_3COONa
Формамид	$LiCl$, KCl, KNO_3, $NaClO_4$
Пропиленкарбонат	$(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_4H_9)_4NClO_4$
Нитробензол	$(C_3H_7)NClO_4$
III. Неполярные протонные	
Изопропанол	$(C_4H_9)_4NBr$
н-Бутанол	NH_4NO_3, $SnBr_2$, $(C_4H_9)_4NBF_4$

Растворители	Электролиты
Метиламин	$LiCl$
Этилендиамин	$LiCl$, $NaNO_3$, $(CH_3)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NNO_3$, $(C_2H_5)_4NClO_4$
Этиламин	$LiCl$
IV. Неполярные апротонные	
Диглим	$(C_2H_5)_4NTsO$, соли тетрабутиламмония
Диэтиловый эфир	$LiB(C_2H_5)_4$, $RMgCl(R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13})$, $MgBr_2$, $AlCl_3$ $AlCl_3$—$LiCl$
Циклогексан	$B(C_6H_{11})_3 + KB(C_6H_{11})_4$
Диоксан	$NaB(C_8H_{17})_4$, $(C_4H_9)_4NBr$, $(C_4H_9)_4NI$
Тетрагидрофуран	$TiCl_4$, $(C_4H_9)_4NBF_4$, $LiClO_4$, $(C_4H_9)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NPF_6$, $NaB(C_2H_5)R_3(R_3 = C_4H_9, C_6H_5, C_{18}H_{37})$, $RMgCl_2(R = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5)$, $NaB(C_2H_5)F_3$, $NaB(CH_3)_4$, $KB(CH_3)_4$
Метиленхлорид	$(C_4H_9)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_4H_9)_4NPF_6$, $(C_4H_9)_4NBF_4$, $(C_3H_7)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_3NTsO$
Пиридин	$LiCl$, $TiCl_4$, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_4H_9)_4NOOCCH_3$, $NaNH_2B(C_2H_5)_3$, $(C_4H_9)_4NNO_3$, $(C_4H_9)_4NBr$
N-Метилпирролидон	$MnBr_2$, $MnCl_2$

* TsO — тозилат-ион, анион *п*-толуолсульфокислоты.

Ряд процессов, протекающих при электролизе органических растворителей, содержащих электролит и исходное вещество, весьма чувствителен к различным добавкам. Прежде всего необходимо оценить роль добавок воды. В ряде процессов введение добавок воды существенно не отражается на получении химических продуктов, и, как будет сказано ниже, водноорганические растворители могут быть рекомендованы для проведения электрохимических процессов. Однако имеется ряд примеров, когда введение даже небольших количеств воды резко изменяет направление электрохимической реакции и приводит к падению выхода целевого продукта. Характерным примером такого процесса является реакция анодной конденсации карбоксилатов, в частности монометиладипината:

$$2CH_3OOC(CH_2)_4COO^- \xrightarrow[-2e^-,\ -2CO_2]{} CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 \qquad (IV.16)$$

Зависимость выхода по току продукта анодной конденсации монометиладипината от добавок воды к органическому растворителю (метанол) представлена на рис. IV.2 [188]. Как видно из данного рисунка, при очень малом содержании воды

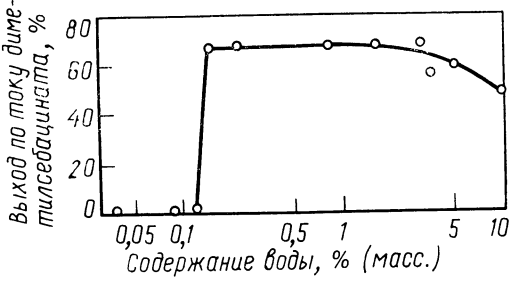


Рис. IV.2. Зависимость выхода по току диметилсебацината от содержания воды.

(<0,1%) выход по току падает практически до 0. Максимальное значение выхода по току (около 66—68%) поддерживается при содержании воды в пределах 0,15—2,0% (масс.). Снижение выхода по току при концентрации воды больше 2% (масс.) связано с увеличением доли тока на побочную электрохимическую реакцию выделения кислорода в результате окисления молекул H_2O за счет повышения активности последней.

Существенно повышается выход по току продуктов анодной конденсации монометиладипината — диметилсебацината при введении в метанольный раствор добавок высших спиртов. Об эффекте влияния добавок высших спиртов свидетельствуют данные, приведенные на рис. IV.3 [189]. Высшие спирты, адсорбируясь на аноде, подавляют побочную электрохимическую реакцию окисления растворителя (метанола) и увеличивают долю тока на окисление монометиладипината в диметилсебацинат.

Введение в раствор небольших количеств добавок некоторых органических соединений, адсорбирующихся на электроде в определенной области потенциалов, позволяет в ряде случаев осуществить реакции, не протекающие в отсутствие этих добавок. Например, в реакции анодной конденсации с образованием димерных продуктов не вступают некоторые карбоксилаты, называемые «аномальными». К числу таких карбоксилатов при-

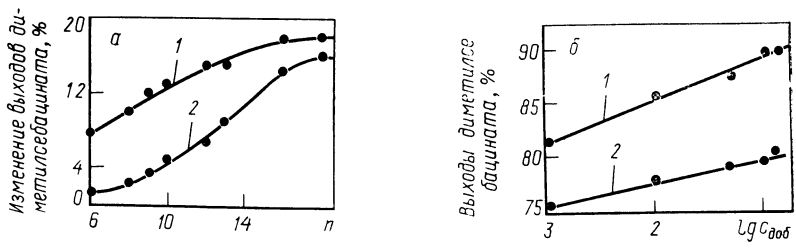


Рис. IV.3. Зависимость изменения выходов по току (*1*) и по веществу (*2*) диметилсебацината от числа метиленовых групп в молекуле спирта *n* (*а*) и зависимость выходов по току (*1*) и по веществу (*2*) диметилсебацината от концентрации цетилового спирта (*б*).

надлежат монометиловый эфир малеиновой кислоты и бензойная кислота. Введение в раствор некоторых добавок, адсорбирующихся на аноде в области потенциалов, оптимальных для реакции анодной конденсации, оказывает промотирующее влияние на эту реакцию с участием «аномальных» карбоксилатов, т. е. при окислении монометилового эфира малеиновой кислоты в метаноле образуется диметилмуконат, а при окислении бензойной кислоты — дифенил [190].

Корреляция между величиной $\lg(i_0/i)$ (где i_0 — ток окисления без добавки, а i — ток окисления в растворах с добавкой) и природой добавки наблюдается при анализе приведенных ниже данных, характеризующих зависимость выхода дифенила от природы добавки:

Добавка	Изопрен	Бутадиен	Пиперилен	Циклогексен	Бензол	Тетрагидрофуран
$\lg(i_0/i)$	0,91	0,31	0,33	0,28	0,0	0,0
Относительное увеличение выхода дифенила	8,25	5,1	5,02	3,2	1,02	1,0

Приведенный пример подтверждает роль добавки, адсорбирующейся в определенной области потенциалов, и важность удачного выбора ее для проведения реакции данного типа.

Аналогичный, но более значительный эффект оказывают добавки на выход диметилмуконовой кислоты при анодной конденсации монометилового эфира малеиновой кислоты. По эффекту действия добавки в этом случае располагаются в ряд: толуол < циклогексен < бензол < изопрен < бутадиен. Предельная концентрация добавки находится в интервале 0,1—0,25 моль/л. При больших концентрациях добавки начинают участвовать в образовании продуктов электролиза.

IV.2. СМЕШАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

В ряде случаев для проведения реакций электрохимического получения химических продуктов используются двух- и даже трехкомпонентные органические растворители. Применение смешанных растворителей позволяет создавать системы, благоприятные как для растворения электролитов, так и исходных веществ. Некоторые смешанные органические растворители и электролиты для них, применявшиеся при электрохимическом получении органических соединений, приведены в табл. IV.8.

IV.3. ВОДНООРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Гомогенные растворы в ряде случаев могут быть созданы на основе смешанных водноорганических растворителей. Такие системы позволяют использовать наряду с дорогими и дефицитными достаточно дешевые и доступные электролиты — мине-

Таблица IV.8. Смешанные органические растворители и электролиты для них

Растворители	Электролиты
Метанол — ацетонитрил	CH_3ONa, $LiBF_4$, карбоксилаты
Метанол — 1,2-дихлорбензол	$(C_2H_5)_4NBr$
Метанол — этиленгликоль	Карбоксилаты
Метанол — пиридин	»
Метанол — диметилформамид	»
Этанол — ацетонитрил	$LiClO_4$
Этанол — метиламин	LiCl
Этанол — тетрагидрофуран	$(NH_4)H_2PO_4$
Этанол — пентафторбензол	$(C_2H_5)_4NBr$
Уксусная кислота — нитрометан	$(CH_3COO)_3Ni$, $(CH_3COO)_3Mn$
Уксусная кислота — диметилформамид	H_2SO_4
Метиленхлорид — трифторуксусная кислота — перфторацетон	$(C_4H_9)_4NClO_4$
Метиленхлорид — уксусная кислота	$(C_4H_9)_4NBF_4$, $LiClO_4$
Метиленхлорид — трифторуксусная кислота	$(C_4H_9)_4NBF_4$
Ацетонитрил — пиридин	$NaClO_4$
Ацетонитрил — толуол	$(CH_3)_4NClO_4$
Ацетонитрил — уксусная кислота	CH_3COOK, CH_3COONa
Тетрагидрофуран — ангидрид уксусной кислоты	$(C_4H_9)_4NBF_4$
Гексаметапол — *н*-пропанол	LiCl
Диметилсульфоксид — тетрагидрофуран	NaBr
Диметилсульфоксид — толуол	NaBr
Диметилсульфоксид — гептан	LiCl
Диметилсульфоксид — диметилформамид	LiCl, LiBr, $LiNO_3$, $(C_2H_5)_4NCl$, $LiClO_4$ $(C_2H_5)_4NClO_4$
Ацетонитрил — диметилформамид	

ральные кислоты, щелочи и соли. Некоторые водноорганические растворители и электролиты для них представлены в табл. IV.9.

В некоторых случаях в качестве органической компоненты водоорганического растворителя может служить соединение одного класса с исходным или конечным продуктом электролиза, но вследствие ряда причин, например стерических затруднений, не реагирующее на электроде в данной области потенциалов.

Примером таких органических составляющих водноорганиг-

Таблица IV.9. Водноорганические растворители и электролиты для них

Растворители	Электролиты
Метанол — вода	KOH, LCl, NH_4NO_3, $HClO_4$, $LiClO_4$, $(C_4H_9)_4NC$
Этанол — вода	HCl, H_2SO_4, NaOH, $LiClO_4$
Этанол — метилацетат — вода	$(C_2H_5)_4NBr$
Изопропанол — вода	KOH
трет-Бутанол — вода	KOH, K_2CO_3
Уксусная кислота — вода	H_2SO_4, HCl
Ацетонитрил — вода	CH_3COONa, $MgSO_4$, HCl, NaCl, NaBr, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, $LiNO_3$, H_2SO_4, $(CH_3)_4NBF_4$, $(C_2H_5)_4NTsO$, карбоксилаты, $(C_2H_5)_4NNO_3$
Ацетонитрил — тетрагидрофуран — вода	$MgBr_2$, LiBr. NaBr, KBr, $MgCl_2$, MgI_2, NaI, NH_4Br
Этилендиамин — вода	NH_4Cl, $(C_4H_9)_4NBr$
Диоксан — вода	H_2SO_4, $(C_4H_9)_4NCl$, HCl, $(C_2H_5)_4NBr$, KOH, Na_2HPO_4, LiCl
Сульфолан — вода	HCl
Диглим — вода	$(C_4H_9)_4NBr$
Пиридин — вода	NaOH
Диметилсульфоксид — вода	H_2SO_4
Диметилформамид — вода	$(C_2H_5)_4NI$, $NaNO_3$
Ацетон — вода	KOH
Метиленхлорид — вода	NaCl
Метиленхлорид — диоксан — вода	$HClO_4$

ческого растворителя могут служить третичные спирты, которые в некоторых случаях не окисляются в той области потенциалов, в которой протекает электрохимическое окисление, например, первичных или вторичных спиртов, альдегидов или аминов. Описан ряд процессов электрохимического окисления в водных щелочных растворах, содержащих в качестве органического растворителя третичный бутиловый спирт, что позволяет создавать гомогенные растворы достаточно высоких концентраций при окислении слабо растворимых в воде алифатических или ароматических спиртов и альдегидов в соответствующие кислоты [167].

IV.4. ДВУХФАЗНЫЕ ВОДНООРГАНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В отдельных случаях электролизу подвергаются системы, состоящие из двух несмешивающихся растворителей. Практически речь идет о несмешивающихся водноорганических рас-

творителях. Можно сформулировать следующие преимущества электролиза с применением двухфазных водноорганических растворителей [191]:

продукт электролиза может экстрагироваться из водного раствора органическим растворителем, откуда его легко выделить доступными методами;

экстракция продукта электролиза органическим растворителем предотвращает его участие в побочных химических и электрохимических реакциях, протекающих в водной фазе;

водный раствор может буферировать органическую фазу;

уменьшается расход электроэнергии по сравнению с электролизом растворов электролитов в органических растворителях;

водная фаза является дешевым и доступным источником нуклеофилов в реакциях электрохимического замещения и присоединения;

экстракция конечного продукта органическим растворителем предотвращает его налипание на поверхность электрода, приводящее к повышению напряжения и торможению процесса электролиза.

Эффективность электролиза с применением двухфазного растворителя, органический компонент которого служит экстрагентом, можно иллюстрировать процессом электрохимического восстановления 4-нитрозодифениламина в 4-аминодифениламин [192]:

$$C_6H_5NHC_6H_4NO \xrightarrow{+4e^-,\ +4H^+} C_6H_5NHC_6H_4NH_2 \qquad (IV.17)$$

При электролизе водного раствора в отсутствие органического растворителя конечный продукт налипает на поверхность катода. Применение водно-метанольного растворителя (80% метанола) устраняет пленку продукта электролиза, однако это сопровождается снижением выхода по току до 10%.

Для эффективного удаления из раствора продукта электролиза предложена экстракция не смешивающимся с водой растворителем. Эффективность применения органических растворителей характеризуется данными, приведенными в табл. IV.10 [192].

Роль растворителя, создающего двухфазную систему и являющегося одновременно растворителем, к сожалению, до настоящего времени не получила должной оценки, и проблема подбора наиболее подходящего растворителя производится в большинстве случаев эмпирически.

Таблица IV.10. Влияние природы растворителя на выходы 4-аминодифениламина (количество растворителя — 50% по объему от водно-метанольной фазы)

Растворитель	Выходы продукта, %		Растворитель	Выходы продукта, %	
	по веществу	по току		по веществу	по току
Без растворителя	95,6	33,6	Толуол	99,4	78,4
Бензол	97,8	63,5	*п*-Ксилол	100,0	79,0

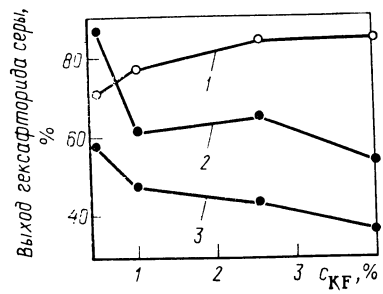


Рис. IV.4. Зависимость выходов гексафторида серы от концентрации фторида калия:

1 — выход по току водорода; *2* — выход по веществу гексафторида серы; *3* — выход по току гексафторида серы.

Как следует из приведенных в табл. IV.10 данных, органический растворитель, экстрагирующий конечный продукт из водной фазы, позволяет увеличить выход по току в два с лишним раза. Аналогичный эффект наблюдается при электрохимическом окислении диалкиламина в двухфазной системе H_2O—$CHCl_3$ [CH_2Cl_2, $C(CH_3)_2Cl_2$] при соотношении компонентов 3 : 20 в присутствии CS_2 [30]. Продукт реакции — дисульфит экстрагируется из системы, что позволяет повысить выход от 25% в гомогенной системе до 80—100% в двухфазной.

IV.5. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Круг неорганических неводных растворителей, применяемых в электрохимических системах для получения химических продуктов, ограничен жидкими фтороводородом, аммиаком и диоксидом серы.

Жидкий фтороводород выполняет одновременно функции растворителя, компонента реакции и электролита. В некоторых случаях для повышения электропроводности в жидкий фтороводород вводятся небольшие количества фторидов лития, калия или натрия. Влияние концентрации добавок фторидов на выход продукта можно оценить по данным, приведенным на рис. IV.4, для получения гексафторида серы электрохимическим фторированием сероводорода [193]:

$$H_2S + 6HF \xrightarrow{\pm 8e^-} SF_6 + 4H_2 \qquad (IV.18)$$

Жидкий фтороводород применяется в процессах получения фтора, диоксида фтора, пентафторида хлора, сульфурилфторида, фторида азота [2], а также широко используется как растворитель, электролит и источник фтора при получении фторорганических соединений различных классов [16].

Растворителем при электрохимическом получении химических продуктов может служить и жидкий аммиак. При этом в некоторых случаях жидкий аммиак является одновременно исходным веществом, например при электрохимическом получении гидразина [2].

Электролизу подвергаются растворы галогенидов, например бромида калия, в жидком аммиаке. На электродах и в объеме раствора протекает ряд электрохимических и химических реак-

ций, выражаемых суммарным уравнением:

$$2NH_3 \xrightarrow{\pm 2e^-} N_2H_4 + H_2 \qquad (IV.19)$$

В качестве фонового электролита в данной реакции может служить и хлорид натрия.

Показана возможность применения жидкого аммиака как среды для электровосстановления цианпиридинов [194], пиридина [195] и электрохимического алкилирования хинолина [196]. Во всех случаях электролитом служит бромид калия, а в последнем случае — и бромид тетраэтиламмония. В качестве электролитов для безводных растворов жидкого аммиака могут использоваться ацетат, нитрат и хлорид аммония, нитрат лития.

Для проведения реакций получения химических продуктов в качестве среды иногда может использоваться жидкий диоксид серы. Например, этот растворитель может применяться для генерирования трифенилметильных радикалов при анодном окислении трифенилметилгалогенидов, образующих в жидком диоксиде серы электропроводные растворы [197]. В качестве фоновых электролитов в диоксиде серы могут применяться также иодиды лития, калия, натрия.

IV.6. РАСПЛАВЫ

В некоторых случаях химические продукты могут быть получены при электролизе систем, не содержащих растворителей, т. е. при электролизе расплавов. Особенно часто расплавы используются при получении металлорганических соединений. Например, расплав $NaCl—CH_3AlCl_2$, обладающий высокой удельной электропроводностью, может быть использован для получения органических соединений олова, ртути, свинца [198]. Напряжение разложения для ионов CH_3^- в данном расплаве ниже, чем для ионов хлора, что дает возможность при электролизе с соответствующими анодами получать металлорганические соединения с удовлетворительными выходами.

Распространенной системой для электрохимического фторирования органических соединений является низкотемпературный расплав $KF \cdot 2HF$ ($t_{пл} = 65\,°C$). Данный расплав особенно часто используется в процессах электрохимического фторирования углеводородов [16].

Расплавы комплексов типа $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, $NaAl(C_2H_5)_4$, $KAl(C_2H_5)_4$ используются в качестве систем для получения металлорганических соединений.

IV.7. ПОДГОТОВКА НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Неводные растворители, применяемые для создания гомогенных систем при получении химических продуктов, содержат ряд примесей, от которых их необходимо очистить, особенно

при проведении прецезионных исследований электродных процессов. Очистка от примесей в ряде случаев является достаточно сложной задачей, так как эту операцию необходимо проводить в условиях, при которых исключено разложение самого растворителя. Многие неводные растворители чувствительны к нагреванию, что вызывает необходимость проводить их перегонку под вакуумом. Другие растворители разлагаются под действием кислот или оснований, что ограничивает использование этих реагентов для химической очистки от примесей. Таким образом, выбор метода очистки растворителя зависит от его природы.

В ряде случаев направление реакции электрохимического получения химических продуктов зависит от присутствия в растворителе воды, которая может, например, разлагать продукт электролиза или, участвуя в электрохимической реакции, вызывать протекание ее в нежелательном направлении с образованием побочных продуктов.

Рассмотрение проблемы подготовки растворителя целесообразно подразделить на две части — очистка от примесей и обезвоживание [199].

IV.7.1. Очистка растворителей от примесей

Кислоты. Из числа органических кислот в качестве растворителей в процессах электролиза с целью получения химических продуктов чаще всего используются муравьиная и уксусная кислоты.

Муравьиная кислота может быть освобождена от примесей путем фракционной перегонки при температуре 20 °С. Более глубокая очистка предусматривает последующее фракционное вымораживание.

Уксусная кислота очищается путем нагревания в присутствии триоксида хрома с последующей перегонкой. Затем уксусную кислоту рекомендуется обработать триацетилборатом и снова перегнать.

Хорошие результаты дает очистка ледяной уксусной кислоты путем ее многократного вымораживания.

Спирты. Метанол и этанол — самые распространенные растворители в электрохимических методах получения химических продуктов — очищают наиболее общим методом очистки — фракционной перегонкой.

Азотсодержащие растворители. Жидкий аммиак может очищаться путем перегонки. При этом предварительно с целью удаления восстанавливаемых примесей растворитель рекомендуется обработать металлическим натрием.

Довольно значительное распространение в качестве растворителей при электрохимическом получении химических продуктов получили амиды. Растворители этого класса очищают химическими методами в сочетании с перегонкой.

Диметилформамид рекомендуется предварительно высушивать с помощью безводного сульфата магния, оксида бария, оксида алюминия или безводного сульфата меди с последующей перегонкой либо под вакуумом, либо при невысоком давлении. В некоторых случаях перегонку рекомендуется проводить в токе азота.

N-Метилформамид можно очищать перегонкой под вакуумом трижды в присутствии P_2O_5 и дважды без этой добавки.

Для очистки N-метилацетамида рекомендуются два метода, основанные на сочетании перегонки с химической обработкой различными реагентами.

По первому методу N-метилацетамид, содержащий примеси, перегоняется в атмосфере азота. Из фракции, отобранной при температуре 204—206 °С, с помощью многократной экстракции петролейным эфиром удаляются примеси аминов. После экстракции для удаления воды и остатков петролейного эфира проводится перегонка при температуре ниже 130 °С. Далее продукт обрабатывается концентрированной серной кислотой и перегоняется под вакуумом ($t_{кип} \approx 80$ °С). Примесь метиламина, связанного в сульфат, не перегоняется и остается в колбе. После очистки от амина необходимо удалить из продукта уксусную кислоту, что достигается выдерживанием его в течение нескольких часов в присутствии оксида кальция с последующими фильтрацией и перегонкой под вакуумом.

Второй метод очистки N-метилацетамида заключается в перегонке при температуре выше 130 °С и последующем связывании уксусной кислоты с помощью K_2CO_3. После отфильтровывания ацетата калия продукт перегоняется под вакуумом.

Очистка формамида заключается во многократной перегонке под вакуумом при температуре не выше 80—90 °С. Предварительно продукт должен быть обработан едким натром для связывания примеси муравьиной кислоты. Дистиллят снова необходимо нейтрализовать, перегнать в вакууме при 80—90 °С, а затем подвергнуть фракционной перекристаллизации.

Нитрилы. Из растворителей этого класса наибольшее применение находит ацетонитрил. Предложено большое число методов очистки этого растворителя от примесей, основанных главным образом на различных сочетаниях химической обработки с перегонкой. Один из методов предусматривает обработку технического ацетонитрила гидридом кальция (10 г/л) с последующими декантацией и фракционной перегонкой в присутствии P_2O_5 (5 г/л). Затем дистиллят снова обрабатывается гидридом кальция при нагревании в течение нескольких часов с обратным холодильником. Очистка заканчивается фракционной перегонкой.

Другой метод заключается в нагревании очищаемого ацетонитрила в присутствии хлорбензола с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем следует перегонка, причем фракция отбирается в приемник, где содержится вода, предназначенная

для гидролиза остатков хлорбензола. Далее к полученному продукту добавляется карбонат натрия, образовавшаяся смесь нагревается с обратным холодильником 2 ч, а затем проводится перегонка. Образовавшийся в результате перегонки продукт обрабатывается перманганатом калия и карбонатом натрия при нагревании до температуры ниже температуры кипения и интенсивном перемешивании в течение нескольких часов. Затем следует быстрая перегонка и обработка дистиллята серной кислотой с целью связывания аммиака, появляющегося в продукте на предыдущей стадии очистки.

Предложены также методы очистки других нитрилов, применяемых в качестве неводных растворителей значительно реже ацетонитрила (пропионитрил, фенилацетонитрил, изобутиронитрил и др.). Методы заключаются в сочетании фракционной перегонки с химической обработкой P_2O_5, перманганатом калия, хлорбензолом [199].

Гексаметапол можно очищать двойной перегонкой под вакуумом ($t_{кип}$=97—102 °С). Следует принимать меры по предотвращению контакта дистиллята с атмосферой.

Пиридин реактивной чистоты пригоден для различных электрохимических процессов и не нуждается в очистке от примесей.

Эфиры. Из растворителей этого класса прежде всего следует назвать тетрагидрофураны. При очистке этого растворителя необходимо принимать специальные меры с целью предотвращения образования взрывоопасных пероксидных соединений. Это достигается предварительным выдерживанием очищаемого растворителя в присутствии КОН в течение нескольких суток. Далее продукт перегоняется, а дистиллят несколько суток выдерживается с некоторыми органическими соединениями натрия. Очищенный тетрагидрофуран получают путем перегонки, собирая дистиллят непосредственно в электролизере в атмосфере аргона.

Возможен и другой метод очистки тетрагидрофурана. Он заключается в нагревании с обратным холодильником в присутствии литийалюминийгидрида с последующей фракционной перегонкой. При хранении тетрагидрофурана следует принимать меры для предотвращения его контакта с атмосферой.

Диоксан очищается путем нагревания с обратным холодильником в течение суток с последующей перегонкой.

Серосодержащие растворители. Эта группа растворителей, применяемых при электрохимическом получении химических продуктов, включает диметилсульфоксид, сульфолан, диметилсульфон, диоксид серы.

Диметилсульфоксид очищается обработкой его прокаленным хроматографически чистым Al_2O_3 в течение нескольких часов. Далее растворитель декантируется при отсутствии контакта с атмосферой и перегоняется под вакуумом.

Очистка диметилсульфоксида возможна и путем вымораживания. После удаления жидкой фракции твердый остаток расплавляется и перегоняется с добавлением бензола с целью удаления воды.

Сульфолан освобождается от примесей путем перегонки под вакуумом при температуре ниже 100 °С в присутствии твердого едкого натра. Дистиллят далее обрабатывается концентрированной серной кислотой и вновь перегоняется. Затем следует обработка пероксидом водорода и твердым едким натром с последующей перегонкой. Наконец, последняя стадия очистки заключается в двойной перегонке с гидридом кальция.

Диметилсульфон очищается перекристаллизацией из горячей воды с последующей сушкой на воздухе и в вакууме.

Из других неводных растворителей получили распространение пропиленкарбонат, нитрометан, метиленхлорид, ацетон.

Пропиленкарбонат с целью освобождения от примесей может подвергаться двойной перегонке под вакуумом.

Нитрометан с большим трудом поддается очистке. Рекомендуется перегонять этот растворитель под вакуумом с последующим фракционным вымораживанием.

Очистка ацетона заключается в основном в удалении воды.

IV.7.2. Обезвоживание растворителей

В препаративном электролизе часто приходится удалять из растворителя воду, по разным причинам отрицательно влияющую на процесс получения химического продукта. Для удаления воды из растворителя могут быть предложены такие химические реагенты, как P_2O_5, гидроксид кальция, безводные сульфаты меди и магния, оксиды кальция и бария, а также металлический натрий. Отделение воды в ряде случаев с достаточной эффективностью может быть проведено путем перегонки, а если это необходимо для предотвращения разложения растворителя, то и под вакуумом.

Для удаления воды можно пропускать растворитель через молекулярные сита — цеолиты. Этот метод позволяет проводить глубокую осушку растворителя — до содержания H_2O 10^{-3}—10^{-5}%.

Определенное распространение имеет метод обезвоживания с помощью предварительного электролиза. Следует однако отметить, что этот метод оказывается достаточно эффективным лишь в тех случаях, когда при электролизе происходит лишь разложение воды, а сам растворитель не подвергается электрохимическим превращениям.

Достаточно эффективно предварительный электролиз может быть использован для удаления воды из жидкого фторида водорода, применяемого в качестве растворителя в процессах получения фтора и фторсодержащих продуктов. Окончание

предварительного электролиза фиксируется по возрастанию напряжения, например от 5 до 7 В при постоянной силе тока, либо по падению силы тока, например от 50 до 5—7 А, свидетельствующих об уменьшении электропроводности жидкого фторида водорода вследствие снижения содержания воды (пат. США 3600433, англ. пат. 1262270).

Глава V

КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Конструкции таких важнейших элементов электрохимических систем, как электроды и диафрагмы, оказывают существенное, а порой и решающее влияние на эффективность методов получения химических продуктов с помощью электролиза. Ниже будут рассмотрены конструктивные особенности электродов и диафрагм, которые являются деталями электрохимических систем. По этой причине в настоящей главе не рассматриваются насыпные и псевдоожиженные электроды, которые нельзя, строго говоря, отнести к конструктивным элементам. Электроды этого типа будут рассмотрены в гл. VII.

V.1. КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ

С точки зрения конструктивного оформления к электродам предъявляются следующие требования:

конструкция электрода должна обеспечивать проведение процессов электролиза в наиболее благоприятных гидродинамических условиях, при которых происходит эффективный подвод вещества к поверхности электрода и удаление газообразных и жидких продуктов электрохимической реакции;

токоподвод к электроду должен обеспечивать равномерное распределение тока по его поверхности и минимальные потери за счет омического сопротивления материала электрода;

конструкция электрода должна обеспечивать максимальное отношение его поверхности к объему подвергаемого электролизу раствора;

конструкция электрода должна обеспечивать минимальный расход драгоценных металлов при его изготовлении при сохранении характеристик, свойственных электродам, полностью изготовленным из этих металлов;

все элементы конструкции электродов должны обладать достаточной коррозионной стойкостью, особенно при анодной поляризации;

конструкция электродов должна предусматривать возможность пропускания через него теплоносителя с целью поддержания оптимального теплового режима электролиза.

По методам подключения к сети постоянного электрического тока электроды подразделяются на моно- и биполярные.

Конструкциям электродов того и другого типов свойственны специфические особенности, которые и будут рассмотрены ниже.

V.1.1. Плоскопараллельные монополярные электроды

Электроды этого типа изготавливаются путем механической обработки литьем либо электрохимическими методами. В некоторых случаях сочетают различные методы. Указанными методами изготавливают электроды, непосредственно применяемые в электрохимической системе, либо основу, поверхность которой подвергается дальнейшей обработке, например электрохимическому, химическому или механическому нанесению металлов, оксидов металлов и т. д. Некоторые из указанных методов описаны в гл. I.

При конструировани монополярных плоскопараллельных электродов приходится решать следующие основные задачи: создание надежной и эффективной системы подвода тока; обеспечение равномерного распределения тока по поверхности электрода; выбор формы электрода, обеспечивающей оптимальные гидродинамические условия для подвода исходных и отвода конечных жидких и газообразных продуктов электролиза; поддержание оптимального теплового режима процесса; стабилизация межэлектродного расстояния и поддержание постоянным напряжения на электролизере.

Плоскопараллельные электроды могут иметь форму пластин, отдельных стержней, цилиндров. Достаточно широко используются стальные, никелевые, медные или платиновые сетки. Некоторые виды электродов промышленность выпускает определенных типов. Для графитовых электродов эти типы приведены ниже. Во многих случаях форма и размеры электродов не стандартизованы и устанавливаются при изготовлении.

Типы графитовых электродов, выпускаемых промышленностью [1]:

	Длина, мм	Ширина, мм	Толщина, мм
Аноды графитированные для электролизеров с твердым катодом	До 1100	51	51
		180	50
		250	50
Аноды для электролизеров с ртутным катодом	550—700	230	90/70
	210—680	175	90
Стержни графитовые . . .	155—290	Диаметр 65, 68, 70, 70/65	

В ряде случаев стандартные графитовые электроды служат заготовкой, из которых путем механической обработки изготавливаются нетиповые электроды, пригодные для получения различных химических продуктов.

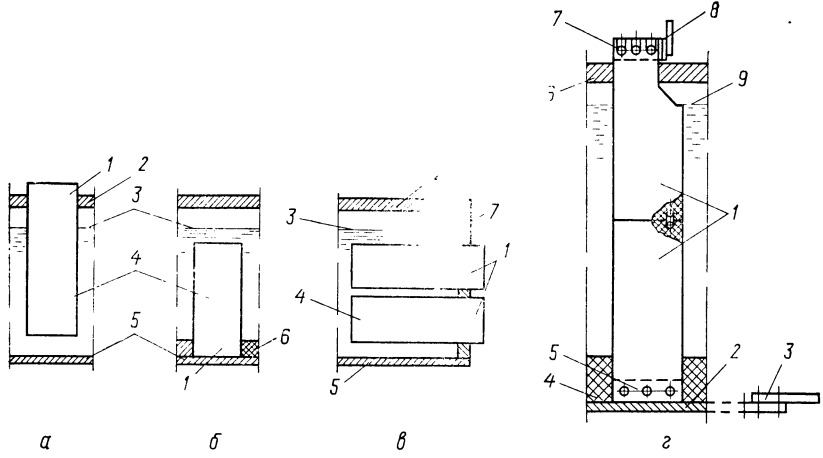


Рис. V.1. Способы токоподвода к электродам:

а — верхний; *б* — нижний; *в* — боковой; *г* — двойной; *а, б, в:* *1* — место подвода тока; *2* — крышка электролизера; *3* — уровень раствора электролита; *4* — электрод; *5* — днище электролизера; *6* — защита электродного контакта; *7* — боковая стенка; *г:* *1* — электрод; *2* — днище электролизера; *3* — подвод тока к днищу; *4* — защита нижнего контакта; *5* — место подвода тока к электроду; *6* — крышка электролизера; *7* — место подвода тока к электроду; *8* — верхние токоподводящие шины; *9* — уровень раствора электролита.

Подвод и распределение тока по поверхности электрода зависят от формы и конструкции. Данная проблема имеет особое значение, если для изготовления электродов используются материалы, обладающие заметным омическим сопротивлением, — графит, титан, оксиды некоторых металлов, например магнетит, диоксид марганца, или хорошо проводящие ток материалы, но имеющие малое поперечное сечение и, как следствие этого, значительное падение напряжения. От совершенства способа токоподвода зависят параметры процесса электролиза, а также удельная производительность электролизера.

Можно выделить четыре варианта подвода тока к монополярным электродам, схемы которых изображены на рис. V.1 [1]. Первый вариант (рис. V.1, *а*) предусматривает вывод электрода *4* через крышку электролизера и подвод тока к выступающей части *1*. При втором варианте (рис. V.1, *б*) подвод тока *5* производится к нижней части электрода *1*, обычно через днище электролизера. Возможен и подвод тока через стенки электролизера, боковой токоподвод (рис. V.1, *в*). Наконец, может быть осуществлен токоподвод в двух или нескольких точках, например к верхней *7* и нижней *5* частям плоскопараллельного электрода *1* (рис. V.1, *г*) или верхней (нижней) и боковым частям.

При двойном, редко встречающемся варианте токоподвода может быть обеспечена равномерность распределения тока даже при значительной высоте электрода, изготовленного из недостаточно хорошо проводящего ток материала, что имеет су-

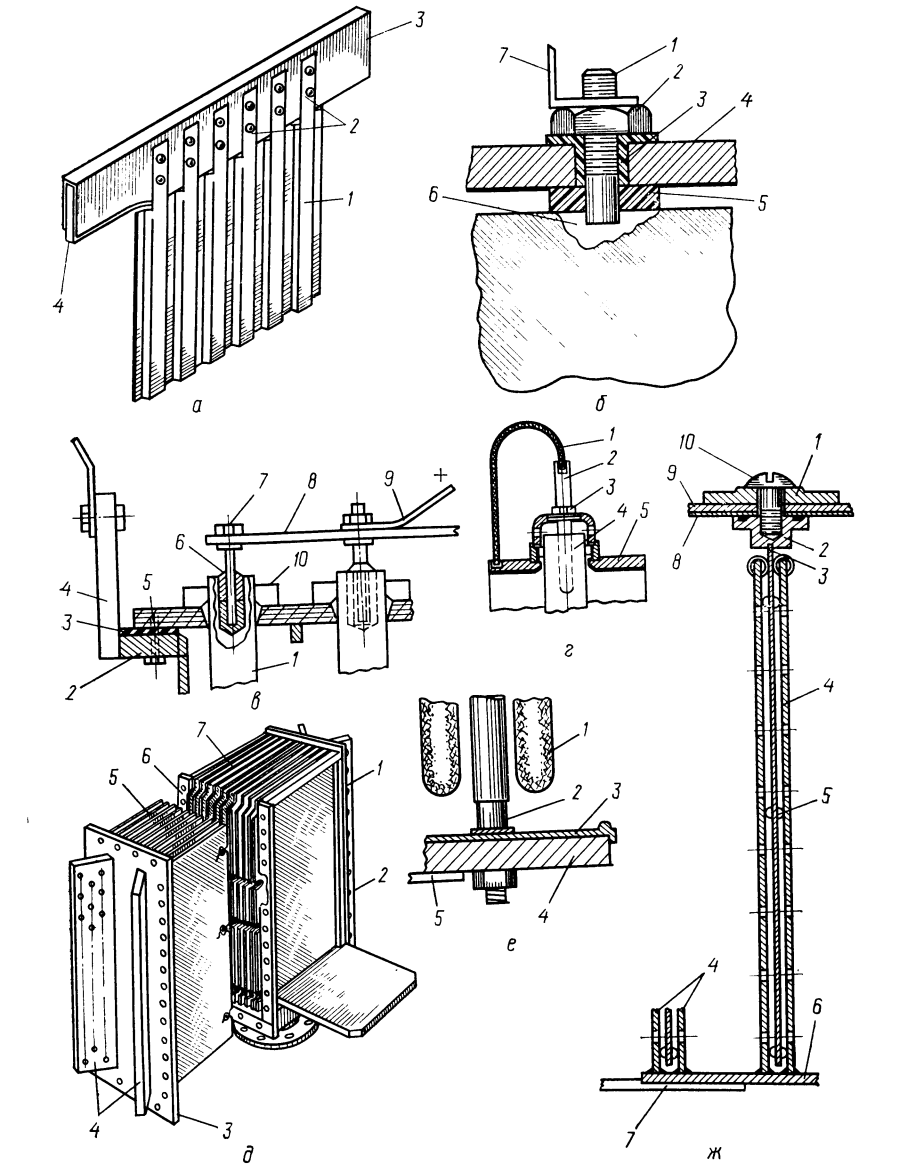


Рис. V.2. Токоподводы к электродам:

а **— для открытых электролизеров:** *1* — электроды; *2* — контакты; *3* — скоба; *4* — штанга, *б* — для электролизеров с крышкой: *1* — шпилька; *2* — гайка; *3* — втулка; *4* — крышка электролизера; *5* — шайба; *6* — электрод; *7* — шина; *в* — графитовый электрод: *1* — электрод; *2* — фланец; *3* — прокладка; *4* — катодная шина; *5* — крышка электролизера; *6* — защитная замазка; *7* — шпилька; *8* — штанга; *9* — анодная шина; *10* — заливка; *г* — токоподвод через крышку; *1* — кабель; *2* — стержень; *3* — гайка; *4* — электрод; *5* — крышка электролизера; *д* — боковой токоподвод: *1, 4* — шины; *2, 3* — стенки электролизера; *5, 7* — электроды; *6* — фланец; *е* — нижний токоподвод: *1* — катод; *2* — анод; *3* — защитная полимерная пленка; *4* — днище; *5* — гайка; *ж* — смешанный токоподвод: *1, 7* — шины; *2* — центральная токоподводящая штанга; *3* — анод; *4* — катод; *5* — фиксаторы; *6* — дни**ще; *8* — защитная пленка; *9*** — крышка; *10* — болт.

щественное значение при создании электролизеров с высокой удельной производительностью.

Верхний токоподвод (см. рис. V.1, *а*) предусматривается для электродов, оснащающих открытые электролизеры. Один из вариантов токоподвода такого типа представлен на рис. V.2, *а* (англ. заявка 2047750).

Электроды *1*, как правило, стержни или плиты, с помощью контактов *2* (гаек или заклепок) крепятся на скобе *3*, которая затем навешивается на токоподводящую штангу *4*. Электролизер заполняется чередующимися штангами, идущими от шин противоположного знака и являющимися не только токоподводами, но и деталями для закрепления электродов.

Другой способ крепления токоподвода к электроду представлен на рис. V.2, *б* (пат. США 3573178). Электрод *6* в виде стержня или пластины укрепляется в крышке электролизера *4* с помощью шпильки *1* и гайки *2*. Изоляция от крышки производится с помощью шайбы *5* и втулки *3*, выполненных из непроводящих тока материалов, например из пластмассы. Подвод тока к электроду производится по шине *7* через шпильку *1*.

На рис. V.2, *в* представлен один из вариантов токоподвода к графитовым электродам *1*, также выполненным в виде плит или стержней (пат. США 3497446).

Ток к графитовым анодам *1* подводится от анодной шины *9* через штангу *8*, к которой присоединен ряд анодов. В головке анода, выступающей над крышкой *5* электролизера, имеется отверстие, куда вставлена шпилька *7*. Для лучшего контакта с анодом нижний конец шпильки, находящейся в аноде, заливается сплавом из висмута, свинца и олова. Сплав изолирован от случайного попадания электролита слоем коррозионно-стойкой замазки *6*. Подвод тока к катоду производится через корпус электролизера с помощью шины *4*, приваренной к фланцу *2*.

Актуальной проблемой является защита токоподводящего металлического стержня и заливки его в графитовом аноде от контакта с агрессивным раствором электролита, который может иметь место вследствие проникновения электролита в поры графита. Для уменьшения пористости участков графитового анода, примыкающих к месту контакта, производится обработка различными компонентами — льняным маслом, парафином, горным воском [1].

Токоподвод к отдельным электродам может осуществляться не только с помощью шин. Возможна система токоподвода через крышку электролизера. В этом случае токоподводящая шина крепится к крышке, от которой ток непосредственно или с помощью специальных кабелей *1* (рис. V.2, *г*) подводится к отдельным электродам *4* [131].

В практике процессов электролиза с целью получения химических продуктов встречаются случаи боковых токоподводов к монополярным электродам. Схема одного из вариантов бокового токоподвода представлена на рис. V.2, *д* (пат. США

4194953). Электроды противоположного знака *5* и *7* крепятся к стенкам электролизера *2* и *3*, на которых находятся токоподводящие шины *1* и *4*. При сборке стенка *3* смыкается с фланцем *6*, образуя электролизер с боковыми токоподводами.

Существенным недостатком конструкции с верхними и боковыми токоподводами является необходимость производить уплотнение многих мест ввода монополярных электродов в крышку и стенки электролизера, если по условиям проведения процесса необходима герметизация последнего. Кроме того, при верхнем токоподводе часть электрода, выступающая над слоем электролита и над крышкой электролизера, не работает [1]. Поэтому привлекает внимание система нижнего токоподвода, один из вариантов которого представлен на рис. V.2, *е* (пат. США 3976556).

Металлический, например титановый, электрод *2* (в нашем случае анод) выводится через днище электролизера и крепится на нем с помощью гаек *5*. Коллективный подвод тока ко всем анодам производится, таким образом, через днище электролизера.

Весьма существенной проблемой является защита мест контакта электрода с днищем от коррозионного воздействия агрессивного раствора электролита. В данном случае эта проблема решается путем нанесения на днище электролизера пленки полимерного материала *3*. В некоторых случаях места контактов заливают слоем какой-либо битумной композиции, на который, например, в производстве хлора электролизом растворов хлоридов наносится слой бетона [1].

В ряде случаев целесообразно, как уже отмечалось выше, производить двухсторонний токоподвод к электроду, т. е. снизу и сверху или сверху и сбоку. Один из вариантов двухстороннего токоподвода представлен на рис. V.2, *ж* (пат. США 4075077). Подвод тока к металлическому аноду производится через стальную крышку *9*, к которой с помощью болтов *10* крепится шина *1*. Анод *3* приварен к центральной штанге *2*, ток к которой подводился через болты *10*. Токоподвод к электроду противоположного знака *4* производится через днище *6* с помощью шины *7*. Можно осуществлять подвод тока и через боковую стенку (на схеме не показано).

Рассмотренные выше (см. рис. V.2) системы подвода тока пригодны в основном для электродов, изготовленных из хорошо проводящих ток материалов, либо для электродов, плотно примыкающих по всей поверхности к хорошо проводящей основе. Вместе с тем в ряде случаев приходится иметь дело с проблемой подвода тока к электродам с малым поперечным сечением, например к тонким платиновым сеткам. В этом случае необходимо решать две основные задачи — обеспечить равномерное распределение тока по поверхности электрода и придать тонкой сетке определенную стабильную геометрическую форму, т. е. обеспечить ее механическое закрепление [200].

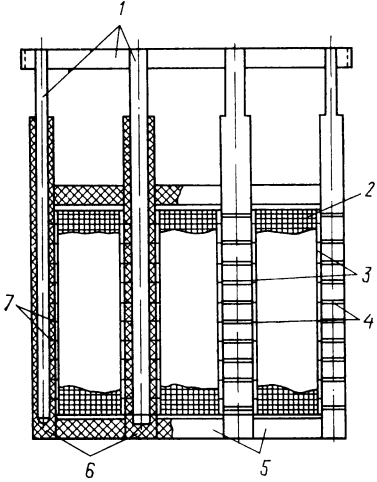


Рис. V.3. Сетчатый анод с алюминиевым токоподводом:

1 — алюминиевый токоподвод; *2* — сетка; *3* — окантовочная проволока; *4* — ограничительные планки; *5, 6* — винипласт; *7* — штырьки.

С целью повышения равномерности распределения тока по поверхности тонких электродов, работающих при высоких токовых нагрузках, предусмотрены устройства, обеспечивающие подвод тока по всему периметру электродов. При этом в случае использования данного электрода в качестве анода предусматривается система защиты токоподводящей шины и контактов между ней и анодом стойкими при поляризации до определенных положительных значений потенциала материалами.

Одна из конструкций анода для проведения процессов окисления при высоких положительных потенциалах представлена на рис. V.3 [200]. Анод *2,* изготовленный из платиновой сетки толщиной 0,14 мм, окантовывается проволокой *3,* которая с помощью штырьков *7* контактирует с запрессованной в винипласт *5* и *6* алюминиевой рамкой — токоподводом *1.*

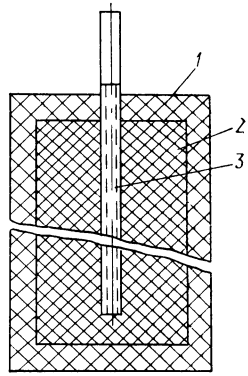
Следовательно, данная конструкция позволяет осуществлять токоподвод к электроду по периметру его с трех сторон, что обеспечивает достаточно равномерное распределение тока. Изготовленный таким образом анод помещается в винипластовую рамку, к которой приваривается диафрагма из мипласта или мипора, армированного стеклосеткой. Электрод указанной конструкции был применен в качестве анода при электросинтезе пероксодисерной кислоты.

Проблема равномерности распределения тока по поверхности электрода не всегда может решаться путем устройства токоподводов в разных точках или по всему периметру, как это представлено на рис. V.3. Описанный метод может быть признан пригодным главным образом для электродов, представляющих собой тонкие пластины, фольгу или сетки. Для электродов, имеющих большую толщину или иную форму, должны изыскиваться иные пути решения проблемы токоподвода. Одним из таких путей является устройство внутри электрода каналов, стенки которых покрываются хорошо проводящим ток металлом, например медью.

Таким образом удается, например, решить проблему токоподвода и равномерности распределения тока по поверхности такого слабоэлектропроводного металлоксидного анода, как магнетитовый.

Рис. V.4. Углеродный электрод с равномерным распределением тока:

1 — электродный блок; *2* — сетка; *3* — токоподводящий стержень.



Предложен способ улучшения распределения тока по поверхности угольного анода, применяемого в производстве фтора (а. с. 495084). Анод, представленный на рис. V.4, выполнен в виде углеродного блока *1*, при изготовлении которого путем прессования в глухой матрице в массу вводится сетка *2* из меди или латуни, соединяющаяся с токоподводящим стержнем *3* с помощью сварки, пайки или механического крепления. Для сохранения целостности блока, которая может быть нарушена вследствие расширения сетки при обжиге массы после прессования, последнюю укладывают продольной осью перпендикулярно к оси прессования. Такое размещение сетки обеспечивает сближение коэффициентов линейного расширения материала, из которого она изготовлена, и углеродной массы анода.

При обжиге анода материал сетки переходит в пластичное состояние, заполняя поры углеродной массы, что способствует образованию надежного контакта металл — электрод. Предлагаемый способ не только способствует равномерному распределению тока по поверхности электрода, но и уменьшает электрическое сопротивление контакта металл — масса, что дает возможность повысить нагрузку на электрод и увеличить срок его службы.

V.1.2. Биполярные электроды

В последние годы наблюдается достаточно определенная тенденция более широкого распространения электролизеров, оснащенных биполярными электродами, ранее применявшихся лишь для получения некоторых химических продуктов, например, водорода и кислорода электролизом воды. Биполярное включение электродов дает возможность обеспечить равномерное распределение тока по поверхности и решить проблему токоподвода. Обычно биполярное включение электродов сочетается с фильтр-прессной конструкцией электролизера.

Конструкции биполярных электродов существенно отличаются от конструкций монополярных. Как правило, биполярные электроды имеют плоскую форму. Существенной является проблема создания биполярного электрода, анодная и катодная стороны которого изготовлены из разных материалов. В этом случае возникает проблема защиты от соприкосновения с агрессивным электролитом электрического контакта, не работающего в качестве электрода. Предложен ряд решений этой

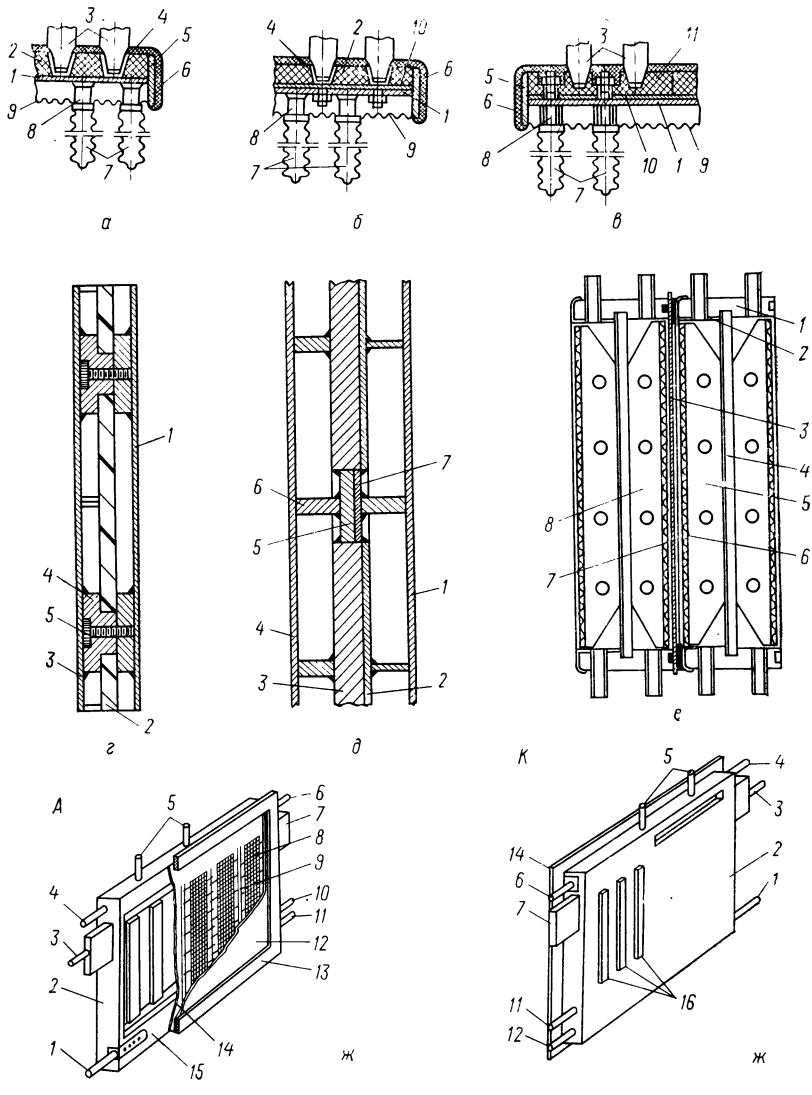


Рис. V.5. Схемы биполярных электродов:

а, б, в — с использованием графита: *1* — распределительная плита; *2* — защитная композиция; *3* — графитовые аноды; *4* — медные желоба; *5* — стальная рама; *6* — защитное покрытие; *7* — катодные пальцы; *8* — стержни катодных пальцев; *9* — катодная сетка; *10* — токораспределительная шина; *11* — графитовые плиты; *г* — биполярный электрод сегментной конструкции: *1* — катод; *2* — разделительная шина; *3* — анод; *4* — втулка; *5* — контактный болт; *д* — биполярный электрод с различными катодом и анодом: *1* — анод; *2* — титановый лист; *3* — разделительная плита; *4* — катод; *5* — катодный диск; *6* — контакт; *7* — анодный диск; *е* — биполярный электролизер с различными электродами: *1* — стальная рама; *2* — титановое покрытие; *3* — мембрана; *4* — распределительная плита; *5* — титановые ребра; *6* — анод; *7* — катод; *8* — стальные ребра; *ж* — анодная (А) и катодная (К) стороны электрода для оснащения фильтр-прессного биполярного электролизера: *1* — труба для подачи анолита; *2* — коробчатая пластина; *3* — трубы для отвода хладоагента; *4* — трубы для отвода католита; *5* — трубы для отвода водорода; *6* — трубы для отвода анолита; *7* — токоподводящие шины; *8* — анод; *9* — платиновые контакты; *10* — труба для подачи хладоагента; *11* — труба для подачи католита; *12* — диафрагма; *13* — рама; *14* — изолирующие пластины; *15* — охлаждающие каналы; *16* — полосы из поливинилхлорида.

проблемы, одно из которых характеризуется схемой, приведенной на рис. V.5 [1]. Все варианты *(а, б, в)* данного биполярного электрода имеют распределительную плиту *1*, с одной стороны которой находится стальная катодная сетка *9* с пальцами *7*, укрепленная на плите с помощью стержней *8*. На гребенку, образованную пальцами *7*, осаждается диафрагма. С другой стороны к распределительной плите *1* примыкают графитовые аноды *3*. В некоторых случаях между распределительной плитой *1* и анодами *3* размещается токораспределительная шина *10*. Контакт анода *3* с распределительной плитой иногда (рис. V.5, *а* и *б*) осуществляется с помощью медных желобов *4*, причем место контакта защищено химически стойкой композицией *2* и покрытием *6*. В некоторых случаях (рис. V.5, *в*) композиция *2* и медные желоба *4* отсутствуют, а графитовые аноды *3* прямо контактируют с графитовой плитой *11*, которая с помощью болтового соединения плотно прижата к распределительной шине *10*.

На рис. V.5, *г* представлена конструкция биполярных электродов, которыми оснащаются так называемые сегментные электролизеры (пат. США 3960699). Катодная *1* и анодная *3* пластины могут изготавливаться как из одного, так и из различных материалов. Электроды находятся в электрическом и механическом контактах через разделительную шину *2*, сквозь которую пропущены втулки *4* и контактные болты *5*.

Похожая конструкция биполярного электрода с конкретным указанием использования для изготовления основы анода *1* титана, приведена на рис. V.5, *д* (пат. США 4194670). Титановый анод контактирует со стальным катодом *4* с помощью дисков *5* и *7*. Электроды разделены плитой *3*, анодная сторона которой покрыта титановым листом *2*.

На рис. V.5, *е* представлена схема биполярного электрода, применяемого на промышленном мембранном электролизере для получения хлора, каустической соды и водорода [201]. Электроды *6* и *7* приварены к распределительной плите *4*, анодная сторона которой покрыта титаном *2*.

Анод (ОРТА) выполнен из перфорированного просечкой титанового листа, покрытого композицией на основе оксида рутения. Катоды *7* изготовлены из стального листа. Подвод тока к катодам от распределительной плиты осуществляется с помощью ребер *5* и *8*.

На рис. V.5, *ж* приведена схема анодной (А) и катодной (К) сторон электрода фильтр-прессного биполярного электролизера для получения пероксодисерной кислоты [202]. Пустотелая пластина *2* имеет трубы для подачи *1* и отвода *6* анолита, подачи *11* и отвода *4* католита и соответственно *10* и *3* — охлаждающей воды (хладоагента). На анодной стороне электрода находятся охлаждающие каналы *15*, покрытые изолирующими пластинами *14* из поливинилхлорида, к которым примыкают аноды *8*. Они состоят из платиновой сетки с платиновы-

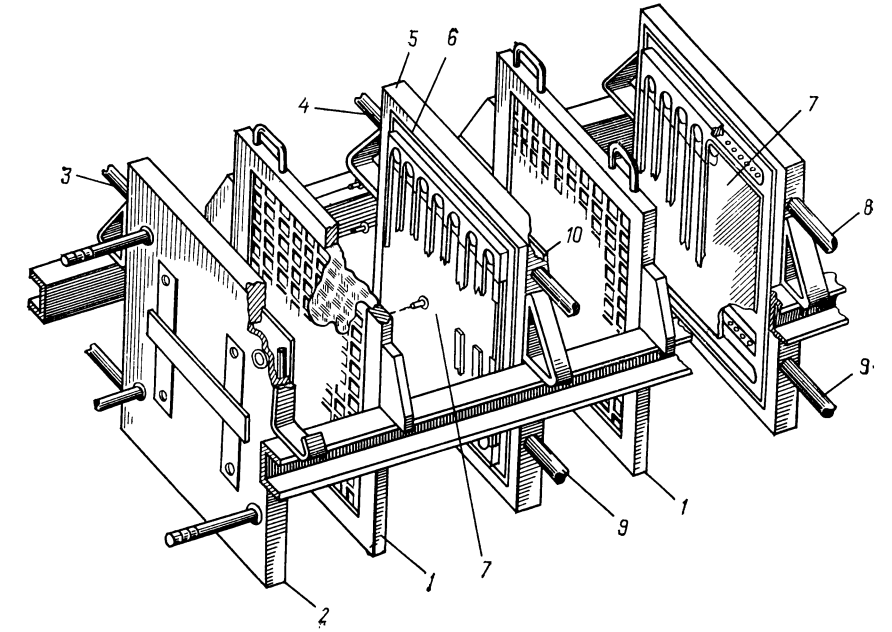


Рис. V.6. Компоновка биполярных электродов в фильтр-прессном электролизере:

1 — рамы с ионообменной мембраной; *2* — анодная концевая плита; *3* — подвод анолита; *4* — подвод католита; *5* — промежуточная плита; *6* — прокладка; *7* — катод; *8* — подвод анолита; *9* — отвод анолита; *10* — анод.

ми контактами для подвода тока *9,* которые проходят сквозь изолирующие аноды пластины и уплотняются с помощью специальных защитных колпачков из поливинилхлорида. Уплотнение между анодной и катодной сторонами осуществляется с помощью рамы *13,* к которой приклеиваются пористые диафрагмы *12* из поливинилхлорида. Для увеличения давления на электродные рамы при их стягивании в единую конструкцию на пластины *2* наклеиваются полосы *16* из поливинилхлорида.

Водород, собирающийся в газовом пространстве электролизера, отводится через трубу *5.* Расстояние между электродами при такой конструкции составляет 7 мм. Недостатком конструкции, приведенной на рис. V.5, *ж,* является отсутствие возможности обеспечить интенсивный отвод тепла для поддержания оптимальной температуры раствора.

Обычно биполярные электроды образуют отдельные ячейки, из которых составляется фильтр-прессный электролизер. На рис. V.6 приведен пример компоновки ряда биполярных ячеек. Указанный электролизер применяется в промышленном процессе электролиза с целью получения адиподинитрила [203]. Электролизер имеет рамы *1,* в которых закреплены катионообменные мембраны. Между двумя рамами *1* помещаются про-

межуточные плиты *5*, с одной стороны которых укреплен анод *10*, а с другой — катод *7*. Электролизер снабжен двумя концевыми плитами — анодной *2* и катодной (на схеме не показана), с помощью которых отдельные биполярные электроды стягиваются в единый фильтр-пресс. Через эти же концевые плиты к электродам подводится электрический ток.

V.1.3. Электроды и проблемы массопереноса

Конструкция электрода должна обеспечивать наиболее благоприятные условия массопереноса. Обычно при конструировании электродов учитываются два основных фактора — подвод исходных веществ и отвод продуктов электролиза и связанная с ними внутренняя циркуляция подвергаемого электролизу раствора.

Первая проблема решается применением сетчатых или перфорированных электродов. Типы перфорации приведены на рис. V.7.

Сетчатые и перфорированные электроды *а—ж*, как правило, металлические. Благодаря наличию перфорации обеспечивается свободное и равномерное перемешивание всего раствора, находящегося в электролизере, а также отвод газов, выделяющихся в результате электрохимической реакции. В некоторых случаях (рис. V.7, *е*) форма перфорации, при которой вырезанные участки металла отгибаются, способствует турбулизации потока раствора, т. е. отогнутые участки электрода являются турбулентными промоторами. Подобная конструкция (рис. V.7, *з*) была использована в электролизере, предназначенном для электрохимического окисления бензола, эмульгированного в растворе серной кислоты, в хинон [204]. Отметим, что формы электродов, представленные на рис. V.7, *е* и *з*, позволили существенно развивать поверхность за счет отогнутых участков.

В некоторых случаях перфорации придается форма, при которой отвод образующихся газов облегчен (рис. V.7, *ж*), т. е. уменьшается газонаполнение раствора (пат. США 4008143).

Особое значение приобретает отвод газообразных продуктов при горизонтальном расположении электродов. Благодаря препятствию, создаваемому электродом отводу газов, образующихся на нижней плоскости электрода, может создаваться газовая подушка. Это нежелательно как с точки зрения протекания побочных процессов вследствие попадания газов на электрод противоположного знака, расположенный под данным электродом, так и с точки зрения напряжения на электролизере, которое повышается вследствие газонаполнения.

Для устранения эффекта газонаполнения горизонтальные электроды перфорируют (рис. V.7, *и, к*) [205]. В нижней части электрода проточены каналы, сообщающиеся с пространством над электродами с помощью перфорации, через которую отво-

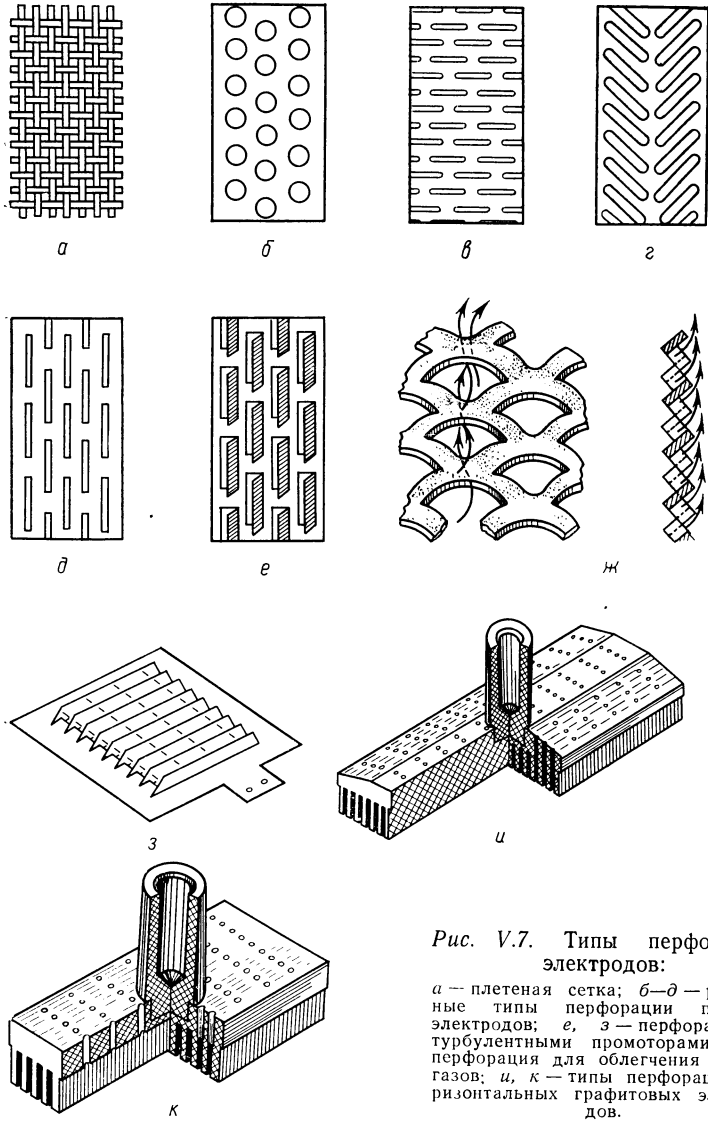


Рис. V.7. Типы перфораций электродов:

а — плетеная сетка; *б—д* — различные типы перфорации плоских электродов; *е, з* — перфорация с турбулентными промоторами; *ж* — перфорация для облегчения отвода газов; *и, к* — типы перфорации горизонтальных графитовых электродов.

дятся газы из межэлектродного пространства. На рис. V.7, *и, к* приведены примеры графитовых горизонтальных электродов.

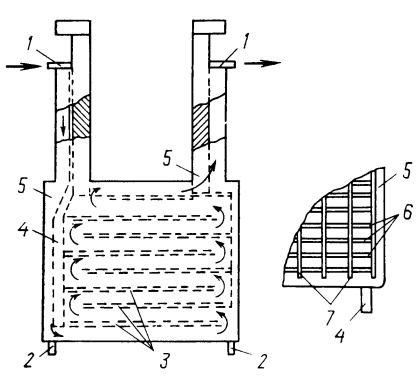
Тонкие металлические электроды могут иметь обычную перфорацию (рис. V.7, *б — д*). В некоторых случаях создаются конструкции, в которых облегчен отвод газов и обеспечена внутренняя циркуляция. Например, основной электрод может иметь два выносных электрода, представляющих собой перфорированные пластины, соединенные с основным с помощью анкер-

ных болтов. В узком пространстве между диафрагмой и выносными электродами создается смесь из раствора электролита и газа, образующегося на электроде. Благодаря тому что плотность газожидкостной смеси меньше, чем плотность раствора между выносными и основными электродами, происходит выталкивание газожидкостной смеси из пространства между выносными электродами и диафрагмой, т. е. создается внутренняя циркуляция раствора, улучшающая условия массопереноса и теплообмена, что в данном случае особенно способствует отводу газов.

V.1.4. Электроды с системой теплообмена

При проведении реакций получения химических продуктов с помощью электролиза во многих случаях приходится решать проблему охлаждения или нагревания раствора электролита. Поддержание оптимальной температуры электролита может производиться путем пропускания теплоносителя через змеевик, помещенный в электролизер, либо через рубашку. В ряде случаев охлаждению или нагреванию подвергается циркулирующий раствор вне электролизера. О таких способах поддержания оптимального теплового режима будет изложено в последующих главах.

В данной главе рассматриваются конструкции электродов, в которых предусмотрены устройства, позволяющие проводить охлаждение или нагревание самого электрода и прилегающего к нему раствора. Следует отметить, что такие электроды позволяют поддерживать оптимальный температурный режим процес-



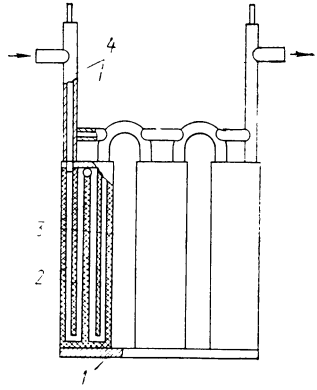


Рис. V.8. Охлаждаемый платино-титановый анод:

1 — патрубки для подачи и отвода хладоагента; *2* — фиксатор; *3* — алюминиевая гребенка; *4* — алюминиевая шина; *5* — титановый короб; *6* — платиновая фольга; *7* — титановые прутки.

Рис. V.9. Графитовый охлаждаемый электрод:

1 — подставка под электрод из винипласта; *2* — каналы; *3* — графитовые плиты; *4* — токоподводы и трубы для подачи хладоагента.

са, очевидно, с наибольшей эффективностью, так как отвод или подвод тепла осуществляется непосредственно из зоны протекания электрохимической реакции.

На рис. V.8 и V.9 приведены схемы конструкции электродов, предусматривающие системы теплообмена [200]. Конструкция коробчатого платино-титанового анода (рис. V.8) предложена взамен сетчатого анода в производстве пероксодисерной кислоты. Наиболее существенными недостатками сетчатых анодов являются отсутствие системы охлаждения и коррозия токоподводов в месте контакта платины с алюминиевой шиной. Коррозионное разрушение обусловлено недостаточной герметизацией контакта вследствие низкой адгезии винипласта и появления со временем трещин, через которые раствор электролита проникает к месту контакта платины и алюминия. Нарушение контакта приводит к ухудшению распределения тока по поверхности электрода, что ухудшает работу электролизера и требует замены электрода.

Кроме того, использование сетчатых анодов в производстве пероксодисерной кислоты не позволяет понизить температуру анолита ниже 17 °С. Предложена конструкция охлаждаемого платино-титанового анода (см. рис. V.8). Анод представляет собой короб *5*, имеющий размер 98×78×2,5 см. Внутри короба находятся алюминиевые токоподводящие шины *4*. С целью удлинения пути хладоагента и улучшения распределения тока по поверхности анода внутри короба размещены алюминиевые гребенки *3* (путь охлаждающей жидкости на рисунке обозначен стрелками).

Верхняя часть алюминиевой шины *4*, выступающая из электролизера, покрыта титаном и имеет патрубки *1* для подачи и отвода хладоагента. На поверхность титанового короба наварены полоски платиновой фольги *6* шириной 3—4 мм и толщиной 7—10 мкм. При этом установлено отношение площади платиновых полосок к площади титанового короба, равное 1 : 4.

С целью поддержания определенного расстояния между электродом и диафрагмой и повышения надежности контакта платины с титановой основой перпендикулярно полоскам платиновой фольги и поверх их с шагом 2,5 см наварены титановые прутки *7* диаметром 2 мм. Изготовленный таким образом коробчатый электрод помещается в винипластовую ячейку, боковые стенки которой изготовлены из винипора и являются диафрагмой, имеющей толщину 1,5—2 мм, а также обладающей фильтрующей способностью 0,02—0,04 л/(дм^2·ч). Ячейка имеет штуцера для ввода и отвода анолита и газоотделительную воронку, прикрытую сверху колоколом для сбора газа, выделяющегося на аноде.

Описана конструкция охлаждаемого графитового электрода, схема которого представлена на рис. V.9 [200]. Электрод составлен из трех плит *3*, имеющих размер 80×18×4,5 см. Каналы для охлаждающей воды *2* просверлены внутри плит и соеди-

нены трубами *4,* играющими одновременно роль токоподводов. Стенки каналов для большей герметизации пропитаны бакелитовой смолой.

V.1.5. Электроды с развитой поверхностью

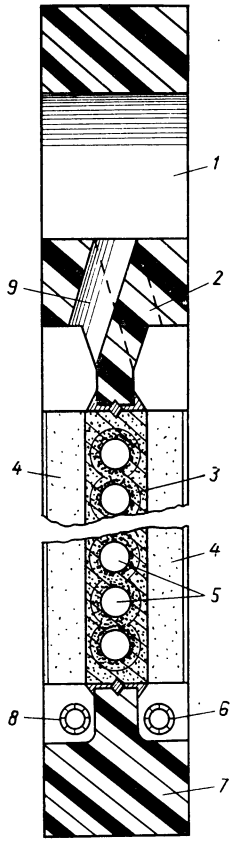
Электроды с развитой поверхностью могут быть в основном подразделены на гребенчатые, пластинчатые и пористые. Развитие поверхности позволяет создавать электролизеры с высоким отношением площади электродов к объему подвергаемого электролизу раствора. При высоких кажущихся значениях истинные плотности тока на электродах этих типов невелики, что позволяет поддерживать невысокие значения потенциалов и подвергать электролизу растворы, содержащие низкие концентрации исходных веществ.

V.1.5.1. Гребенчатые и пластинчатые электроды

Гребенчатые электроды получили широкое распространение в производстве хлора, гидроксида натрия и водорода электролизом водных растворов хлоридов [7]. Анодная сторона гребенчатых электродов обычно выполняется в виде гребенки из просечной титановой сетки, на поверхность которой наносится композиционное покрытие из оксидов рутения и титана. Сетка приварена к плоской анодной камере, изготовленной из титана, где собирается хлор, образующийся на анодной стороне электрода. Катодная гребенка изготавливается из стальной сетки, укрепленной на стальной камере, служащей для сбора водорода. Диафрагма наносится на поверхность катодной гребенки. Между анодной и катодной камерами существует электрический контакт (яп. пат. 18732).

Схема гребенчатого графитового электрода, снабженного охлаждающими каналами *5,* представлена на рис. V.10 (пат. США 3654120). Графитовая плита, имеющая гребенки, крепится к раме *7,* изготовленной из коррозионно-стойкого материала, например пластмассы. Образующиеся при электролизе хлор и водород (электрод предназначен для электролиза хлороводородной кислоты) отводятся соответственно по трубам *2* и *9,* соединенным со сборными коллекторами *1.* Подвод исходной хлороводородной кислоты в анодное и катодное пространства производится по трубам *6* и *8* соответственно.

Пластинчатые электроды также используются в производстве химических продуктов. Описана конструкция монополярного объемно-пористого пластинчатого электрода, с помощью которого можно извлекать металлы, содержащиеся в растворах в очень низких концентрациях, а также производить очистку сточных вод от некоторых химических примесей. Электрод (рис. V.11) состоит из титановых пластин, которые разделены шайбами, обеспечивающими существование зазора для протока



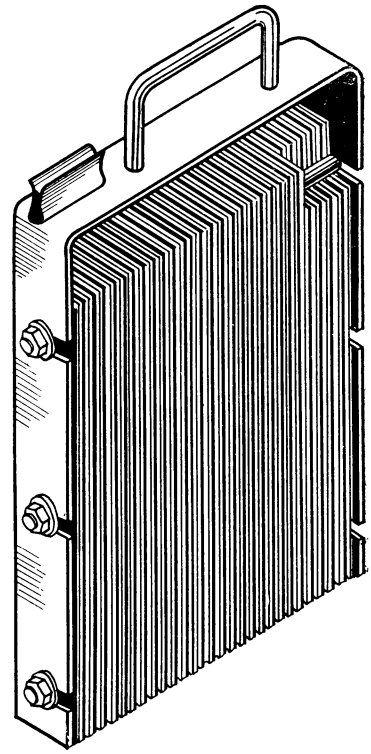


Рис. V.10. Гребенчатый графитовый биполярный электрод:
1 — коллектор; *2* — труба для отвода хлора; *3* — импрегнирующая пропитка; *4* — гребенки; *5* — каналы; *6* — подвод хлороводородной кислоты в анодное пространство; *7* — рама; *8* — подвод хлороводородной кислоты в катодное пространство; *9* — труба для отвода водорода.

Рис. V.11. Пластинчатый титановый электрод.

раствора [206]. При собственном объеме 3,4 дм^3 и массе 7 кг катодная поверхность одного блока достигает 5 м^2. Электролизер, оснащенный десятью такими блоками, занимает производственную площадь менее 1 м^2, а его производительность при извлечении металла из раствора в 15—20 раз выше, чем производительность электролизера с плоскими электродами.

Как видно из рис. V.12, пластинчатые электроды могут быть и биполярными (пат. США 4088551). Катоды *1* представляют собой стальные пластины, присоединенные к токоподводящей плите *2*. С другой стороны к данной плите присоединены титановые аноды *3*. Место контакта анодов с плитой защищено слоями бетона *4* и битумной композиции *5*.

V.1.5.2. Пористые электроды

Электроды данного типа также имеют определенное распространение в процессах получения химических продуктов. Помимо тех преимуществ, которыми обладают пластинчатые и гребенчатые электроды, пористые электроды дают возможность создавать системы, имеющие каталитические свойства. Пористые электроды весьма удобны для предварительной обработки с целью придания им электрокаталитических свойств (введение различных компонентов при изготовлении, обработка растворами, содержащими каталитические добавки и т. д.). Значительный опыт использования пористых электродов накоплен при проведении исследований, связанных с созданием топливных элементов, где электроды данного типа имеют особые преимущества при эксплуатации так называемых газодиффузионных систем [207].

При получении химических веществ газодиффузионные электроды имеют особое значение, если в качестве исходного или одного из исходных веществ используется газ. В этом случае проблема заключается в создании системы, обеспечивающей надежный контакт трех фаз — газообразной (исходное вещество), жидкой (раствор электролита) и твердой (поверхность электрода). Электрохимическая реакция в этом случае должна протекать в порах электрода, которые с одной стороны заполняются газообразным веществом, а с другой — раствором электролита. При создании газодиффузионного электрода приходится решать две основные проблемы — поддержание оптимального соотношения газа и жидкости в порах электрода и предотвращение проскока газа в электролит, находящийся в межэлектродном пространстве, или проникновения раствора электролита в газовую камеру.

Схема газодиффузионного электрода представлена на рис. V.13, *а*.

Во внутреннюю полость пористого электрода подается газ, например кислород, под определенным давлением. В простран-

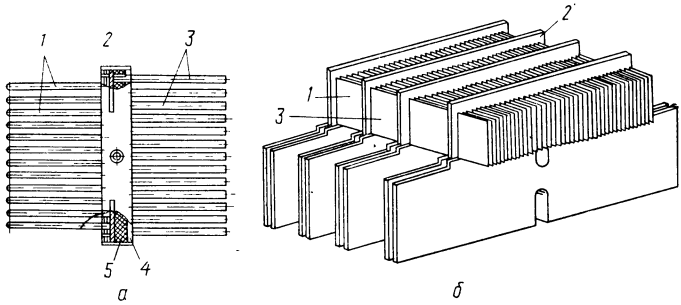


Рис. V.12. Типы биполярных пластинчатых электродов (*а*, *б*):
1 — катоды; *2* — плита; *3* — аноды; *4* — слой бетона; *5* — слой битумной композиции.

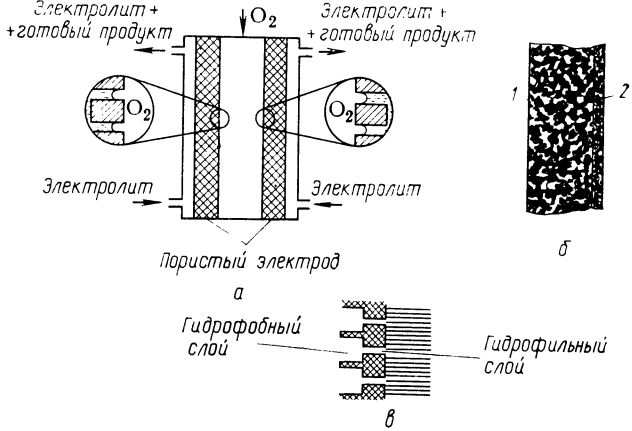


Рис. V.13. Схема (*а*) и внешний вид (*б*) газодиффузионного электрода и комбинированный пористый электрод (*в*):
1 — активный слой; *2* — запорный слой.

ство между стенками электролизера и электродом поступает раствор электролита, под действием капиллярного и гидростатического давления проникающий в поры электрода.

Поддержание оптимального состояния газодиффузионной системы может быть достигнуто двумя путями — созданием гидрофильных или гидрофобных электродов. В гидрофильном газодиффузионном электроде стенки состоят из двух пористых слоев, имеющих различную структуру пор. Один слой *1*, активный, обращенный к пространству, заполненному газом (рис. V.13, *б*), имеет крупные поры. Этот слой изготавливается из смесей катализаторов и порообразователей, например гидрокарбоната аммония. Второй слой *2*, имеющий меньшие размеры пор, называется запорным и изготавливается из неактивного порошка. Указанная структура газодиффузионного электрода обеспечивает протекание электрохимической реакции с достаточно большой скоростью и при высоком коэффициенте использования исходного газообразного вещества вследствие предотвращения проскока его в пространство, заполненное раствором электролита.

В гидрофобном газодиффузионном электроде смачивание газовых пор раствором электролита предотвращается за счет введения гидрофобных веществ, в качестве которых чаще всего используются перфторированные полимерные соединения. Например, гидрофобизацию пористых электродов, используемых в процессах электрохимического фторирования газообразных органических соединений, производят путем обработки раствором замещенного перфторированного углеводорода в изопропиловом спирте (пат. США 3558449, 3655548).

За счет постепенного разрушения гидрофобного вещества поры, заполненные газами, теряют свои свойства. Гидрофобизи-

рованные поры начинают заполняться раствором электролита. Для предотвращения этого явления создаются комбинированные электроды (рис. V.13, *в*). Крупные поры, обращенные к газовой камере, частично гидрофобизируются, однако газ поступает к ним под давлением [207]. Таким образом, пористый электрод имеет два запорных слоя — газозапорный на стороне, обращенной к газовой камере, и гидрозапорный на стороне, омываемой раствором электролита.

Пористые электроды, применяемые при получении химических продуктов, обычно имеют высокую объемную пористость — до 70% и обладают значительной удельной поверхностью — до 140 м²/г [16].

Конструкция пористого графитового электрода для синтеза диоксида фтора представлена на рис. V.14 (пат. США 3461049). Во внутреннюю полость *3* анода *1* по каналу *6* подается воздух. Кислород воздуха проходит сквозь поры анода, имеющие диаметр от 0,1 до 10 мкм. Кислород поступает на внешнюю поверхность анода, обращенную к никелевому катоду, где вместе с фтором, вводимым в систему в виде низкотемпературного расплава KF·2HF, образует диоксид фтора.

На рис. V.15 представлена схема пористого графитового

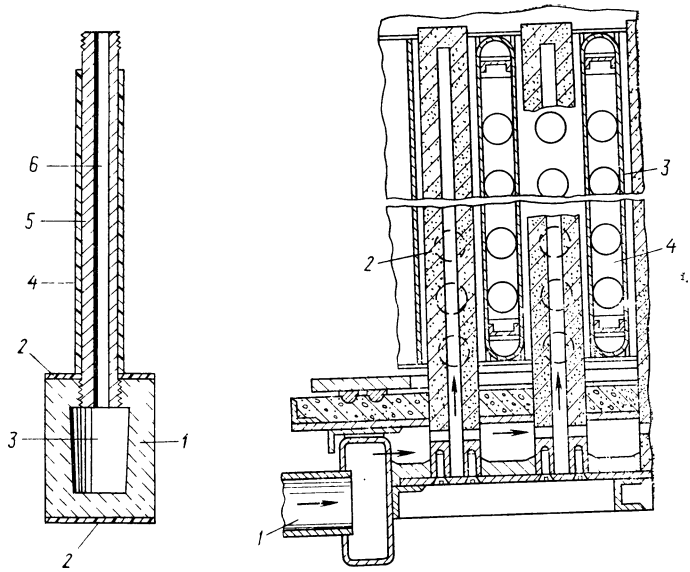


Рис. V.14. Схема пористого графитового электрода:
1 — пористый анод; *2* — тефлоновая пленка; *3* — внутренняя полость; *4* — тефлоновый кожух; *5* — токоподвод к аноду; *6* — канал.

Рис. V.15. Промышленный пористый графитовый электрод:
1 — труба для подачи исходного газообразного вещества; *2* — анод; *3* — диафрагма; *4* — катод.

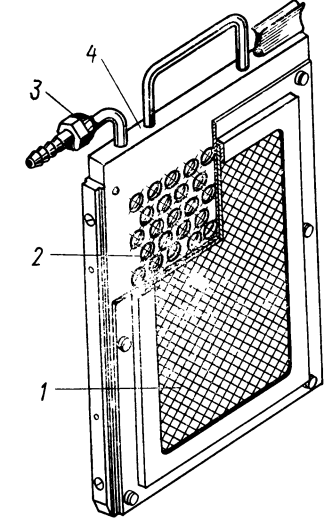


Рис. V.16. Пористый электрод из волокнистых углеграфитовых материалов:

1 — электрод; *2* — перфорированные стенки; *3* — труба для подачи раствора; *4* — камера.

электрода, предназначенного для оснащения промышленных электролизеров, в которых производятся оксиды олефинов, например пропиленоксид [16]. Исходный олефин по трубе *1* поступает во внутреннюю полость пустотелых графитовых блоков *2*, служащих анодами. Анолитом, отделенным от катода *4* диафрагмой *3*, служит водный раствор хлорида натрия. Олефин проходит сквозь анод и в его порах подвергается электрохимическому хлоргидроксилированию. Образовавшийся в результате этого хлоргидрин омыляется в оксид олефина щелочью, накапливающейся в катодном пространстве.

В качестве электродов не обязательно используются пористые металлы или графит. На рис. V.16 представлен электрод, изготовленный из волокнистых углеграфитовых материалов — войлока, ваты, ткани, нитей. Катодный блок с таким углеграфитовым материалом состоит из центральной камеры *4*, к боковым перфорированным стенкам *2* которой прилегает слой углеграфитового материала *1*. Раствор подается во внутреннюю полость по трубе *3* камеры и проходит сквозь поры катода.

Удельная производительность электролизера, оснащенного такими электродами, в 60—100 раз больше производительности электролизера с плоскими электродами [208]. Развитие поверхности электрода позволяет извлекать металлы даже из разбавленных растворов их солей с достаточно высокой степенью полноты (97—98%) при габаритной плотности тока 0,8—1,6 кА/м² [209].

Электрод из углеграфитового материала, например из графитизированного ватина типа ВИН-68-100, может быть использован и в качестве анода для окисления примесей, содержащихся в сточных водах, например ксантогенатов и цианидов [210]. При окислении ксантогената производительность электрода на видимую поверхность составляет 1000 л/(ч·м²). При электролизе раствора, содержащего 43 мг/л CN^-, производительность достигает 3,6 г/(ч·м²), что на порядок превышает производительность электролизеров с плоскими анодами.

V.2. КОНСТРУКЦИИ ДИАФРАГМ

В зависимости от природы процесса электролиза и свойств исходных веществ и конечных продуктов могут использоваться диафрагмы различных типов и конструкций.

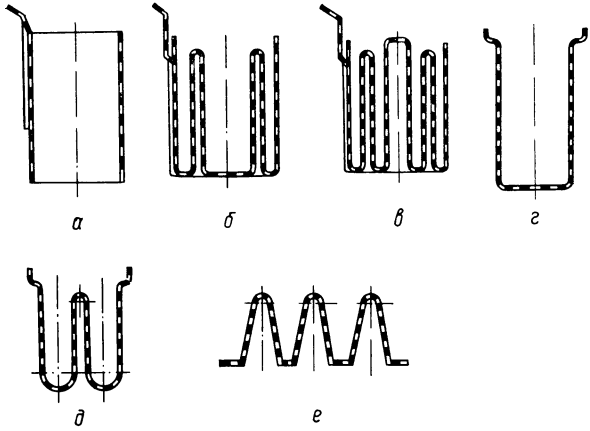


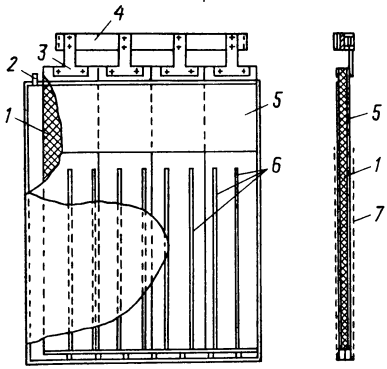
Рис. V.17. Формы сетчатых катодов для получения хлора и щелочи (*а—е*).

Для препаративных лабораторных электролизеров используются в основном цилиндрические диафрагмы, изготовленные из пористой керамики или пластмассы. В некоторых промышленных процессах применяются диафрагмы, плотно прилегающие к одному из электродов. При сложной конфигурации, которую придают электродам с целью развития их поверхности, такая конструкция требует создания специальных методов ее изготовления.

На рис. V.17 приведены схемы форм катодов, характеризующие их эволюцию за годы существования способа производства хлора и щелочи электролизом водных растворов хлоридов с твердым катодом [1]. Сложный профиль современных гребенчатых катодов (рис. V.17, *в*) требует наиболее рациональных способов нанесения на их поверхность диафрагм. Нанесение пористой асбестовой диафрагмы на поверхность сетчатого катода сложного профиля производится методом осаждения, заключающимся в просасывании взвеси асбестового волокна через катод. Указанный метод достаточно хорошо известен и применяется в хлорной промышленности много лет.

При получении химических продуктов довольно часто используются диафрагмы из пористых полимерных материалов. На рис. V.18 представлен электрод *1* с диафрагмой *7*, изготовленной из хлориновой ткани [200]. Чехол из этой ткани надевается на электрод, а верхняя часть крепится к винипластовому козырьку *5*. Диафрагма снабжена трубой *2* для отвода газообразных продуктов. Положение диафрагмы и электрода фиксируется с помощью полос из поливинилхлорида *6*.

Проблема закрепления диафрагмы в электролизере с плоскими электродами решается проще. Основная задача в этом случае заключается в стабилизации геометрических размеров в процессе эксплуатации диафрагмы.



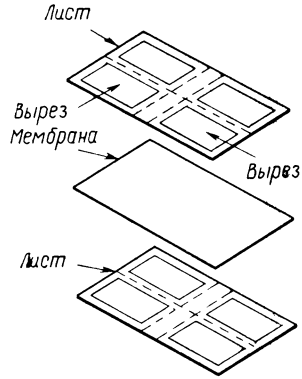


Рис. V.18. Электрод с диафрагмой и его вид сбоку:
1 — электрод; *2* — труба для отвода газов; *3* — токоподвод; *5* — шина; *5* — козырек; *6* — полосы из поливинилхлорида; *7* — диафрагма.

Рис. V.19. Мембраны и фиксирующие ее положение рамки.

В фильтр-прессных электролизерах диафрагма имеет форму листа (пластина или ткань). Для придания повышенных механических свойств асбестовой ткани, применяемой в качестве диафрагмы при электролизе воды, ее армируют никелевой проволокой [131].

Для предотвращения соприкосновения диафрагмы с электродами в процессе электролиза используются специальные фиксаторы — шайбы или полоски.

Положение ионообменных мембран в фильтр-прессном электролизере может быть зафиксировано с помощью специальных рамок, между которыми помещается мембрана (рис. V.19). Рамки изготовляются из непроводящих ток материалов, например из хлорина [211].

Глава VI

КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

В этой главе будут рассмотрены принципы конструктивного оформления электрохимических процессов, связанных с получением различных химических продуктов. Конструкции лабораторных и промышленных электролизеров определяются в первую очередь природой исходных веществ и конечных продуктов электролиза и условиями проведения электрохимических превращений. Этот принцип будет положен в основу классификации конструкций электролизеров, применяемых как в лаборатории, так и промышленном производстве.

VI.1. ЛАБОРАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ

Под лабораторными следует понимать электролизеры, токовая нагрузка на которых колеблется от нескольких до десятков Ампер.

Предложено большое количество различных лабораторных электролизеров. В настоящем разделе будут рассмотрены лишь некоторые из них, являющиеся наиболее типовыми для большого числа электрохимических превращений с образованием химических продуктов.

К лабораторным электролизерам предъявляются следующие требования:

конструкция электролизера должна обеспечивать поддержание оптимальных параметров электрохимических реакций на протяжении всего времени их проведения, т. е. должна иметь эффективную систему теплообмена, перемешивания, предотвращения, если это необходимо, попадания продукта реакции на электрод противоположного знака;

конструкция электролизера должна обеспечивать отбор проб раствора для определения содержания исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов в каждый момент электролиза;

конструкция электролизера должна обеспечивать отбор газообразных продуктов с целью определения их количества и состава;

конструкция электролизера должна обеспечивать возможность проведения электрохимических реакций не только в периодическом, но и в непрерывном режимах;

конструкция лабораторных электролизеров должна по возможности быть моделью опытных или опытно-промышленных электролизеров.

Лабораторные и укрупненные электролизеры изготавливаются, как правило, из стекла, являющегося материалом, сохраняющим достаточно высокую химическую стойкость в большинстве подвергаемых электролизу растворов. Для поддержания оптимальных гидродинамических условий электролизеры обычно имеют цилиндрическую форму. Перемешивание раствора осуществляется с помощью винтовых или пропеллерных мешалок, приводимых в движение от мотора, находящегося вне электролизера. В ряде случаев для перемешивания используются магнитные мешалки. Оптимальный тепловой режим в электролизере поддерживается с помощью теплоносителя, пропускаемого через змеевик или рубашку. В некоторых случаях оптимальные гидродинамический и тепловой режимы поддерживаются путем непрерывной циркуляции раствора через электролизер, позволяющей к тому же достаточно легко отбирать пробы для анализа и корректировать состав при выходе раствора из электролизера.

Для изготовления лабораторных и укрупненных электролизеров прямоугольной и иной формы, отличной от цилиндрической, применяются некоторые виды пластических масс: органическое стекло, полипропилен, винипласт, тефлон и т. д.

Герметизация электролизера, необходимая для сбора электролизных газов и предотвращения уноса растворителя, достигается с помощью пришлифованной крышки (в некоторых случа-

ях — резиновой пробки) в которой находятся отверстия для подвода тока к электродам, отбора проб жидкости и газообразных продуктов, а в некоторых случаях — для присоединения обратного холодильника.

Для предотвращения потерь продуктов электролиза вследствие попадания на электроды противоположного знака, где они способны реагировать, и смешивания газов межэлектродное пространство разделяется пористой или ионообменной диафрагмами, также обычно имеющими цилиндрическую форму.

Объем раствора, заполняющего лабораторный электролизер, редко превышает 1 л. В укрупненных электролизерах объем подвергаемого электролизу раствора может составлять несколько литров, а с учетом раствора, находящегося в циркуляционной системе, достигать 10—15 л.

Для проведения реакций, чувствительных к изменению электродных потенциалов, в лабораторных препаративных электролизерах предусмотрено устройство для контроля и поддержания потенциала, состоящее из электролитического ключа и электрода сравнения.

В ряде случаев с целью контроля процесса электролиза необходимо установить количество и состав электролизных газов. По количеству водорода, поглощаемого в реакции катодного восстановления, или кислорода, потребляемого в процессе окисления, можно судить о степени участия исходного вещества в электрохимической реакции. Для этой цели электролизер, в котором изучается реакция получения химического вещества, включается в электрическую схему последовательно с газовым кулонометром. В этом кулонометре происходит электролиз воды с образованием водорода и кислорода всегда в определенном соотношении (2 : 1).

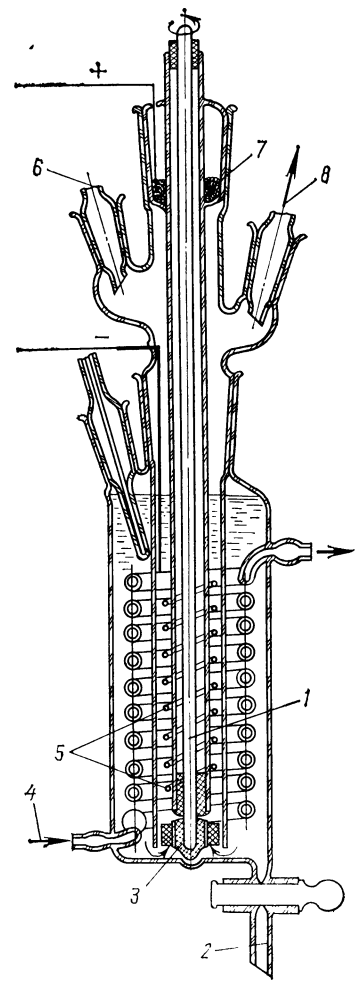
Сравнивая количество газов, образовавшихся в электролизере и газовым кулонометре, можно судить о степени участия исходного вещества в электрохимической реакции, а в некоторых случаях высказывать обоснованные предположения и о природе образующегося продукта. Объем газов обычно определяется по объему жидкости (вода или слабый раствор соли), вытесняемой из сосуда Мариотта.

VI.1.1. Электролизеры с твердыми электродами

Лабораторные электролизеры этого типа обычно снабжены вертикальными электродами, форма которых воспроизводит форму самого электролизера, т. е. является цилиндрической. Цилиндрические электроды располагаются концентрически. Электроды изготавливаются обычно из металлических или графитовых труб или из листов, свернутых в цилиндр. Для лучшего массообмена сплошные трубы или листы перфорируются. Электроды, особенно платиновые, могут быть изготовлены и из сетки.

Рис. VI.1. Лабораторный электролизер без диафрагмы:

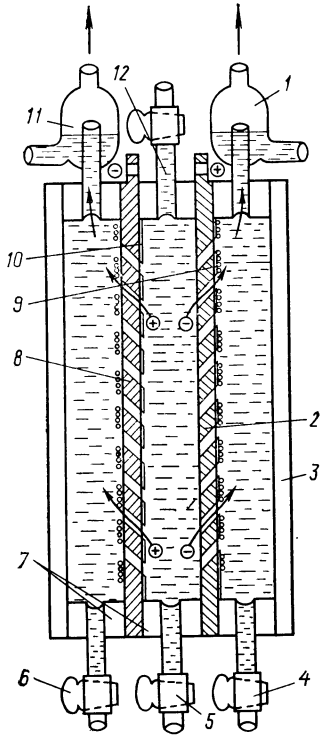
1 — анод; *2* — слив раствора; *3* — турбинная мешалка; *4* — подача теплоносителя; *5* — катод; *6* — подача раствора; *7* — ртутный контакт; *8* — вывод газов в обратный холодильник.



В некоторых случаях они могут иметь и другую форму, например спирали.

На рис. VI.1 представлен один из типовых цилиндрических лабораторных электролизеров без диафрагмы [212]. Катод *5* данного электролизера изготовлен из проволоки, свернутой в спираль, анод *1* — из металлической фольги или тонкого листа. Перемешивание раствора достигается с помощью турбинной мешалки *3*, вращающейся со скоростью 600—800 об/мин и создающей интенсивную внутреннюю циркуляцию. Оптимальная температура в электролизере поддерживается с помощью теплоносителя, подаваемого в змеевик через патрубок *4*. Слив раствора после электролиза производится через кран *2*.

В некоторых случаях целевой продукт электролиза получается в результате химических реакций, протекающих с участием продуктов, образующихся на электродах. Для изучения реакций такого рода предлагается конструкция лабораторного электролизера без диафрагмы, представленная на рис. VI.2 [213]. Корпус электролизера *3* выполнен из оргстекла. В крышке корпуса имеются отверстия, через которые электролизные газы выводятся в газоотделители *1* и *11*, и труба *12* для отвода газов при заполнении ячейки исходным раствором и подсоса воздуха при сливе раствора после электролиза. В дне электролизера находятся три трубы — для слива анолита *4*, заполнения электролизера исходным раствором *5* и для слива католита *6*. Электрохимические реакции на сторонах анода *2* и катода *8*, обращенных друг к другу, не протекают, так как их поверхности покрыты слоем фторопласта *10*. Электрохимические реакции протекают лишь на сторонах электродов, обращенных к стенкам корпуса. Пространство между стенками корпуса и электродами сообщается



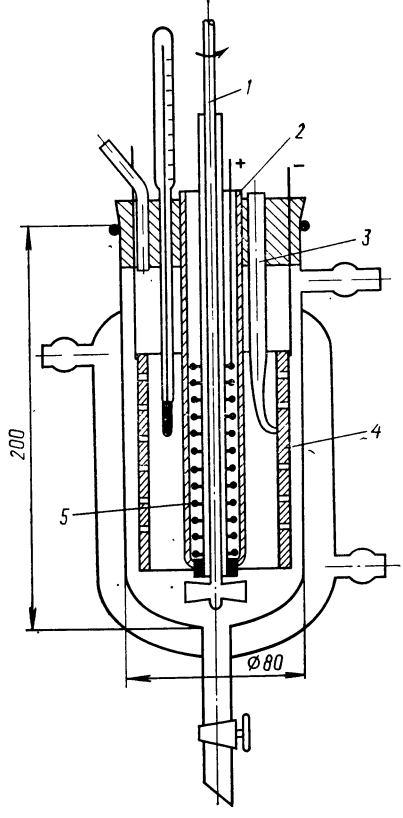


Рис. VI.2. Лабораторный электролиз без диафрагмы с перфорированными электродами:

1, 11 — газоотделители; *2* — анод; *3* — корпус электролизера; *4* — кран для слива анолита; *5* — кран для заполнения электролизера и отвода раствора из центрального пространства; *6* — кран для слива католита; *7* — днище; *8* — катод; *9* — активное покрытие анода; *10* — фторопластовое покрытие электродной поверхности; *12* — труба для отвода газов при заполнении ячейки.

Рис. VI.3. Лабораторный электролизер с диафрагмой:

1 — мешалка; *2* — диафрагма; *3* — электролитический ключ; *4* — катод; *5* — анод.

с центральным пространством через перфорацию, выполненную под углом 45°.

Данная конструкция дает возможность изучать продукты, образующиеся в крайних электродных пространствах за счет электрохимических реакций и в среднем, где промежуточные и конечные продукты получаются за счет химических реакций.

Лабораторный электролизер с диафрагмой представлен на рис. VI.3 [214]. Эта конструкция позволяет проводить электролиз, контролируя значения потенциалов электрода с помощью электролитического ключа *3*. Диафрагма может быть пористой или ионообменной.

На стадии лабораторных исследований весьма важным явля-

ется нахождение оптимальных условий проведения процесса при протоке раствора через электролизер. В большинстве случаев способ подачи раствора в электролизер определяется конструктивными особенностями и устанавливается с учетом легкости разделения газообразных и жидких продуктов электролиза.

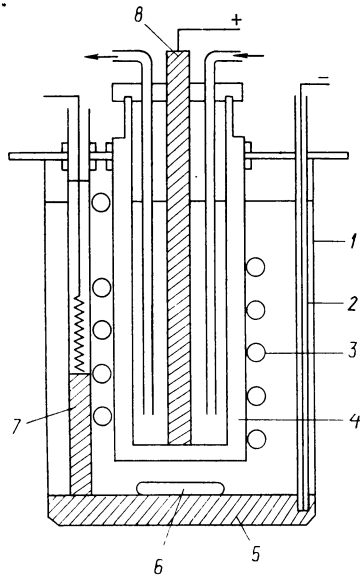
В некоторых случаях поток раствора в электролизере имеет определенное направление с целью создания препятствия для попадания продукта, образующегося на электроде, на электрод противоположного знака. Например, поток раствора от анода к катоду препятствует попаданию продукта электрохимического восстановления на анод и его окислению в исходное вещество или побочные продукты. Такая система циркуляции позволяет в лабораторном масштабе исследовать электрохимическую систему без диафрагмы, что существенно упрощает конструкцию электролизера при осуществлении процесса в полупромышленном или промышленном масштабе [215].

VI.1.2. Электролизеры с ртутным катодом

Особенностью электролизеров этого типа является горизонтальное расположение ртутного катода. Если pH$>$5, на катоде при электролизе растворов солей металлов, вводимых в качестве электролитов, может происходить разряд ионов этих металлов с образованием амальгам, что приводит к повышению потенциала до значений, при которых начинается выделение водорода. Поэтому для поддержания невысоких активностей щелочного металла в ртути последняя также должна протекать через электролизер, т. е. в некоторых случаях необходима система отвода и подачи ртути.

Конструкции лабораторных электролизеров с ртутным катодом могут быть самыми различными. Например, описан электролизер «Н-формы», представляющий собой две конические стеклянные колбы, соединенные каналом, в котором укреплены две диафрагмы, изготовленные из стеклянных фильтров [216]. Ртуть наливается на дно одной из колб, которая является, таким образом, катодным пространством. Для создания инертной атмосферы предусматривается подача в электролизер азота. Предусмотрен также электролитический ключ, с помощью которого можно контролировать потенциал ртутного катода. Кроме того, в катодное пространство вводится ртутный капельный электрод, позволяющий проводить полярографический анализ раствора. Нерастворимый анод помещается в другую колбу электролизера «Н-формы».

Цилиндрический электролизер с ртутным катодом представлен на рис. VI.4 [217]. Ртуть, служащая катодом *5*, наливается на дно стеклянного цилиндрического электролизера *1*. Анод *8* в виде стержня помещается в цилиндрическую диафрагму *4* из керамики. Тепловой режим в электролизере поддерживается с помощью змеевика *3*, по которому циркулирует теплоноситель.



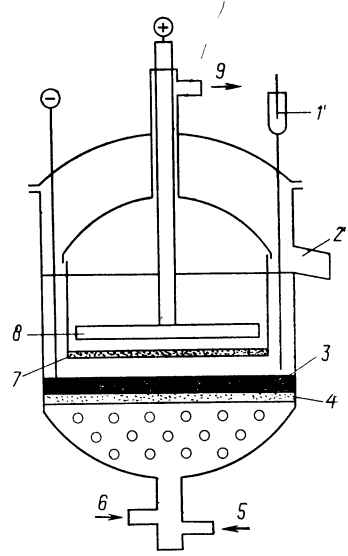


Рис. VI.4. Лабораторный электролизер с ртутным катодом:
1 — корпус электролизера; *2* — токоподвод к катоду; *3* — змеевик; *4* — диафрагма; *5* — ртутный катод; *6* — магнитная мешалка; *7* — электрод сравнения; *8* — анод.

Рис. VI.5. Схема лабораторного электролизера с обновляемой поверхностью ртутного катода:
1 — электрод сравнения; *2* — отвод раствора; *3* — ртутный катод; *4* — пористый распределитель; *5* — подвод раствора; *6* — подвод азота; *7* — диафрагма; *8* — анод; *9* — отвод газов.

Подвод тока к ртутному катоду производится с помощью специального контакта, представляющего собой платиновую проволоку, впаянную в трубку *2*. Нижний конец контакта погружен в ртуть, а к верхнему, находящемуся в трубке, припаян медный токоподвод. Оптимальное значение потенциала катода контролируется с помощью электрода сравнения, заключенного в трубку *7*.

Интересная конструкция электролизера с ртутным катодом, в которой обеспечиваются увеличение времени контакта раствора с ртутью и интенсивное обновление ее поверхности, предложена недавно для получения оловоорганических соединений [218]. Схема этого электролизера представлена на рис. VI.5. Емкость стеклянного цилиндрического электролизера — 2 л. Ртутный катод *3* толщиной 12 мм помещается на пористом распределителе потока *4*, изготовленном из спеченного стекла. Исходный раствор подается в нижнюю часть электролизера через трубу *5*. Туда же через трубу *6* поступает азот. Газожидкостная эмульсия проходит в катодное пространство через распределитель *4* и слой ртути, что обеспечивает ее интенсивное перемешивание.

Катодное пространство отделено от анодного пористой стеклянной диафрагмой *7*. Анод *8* представляет собой графитовый диск диаметром 8 см. Потенциал ртутного катода контролируется с помощью электрода сравнения *1*.

Лабораторный электролизер, позволяющий осуществить циркуляцию ртути с целью отвода образующейся амальгамы, представлен на рис. VI.6. Корпус электролизера *3* снабжен рубашкой *4*. В нижней части корпуса имеется воронка *6*, заполненная ртутью. Ртуть под напором подается в воронку, обогащается в электролизере амальгамой и отводится, как это показано на рисунке. Анод *2* укрепляется в пришлифованной крышке, снабженной обратным холодильником. С помощью протока ртути удается отводить из подвергаемого электролизу раствора избыток ионов металлов, особенно щелочных, поддерживая оптимальную реакцию среды.

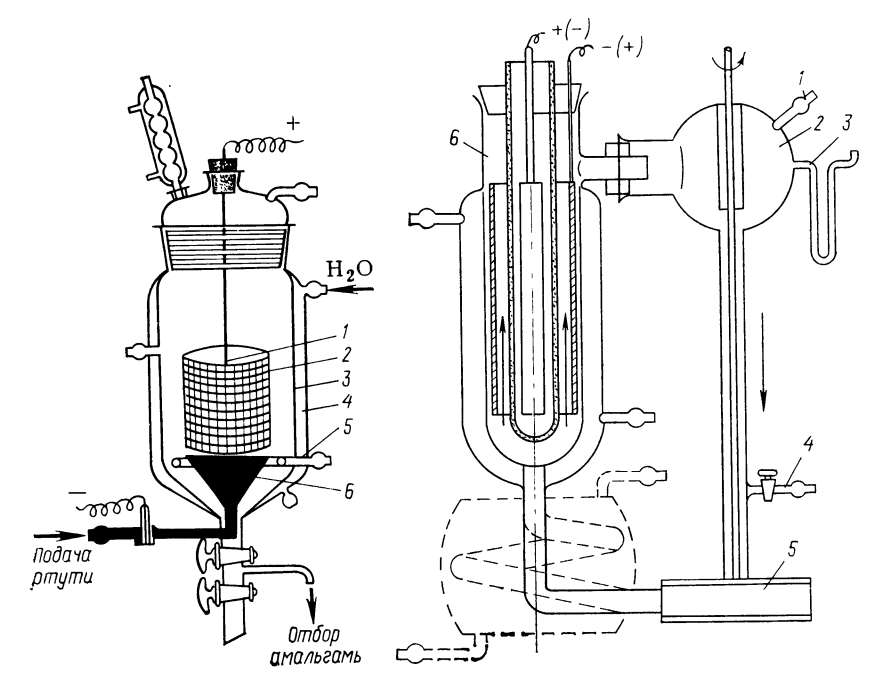


Рис. VI.6. Лабораторный электролизер с циркуляцией ртутного катода:
1 — токоподвод к аноду; *2* — анод; *3* — корпус электролизера; *4* — рубашка; *5* — змеевик; *6* — ртутный катод.

Рис. VI.7. Лабораторный электролизер для получения химических соединений в гетерогенных системах:
1 — штуцер для отвода газов; *2* — газоотделитель; *3* — гидрозатвор; *4* — штуцер для подвода раствора; *5* — центробежный насос; *6* — корпус электролизера.

VI.1.3. Лабораторные электролизеры специального назначения

В некоторых случаях исходные вещества, применяемые для получения химических продуктов, слаборастворимы в растворах, содержащих фоновые электролиты. Особенно часто это имеет место при получении органических соединений, а также если исходным или одним из исходных веществ является газ. Для таких случаев предложен ряд лабораторных электролизеров, описанных ниже.

На рис. VI.7 приведена схема лабораторного электролиза *6*, позволяющего с высокой эффективностью проводить электрохимические превращения веществ, не образующих с раствором электролита гомогенных систем [219]. Для поддержания исходного вещества в состоянии эмульсии или суспензии создается интенсивная циркуляция с помощью центробежного насоса *5*, ротор которого вращается со скоростью 1000—1200 об/мин.

Эмульсия или суспензия с помощью центробежного насоса *5* нагнетается в одно из электродных пространств диафрагменного электролизера. В газоотделителе *2* раствор отделяется от газов, которые отводятся через штуцер *1* и могут быть проанализированы. Оптимальный температурный режим поддерживается за счет охлаждения или нагревания раствора непосредственно в электролизере с помощью рубашки или змеевика, установленного вне электролизера (на схеме показан пунктирными линиями). Контроль pH подвергаемого электролизу раствора может осуществляться с помощью индикаторного электрода, помещенного в газоотделитель *2*. Отвод раствора из электролизера осуществляется через гидрозатвор *3*, а корректировка его состава и pH — через штуцер *4*. Если оптимальные условия получения химического продукта не предусматривают использование диафрагмы, то в описываемый электролизер может быть помещен электродный пакет, составленный из чередующихся анодных и катодных пластин.

Если один из исходных компонентов электрохимической системы является газом, то необходимо создать надежный контакт трех фаз — газа, раствора и электрода. Такая система может быть создана несколькими путями, из которых в настоящем разделе будут рассмотрены два — электролиз под давлением и с газодиффузионным электродом.

На рис. VI.8 представлен электролизер для проведения процессов при невысоких давлениях, например до $4 \cdot 10^5$ Па (40 атм). Этот электролизер емкостью 0,7 л используется для проведения процессов электролиза в жидком аммиаке [220].

Корпус электролизера *11* изготовлен из нержавеющей стали. Внутренняя поверхность электролизера покрыта слоем эмали *10*. Анод *5* отделяется от цилиндрического катода *8* с помощью пористой диафрагмы *7*. В анодное пространство помещается индикатор уровня *4*. Аналогичный индикатор (на схеме не

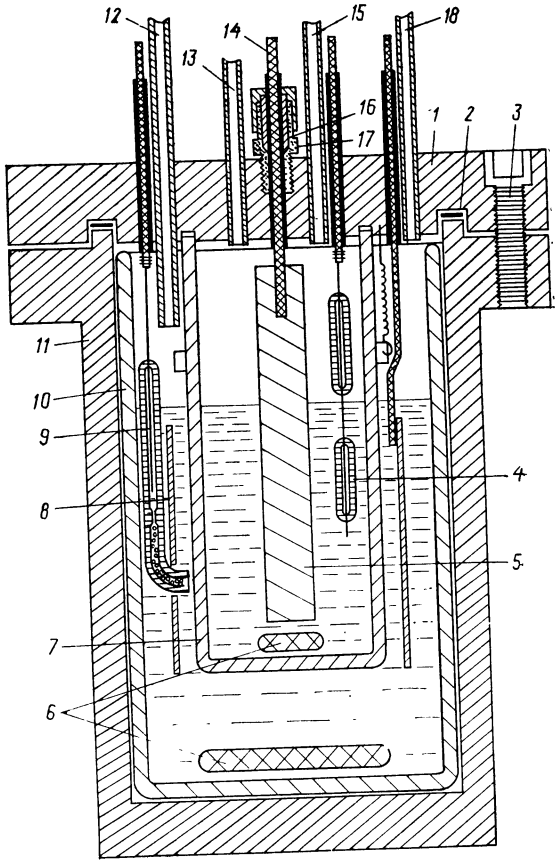


Рис. VI.8. Лабораторный электролизер для проведения процессов под давлением:

1 — крышка; *2* — прокладка; *3* — болт; *4* — индикатор уровня; *5* — анод; *6* — магнитные мешалки; *7* — диафрагма; *8* — катод; *9* —электрод сравнения; *10* — слой эмали; *11* — корпус электролизера; *12* — труба для подачи католита; *13* — труба для отвода анолита; *14* — стержень для подвода тока к аноду; *15* — труба для подачи анолита; *16* — прокладки; *17* — сальник; *18* — труба для отвода католита.

показан) помещается в катодное пространство. Потенциал катода измеряется с помощью электрода сравнения *9*. Католит и анолит перемешиваются с помощью магнитных мешалок *6*. Подача аммиака в анодное пространство происходит по трубе *15*, отвод продуктов электролиза — по трубе *13*. В катодное пространство аммиак подается и отводится соответственно по трубам *12* и *18*.

На рис. VI.9 представлен лабораторный электролизер, рассчитанный на высокие давления — до $3 \cdot 10^6$ Па (300 атм) емкостью 1 л [221]. Электролизер *4* изготовлен из нержавеющей стали и снабжен крышкой *2*, которая укрепляется на корпусе

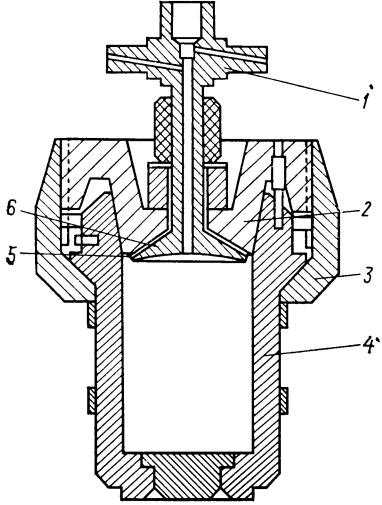


Рис. VI.9. Лабораторный электролизер — автоклав:

1 — головка для крепления манометра и газового питателя; *2* — крышка; *3* — муфта; *4* — корпус электролизера; *5* — прокладка; *6* — втулка.

электролизера с помощью навинчивающейся головки *1*. Корпус электролизера служит обычно катодом. Анод вводится в электролизер через электрически изолированную от корпуса втулку *6*. Изоляция производится с помощью прокладок *5*, изготовленных из тефлона или найлона. На головке *1*, скрепленной с электролизером с помощью резьбы, монтируются манометр и питатель для подачи газа. В электролизере описываемого типа исследовано электровосстановление оксида и диоксида углерода, а также этилена.

Достаточно надежная система контакта газа, раствора и электрода достигается путем создания конструкций с газодиффузионным электродом. Последний может представлять собой пористый цилиндр (объемная пористость 40—60%), во внутреннюю полость которого подается исходный газообразный продукт. Газ через поры поступает на внешнюю сторону пористого электрода, обращенную к электроду противоположного знака, где вступает в электрохимическую реакцию с образованием целевого продукта (пат. США 3454477, 3529997).

Электролизер указанного типа пригоден для получения пероксида водорода электровосстановлением газообразного кислорода, для получения фторорганических соединений путем анодного фторирования газообразных углеводородов, в реакциях электрохимического фторирования.

VI.2. ОПЫТНЫЕ, ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ

В литературе отсутствуют принципы классификации электролизеров с точки зрения отнесения их к опытным, опытно-промышленным и промышленным конструкциям. Вероятно, целесообразно проводить эту классификацию прежде всего в соответствии с назначением каждой из данных конструкций.

Опытные электролизеры предназначены для опробования основных параметров процесса получения продуктов, установленных в результате исследовательской работы, проведенной с при-

менением лабораторных электролизеров. Желательно, чтобы опытные электролизеры служили моделью опытно-промышленной конструкции, изготавливались из тех же материалов и были бы рассчитаны на эксплуатацию в непрерывном режиме. С помощью опытных электролизеров возможно проведение стендовых испытаний с целью проверки всей технологической схемы процесса и получения исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки. Обычно опытные электролизеры имеют нагрузку до 0,5 кА.

Опытно-промышленные электролизеры, спроектированные на основе данных, полученных в результате стендовых испытаний опытных электролизеров, предназначены для окончательной отработки условий проведения процессов электрохимического получения химических продуктов в соответствии с теми требованиями, которые предъявляются в рамках существующих нормативов на проектно-конструкторскую документацию.

Одновременно решаются проблемы аппаратурного оформления всей технологической схемы производства данного продукта и окончательно устанавливаются параметры всех стадий. Ввиду отсутствия четких критериев, позволяющих точно указать значения токовой нагрузки опытно-промышленного электролизера, принимается некоторая условная величина, которая может быть установлена из практики эксплуатации установок для получения сложных неорганических и органических соединений. При дальнейшем рассмотрении опытно-промышленных электролизеров в данной монографии будет принята в качестве критерия отнесения их к этому классу нагрузка 0,5—1,0 кА.

Промышленные электролизеры, оснащающие цехи, в которых осуществляется выпуск продукции в соответствии с производственным планом, создаются на различные нагрузки. Промышленные электролизеры, применяемые в производстве сложных химических соединений, имеют токовую нагрузку свыше 1 кА.

VI.2.1. Опытные электролизеры

Опытные (пилотные) электролизеры, так же как и лабораторные, могут быть подразделены на конструкции с твердыми электродами и диафрагмами и с ртутными электродами. Как правило, это электролизеры с монополярным включением электродов. В качестве материалов для изготовления электролизеров обычно используются пластмасса или металл. Ниже будут рассмотрены лишь некоторые из применявшихся в практике опытных электролизеров.

Один из типичных опытных электролизеров, в котором моделируются лабораторные конструкции, приведен на рис. VI.10 [222]. Электролизер представляет собой цилиндрический бак, изготовленный из винипласта, в который по периметру помещаются элементы лабораторных электролизеров, — аноды *6*,

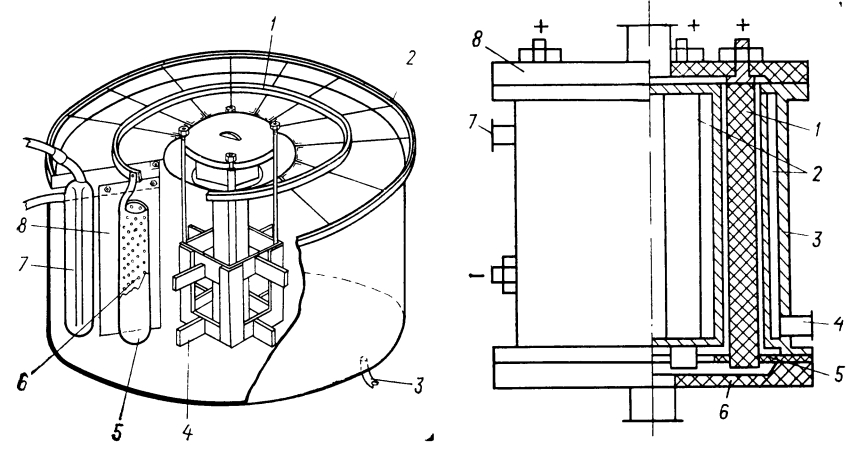


Рис. VI.10. Опытный электролизер для проведения катодных процессов получения химических продуктов:

1 — анодная шина; *2* — катодная шина; *3* — труба для отвода католита; *4* — мешалка; *5* — диафрагма; *6* — анод; *7* — теплообменник; *8* — катод.

Рис. VI.11. Опытный электролизер без диафрагмы:

1 — анод; *2* — труба; *3* — корпус электролизера; *4* — труба для подачи раствора; *5* — решетка; *6* — днище; *7* — труба для отвода теплоносителя; *8* — крышка.

катоды *8*, пористые цилиндрические диафрагмы *5*. Все электроды одного знака подключаются к общим шинам — катодной *2* и анодной *1*. Раствор, содержащий исходное химическое вещество, заливается в бак. Перемешивание производится с помощью мешалки *4*. Поддержание оптимальной температуры в электролизере осуществляется с помощью специальных стеклянных теплообменников *7*, располагающихся по периметру электролизера. Конструкция рассчитана на непрерывное проведение процесса электровосстановления органических соединений, причем раствор отводится по трубе *3* (труба для подачи раствора на схеме не показана). Электролизер рассчитан на нагрузку 0,5 кА.

Достаточно успешно опытные электролизеры, рассчитанные на сравнительно небольшие нагрузки, могут создаваться и из стекла путем масштабирования цилиндрических лабораторных электролизеров.

Описан бездиафрагменный электролизер, применявшийся для электрохимического окисления спиртов в соответствующие кислоты [223]. Электролизер *3* (рис. VI.11) изготовлен по типу кожухотрубного теплообменника из стали и имеет цилиндрическую форму. В электролизере размещается восемь труб *2* диаметром 6,6 см, служащих катодами. В трубки вставляются графитовые аноды *1*, модифицированные оксидами никеля, имеющие общую поверхность 0,4 м². Электролит циркулирует в межэлектродном пространстве внутри трубок. В межтрубное про-

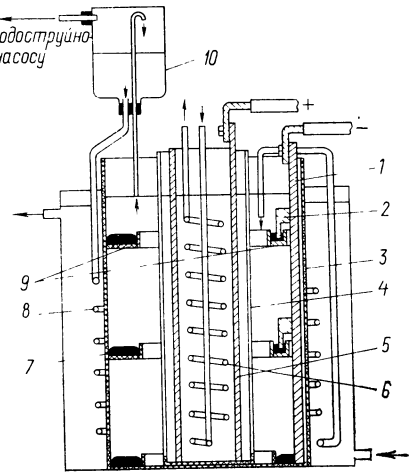


Рис. VI.12. Опытный электролизер с полочным ртутным катодом:

1 — токоподводящий стержень; *2* — стальные уголки; *3* — корпус электролизера; *4* — диафрагма; *5* — анод; *6* — змеевик; *7* — ртуть; *8* — змеевик; *9* — катод; *10* — сосуд.

странство по трубе *4* поступает теплоноситель — вода. Днище *6* и крышка *8* электролизера изготовлены из текстолита. Аноды и токоподводы к ним закрепляются в крышке. Нижние концы анодов фиксируются с помощью текстолитовой решетки *5*. Электролизер полностью заполняется исходным раствором, и отделение его от газов, образующихся на электродах, производится в фазоразделителе, представляющем собой полый цилиндр, установленный над крышкой электролизера и снабженный брызгоотбойником. Отсутствие газового пространства в электролизере устраняет опасность взрыва вследствие образования водорода и кислорода на неразделенных диафрагмой электродах. Электролизер рассчитан на нагрузку 0,15—0,4 кА.

Интересная конструкция полочного электролизера с ртутным катодом, рассчитанная на токовую нагрузку 0,1—0,2 кА, представлена на рис. VI.12 [224]. Электролизер *3* представляет собой винипластовый цилиндр высотой 50 см и диаметром 32 см. По высоте электролизера располагаются три полки *9* шириной 5 см, также изготовленные из винипласта. Полки заполнены ртутью *7*, образующей ртутный катод с общей площадью 0,12 м^2.

Поддержание оптимальной температуры в анодном пространстве электролизера производится с помощью змеевика *6*. Католит охлаждается за счет циркуляции, осуществляемой путем засасывания его в сосуд *10* и последующего прохождения через змеевик *8*, омываемый теплоносителем, заполняющим ванну, в которой находится электролизер. Из змеевика раствор снова поступает в электролизер. Анодом служит свинцовый цилиндр *5*, отделенный от катода диафрагмой *4* из уплотненной перхлорвиниловой ткани. Подвод тока к катоду осуществляется с помощью стального прямоугольного стержня *1*, защищенного от контакта с раствором тонким винипластом. Контакт ртутного катода со стержнем осуществляется с помощью стальных уголков *2*. В описываемом электролизере был проведен электрохимический синтез сульфата гидроксиламина путем восстановления азотной кислоты.

VI.2.2. Опытно-промышленные электролизеры

В некоторых случаях при незначительных масштабах производства химических веществ, например в химико-фармацевтической, витаминной промышленности, при получении некоторых реактивов, опытно-промышленные электролизеры могут эксплуатироваться как промышленные, выдавая товарные химические продукты или полупродукты.

Схема опытно-промышленного электролизера для получения перхлората натрия на нагрузку 0,8 кА приведена на рис. VI.13 [225]. Электролизер — прямоугольный бетонный резервуар *7* размером 82×59×42 см с толщиной стенок 5 см. Крышка электролизера *8* толщиной 0,6 см изготавливается из винипласта. Пять анодов *6*, представляющих собой листы платиновой фольги размером 20×20 см и толщиной 0,1 мм, в верхней части зажаты между двумя медными пластинами *3* размером 23×6 см и толщиной 0,6 см, через которые к анодам подводится электрический ток от шины *1*. Катоды *5* представляют собой перфорированные листы из нержавеющей стали размером 60×20 см, толщиной 0,15 см, к которым приварен змеевик *4*, также из нержавеющей стали, предназначенный для пропуска теплоносителя. Концы змеевиков выведены над крышкой электролизера, и через них осуществляется подвод тока от катодной шины *2*.

При простоте описываемой конструкции она требует все же значительных закладок платины на изготовление анодов.

Электролизер на нагрузку 1 кА нашел применение в процессах электрохимического синтеза кислот с азосвязью, находящих применение в полимерной химии [226]. Схема этого электролизера изображена на рис. VI.14. Электролизер имеет цилиндрическую форму и снабжен рубашкой, через которую циркулирует теплоноситель. С помощью катионообменных диафрагм *2*, армированных со стороны катода гуммированными стержнями для предотвращения деформации, электролизер разделен на три камеры — центральную, служащую катодным пространством, и

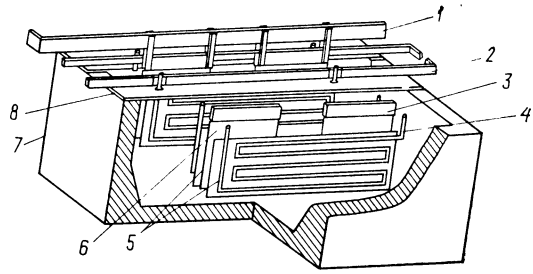


Рис. VI.13. Опытно-промышленный электролизер:
1 — анодная шина; *2* — катодная шина; *3* — медные пластины; *4* — змеевик; *5* — катоды; *6* — аноды; *7* — корпус электролизера; *8* — крышка.

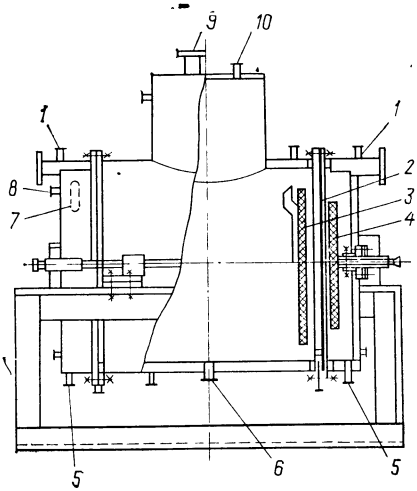


Рис. VI.14. Опытно-промышленный электролизер с ионообменной диафрагмой:

1 — труба для отвода анодных газов; *2* — диафрагма; *3* — катод; *4* — анод; *5* — труба для отвода анолита; *6* — труба для отвода католита; *7* — смотровое окно; *8* — труба для ввода анолита; *9* — труба для отвода катодных газов; *10* — труба для подвода католита.

две крайние — анодные. Два катода *3*, изготовленные в виде дисков из стали Х18Н10Т, помещаются в среднюю камеру. Аноды также имеют форму дисков и изготавливаются из титана, покрытого платиновой фольгой. Заливка католита производится через трубу *10*, отвод анолита — через трубу *5*. Электролизер снабжен смотровыми окнами *7*. Отвод католита из электролизера производится через трубу *6*. Ввод анолита и удаление газов, выделяющихся на аноде, осуществляется соответственно через трубы *8* и *1*. Объем катодной камеры составляет 120 л, анодных — 40 л.

Опытно-промышленный электролизер с ртутным катодом на токовую нагрузку 0,8 кА, предназначенный для получения салицилового альдегида, представлен на рис. VI.15 [227]. Корпус электролизера *1* изготовлен из винипласта и снабжен трубами *4* и *7* соответственно для ввода и вывода католита и выгрузки ртути.

Ртуть, налитая на днище электролизера слоем 30 мм, является катодом *8*, имеющим поверхность 0,5 м^2. Анод *9* представляет собой металлический короб, дно и стенки которого перфорированы. Анод отделен от катода диафрагмой *11*, нижняя часть ее выполнена из мипласта. В центре электролизера находится труба *13*, внутри которой пропущен вал мешалки *2*, частично погруженной в ртуть. Таким образом, с помощью мешалки перемешивается не только раствор, но и ртуть. Температурный режим в электролизере поддерживается с помощью теплоносителя, пропускаемого через змеевик *10*.

VI.2.3. Промышленные электролизеры

В электрохимических производствах химических продуктов в настоящее время используется большое число промышленных электролизеров, имеющих нагрузки от нескольких до нескольких сот килоАмпер. В настоящем разделе будут рассмотрены промышленные электролизеры, применяемые для получения некоторых сложных неорганических и органических соединений, т. е. в процессах электрохимического синтеза. Электролизеры

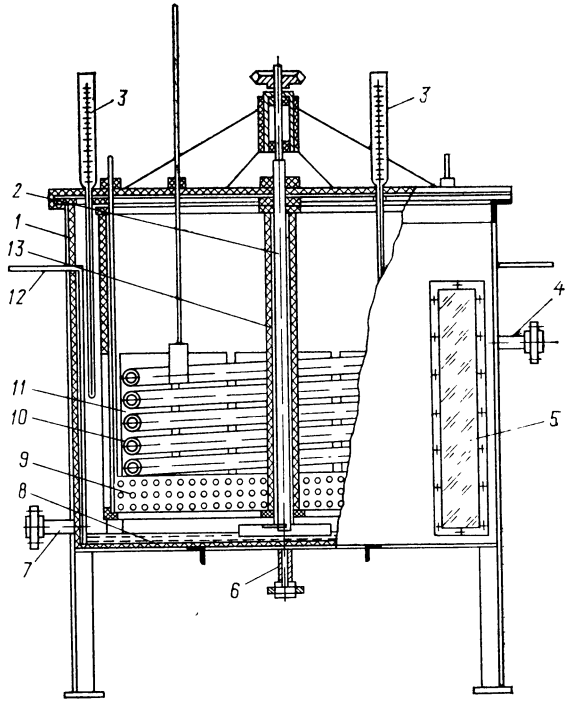


Рис. V.15. Опытно-промышленный электролизер с ртутным катодом:
1 — корпус электролизера; *2* — мешалка; *3* — термометр; *4, 6, 7* — трубы соответственно для ввода и вывода католита и для отвода ртути; *5* — смотровое стекло; *8* — катод; *9* — анод; *10* — змеевик; *11* — диафрагма; *12* — катодная шина; *13* — труба.

для получения хлора и каустической соды, водорода и кислорода в последнее время достаточно подробно рассмотрены в монографической [131, 205] и учебной [228] литературе, поэтому в настоящем разделе описываться не будут.

Промышленные электролизеры бывают ящичного и фильтрпрессного типов с монополярным и биполярным включением электродов. К промышленным электролизерам предъявляются следующие требования:

конструкция электролизера должна моделировать оптимальный вариант, найденный в результате лабораторных и полупромышленных исследований;

конструкция электролизера должна обеспечивать возможность проведения процесса в интенсифицированном режиме, при высоких, равномерно распределенных по поверхности электрода плотностях тока и низких удельных расходах электроэнергии и непрерывном протоке раствора;

в конструкции электролизера должны быть предусмотрены условия интенсивного массо- и теплообмена, обеспечивающие проведение процесса получения химического продукта в интенсифицированных гидравлическом и тепловом режимах;

электролизер должен находиться в непрерывной эксплуатации возможно более долгое время при сохранении стабильных параметров проведения процесса электролиза;

электролизер должен быть изготовлен из дешевых и доступных материалов, не корродирующих под влиянием подвергаемого электролизу раствора и образующихся газов;

конструкция электролизера должна обеспечивать возможность быстрого и автономного отключения его при сохранении токовой нагрузки на всей электрической серии, к которой подключен данный электролизер;

конструкция электролизера должна обеспечивать возможно быстрое проведение ремонтных работ и замену вышедшего из строя узла;

конструкция электролизера должна быть выполнена с учетом требований взрыво- и пожаробезопасности, а также охраны окружающей среды.

Сформулированные выше требования к конструкциям электролизеров в определенной степени могут быть проиллюстрированы схемой, приведенной на рис. VI.16 (пат. США 3660259). Электролизер снабжен биполярными электродами, подвод тока к которым производится с помощью крайних монополярных электродов *2* и *5*. Электродные пространства могут разделяться пористыми или ионообменными диафрагмами *1* и *6*, хотя возможно проведение процесса и без диафрагмы. Подвергаемый электролизу раствор непрерывно циркулирует через электродные пространства. Принудительная циркуляция осуществляется с помощью насосов *3* и *4*. Анолит и католит после электролиза поступают соответственно в сборники *7* и *8*, из которых могут непрерывно отводиться для дальнейшей переработки. В сборниках *7* и *8* может производиться и корректировка состава раствора.

VI.2.3.1. Промышленные электролизеры для получения химических продуктов на аноде

Наиболее крупномасштабное промышленное производство органических продуктов представлено процессом электрохимического синтеза тетраэтилсвинца, осуществленного фирмой «Nalko» (США). Электролизный цех, расположенный на открытой площадке, оснащен электролизерами, конструкция которых представлена на рис. VI.17 [229]. Электролизер устроен по принципу кожухотрубного теплообменника. Ряд стальных труб, являющихся одновременно катодами *7*, помещен в общий кожух — рубашку *8* (рис. VI.17, *а*), через которую циркулирует хладоагент, подаваемый по трубе *2* и отводимый по трубам *1* и *9*. Внутри трубы *7* помещена диафрагма *13* из полипропиленовой сетки, которая отделена от трубы *7* спиральным распределителем *12*. Пространство внутри диафрагмы заполняется свинцовыми гранулами *14*, являющимися анодами. Подвод тока к ано-

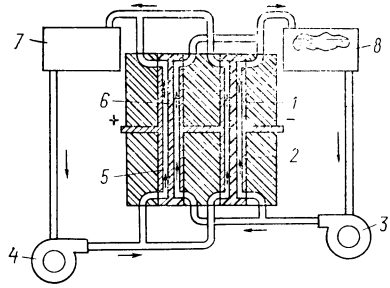


Рис. VI.16. Схема непрерывного электролиза с биполярными электродами: *1, 6* — диафрагмы; *2, 5* — электроды; *3, 4* — насосы; *7, 8* — сборники.

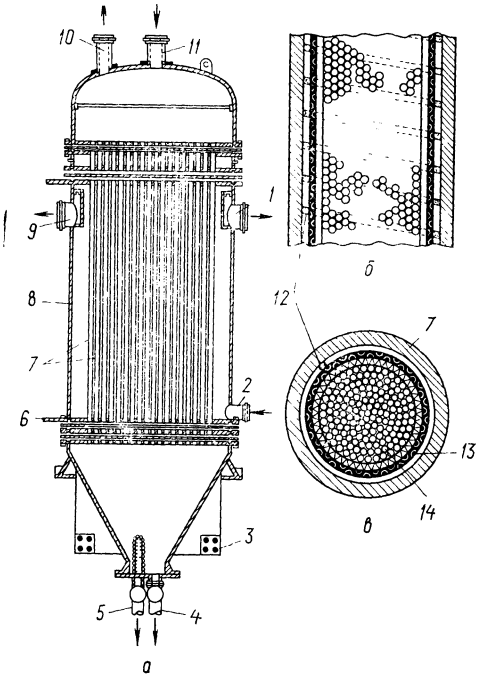
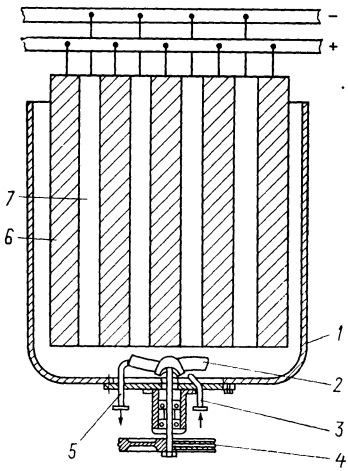


Рис. VI.17. Промышленный электролизер для получения тетраэтилсвинца:

а — общий вид: *б* и *в* — разрезы электродного комплекта: *1, 9* — трубы для отвода хладоагента; *2* — трубы для подачи хладоагента; *3* — анодная шина; *4* — труба для отвода готового продукта; *5* — труба для отвода электролита; *6* — катодная шина; *7* — катоды; *8* — рубашка; *10* — труба для подачи электролита; *11* — труба для загрузки свинцовых гранул; *12* — спиральный распределитель; *13* — диафрагма; *14* — анод — свинцовые гранулы.



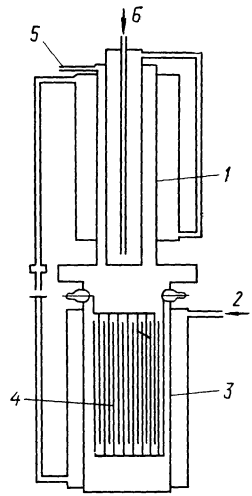


Рис. VI.18. Промышленный электролизер с комбинированной системой перемешивания и циркуляции:

1 — корпус электролизера; *2* — мешалка; *3* — всасывающая труба; *4* — шкив; *5* — нагнетающая труба; *6* — анод; *7* — катод.

Рис. VII.19. Электролизер для процессов электрохимического фторирования углеводородов:

1 — холодильник; *2* — труба для подачи хладоагента; *3* — электролизер; *4* — электродный пакет; *5* — вывод продуктов электролиза; *6* — ввод хладоагента.

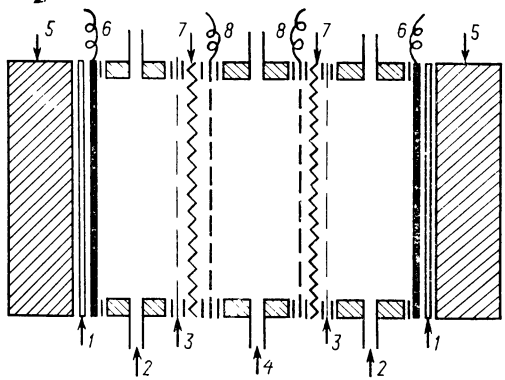


Рис. VI.20. Электролизер для получения иодной кислоты:

1 — основа анода; *2* — труба для ввода анолита; *3* — сетка; *4* — труба для ввода католита; *5* — концевые плиты; *6* — аноды; *7* — диафрагма; *8* — катоды.

ду осуществляется с помощью шины *3*, к катоду — через шину *6*. Загрузка свинцовых гранул в электролизер производится по мере их расходования через трубу *11*. Подача электролита — реактива Гриньяра, растворенного в смеси тетрагидрофуран — диглим, происходит через трубу *10*, а отвод — через трубу *5*. Готовый продукт собирается на концентрическом дне электролизера и отводится через трубу *4*.

Десять описываемых электролизеров, имеющих высоту 6 м и рабочий объем 3,6 м^3, обеспечивали годовое производство 18 тыс. т тетраэтилсвинца.

Описан бездиафрагменный электролизер на нагрузку 5 кА, предназначенный для электрохимического синтеза органических соединений, в том числе для электроокисления диацетон-*L*-сорбозы в диацетон-2-кето-*L*-гулоновую кислоту. Схема электролизера для проведения этой реакции представлена на рис. VI. 18 (а. с. НРБ 21678).

Особенностью данной конструкции является устройство, объединяющее системы перемешивания внутри электролизера с циркуляцией между электролизерами, находящимися в каскаде. Это устройство состоит из пропеллерной мешалки *2*, смонтированной на дне электролизера *1* и приводимой во вращение от шкива *4*. Перпендикулярно к плоскости вращения мешалки расположена тангенциально к направлению вращения нагнетающая труба *5*, через которую раствор подается в соседний электролизер. Под мешалкой в зоне низкого давления находится всасывающая труба *3*. Цилиндрические электроды *6* и *7*, изготовленные из графита, располагаются равномерно по всему сечению электролизера. Кроме создания всасывающего и нагнетающего эффектов мешалка обеспечивает интенсивное перемешивание раствора в самом электролизере. Описан электролизер на нагрузку 10 кА, используемый в производстве фторуглеводородов, схема которого представлена на рис. VI.19 [229].

Высота электролизера *3* около 2 м, диаметр около 1,4 м. Аноды изготавливались из никеля или никелевых сплавов. Электроды включались монополярно, образуя электродный пакет *4*. Продукт анодного фторирования в виде газов вместе с

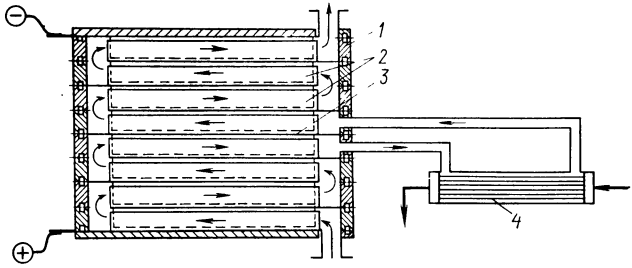


Рис. VI.21. Электролизер для получения гипохлорита натрия:
1 — рама; *2* — электроды; *3* — титановый лист; *4* — холодильник.

водородом, образующимся на катоде, поступает в холодильник *1*, через который циркулирует хладоагент, и удаляется через трубу *5*. Электролизер также охлаждается с помощью хладоагента, поступающего в рубашку через трубу *2*.

В промышленной эксплуатации на предприятии американской фирмы «Monsanto» находился электролизер для получения иодной кислоты, применявшейся для окисления крахмала в диальдегид крахмала. Схема секции фильтр-прессного электролизера, изготовленного из винипласта (размер секции 0,9×
×0,9 м), представлена на рис. VI.20 [229]. Аноды изготавливались из сплава свинца с 1% серебра, катоды — из углеродистой стали. Катоды перфорировались. Анолит по трубе *2* поступает в анодное пространство, отделенное от катода *8* диафрагмой *7*, армированной со стороны анода сеткой *3* из поливинилхлорида. Католит поступает в катодное пространство по трубе *4*. Отдельные ячейки фильтр-прессного электролизера соединяются в единую конструкцию с помощью концевых плит *5*. Электролизер рассчитан на нагрузку 2 кА.

В литературе описан новый электролизер «Krebskosmo» для получения гипохлорита натрия электролизом морской воды или разбавленных растворов хлорида натрия [230]. Особенностью данного электролизера (рис. VI.21) является горизонтальное расположение ячеек и длительный путь в них подвергаемого электролизу раствора (показано стрелками). Рамы *1* ячеек изготавливаются из пластмассы. Титановые пластинчатые электроды *2* укреплены на титановых листах *3* и являются биполярными. Анодная сторона

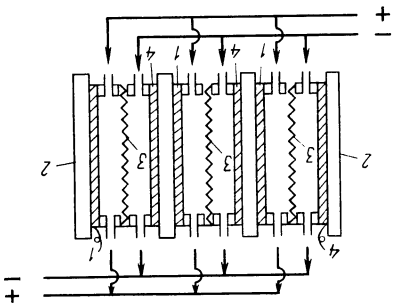


Рис. VI.22. Промышленный фильтр-прессный электролизер для получения адиподинитрила:
1 — анод; *2* — концевая плита; *3* — диафрагма; *4* — катод.

титановых электродов покрывается платиной, платино-иридиевыми сплавами или смесью оксидов металлов. Для поддержания оптимальной температуры раствор, проходящий через горизонтальные ячейки, охлаждается в трубчатом холодильнике *4*. Серия из 15 установленных друг на друга и электрически соединенных ячеек может давать 600 кг/сут активного хлора.

В некоторых случаях корпуса электролизеров для получения химических продуктов могут изготавливаться из цемента. Обычно электролизеры такого типа имеют прямоугольную форму. Крышка, которая испытывает значительные механические нагрузки вследствие того, что на ней крепятся электроды, изготавливается из пластмассы, например из винипласта.

Такой электролизер на нагрузку 5 кА был использован, например, в производстве перхлората натрия [231].

VI.2.3.2. Промышленные электролизеры для получения химических продуктов на катоде

Наиболее крупнотоннажным процессом электрохимического синтеза, протекающим на катоде, является гидродимеризация акрилонитрила с образованием адиподинитрила. Этот процесс, реализованный в США (фирма «Monsanto») и Японии (фирма «Asachi») с общим годовым производством адиподинитрила около 200 тыс. т, проводится в электролизерах биполярного типа, схема которых представлена на рис. VI.22 [229]. Анод *1* изготовлен из свинца и отделен от свинцового катода *4* катионитовой диафрагмой *3*. В электролизере существует независимая циркуляция анолита и католита. Отдельные рамы электролизера скрепляются в единую конструкцию с помощью концевых плит *2*. Электролизер имеет 24 ячейки и рассчитан на линейную нагрузку 2 кА, т. е. на эквивалентную — 48 кА.

На рис. VI.23 представлены две проекции (*а* и *б*) схемы конструкции промышленного блочного электролизера, также предназначенного для получения адиподинитрила [180]. Особенностью данного электролизера является блочное устройство графитового катода. Магнетитовые аноды располагаются аксиально в графитовом блоке. Электролизер рассчитан на непрерывный процесс с протоком раствора. Нагрузка на электролизер составляет 4 кА.

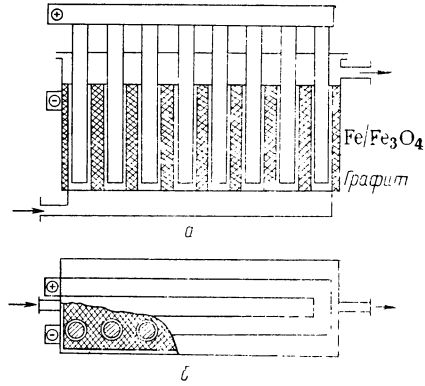


Рис. VI.23. Промышленный электролизер с моноблочным катодом:
а — профильный разрез; *б* — вид сверху.

Глава VII

ОСНОВНЫЕ ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Увеличение производительности электролизера за счет роста количества продукта, получаемого с единицы поверхности электрода, объема электролизера и площади, занимаемой электролизером, может быть достигнуто повышением электродной плотности тока и развитием поверхности электрода. Повышение значения отношения поверхности электрода к объему подвергаемого электролизу раствора позволяет приблизить производительность электролизера к производительности химического реактора.

Отмеченные пути интенсификации процессов электролиза могут быть практически реализованы в электролизерах, конструкции которых обеспечивают эффективный массоперенос, достигаемый специально создаваемой принудительной циркуляцией, позволяющей одновременно решить проблему поддержания в электролизере оптимального теплового режима.

Ниже будут рассмотрены современные направления развития путей интенсификации электрохимических процессов, связанных с получением различных химических продуктов.

VII.1. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПУТЕМ ТУРБУЛИЗАЦИИ ПОТОКА ПОДВЕРГАЕМОГО ЭЛЕКТРОЛИЗУ РАСТВОРА

Существенное повышение интенсивности электрохимической реакции может быть достигнуто путем принудительного перемешивания подвергаемого электролизу раствора, приводящего к уменьшению диффузионных ограничений по доставке исходных веществ к поверхности электрода и отводу продуктов электролиза. Кроме того, проведение процесса электролиза при интенсивном протоке позволяет решить проблему поддержания оптимального теплового режима в электролизере путем охлаждения или подогрева раствора вне электролизера, отделения продуктов электролиза и корректировки раствора по содержанию исходного вещества, электролита и добавок.

Для турбулизации потока подвергаемого электролизу раствора могут быть в основном использованы два метода — вращение или возвратно-поступательное движение электрода и интенсивный проток раствора через электролизер за счет создания системы принудительной циркуляции. В некоторых случаях возможно сочетание обоих методов.

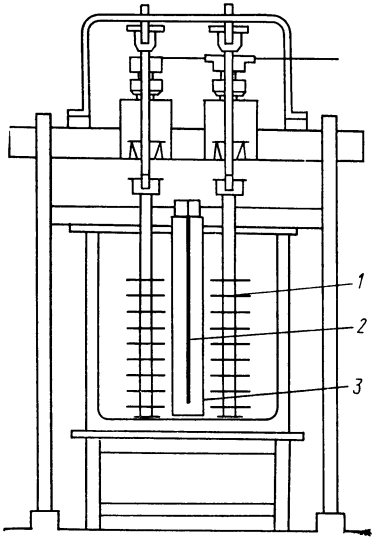
VII.1.1. Электролизеры с движущимися электродами

Наибольшее распространение электролизеры с вращающимися электродами получили в Индии. Анализ результатов использования вращающихся электродов в электролизерах для получения органических соединений приводится в обзорной статье Удупы [232].

В работах индийских авторов использовались электролизеры двух типов — с вращающимися дисковыми (рис. VII.1) и цилиндрическими (рис. VII.2) электродами.

Металлические диски *1* (см. рис. VII.1) насажены на вал, через который подводится ток. От электрода противоположного знака *2* дисковый электрод отделен диафрагмой *3*. Распределение тока по поверхности дискового электрода неравномерное. Однако при электролизе хорошо проводящих ток растворов это различие незначительно.

Вращающиеся цилиндрические электроды *4* (см. рис. VII.2) обеспечивают равномерное распределение тока по поверхности. Если небольшие изменения потенциала, которые возможны при неравномерном распределении тока по электродной поверхности, не оказывают существенного влияния на селективность электрохимической реакции, то дисковым электродам следует отдать предпочтение перед цилиндрическими, так как они име-



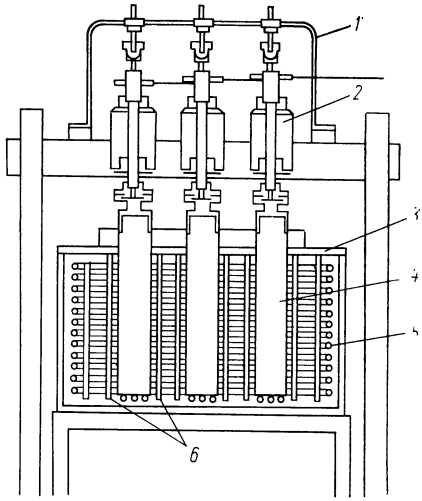


Рис. VII.1. Схема электролизера с вращающимися дисковыми электродами:
1 — диски; *2* — электрод противоположного знака; *3* — диафрагма.

Рис. VII.2. Схема электролизера с вращающимися цилиндрическими электродами:
1 — токоподводящая шина; *2* — стержень; *3* — крышка; *4* — вращающийся цилиндрический электрод; *5* — змеевик; *6* — электрод противоположного знака.

ют меньшую массу и большую поверхность, чем цилиндрические того же размера. Кроме того, дисковые электроды обеспечивают лучшее перемешивание подвергаемого электролизу раствора.

Благодаря интенсивному перемешиванию возможно проводить электролиз не только гомогенных растворов, но и суспензий и эмульсий исходного вещества. Высокая скорость массопереноса, достигаемая при переходе в турбулентный режим, обеспечивает быстрый подвод к поверхности исходного вещества даже в тех случаях, когда это вещество не образует гомогенных растворов, а присутствует в виде суспензии или эмульсии, и быстрое удаление из приэлектродного слоя продуктов реакции. Снижение диффузионных ограничений скорости электрохимических реакций позволяет повысить электродную плотность тока, а следовательно, и интенсивность процесса электролиза.

В цитируемой выше работе Удупы [232] приводятся обобщенные данные о восстановлении и окислении некоторых органических соединений на вращающихся электродах (табл. VII.1).

Из данных табл. VII.1 видно, что электролиз органических соединений, если судить по нагрузке на электролизеры, был реализован не только в опытно-промышленных, но и в промышленных масштабах в электролизерах с вращающимися электродами. Отметим при этом, что скорость вращения электродов, при которой обеспечивалось протекание процесса в турбулентном режиме, составляла несколько тысяч оборотов в минуту.

Более высокая интенсивность потока создается при проведении процесса в электролизере насосного типа или роторном

Таблица VII.1. Данные процессов окисления и восстановления органических соединений на вращающихся электродах

Исходное вещество	Продукт реакции	Нагрузка на электролизер, кА	Напряжение, В	Плотность тока, кА/м²	Расход электроэнергии кВт·ч/кг
п-Нитрофенетол	*п*-Фенетидин	0,1	4,5–5,5	1,2—1,5	7,5
п-Нитрозодиметиланилин	Несимметричный диметилгидразин	0,1	3,5–4,5	1,5	8,0
о-Нитрофенол	*о*-Аминофенол	0,25	5,0—6,0	2,0	12,0
Бензойная кислота	Бензиловый спирт	0,25	3,5—4,5	1,0	7,5
Салициловая кислота	Салициловый альдегид	0,3	12—13	1,2—1,5	15,0
п-Нитробензойная кислота	*п*-Аминобензойная кислота	0,3	3,5—4,5	2,0	12,0
о-Нитротолуол	*о*-Толуидин	0,3	3,5—4,5	1,5—2,0	16,0
Нитробензол	*п*-Аминофенол	0,4	4,5—5,5	2,0—2,5	12,0
Глюкоза	Глюконат кальция	0,5	10—12	1,0—1,5	4,0
Нитрогуанидин	Аминогуанидин	1,0	8,0—9,0	1,2—1,5	12,0
Нитроанилин	Гидразоанизол	1,0	5,5—6,0	2,5	8,7
Нитробензол	Гидразобензол	3,0	4—7	2,5—3,0	12,0

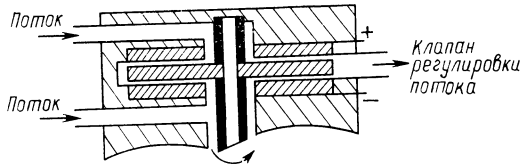


Рис. VII.3. Схема роторного электролизера.

электролизере [233]. Схема роторного электролизера представлена на рис. VII.3. Дисковый электрод, насаженный на вращающийся керамический вал, служит ротором. Ток подводится к неподвижным электродам-статорам. Таким образом, электрод-ротор является биполярным. Раствор подается в зазор между электродами, который имеет толщину 0,25—0,75 мм. При скоростях вращения 4000 об/мин достигается очень высокая турбулентность потока раствора через электролизер, характеризующаяся числом Рейнольдса, превышающим в некоторых случаях $12 \cdot 10^5$. Эффективность проведения некоторых процессов в роторном электролизере характеризуется данными, приведенными в табл. VII.2 [234].

Таблица VII.2. Данные по эффективности процессов получения химических продуктов в электролизерах роторного типа

Исходное вещество	Электрод катод/анод	Реакция	Продукт реакции	Выход по току, %	Расход электроэнергии, кВт·ч/кг
Акрилонитрил	C/PbO_2	Гидродимеризация	Адиподинитрил	82,0	3,35
Фуран	C/C	Метоксилирование	Дигидродиметоксифуран	97	3,2
	C/C	Этоксилирование	Дигидродиэтоксифуран	61,0	3,9
Диэтилмалонат	C/C; C/Ni; Pt/Pt	Димеризация	Этилдиамилонат	90,0	0,94
Этилфенилацетат	C/C; C/Ni; Pt/Pt	»	Диэтиловый эфир дифенилянтарной кислоты	30	2,74
Этилацетоацетат	C/C; C/Ni; Pt/Pt	»	Диэтиловый эфир диацетоянтарной кислоты	26	4,06
Пропилен	C/C	Эпоксидирование	Пропиленоксид	100	2,69
Бромид натрия	C/C	Окисление	Гипобромит натрия	84,0	1,43
Сульфат марганца	C/C	»	Диоксид марганца	85,5	3,0
	Pb/PbO_2	»	То же	96,0	6,8

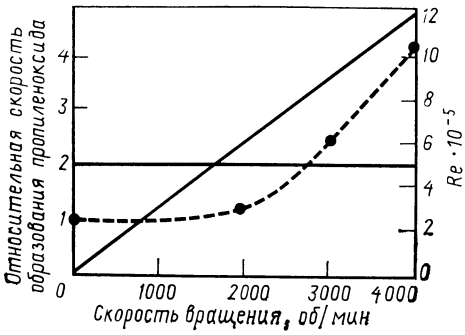


Рис. VII.4. Зависимость относительной скорости образования пропиленоксида (пунктирная кривая) и числа Рейнольдса от скорости вращения ротора.

Отметим, что благодаря высокой турбулентности потока в роторном электролизере можно проводить электрохимическое осаждение металлов из сточных вод, например, гальванических цехов. В частности, с выходом 65% можно получать медь из растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л Cu^{2+}.

На рис. VII.4 приведены данные об изменении относительной скорости образования пропиленоксида и чисел Рейнольдса в зависимости от скорости вращения роторного электрода. Как видно из данного рисунка, при увеличении скорости вращения возрастает число Рейнольдса в межэлектродном пространстве $Re_1 = \omega r_0^2/\nu$ за счет увеличения центробежной силы (ω — угловая скорость вращения, об/с; r_0 — радиус диска, см; ν — кинематическая вязкость, см²/с). Число Рейнольдса в канале $Re_2 = Q/h\nu$ остается постоянным (Q — объемная скорость течения, см³/с; h — диаметр канала, см), относительная скорость образования пропиленоксида (пунктирная кривая) значительно увеличивается с ростом числа оборотов электрода и Re_1.

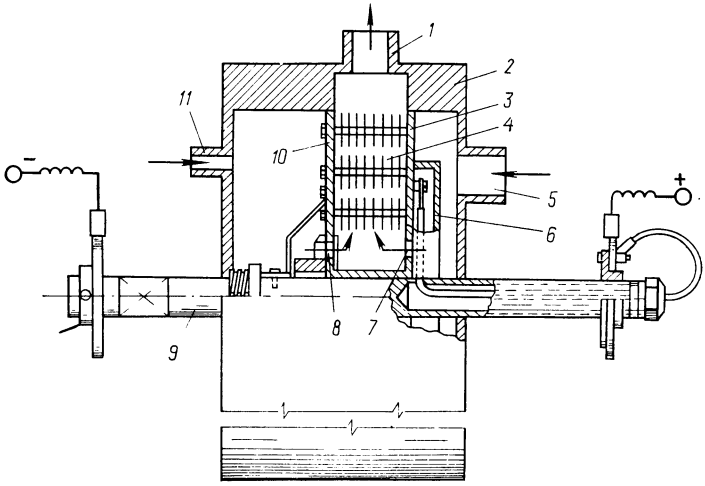
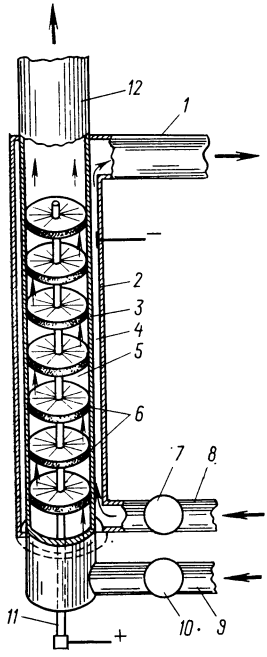


Рис. VII.5. Схема электролизера с вращающимися в вертикальной плоскости дисками:

1 — отверстие для вывода раствора; *2* — корпус; *3, 10* — токоподводящие пластины; *4* — дисковые электроды; *5, 11* — отверстия для ввода раствора; *6* — цапфа; *7, 8* — отверстия в пластинах для ввода раствора в межэлектродное пространство; *9* — вал.

Предложены конструкции электролизеров с вращающимися электродами, в которых диски, находящиеся в вертикальном положении, укреплены на одном общем валу. Схема одного из таких электролизеров приведена на рис. VII.5 (англ. пат. 1399898).

Корпус электролизера *2* имеет три отверстия — два для ввода раствора *5* и *11* и одно *1* для вывода. Биполярные дисковые электроды *4* помещаются между токоподводящими пластинами *3* и *10*, которые жестко с помощью цапфы *6* скреплены с вращающимся валом *9*. Раствор, поступающий в электролизер через отверстия *7* и *8* в токоподводящих пластинах, попадает в межэлектродное пространство, где распределяется радиально по отношению к биполярным дисковым электродам. Благодаря создаваемой вследствие вращения центробежной силе подвергаемый электролизу раствор быстро проходит между дисками и удаляется через отверстие *1*. Указанный электролизер может применяться, например, для электросинтеза гипохлорита.



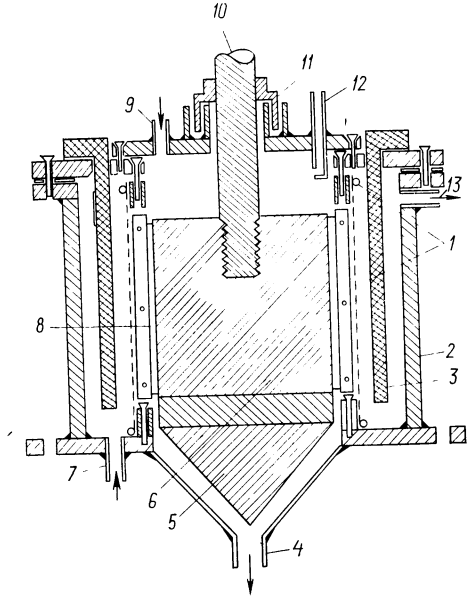


Рис. VII.6. Схема электролизера с вращающимися сегментами:

1 — труба для вывода католита; *2* — корпус; *3* — диафрагма; *4* — катодное пространство; *5* — анодное пространство; *6* — сегменты; *7, 10* — насосы; *8* — труба для подачи католита; *9* — труба для подачи анолита; *11* — анодный вал; *12* — труба для вывода анолита.

Рис. VII.7. Электролизер с вращающимся электродом:

1 — диафрагма; *2* — электролизер; *3* — аноды; *4* — труба для отвода католита; *5* — пластмассовая основа катода; *6* — катод; *7* — труба для ввода анолита; *8* — лопасти; *9* — ввод азота; *10* — ось; *11* — газовый затвор; *12* — труба для ввода католита; *13* — труба для отвода католита.

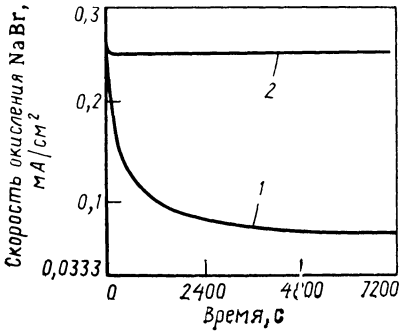


Рис. VII.8. Зависимость скорости окисления NaBr от времени:

1 — покоящийся электрод; *2* — вращающийся электрод.

В литературе описана конструкция электролизера типа «труба в трубе», предназначенная для электролиза двухфазных систем. Один из электродов, например анод, представляет собой металлический вал *11* (рис. VII.6), на который насажены сегменты *6*, расположенные в плоскости, перпендикулярной валу с определенной заданной величиной шага (пат. США 4388162). Катодом является корпус электролизера *2*. Анод отделен от катода диафрагмой (ионообменная или пористая из спеченного поливинилхлорида или керамики). Раствор электролита, содержащий твердую фазу, по трубе *9* с помощью насоса *10* подается в анодное пространство *5*. За счет вращения вала *11* и сегментов *6* происходит интенсивное перемешивание раствора электролита, содержащего твердую фазу. Католит по трубе *8* с помощью насоса *7* подается в пространство *4*, образованное корпусом электролизера и диафрагмой. Вывод раствора из катодного пространства производится по трубе *1*, из анодного пространства — по трубе *12* (на схеме показано стрелками).

При получении ряда химических соединений скорость процесса падает вследствие образования на поверхности электрода различных пленок, ингибирующих электрохимическую реакцию.

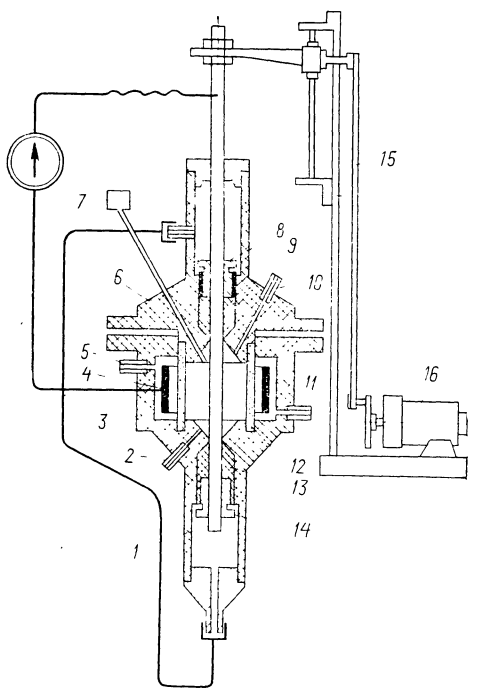


Рис. VII.9. Схема электролизера с зачищающимся электродом:

1 — электрод; *2, 5* — трубы для подачи раствора; *3* — корпус; *4* — электрод противоположного знака; *6* — крышка; *7* — электрод сравнения для измерения потенциала; *8, 14* — винты для сжатия набивки сальника; *9, 13* — набивки сальников; *10, 11* — отверстия для отбора проб; *12* — диафрагма; *15* — шатунно-кривошипный механизм; *16* — электродвигатель с редуктором.

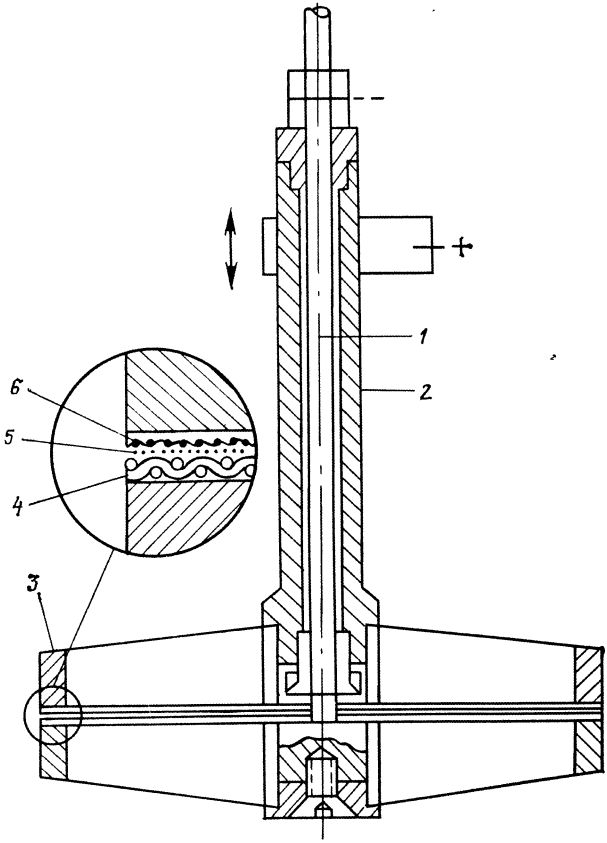


Рис. VII.10. Схема вибрирующего электрода:
1 — стержень; *2* — токоподводящая гильза; *3* — спицы; *4* — катод; *5* — диафрагма; *6* — анод.

Эти пленки обычно состоят из продуктов электрохимических реакций, которые выпадают вследствие недостаточно хорошей растворимости, а также могут коагулировать ввиду различия реакции среды (например, pH) у поверхности электрода и в объеме раствора. Для удаления таких пленок предложена конструкция электролизера, представляющего собой трубу из пластмассы диаметром 16 см. Катионитовая цилиндрическая диафрагма *1* сварена по кромке с сеткой (рис. VII.7). Четыре графитовых анода *3* устанавливаются по периметру электролизера. Катод *6* диаметром и высотой 7,6 см представляет собой металлический цилиндр, насаженный на ось *10*, вращающийся со скоростью 10—100 об/мин. Четыре вертикальные резиновые лопасти *8* прижаты к поверхности катода и непрерывно зачищают ее [235].

Об эффективности процесса электролиза при непрерывном зачищении поверхности электрода свидетельствуют данные, на рис. VII.8. Как видно из этих данных, при неподвижном электроде скорость процесса окисления бромида натрия падает (кривая *1*). При вращении электрода со скребками скорость реакции сохраняется неизменной во времени (кривая *2*) за счет непрерывного удаления пассивирующей пленки из продуктов электролиза.

Другой электролизер, в котором производится очистка поверхности электродов, представлен на рис. VII.9 [236]. В этом электролизере электроду сообщается возвратно-поступательное движение, в результате которого поверхность зачищается с помощью набивки сальников.

Электрод *1* с помощью шатунно-кривошипного механизма *15* совершает возвратно-поступательное движение. От электрода противоположного знака *4* электрод *1* отделен диафрагмой *12*. За счет контакта с набивками *9* и *13* сальников *8* и *14*, состоящими из волокнистых материалов, например асбестовой ваты с примесью порошка корунда (размер зерен 10 мкм), поверхность электрода *1* постоянно зачищается и не пассивируется в результате образования пленки из продуктов электролиза. Выход, например, бензилового спирта при электровосстановлении бензилового альдегида возрастает на 15—20% по сравнению с выходом для этого же процесса, если его проводить в электролизере без зачистки поверхности катода.

На рис. VII.10 представлена схема вибрирующего электрода, также позволяющего существенно интенсифицировать некоторые процессы получения химических соединений [180]. Колебания сетчатому электроду *4* (в данном случае катоду) сооб-

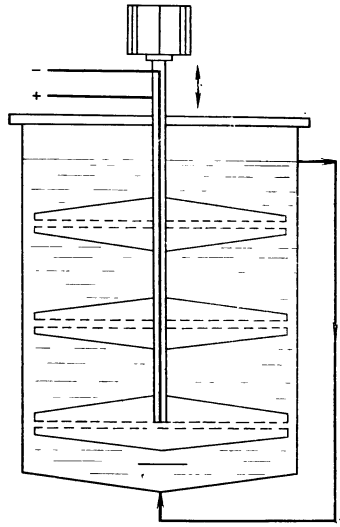


Рис. VII.11. Общий вид электролизера с вибрирующими электродами.

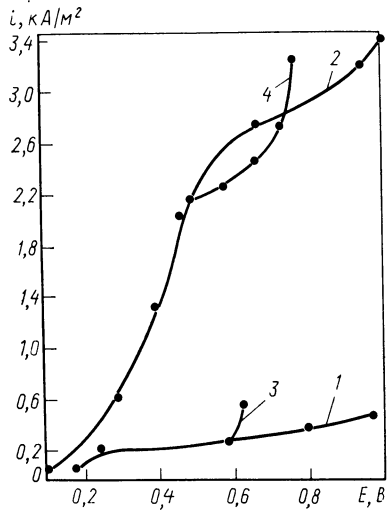


Рис. VII.12. Вольт-амперные кривые процесса окисления феррицианида в ферроцианид на вибрирующем (50 Гц) электроде:
1 — стационарный платиновый анод; *2* — вибрирующий платиновый анод; *3* — стационарный никелевый анод; *4* — вибрирующий никелевый анод.

щаются от вибратора через стержень *1*. Для предотвращения короткого замыкания, например, платиновые сетчатые электроды, прикрепленные к спицам *3*, разделены диафрагмой *5* из полиэфирной ткани. Несколько электродов, укрепленных на токоподводящей гильзе *2*, помещаются в общий цилиндрический корпус из полипропилена так, как это показано на рис. VII.11.

Об эффективности использования вибрирующего анода можно судить из данных об электрохимическом окислении феррицианида в ферроцианид [237]. Электролизу подвергался раствор $K_4Fe(CN)_6$ (200 г/л) в 0,1 *М* растворе KOH при температуре 33 °С. Частота вибрации составляла 50 Гц, амплитуда — 2 мм. Как видно из вольт-амперных кривых, приведенных на рис. VII.12, на вибрирующих платиновых *2* и никелевых *4* электродах предельный диффузионный ток окисления феррицианида в ферроцианид сдвигается в сторону существенно бóльших значений, чем предельный ток окисления на стационарных анодах, соответственно платиновом *1* и никелевом *3*. Применение вибрирующего анода позволяет повысить плотность тока, при которой ферроцианид образуется с удовлетворительным выходом, в 10 раз (до 2 кА/м²).

VII.1.2. Электролизеры с интенсивным протоком раствора

Турбулизация потока подвергаемого электролизу раствора может быть достигнута не только путем создания движущихся электродов. В последнее время появились предложения об ин-

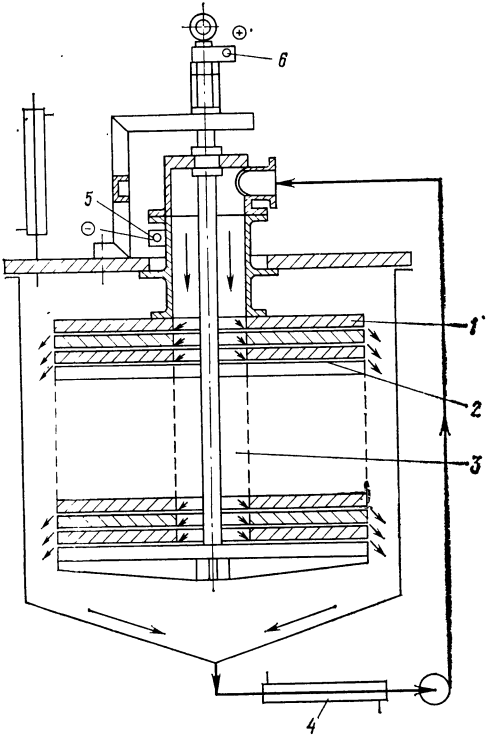


Рис. VII.13. Схема капиллярно-щелевого электролизера:

1 — электрод; *2* — межэлектродное пространство; *3* — труба для подачи раствора; *4* — теплообменник; *5* — катодная шина; *6* — анодная шина.

тенсификации процессов электролиза путем прохождения раствора со значительной скоростью через межэлектродное пространство электролизера. Турбулентный режим процесса в этом случае создается за счет принудительной циркуляции раствора через электролизер, создаваемой с помощью насосов, установленных вне электролизера, или каким-либо другим способом, например с помощью аэролифта. Интенсивность протока при этом зависит от размера зазора между электродами, который в ряде конструкций делается минимальным с целью снижения падения напряжения в растворе и, следовательно, снижения напряжения и расхода электроэнергии на электролиз.

Предложен ряд способов электролиза и конструкций электролизера с интенсивной циркуляцией подвергаемого электролизу раствора, осуществляемой с помощью установленных вне электролизера насосов. Одна из таких конструкций, так называемая капиллярно-щелевая ячейка, представлена на рис. VII.13 [180]. Электродный комплект состоит из графитовых пластин *1*, выполненных в виде дисков, анодная сторона которых покрыта слоем диоксида свинца. Электродные пластины включены биполярно. Межэлектродное расстояние *2* составляет 125 мкм и фиксируется с помощью четырех радиальных полос из полиэфирной пленки. Подвергаемый электролизу раствор подается с помощью насоса через штуцер в верхней части электролизера и по трубе *3* распределяется по капиллярным щелям между электродами (показано стрелками). Отвод раствора осуществляется из нижней части электролизера.

Благодаря малому межэлектродному расстоянию и эффективной циркуляции раствора через узкий щелевой зазор между электродами удается подвергать электролизу малоэлектропро-

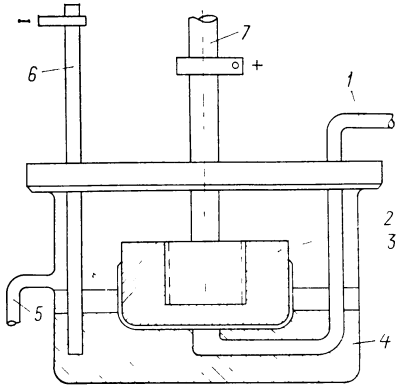


Рис. VII.14. Схема электролизера с погружным анодом:

1 — труба для подачи ртути; *2* — анод; *3* — корпус; *4* — катод; *5* — труба для отвода раствора; *6* — катодная шина; *7* — анодная шина.

водные растворы при низком расходе электроэнергии и значительной плотности тока.

В литературе приводится описание промышленной установки для электросинтеза адиподинитрила, оснащенной капиллярно-щелевыми электролизерами [238]. Электродный пакет промышленного электролизера данного типа состоит из 100 дисков диаметром 500 мм; 12 таких электродных пакетов помещаются в один общий кожух размером 2100×1600 мм, занимающий площадь 3,36 м². Один такой электролизер снабжен общим насосом, обеспечивающим интенсивную циркуляцию раствора. Напряжение на электролизере составляет 400—500 В. Один электролизер способен производить около 1680 т адиподинитрила в год.

При очень высоких плотностях тока могут проводиться некоторые реакции получения химических продуктов в электролизерах с погруженными в ртуть анодами [205, 239]. Схема такого электролизера представлена на рис. VII.14. За счет того, что электрический контакт между графитовым анодом, покрытым слоем PbO_2, и ртутью имеет повышенное сопротивление, при погружении в ртуть короткого замыкания не происходит, так как напряжение разложения растворенного вещества ниже падения напряжения в контакте анод — ртуть.

При условии интенсивного протока раствора в случае электролиза нейтральных или щелочных растворов и ртути (для непрерывного удаления образующейся на катоде амальгамы) удается проводить процессы при очень больших плотностях тока — до 30—50 кА/м² и сравнительно невысоких напряжениях.

Указанный принцип электролиза может быть применен для получения хлора и амальгамы натрия, а также для электросинтеза адиподинитрила (в этом случае поверхность графитового анода погружается в ртуть на глубину примерно 2 мм и предварительно покрывается слоем диоксида свинца).

Электролизер с малым межэлектродным расстоянием и интенсивной циркуляцией, предназначенный для превращения органических соединений при их малых концентрациях в растворе, представлен на рис. VII.15 (пат. США 3953314; 3953315). Внутри полого цилиндрического катода *4* коаксиально с ним расположен цилиндрический анод *3*. Фиксация и закрепление электродов производятся с помощью концевых плит *2* и *5*, из-

готовленных из пластмассы, например полипропилена. В концевой плите *5* сделан кольцевой паз *7*, через который подается подвергаемый электролизу раствор. Центровка анода, что особенно важно при малом межэлектродном расстоянии, производится с помощью пластмассового хвостовика *6*. Раствор из электролизера выводится по трубе *1*.

Электролизер данной конструкции предназначен для электрохимического окисления фенола, концентрация которого составляет 1—3%. Несмотря на низкое содержание фенола, выход гидрохинона оптимален при высоких анодных плотностях тока — 2—6 кА/м^2, достигаемых за счет интенсивной циркуляции раствора. В электролизере аналогичной конструкции, известном под названием «щелевой», проводят и другие электрохимические реакции получения химических соединений, в частности реакции алкоксилирования, димеризации и дегидродимеризации, а также электрохимический синтез гипохлорита натрия путем электролиза разбавленных (15—20 г/л) растворов хлорида натрия или морской воды [240].

Растворы гипохлорита использовались для дезинфекции, а также для деструктивного окисления сероводорода. При электролизе разбавленных растворов необходима интенсивная прокачка раствора через электролизер еще и для удаления выделяющихся газов (яп. заявка 56—13487), а также для поддержания теплового режима, оптимального для данной реакции. Последнее обстоятельство проявляется, например, при электрохимическом восстановлении бензойной кислоты в бензиловый спирт [241].

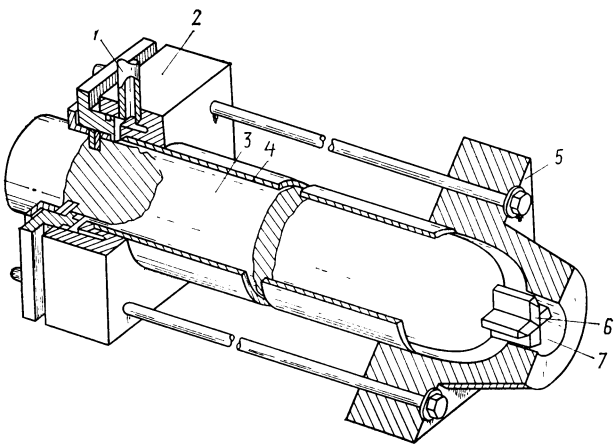


Рис. VII.15. Схема электролизера с малым межэлектродным расстоянием и коаксиально расположенными электродами:

1 — труба для отвода раствора; *2, 5* — концевые плиты; *3* — анод; *4* — катод; *6* — хвостовик; *7* — кольцевой паз.

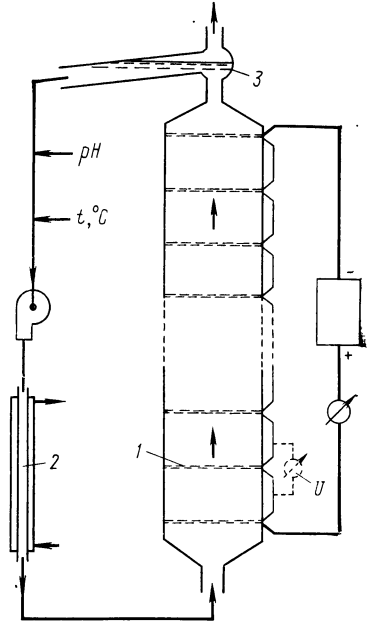


Рис. VII.16. Схема электролизера с горизонтальными сетчатыми электродами:
1 — электроды; *2* — теплообменник; *3* — абшайдер.

Высокий выход продукта (70% по веществу) удается достигнуть в этом случае, несмотря на малое содержание исходного спирта в растворе (2,5%). При этом интенсивная циркуляция через малый межэлектродный зазор позволяет поддерживать высокую катодную плотность тока — 4 кА/м^2.

Малые межэлектродные расстояния и интенсивный проток раствора через узкий зазор между электродами позволяют проводить процессы получения химических продуктов при высоких плотностях тока (до 18—20 кА/м^2). В то же время напряжение на электролизере, а следовательно, и расход электроэнергии невелики. Например, напряжение при получении хлората натрия в электролизере с дисковыми электродами при расстоянии между ними 0,25 мм составляет 3,8—4,5 В, несмотря на высокие электродные плотности тока [2].

Описана электрохимическая ячейка с сетчатыми электродами, расположенными горизонтально (рис. VII.16) или вертикально (рис. VII.17). В этих электролизерах реакции электрохимического синтеза органических соединений можно проводить также при малых межэлектродных расстояниях (пат. ФРГ 1263780). При горизонтальном расположении электродов вдоль корпуса электролизера по его высоте размещаются электродные пары *1*, состоящие из проницаемых для раствора и газов сеток, находящихся друг от друга на расстоянии менее 0,5 мм (см. рис. VII.16). Сетки, являющиеся электродами противоположного знака, разделены изоляторами из стекловолокна, бумаги, пористой пластмассы или керамики. Газы, образующиеся при электролизе, отделяются в абшайдере *3*. Раствор, освободившийся в абшайдере *3* от газов, с помощью насоса через теплообменник *2* снова подается в электролизер, поднимаясь таким образом сквозь сетки электродов снизу вверх. Если газов при электролизере образуется много, то целесообразно использовать электролизеры с вертикальным расположением сетчатых электродов, как это показано на рис. VII.17. В этом случае газы удаляются через трубу *3* в крышке электролизера.

Указанные электролизеры используются, например, в катодном синтезе адиподинитрила (межэлектродное расстояние

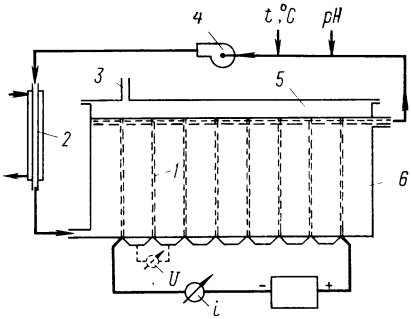


Рис. VII.17. Схема электролизера с вертикальными сетчатыми электродами:

1 — электроды; *2* — теплообменник; *3* — выход газов; *4* — насос; *5* — газовое пространство; *6* — корпус электролизера.

0,1 мм, катодная плотность тока 2 кА/м², напряжение 7,7 В, расход электроэнергии 4,84 кВт·ч/кг адиподинитрила) и в анодном синтезе диметилсебацината (межэлектродное расстояние 0,1 мм, анод — платино-иридиевая сетка, катод — никелевая сетка, анодная плотность тока 2 кА/м², напряжение 11 В, расход электроэнергии 4,62 кВт·ч/кг диметилсебацината).

Столь низкие показатели по расходу электроэнергии удается получить при малых содержаниях в растворе фоновых электролитов (например, 0,5% сульфата тетраметиламмония при электросинтезе адиподинитрила).

Шведская национальная компания развития предлагает конструкции электролизеров модульного типа с турбулентным режимом потока раствора и малым межэлектродным расстоянием — так называемые SU-электролизеры. В электролизерах этого типа предусмотрено устройство турбулентных промоторов в виде стержней, сеток или решеток, изготовленных из синтетических материалов. Схематично схема турбулизации потока с помощью промоторов представлена на рис. VII.18, *а* [242], там же (*б*) приведены сетки различной конфигурации, которые могут служить турбулентными промоторами. Применение турбулентных промоторов в виде сеток обеспечивает проведение процесса электролиза при скоростях массопереноса, в 3—6 раз больших скоростей, достигаемых в электролизерах без промоторов.

Схема модульного электролизера с решетчатыми турбулентными промоторами *3* представлена на рис. VII.19 [243]. Элек-

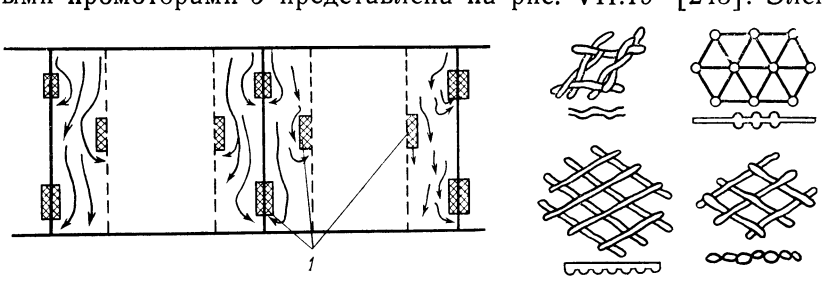


Рис. VII.18. Схема турбулизации потока (*а*) и типы турбулентных промоторов (*б*):

1 — турбулентные промоторы.

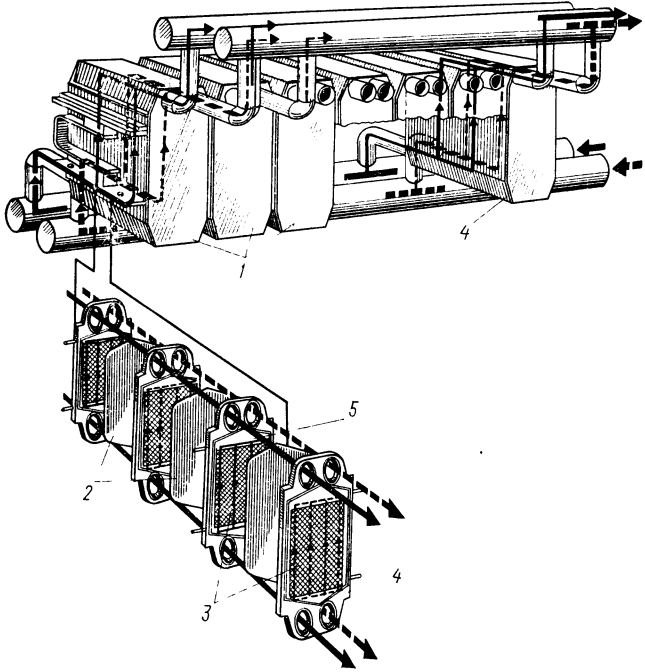


Рис. VII.19. Схема модульного электролизера с решетчатыми турбулентными промоторами:

1 — модули; *2* — мембраны; *3* — турбулентные рамы; *4* — внешние рамы; *5* — электроды.

тродный комплект данного электролизера состоит из внешней рамы *4*, в которой закреплен электрод *5*, и двух внутренних турбулентных рам *3*, прижатых к электроду. Электродный комплект, помещенный между ионообменными мембранами *2*, образует модуль *1* электролизера.

В электролизерах на большую нагрузку соединяют в одну конструкцию несколько модулей, как это показано на рис. VII.19 [243]. Подвергаемый электролизу раствор подается снизу раздельно в катодное и анодное пространства (на рис. VII.19 показано стрелками), проходит снизу вверх через межэлектродное пространство и отводится из верхней части электролизера.

Электролизер указанной конструкции может быть использован в производстве хлора и щелочи (аноды ОРТА, катоды — никелевые, ионообменная мембрана нафион, анодная плотность тока до 4 кА/м^2). Возможно применение указанных электролизеров для регенерации ионов Ce^{4+}, применяемых при окислении толуола и его производных до соответствующих альдегидов (в этом случае анод представляет собой диоксид свинца, нанесенный на свинцовую или титановую основы). Указывается на возможность проведения в электролизере данной конструкции электровосстановления щавелевой кислоты до глиоксиловой.

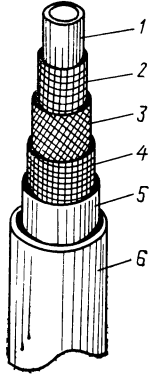


Рис. VII.20. Схема электролизера с сетчатыми турбулентными промоторами:

1 — катод; *2, 4* — промоторы; *3* — мембрана; *5* — анод; *6* — корпус.

Процесс в этом случае протекает на свинцовом катоде при плотности тока до 4 кА/м^2 с выходом по току 80%.

Хотя авторы называют свою конструкцию электролизера SU пилотной [243], общая электродная поверхность шести модулей составляет 3,84 м^2, что при плотности тока 4 кА/м^2 позволяет отнести данный электролизер к промышленным, во всяком случае в малотоннажном производстве некоторых органических соединений.

Проблема турбулизации потока раствора с помощью промоторов особенно важна в тех случаях, когда электролизу подвергается двухфазная система газ — раствор электролита. В этом случае с помощью турбулентных промоторов достигается не только повышение массопереноса исходного вещества к поверхности электрода и отвода продуктов электролиза, но и хорошее диспергирование газа в подвергаемом электролизу растворе. Достаточно успешно данную задачу удалось решить, например, при проведении реакции электрохимического эпоксидирования газообразного гексафторпропилена [125]:

$$CF_3{-}CF{=}CF_2 + H_2O \longrightarrow CF_3{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CF{-}CF_2} + 2H^+ + 2e^- \qquad (VII.1)$$

Продукт данной анодной реакции используется при получении перфторированных полимеров.

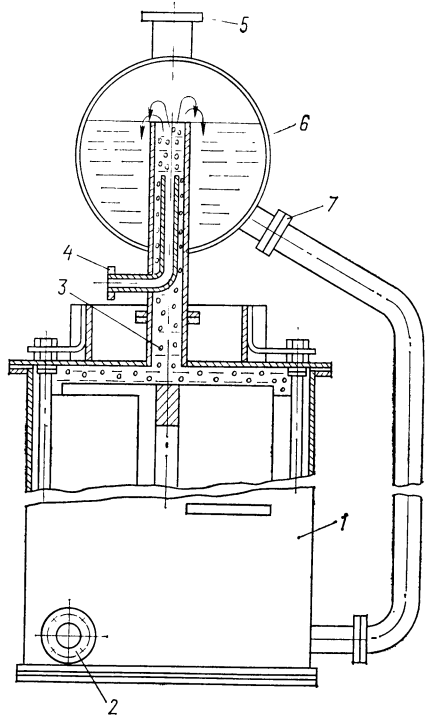
Схема устройства для проведения реакции электрохимического эпоксидирования гексафторпропилена представлена на рис. VII.20. Катодом служит стальная труба *1*, анодом — также стальная труба *5*, на поверхность которой нанесен слой диоксида свинца. Между электродами *1* и *5* и катионитовой мембраной *3* марки нафион помещаются пластмассовые сетки *2* и *4*, служащие турбулентными промоторами. Весь комплект помещают в трубу *6*, являющуюся корпусом электролизера.

Раствор 70—90%-ной уксусной кислоты, содержащей в качестве электролита некоторые минеральные кислоты, насыщенный гексафторпропиленом, интенсивно прокачивается через анодное пространство. При плотности тока 0,1 кА/м^2 напряжение на электролизере составляет 8 В, что соответствует расходу электроэнергии 3,97 кВт·ч/кг гексафторпропиленоксида при использовании 65—75% гексафторпропилена, селективности процесса, достигающей 90%, и выходе по току, составляющем 65%.

Принудительная циркуляция может осуществляться за счет эжектирования газами, вводимыми в электролизер извне. Схема конструкции такого электролизера представлена на рис. VII.21 [244]. Газожидкостная смесь, образующаяся в элек-

Рис. VII.21. Схема электролизера с эжектированием:

1 — корпус; *2* — штуцер для подачи раствора; *3* — штуцер для отвода раствора; *4* — патрубок для подачи эжектирующего газа; *5* — патрубок для удаления газа; *6* — сепаратор; *7* — циркуляционная труба.



тролизере *1*, из подвергаемого электролизу раствора вместе с электролизными газами через штуцер *3* в крышке электролизера за счет разности плотностей и за счет напора газов отводится в сепаратор *6*. В штуцер *3* вставлен патрубок *4*, по которому в систему под давлением подается эжектирующий газ. На конце патрубка *4* имеется коническая насадка, из которой эжектирующий газ выходит с большой скоростью, эмульгируя раствор и увлекая его в сепаратор *6*. В сепараторе жидкость отделяется от газа и по трубе *7* возвращается в электролизер.

За счет эжектирования улучшается перемешивание раствора, что приводит к некоторому повышению выхода продукта, снижению напряжения и расхода электроэнергии на электролиз.

Система с эжектированием раствора с помощью одновременной подачи в электролизер исходного вещества, воды и воздуха была применена при электрохимическом окислении ксантогената [245]. Схема электролизера для проведения этого процесса представлена на рис. VII.22. В этом случае газожидкостная эмульсия с большой скоростью поступает в межэлектродное пространство, расположенное на выходе из электролизера, благодаря чему достигается турбулизация потока.

Использование для турбулизации потока газов требует создания эффективной системы отделения их от раствора. Для этой цели могут быть применены различные методы. Одним из эффективных методов газоотделения является создание системы электролизер — сепаратор. Под действием подъемной силы газов, выделяющихся в узком межэлектродном пространстве, газожидкостная смесь выбрасывается в фазоразделитель, расположенный над электролизером. После отделения газов раствор самотеком поступает обратно в электролизер.

Описана конструкция электролизера со слоеными рольными электродами, в которой листовые сетчатые или фольговые электроды *1* и *3* толщиной 0,1—0,5 мм чередуются с инертными ди-

афрагмами *2* и *4* (ткань, пористые полипропилен или тефлон) (рис. VII.23), образуя рол [246]. Ток подводится через токоподвод *5*. В зависимости от природы процесса электросинтеза могут быть различные сочетания электродов и диафрагм.

В электролизере данного типа создается высокая турбулентность потока (Re>3000). Описана промышленная конструкция электролизера с площадью анода 30 м² на нагрузку 20 кА, предназначенная для электрохимического окисления диацето-*L*-сорбозы в диацетон-2-кето-*L*-гулоновую кислоту [247]. В электролизере данного типа можно получать более 1 т диацето-2-кето-L-гулоновой кислоты в день при расходе электроэнергии 1,2 кВт·ч/кг продукта.

Любопытна конструкция капиллярно-щелевого электролизера с вращающимися электродами (рис. VII.24). Электролизер состоит из электродного пакета, ток к которому подводится через концевые электроды *1* и *2*, т. е. все остальные электроды *3* являются биполярными (пат. ФРГ 2490350). Межэлектродное расстояние *4* поддерживается равным 0,5 мм. Электроды скреплены в пакет с помощью изолированных болтов *5*. Ток подводится с помощью токоподводов *6* от щеток *7*. Раствор подается через полый вал *8*, на который насажены вращающиеся дисковые электроды. Таким образом, в данной конструкции сочетается малое межэлектродное расстояние с интенсивной циркуляцией, создаваемой вращающимися дисковыми электродами.

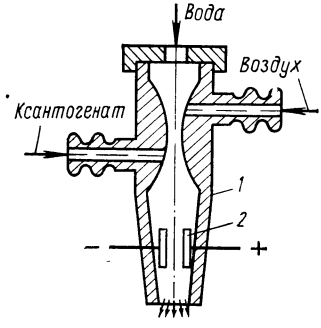


Рис. VII.22. Схема электролизера с эжектированием:
1 — корпус; *2* — электроды.

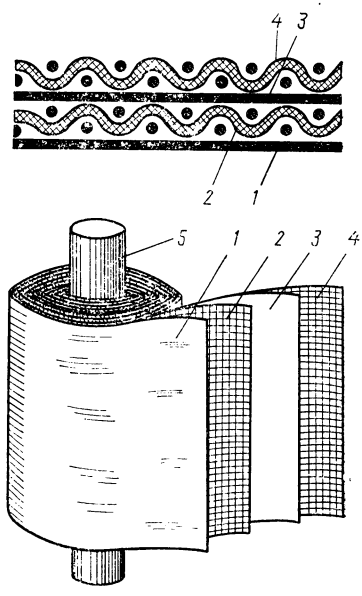
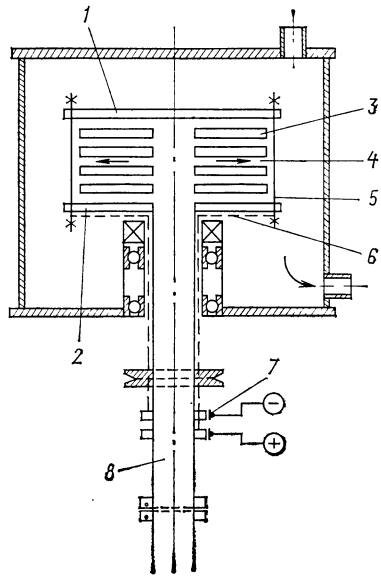


Рис. VII.23. Схема рольного электрода:
1, 3 — электроды; *2, 4* — диафрагмы или сетки; *5* — токоподвод к электроду.

Рис. VII.24. Схема капиллярно-щелевого электролизера с вращающимися электродами:

1, 2 — концевые электроды; *3* — биполярные электроды; *4* — межэлектродное пространство; *5* — болты; *6* — токоподводы; *7* — щетки; *8* — вал.



Электролизер описываемой конструкции предназначается для синтеза органических соединений в неводных растворах. Например, в этом электролизере проведена реакция анодной конденсации монометилового эфира адипиновой кислоты в безводном метаноле, содержащем 5% метилата натрия. Выход диметилсебацината достигает 86% по веществу и 65% по току.

VII.2. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПУТЕМ РАЗВИТИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

В последнее время в литературе появилось описание ряда устройств, в которых процесс электролиза проводится при высоких значениях отношения поверхности электрода к объему раствора. Этот конструктивный и технологический прием позволяет существенно увеличить производительность электролизера и решить ряд других проблем, связанных с электрохимическим превращением веществ в специфических условиях. Наряду с увеличением количества продукта, получаемого с единицы объема раствора и с единицы площади, занимаемой электролизером, применение объемных и псевдоожиженных электродов позволяет:

с достаточно высокими выходами по току и по веществу подвергать электрохимической переработке растворы, содержащие низкие концентрации ионов металлов и химических продуктов, вследствие малой поляризации электродов при невысоких значениях истинных плотностей тока. Этот случай имеет особое значение при электролизе сточных вод;

с достаточно высокой эффективностью подвергать электрохимическим превращениям исходные вещества, не смешивающиеся с водными растворами электролитов и вводимые в электрохимическую систему в виде эмульсии или газов;

избежать трудоемкой стадии изготовления растворимых при электролизе анодов и проводить процесс непрерывно путем возобновления анодов по мере их растворения.

Развитие рабочей поверхности электродов достигается различными методами, из которых можно отметить следующие: создание насыпных нерастворимых и растворимых электродов,

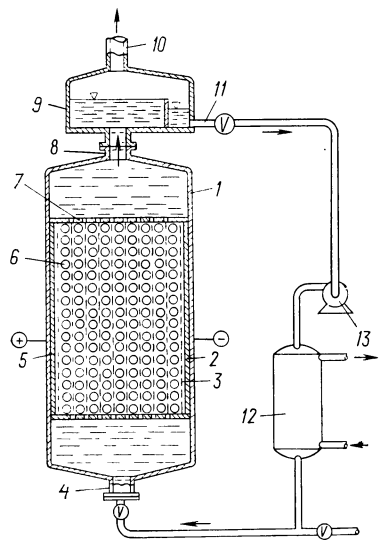
а также электродов, находящихся в состоянии псевдоожижения; создание сетчатого, в некоторых случаях многослойного, электрода с разделенным и неразделенным межэлектродным пространством.

VII.2.1. Электролизеры с насыпными электродами

Электролизеры с насыпными электродами могут быть биполярными (мультибиполярными) и монополярными. В электролизерах этого типа достигается очень высокое отношение поверхности электродов к объему раствора. В некоторых случаях это отношение достигает значений, равных 400 $м^{-1}$ [248]. Для сравнения указывается, что это отношение в хлорном электролизере Хукера составляет 3,7, а в фильтр-прессных электролизерах с плоскопараллельными электродами — 34,4 [248].

VII.2.1.1. Биполярные электролизеры

В электролизерах с биполярными насыпными электродами пространство между концевыми монополярными электродами заполняется шариками из металла, металлизированной пластмассы или стекла либо частицами неправильной формы. В не-



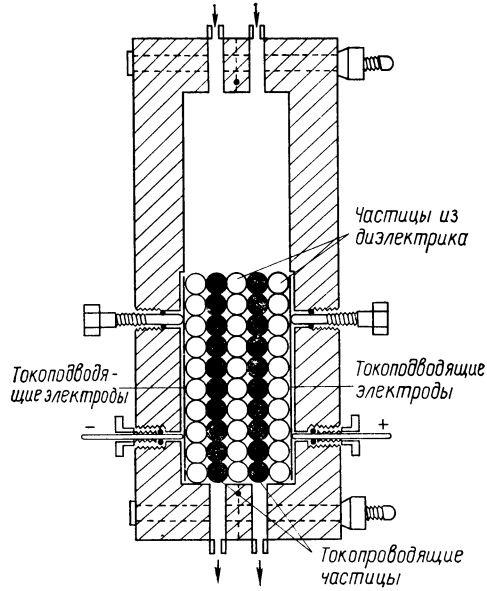


Рис. VII.25. Схема электролизера с насыпным биполярным электродом:
1 — корпус электролизера; *2* — катод; *3* — перфорированная перегородка; *4, 8* — штуцера; *5* — анод; *6* — мультибиполярный электрод; *7* — горизонтальная решетка; *9* — уравнительный сосуд; *10* — труба для удаления газов; *11* — трубопровод; *12* — теплообменник; *13* — насос.

Рис. VII.26. Схема электролизера с насыпным биполярным электродом.

которых случаях (рис. VII.25) шарики образуют ряды, отделенные друг от друга для предотвращения короткого замыкания перфорированными сепараторами, в других (заявка ФРГ 2337016) — пространство между концевыми монополярными электродами плотно заполняется биполярными частицами (рис. VII.26), перемежающимися в некоторых случаях с частицами из диэлектрика.

Электролизер, изображенный на рис. VII.26 [164], будет работоспособен, если электролизу подвергаются растворы, имеющие низкую электропроводность, так как омические потери в электролите должны превышать величину $n(E_{н.р}+\eta_1+\eta_2+Ir)$ (где n — число биполярных частиц на единицу межэлектродного расстояния; $E_{н.р}$ — напряжение разложения; η_1 и η_2 — соответственно катодная и анодная поляризация; I — сила тока; r — омическое сопротивление, включающее потери в частицах и других проводниках первого рода). Если вышеуказанное условие не будет соблюдаться, то возможны утечки тока через электролит, заполняющий свободное от мультибиполярных частиц межэлектродное пространство. В некоторых случаях возможно, однако, подвергать электролизу и хорошо проводящие ток растворы, о чем будет сказано ниже.

В электролизерах с насыпными электродами объем раствора, заполняющего межэлектродное пространство, невелик, поэтому исходное вещество, содержащееся в нем, перерабатывается с большой скоростью. Кроме того, токовые нагрузки могут быть значительны, что может привести к повышению температуры раствора до нежелательных значений. Поэтому раствор должен энергично циркулировать через электролизер с целью корректировки и отвода избыточного тепла. Пример циркуляционной системы такого рода приведен на рис. VII.25.

В вышеописанных электролизерах было изучено метоксилирование N-ацетил-α-аланина (заявка ФРГ 2337016) и эпоксидирование пропилена и стирола [164].

Мультибиполярные электроды могут быть изготовлены не только из металлов или графита, но и из оксидов металлов. Описан, например, электролизер для получения гипохлорита натрия, представляющий собой асбоцементную трубу, засыпанную кусками магнетита ($Fe_2O_3 \cdot FeO$) размером 1,5—5,0 см [249]. Ток подводится к концевым электродам, помещенным в верхней и нижней частях электролизера. Разбавленный раствор хлорида натрия протекает последовательно через магнетитовую насадку двух электролизеров, обогащаясь гипохлоритом.

Одной из разновидностей электролизеров с насыпными биполярными электродами является конструкция башенного типа [250], схема которой представлена на рис. VII.27. В этой конструкции цилиндрический корпус заполняется графитовыми кольцами Рашига *1*, уложенными слоями и обеспечивающими эффективный контакт стекающего потока раствора с электродами. Слои колец, которые имеют диаметр 12,5 мм, разделяются

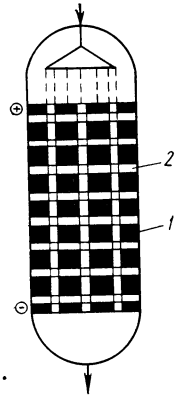


Рис. VII.27. Схема башенного электролизера:

1 — графитовые кольца; *2* — изолирующие сетки.

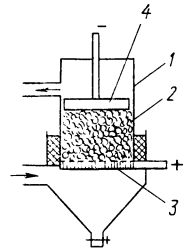


Рис. VII.28. Схема электролизера для получения перманганата калия с растворимым насыпным электродом:

1 — корпус; *2* — кусковой ферромарганец; *3* — анод; *4* — катод.

изолирующими сетками *2*, изготовленными из полиэфира и имеющими толщину 0,2 мм.

Ток подводится к крайним, верхней и нижней, плитам, а следовательно, слои графитовых колец, расположенные между ними, являются биполярными электродами. В электролизере башенного типа был проведен ряд электрохимических реакций, например электросинтез пропиленоксида путем электролиза разбавленного раствора бромида натрия (1—3%), насыщенного пропиленом. Конструкция электролизера обеспечивает равномерное распределение газообразного пропилена по всему объему подвергаемого электролизу раствора и позволяет проводить процесс с высокими выходами по току (95—97%) и низкими расходами электроэнергии (2,9 кВт·ч/кг).

Насыпные электроды могут быть растворимыми. Мультибиполярный растворимый электрод из ферромарганца, содержащего 80% Mn, 5,5% C, 10% Fe, 1,5% Si, был применен для электрохимического синтеза перманганата калия [251]. Схема электролизера с растворимым биполярным электродом представлена на рис. VII.28. Корпус электролизера *1* выполнен из непроводящего ток материала — стеклопласта или фторопласта. Между крайними электродами *3* и *4* засыпаются куски ферромарганца. Короткое замыкание через куски ферромарганца между крайними электродами не происходит вследствие большого сопротивления точечного контакта между отдельными кусками и образования оксидных пленок, плохо проводящих ток.

Применение электролизера с помощью поперечного сечения 0,5 м^2 и высотой слоя ферромарганца 0,5 м, работающего при нагрузке 6,5 кА, позволяет заменить серию из 15 электролизеров с монополярными литыми электродами при сохранении неизменным расхода электроэнергии. При этом удается избежать сложной стадии отливки электродов, необходимой при эксплуатации электролизеров с литыми электродами.

VII.2.1.2. Монополярные электролизеры

При наличии электрического контакта лишь с одним из токоподводящих электродов насыпной электрод может быть монополярным. В этом случае возможно создание конструкции с диафрагмой и проведение процессов, продукты которых не должны попадать на электрод противоположного знака.

На рис. VII.29 приведена схема конструкции монополярного электролизера, в котором свинцовые гранулы *5* диаметром около 1 мм засыпаются в анодное пространство между свинцовым токоподводом *4* и диафрагмой *6* [252]. На таком свинцовом насыпном аноде проводилось электрохимическое окисление бензола в хинон. Эмульсия бензола в серной кислоте подавалась на засыпной свинцовый анод в верхнюю часть электролизера (на схеме показано стрелкой). На катоде *7* происходило выделение водорода. Катод с обратной стороны охлаждался водой, подаваемой в канал *8*.

Указывается на возможность интенсификации процесса электровосстановления не смешивающихся с водой органических веществ на насыпном монополярном катоде, состоящем из гранул металла, помещенных в диафрагму. Отмечается, что наиболее оптимальным с точки зрения режима орошения насыпного электрода является разница плотностей фонового электролита и органического соединения в пределах 0,15—0,35 г/см^3 [253]. Соблюдение этого принципа позволяет провести, например, электрохимические синтезы тетраэтилсвинца из этилбромида, адиподинитрила из акрилонитрила на свинцовом катоде, анилина из нитробензола на медном и циклопентанола из циклопентанона на цинковом катодах с высокими выходами по току.

Насыпной электрод из графитовых частиц, засыпанных между катодом и диафрагмой, может быть использован для электровосстановления газообразных исходных веществ — кислорода в пероксид водорода и диоксида серы в дитионит [254]. Подробно описаны условия проведения этих реакций в монополярном электролизере с насыпным катодом.

Насыпные электроды могут быть растворимыми. Металл анода при электролизе вступает в реакцию с органическими ком-

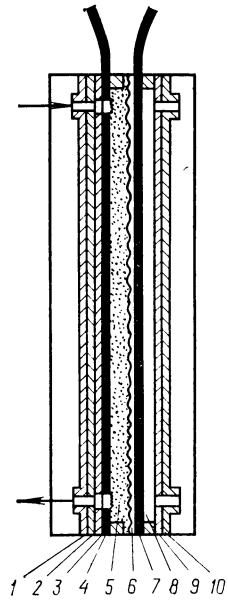
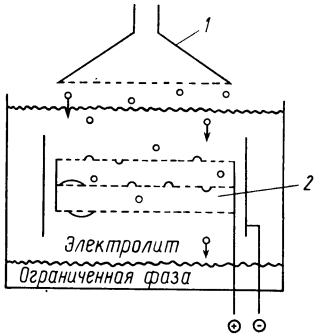


Рис. VII.29. Схема электролизера с насыпным монополярным электродом:

1, 10 — сжимающие плиты; *2, 9* — плиты из нержавеющей стали; *3* — тефлоновая прокладка; *4* — свинцовый токоподвод; *5* — свинцовые гранулы; *6* — диафрагма; *7* — катод из нержавеющей стали; *8* — охлаждающий канал.



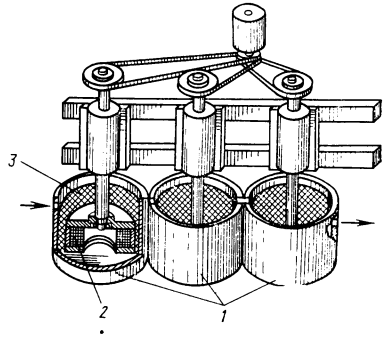


Рис. VII.30. Схема электролизера с сетчатым электродом:
1 — распределительное устройство; *2* — сетчатый электрод.

Рис. VII.31. Схема электролизера с вращающимся насыпным электродом:
1 — корпус; *2* — вращающийся электрод; *3* — электрод противоположного знака.

понентами системы с образованием металлорганических соединений. Растворимый анод может изготавливаться из различных металлов. Широко известен процесс получения тетраэтилсвинца, основанный на применении насыпного свинцового анода (пат. США 3573178). Преимуществом такого анода является не только возможность создания высокопроизводительной конструкции с большим отношением поверхности к объему раствора. Возобновляемый путем подсыпки через специальный люк свинцовых гранул растворимый анод позволяет проводить процесс непрерывно в течение длительного времени.

Предложена интересная конструкция электролизера с развитой поверхностью электрода, обеспечивающая высокую степень конверсии исходных веществ при электролизере раствора, состоящего из двух несмешивающихся жидкостей, например ферроцен в системе CH_2Cl_2—H_2O [255]. В этом случае эмульсия подается через распределительное устройство *1* (рис. VII.30) и поступает в виде тонких капель на анод, состоящий из нескольких слоев мелкой сетки. Число слоев сетки и размер ее ячеек обеспечивают прохождение исходного вещества со скоростью, необходимой для его превращения. Указывается, что в некоторых случаях выход достигает 90% при однократном прохождении эмульсии исходного вещества через несколько слоев сетки, несмотря на относительно малое время контакта. Если время контакта, необходимое для полного превращения исходного вещества, недостаточно, то количество слоев сетки может быть увеличено.

Описан электролизер с насыпным электродом, в котором интенсивный массоперенос достигается за счет центробежной силы, возникающей при вращении. Схема такого электролизера представлена на рис. VII.31 [256]. Электролизер состоит из трех ячеек *1*, через которые подвергаемый электролизеру раствор перетекает последовательно, т. е. в данной конструкции

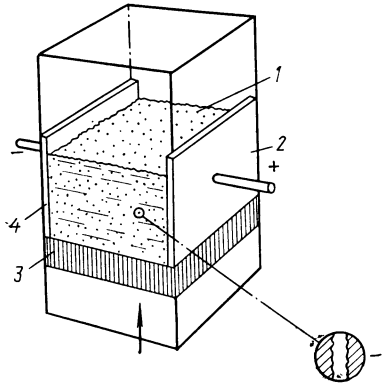
реализуется каскад электролизеров. Катод *2* представляет собой сетчатый барабан с двойными стенками, пространство между которыми заполнено твердыми частицами, образующими насыпной электрод. Анод *3* — концентрически расположенный сетчатый цилиндр.

Благодаря центробежной силе, создаваемой при вращении катода, раствор интенсивно прокачивается через насыпной электрод, т. е. создается система с интенсивным массопереносом.

Электролизер, схема которого представлена на рис. VII.31, применяется для электролиза растворов, содержащих малые концентрации исходных веществ, т. е. в данной конструкции удачно сочетаются развитая поверхность, обеспечивающая малую поляризацию при значительных силах тока, и высокий коэффициент массопереноса, достигаемый за счет центробежной силы, возникающей при вращении электрода.

VII.2.2. Электролизеры с псевдоожиженными электродами

Существенное повышение эффективности процесса электролиза может быть достигнуто при использовании псевдоожиженного электрода. Схема такого электрода представлена на рис. VII.32 (заявка ФРГ 2544640). Металлические, графитовые или металлизированные (графитированные) частицы *1* поддерживаются в состоянии псевдоожижения потоком раствора электролита, направленным в электролизер снизу через специальный распределитель *3*. Электрическое поле, в котором находятся биполярные частицы, создается с помощью токоподводящих электродов *2* и *4*. Ток, проходящий через электролизер при постоянном



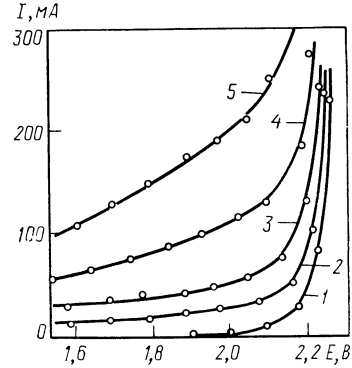


Рис. VII.32. Схема электролизера с псевдоожиженным электродом:
1 — взвешанные биполярные частицы; *2* — анод; *3* — распределитель; *4* — катод.

Рис. VII.33. Вольт-амперные кривые при разном содержании частиц платины в псевдоожиженном слое (в г/л):
1 — 0,0; *2* — 1,1; *3* — 2,2; *4* — 6,6; *5* — 11; 2 *М* раствор ацетата.

потенциале, зависит от количества взвешенных частиц. Это можно видеть из данных, приведенных на рис. VII.33, полученных для случая анодной конденсации типа Кольбе, протекающей на взвешенных платиновых частицах [257]. Как видно из рис. VII.33, сила тока, проходящего через электролизер с псевдоожиженным электродом, при одном и том же потенциале пропорциональна концентрации взвешенных частиц, образующих электрод. Указывается, что объем взвешенных частиц должен находиться в пределах 10—50% от всего объема (пат. США 4124453).

Интенсификация процесса при использовании псевдоожиженного электрода возможна благодаря эффективному массопереносу и существенному развитию поверхности электрода. Отмечается, что удельная поверхность псевдоожиженного электрода может в 200 раз превышать удельную поверхность плоских электродов, помещенных в тот же объем раствора [258].

Использование псевдоожиженного слоя позволяет увеличить ток, проходящий через единицу объема раствора, в 10—12 [259, 260] и даже в 25 [261] раз по сравнению с током, проходящим через электролизер с плоскими электродами. Следовательно, электролизеры с псевдоожиженными электродами значительно производительнее электролизеров с плоскими электродами.

Развитие поверхности электрода позволяет не только повысить производительность электролизера, но и с высокой эффективностью производить очистку сточных вод при малых содержаниях примесей, например ионов металлов. В частности, при использовании псевдоожиженного электрода высотой 1,2 м с насадкой из медных шариков содержание ртути в растворе удалось снизить от 5 до 0,05 мг/л [258].

Частицы, образующие псевдоожиженный электрод, могут изготавливаться не только из металла или графита. Например, описан электролизер, в котором псевдоожиженный электрод состоит из стеклянных частиц в виде шариков диаметром 420—594 мкм. На поверхность стеклянных частиц нанесен слой никеля.

Для поддержания системы в состоянии псевдоожижения необходимо распределение раствора, поступающего в электролизер, на мелкие потоки. Это достигается путем установки в нижней части электролизера специального распределителя. Электролизер такого типа был использован, например, для электровосстановления гидросульфита натрия в дитионит [262].

Предприняты попытки количественного сопоставления эффективности процессов получения химических продуктов в электролизерах с плоскопараллельными, насыпными и псевдоожиженными электродами. Оценка проводилась по следующим параметрам: x — отношение площади электрода к объему раствора, дм$^{-1}$; y — масса продукта, получаемая за 1 ч с единицы объема раствора, кг/(л·ч); z — масса продукта, получаемая за

1 ч с единицы площади электролизера, кг/(дм^2·ч); F — объемная плотность, или концентрация, тока, кА/л [263]. При проведении анализа были приняты следующие допущения: во-первых, заполняющие межэлектродное пространство частицы имеют форму шара, на поверхности которого распределение тока равномерное, а так называемая экваториальная зона отсутствует; во-вторых, электрохимическая реакция не осложнена процессами разложения исходного вещества или продукта электролиза на электроде противоположного знака, т. е. процесс электролиза может быть осуществлен без диафрагмы. Это допущение является обязательным для биполярных насыпных и псевдоожиженных электродов. Сопоставительная оценка параметров процесса проводилась на основе геометрических представлений, поэтому полученные данные будут близки к действительным лишь в тех случаях, когда скорость процесса не контролируется скоростью диффузии вещества к поверхности электрода.

Объем монополярной электролитической ячейки V_1 равен объему электролита V_3, если пренебречь собственным объемом электродов V_2, т. е. $V_1 = V_3 = Hl_1l_2$ (где H — высота ячейки; l_1 и l_2 — соответственно длина и ширина электролизера). Площадь электрода S, равная площади боковой стенки ячейки, имеет вид: $S = Hl_2$; $V_1 = Sl_1$. Отношение площади электрода к объему ячейки для случая плоскопараллельных электродов выражается как:

$$x = Hl_2/(Hl_1l_2) = 1/l_1$$

Масса продукта с единицы объема ячейки составляет:

$$y = G/V_1 = kI\tau A_в/(Sl_1)$$

где G — масса продукта по закону Фарадея; k — электрохимический эквивалент; I — сила тока; τ — время; $A_в$ — выход по веществу.

Величину y можно выразить также:

$$y = ki\tau A_в/l_1$$

где $i = I/S$ — плотность тока.

Масса продукта с единицы площади электролизера определяется по формуле

$$z = kG/S_{габ}$$

где $S_{габ}$ — габаритная площадь электролизера, равная l_1l_2.

Отсюда находим:

$$z = kI\tau A_в/l_1l_2 = ki\tau HA_в/l_1$$

выразив $l_2 = S/H$, а $I/S = i$.

Объемную плотность, или концентрацию, тока можно выразить следующим образом:

$$F = I/V_1 = I/(Sl_1) = i/l_1, \text{ т. е. } F = ix$$

В биполярной ячейке

$$V_1 = V_3 = gHl_1l_2$$

$$S_1 = Hl_2; \qquad V_1 = S_1l_1$$

$$x = S/V_1 = gS_1/(gS_1l_1') = 1/l_1'$$

$$y = G/V_1 = \frac{kI_{экв}\tau A_в}{V_1} = \frac{kI_л g\tau A_в}{gS_1l_1'}$$

$$I_{экв} = gI_л; \qquad y = ki\tau A_в/l_1'$$

$$z = \frac{G}{S_{габ}} = \frac{kI_л g\tau A_в}{l_1xl_2} = \frac{kigH\tau A_в}{l_1} = \frac{ki\tau HA_в}{l_1'}$$

$$z = xyH; \qquad F = I_{экв}/V_1 = I_л g/(gS_1l_1) = 1/l'$$

где g — число ячеек в биполярном электролизере; S_1 — площадь одного электрода; l'_1 — расстояние между двумя соседними электродами; $I_{экв}$ — эквивалентная сила тока; $I_л$ — линейная сила тока.

Количественная оценка удельных параметров биполярной ячейки с насыпным электродом может быть произведена на примере цилиндрической вертикальной ячейки высотой H и диаметром D. Межэлектродное пространство электролизера заполняется токопроводящими частицами правильной шарообразной формы. Если допустить, что один из вертикальных слоев располагается точно по диаметру цилиндра, то $H = nd$; $D = n_1d$ (где d — диаметр частицы; n — число частиц по высоте H; n_1 — число частиц по диаметру D). В этом случае

$$V_1 = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{\pi d^3 n_1^2 n}{4}$$

$$V_2 = \frac{\pi d^3 mn}{6}$$

$$m = \frac{\pi D^2 d}{4} \Big/ \frac{\pi d^2}{4} = \frac{D^2 d}{d^2} = \frac{\alpha n_1^2 d^2}{d^2} = \alpha n_1^2$$

где V_2 — объем частиц; m — число частиц в одном слое высотой d; $\alpha = 1 - \varepsilon$; ε — доля незанятого шарами объема или доля объема, через который движется жидкость, — порозность.

Следовательно, через α можно обозначить долю объема цилиндра, равную суммарному объему шаров. Значение ε, а следовательно, и α одинаково как в объеме аппарата, так и в одном слое насадки. Таким образом

$$V_2 = \frac{\pi d^3 \alpha n_1^2 n}{6};$$

$$V_3 = V_1 - V_2 = \frac{\pi d^3 n_1^2 n}{4} - \frac{\pi d^3 \alpha n_1^2 n}{6} = \frac{\pi d^3 n_1^2 n\,(3 - 2\alpha)}{12}; \qquad S_1 = \pi d^2$$

где S_1 — поверхность одной частицы.

Общая поверхность всей насадки S будет таким образом равна: $S = \pi d^2 mn$. Так как электродом одного знака является лишь половина всей поверхности насадки биполярного электро-

да, то $S_{эл}=S_а=S_к=S/2$ (где $S_{эл}$ — поверхность электрода одного знака).

Отсюда

$$x=\frac{S_{эл}}{V_1}=\frac{2\pi d^2 n_1{}^2 n\alpha}{\pi d^3 n^2{}_1 n}=\frac{2\alpha}{d}$$

$$y=\frac{G}{V_1}=\frac{4kI_{экв}\tau A_в}{\pi d^3 n_1{}^2 n}=\frac{2kiS_{эл}\pi\tau A_в\alpha}{\pi d^3 n_1{}^2 n}=\frac{2ki\pi d^2 n_1{}^2 A_в\alpha}{\pi d^3 n_1{}^2}=\frac{2ki\tau A_в}{d}$$

$$z=\frac{G}{S_{габ}}=\frac{kI_л n\tau A_в}{\pi D^2/4}=\frac{4kI_л\pi\tau A_в}{\pi d^2 n_1{}^2}$$

где $I_{экв}=I_л n$; $I_л=iS_2$; S_2 — площадь одного слоя частицы, равная $S_2=S_1 m=$ $=S_1 n_1{}^2\alpha$; $S_1=\pi d^2$.

Подставив значение $I_л$, найденное при расчете y, получим следующее выражение для z:

$$z=\frac{2ki\pi d^2 n_1{}^2 n\tau A_в\alpha}{\pi d^2 n_1{}^2}=2kin\tau A_в\alpha=\frac{2kiH\tau A_в\alpha}{d}$$

Следовательно, $z=yH$.

Величина F имеет вид:

$$F=I_{экв}/V_з=\frac{12I_л n}{\pi d^3 n_1{}^2 n(3-2\alpha)}=\frac{12i\pi d^2 n_1{}^2\alpha}{\pi d^3 n_1{}^2(3-2\alpha)}=\frac{12i\alpha}{d(3-2\alpha)}$$

Биполярная ячейка с псевдоожиженными электродами рассматривается на примере электролизера с насыпными электродами, образуемыми смесью из токопроводящих и токонепроводящих частиц, находящихся в стационарном состоянии, которые, однако, могут быть лишь условно отнесены к псевдоожиженным. При одинаковых размерах частиц выведенные выше выражения могут быть использованы для расчета удельных характеристик электролизера с учетом доли токопроводящих частиц, на которых протекает электрохимическая реакция. Значение коэффициента β меньше единицы и входит в числитель выражений для расчета удельных характеристик, т. е.

$$x=2\alpha\beta/d;\qquad y=2ki\tau\alpha\beta A_в/d;\qquad z=2ki\tau\alpha H\beta A_в/d;$$
$$F=12i\alpha\beta/d\,(3-2\alpha)$$

Из литературы известно, что значение β для данного типа электродов колеблется в различных процессах от 0,2 до 0,33 (заявка ФРГ 2337016).

Гидродинамические и кинетические характеристики электродов, находящихся в состоянии истинного псевдоожижения, по-видимому, будут существенно отличаться от соответствующих характеристик насыпных электродов. Вероятно, в этом случае установить значение β, исходя лишь из геометрических представлений, учитывающих только формальное уменьшение рабочей поверхности псевдоожиженного электрода по сравнению с поверхностью насыпного электрода, заключенного в межэлектродном пространстве того же объема, невозможно.

Не исключено, что условия массо- и теплообмена, а также распределение тока на псевдоожиженном электроде будут иными, чем в электролизерах с насыпными электродами, а следовательно, будут отличаться и удельные характеристики. Полученные выражения для удельных характеристик монополярного (I), биполярного (II), насыпного (III) и псевдоожиженного (IV) электродов представлены в табл. VII.3.

Ниже приводится оценка удельных характеристик электролизеров I — III для электросинтеза адиподинитрила (табл. VII.4) и пропиленоксида (табл. VII.5).

Таблица VII.3. Удельные характеристики электролизеров различного типа

Характеристика	Тип электролизера			
	I	II	III	IV
x	$\frac{1}{l_1}$	$\frac{1}{l_1'}$	$\frac{2\alpha}{d}$	$\frac{2\alpha\beta}{d}$
y	$\frac{ki\tau A_в}{l_1}$	$\frac{ki\tau A_в}{l_1'}$	$\frac{2ki\tau\alpha A_в}{d}$	$\frac{2ki\tau\alpha\beta A_в}{d}$
z	$\frac{ki\tau HA_в}{l_1}$	$\frac{ki\tau HA_в}{l_1'}$	$\frac{2ki\tau HA_в\alpha}{d}$	$\frac{2ki\tau\alpha\beta HA_в}{d}$
F	$\frac{i}{l_1}$	$\frac{i}{l_1'}$	$\frac{12i\alpha}{d(3-2\alpha)}$	$\frac{12i\alpha\beta}{d(3-2\alpha)}$

Таблица VII.4. Удельные характеристики процесса электросинтеза адиподинитрила [$l_1=l_1'=0{,}1$ дм; $d=0{,}01$ дм; $k=2\cdot10^{-3}$ кг/(А·ч); $\tau=1$ ч; $A_в=0{,}9$; $i=20$ А/дм²; $H=10$ дм; $\alpha=0{,}6$]

Характеристика	Тип электролизера		
	I	II	III
x, дм$^{-1}$	10	10	120
y, кг/(л·ч)	0,36	0,36	4,32
z, кг/(дм²·ч)	3,6	3,6	43,2
F, кА/л	0,2	0,2	8,0

Таблица VII.5. Удельные характеристики процесса электросинтеза пропиленоксида [$l=l_1'=0{,}1$ дм; $d=0{,}01$ дм; $k=1{,}1\cdot10^{-3}$ кг/(А·ч); $\tau=1$ ч; $A_в=0{,}7$; $i=10$ А/дм², $H=10$ дм; $\alpha=0{,}6$]

Характеристика	Тип электролизера		
	I	II	III
x, дм$^{-1}$	10	10	120
y, кг/(л·ч)	0,08	0,08	0,92
z, кг/(дм²·ч)	0,77	0,77	9,2
F, кА/л	0,1	0,1	4,0

Таблица VII.6. Характеристика производительности некоторых электролизеров

Тип электролизера	x, дм$^{-1}$	y, кг/(л·ч)
Цилиндрический с диафрагмой	0,05—0,2	0,004—0,08
Фильтр-прессный с диафрагмой	0,3—1,7	0,12—0,68
Капиллярно-щелевой	1,0—5,0	0,4—2,0
С вращающимися электродами	0,1	0,04
С насыпным биполярным электродом	10—100	4—20
С псевдоожиженным электродом	20—100	8—40
Каталитические реакторы	—	0,007—250

Электросинтез адиподинитрила. Процесс протекает по реакции катодной гидродимеризации:

$$2CH_2{=}CHCN \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} NC(CH_2)_4CN \qquad (VII.2)$$

Электросинтез пропиленоксида. Процесс заключается в электрохимическом хлоргидроксилировании пропилена с последующим омылением пропиленхлоргидрина образующей-

Таблица VII.7. Коэффициенты массопереноса для различных типов электролизеров (для модельной реакции электроосаждения меди из разбавленных растворов)

Тип электролизера	Коэффициент массопереноса, см/с
Диафрагменный электролизер с вертикальными электродами (естественная конвекция)	$6{,}74\cdot10^{-4}$ (высота 5 см) $4{,}15\cdot10^{-4}$ (высота 40 см)
Диафрагменный электролизер с горизонтальными электродами (естественная конвекция)	$1{,}45\cdot10^{-3}$
Электролизер с плоскопараллельными электродами (принудительная конвекция)	$4{,}15\cdot10^{-3}$ (высота 10 см, скорость циркуляции 250 см/с)
Электролизер с вращающимися дисковыми электродами	$1{,}45\cdot10^{-3}$ (120 об/мин) $4{,}56\cdot10^{-3}$ (1200 об/мин)
Электролизер с вращающимися цилиндрическими электродами	$3{,}63\cdot10^{-3}$ (150 об/мин, диаметр цилиндра 10 см) $1{,}94\cdot10^{-2}$ (200 об/мин, диаметр цилиндра 2 см)
Электролизер с насыпным электродом	$3{,}11\cdot10^{-2}$
Электролизер с псевдоожиженным электродом	$6\cdot10^{-2}$

ся у катода щелочью. Суммарная реакция выражается следующим уравнением:

$$CH_2{=}CHCH_2 + H_2O \xrightarrow[-2H^+]{-2e^-} CH_2{-}CHCH_2 \quad \text{(VII.3)}$$

Таким образом, количество продукта, получаемого в единицу времени с единицы объема раствора (y) в электролизерах с насыпными электродами (III), в 12 раз больше, чем в электролизере с плоскопараллельными (I и II) электродами. Учитывая то обстоятельство, что количество получаемого продукта по закону Фарадея пропорционально силе тока, рассчитанный эффект находится в пределах значений, полученных экспериментально — 10— 25 [259—261].

VII.3. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

В табл. VII.6 приведены оценки двух характеристик процесса электролиза (x и y) для различных электролизеров, рассмотренных выше, и величина y сопоставлена с соответствующей характеристикой каталитического реактора [173].

Из приведенных данных следует, что наиболее перспективными с точки зрения интенсификации процессов электролиза являются электролизеры с насыпными и псевдоожиженными электродами. Об этом свидетельствуют и данные по коэффициентам массопереноса, приведенные в табл. VII.7 [264].

Как следует из данных табл. VII.7, наибольшие коэффициенты массоперено-

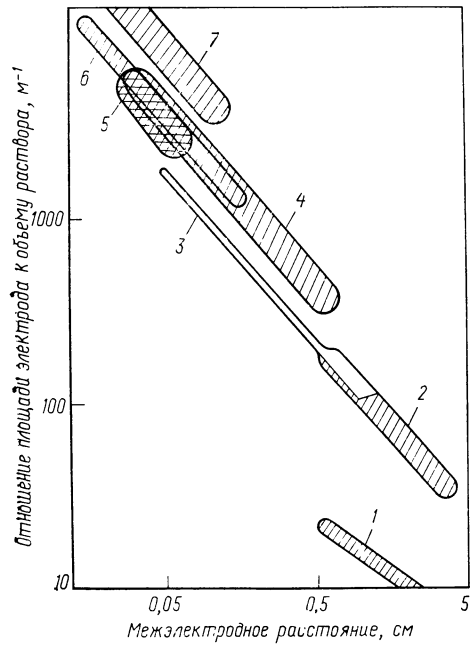


Рис. VII.34. Зависимость отношения площади электродов к объему раствора от межэлектродного расстояния для электролизеров различных типов:

1 — хлорный электролизер с ртутным катодом; *2* — фильтр-прессный электролизер; *3* — капиллярный электролизер; *4* — башенный электролизер; *5* — рольный электролизер; *6* — электролизер с псевдоожиженными электродами; *7* — электролизер с насыпными или пористыми электродами.

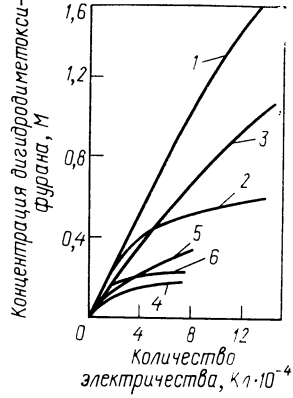


Рис. VII.35. Зависимость концентрации продукта метоксилирования фурана от количества пропущенного электричества в электролизерах различного типа:

1 — насосный электролизер; *2* — капиллярно-щелевой электролизер; *3* — башенный электролизер; *4* — электролизер с плоскопараллельными электродами; *5* — электролизер с плоскопараллельными электродами и турбулентными промоторами; *6* — электролизер ящичного типа.

са достигаются в электролизерах с насыпными и псевдоожиженными электродами.

Производительность электролизера, естественно, зависит от объема раствора, находящегося в межэлектродном пространстве. Последняя величина, в свою очередь, зависит от расстояния между электродами. Характер этой зависимости для электролизеров различных типов представлен на рис. VII.34 [265]. Из данного рисунка следует, что оптимальными с этой точки зрения являются электролизеры с насыпными и псевдоожиженными электродами (в данном случае учитывается объем раствора, находящийся только в межэлектродном пространстве, а не во всем электролизере).

Любопытно сопоставление интенсивности конкретного процесса электрохимического синтеза дигидродиметоксифурана в шести электролизерах различного типа [266]. В качестве критерия выбраны зависимости концентрации дигидродиметоксифурана (рис. VII.35) и селективности (рис. VII.36) реакции метоксилирования фурана от количества прошедшего электричества.

Данное сопоставление проведено для процесса, скорость которого контролируется диффузией. Поэтому наибольшее значение с точки зрения интенсивности процесса имеет перемешивание, которое наиболее интенсивно в электролизере насосного типа (кривая *1*, рис. VII.35, 36). Отметим, однако, что в цитируемой работе отсутствует сопоставление эффективности процесса в электролизере с псевдоожиженным электродом, условия массопереноса в котором, вероятно, будут приближаться к массопереносу в насосном электролизере.

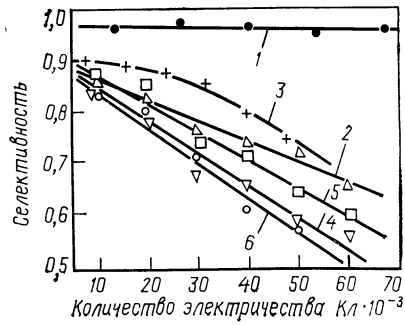


Рис. VII.36. Зависимость селективности процесса метоксилирования фурана от количества пропущенного электричества в электролизерах различного типа:

1 — насосный электролизер; *2* — капиллярно-щелевой электролизер; *3* — башенный электролизер; *4* — электролизер с плоскопараллельными электродами; *5* — электролизер с плоскопараллельными электродами и турбулентными промоторами; *6* — электролизер ящичного типа.

VII.4. СНИЖЕНИЕ РАСХОДА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ЭЛЕКТРОЛИЗ И ПОВЫШЕНИЕ ВЫХОДА ПО ЭНЕРГИИ

В последнее время значительное внимание уделяется снижению напряжения на электролизерах за счет деполяризации процесса, протекающего на электроде противоположного знака. Для этой цели используются вещества, окисляющиеся или восстанавливающиеся при меньших потенциалах, чем потенциалы, при которых в электрохимической реакции участвуют растворитель или находящиеся в нем ионы. Возможно также проведение на электроде противоположного знака электрохимической реакции с участием молекул других соединений, превращение которых происходит при меньших потенциалах и приводит к образованию ценных продуктов.

VII.4.1. Электролиз с деполяризацией газами

В качестве газообразных деполяризаторов электродных процессов могут быть использованы кислород и диоксид серы.

VII.4.1.1. Деполяризация катодного процесса за счет электровосстановления кислорода

При получении химических веществ в результате реакций анодного окисления на катоде обычно выделяется водород, который либо не используется, либо является наиболее малоценным продуктом. Характерным примером такого процесса является производство хлора и каустической соды электролизом растворов хлоридов с твердым катодом и диафрагмой, при котором на катоде одновременно образуется водород.

Потенциал катода в условиях производства хлора составляет —0,96÷—1,0 В. Снижение катодного потенциала возможно за счет замены реакции выделения водорода на катоде реакцией восстановления кислорода

$$O_2 + 2H_2O \xrightarrow{+4e^-} 4OH^- \qquad (VII.4)$$

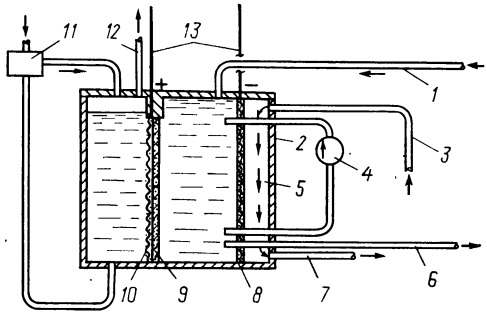
протекающей при более положительном потенциале, чем реакция

$$2H_2O \xrightarrow{+2e^-} H_2 + 2OH^- \qquad (VII.5)$$

Общая схема устройства для проведения электролиза хлоридов с целью получения хлора и каустической соды представлена на рис. VII.37 (пат. США 4035254). В газовую камеру *5* по трубе *3* подается кислород или воздух, который на газодиффузионном электроде *8*, содержащем катализатор, вступает в электродную реакцию. От электрода противоположного знака *10*, на котором выделяется хлор, катод *8* отделен диафрагмой *9*. Не вступивший в реакцию кислород отводится по тру-

Рис. VII.37. Схема электролиза с газообразными деполяризаторами:

1 — труба для подачи электролита; *2* — корпус электролизера; *3* — труба для подачи кислорода; *4* — насос; *5* — газовая камера; *6* — труба для отвода раствора; *7* — труба для отвода продуктов разложения деполяризатора; *8* — газодиффузионный электрод; *9* — диафрагма; *10* — электрод; *11* — емкость для раствора хлорида; *12* — труба для отвода газообразных продуктов электролиза; *13* — подвод тока к электродам.



бе 7. Электролит, циркулирующий через электродное пространство, примыкающее к газодиффузионному электроду, подается по трубе *1*, а отводится по трубе *6*. При необходимости возможна циркуляция электролита с помощью насоса *4*. В пространство, примыкающее к аноду, раствор хлорида поступает через емкость *11*, а газообразные продукты электролиза из этого пространства отводятся по трубе *12*.

При использовании ионообменной мембраны марки нафион и оксиднорутениевого анода кислородная деполяризация катодного процесса позволяет проводить электролиз при напряжении 1,9 В, что на 25—30% ниже напряжения на электролизере при выделении на катоде водорода.

Конструкция полузаводского электролизера с кислородной деполяризацией, предназначенного для электролиза водных растворов сульфата натрия с целью получения серной кислоты и едкого натра, представлена на рис. VII.38 в двух проекциях (*а* и *б*) [267]. Корпус электролизера *1* изготовлен из стали и

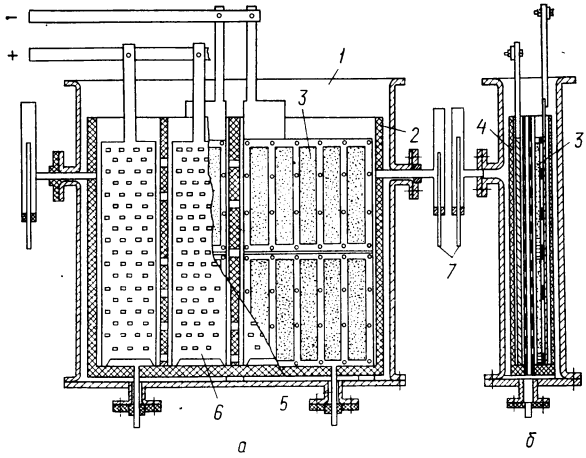


Рис. VII.38. Схема полузаводского электролизера с кислородной деполяризацией (проекции *а* и *б*):

1 — корпус; *2* — катодная рамка; *3* — катод; *4* — анодная рамка; *5* — труба для подачи газа; *6* — анод; *7* — регулятор уровня.

изнутри гуммирован. Катоды *3*, выполненные из никеля, содержат некоторое количество активного угля (4—5%) и имеют объемную пористость 40—45%, а удельную поверхность — 48—60 $м^2/см^3$. Катоды закреплены в винипластовой рамке *2*, к которой с рабочей стороны приклеена диафрагма. Общая поверхность катода — 0,61 $м^2$. Аноды *6*, изготовленные из свинцово-сурьмяного сплава (1% Sb), вставлены в анодную рамку *4*, также выполненную из винипласта. Уровень раствора сульфата в электролизере устанавливается с помощью регуляторов *7*.

Эффективность кислородной деполяризации при температуре раствора 50—60 °С, составе католита 100—120 г/л NaOH, 180—190 г/л Na_2SO_4 и составе анолита 130—140 г/л H_2SO_4 и 185—190 г/л Na_2SO_4 может быть охарактеризована данными, приведенными в табл. VII.8.

Как видно из данных табл. VII.8, за счет кислородной деполяризации катодного процесса расход электроэнергии удается снизить на 20—25%.

Кислородная деполяризация используется и в процессах электрохимического синтеза сложных неорганических и органических соединений. Например, электросинтез перманганата калия анодным растворением ферромарганца предложено проводить совместно с процессом электровосстановления кислорода на газодиффузионном катоде [268]:

$$4Mn + 4OH^- + 7O_2 \xrightarrow{\pm 28e^-} 4MnO_4^- + 2H_2O \qquad (VII.6)$$

Данные о результатах электросинтеза перманганата калия с деполяризацией катодного процесса приведены в табл. VII.9.

Напряжение и расход электроэнергии при получении перманганата калия с кислородной деполяризацией снижаются, таким образом, в 2 раза.

Таблица VII.8. Эффективность электролиза раствора сульфата натрия с кислородной деполяризацией катодного процесса (выход по току серной кислоты и щелочи — около 91%)

Показатель процесса	Электролиз		
	с деполяризацией		без деполяризации
	кислородом	воздухом	
Нагрузка на электролизер (в А) при катодных плотностях тока, $кА/м^2$			
0,7	430	430	430
0,9	550	—	550
Напряжение, В	4,1—4,2	4,35	5,2
Расход электроэнергии на 1 т NaOH (100%), кВт·ч	3020—3080	3205	3830
Снижение напряжения, В	1,0—1,1	0,85	—
Снижение расхода электроэнергии, кВт·ч/т	750—810	625	—

Таблица VII.9. Снижение напряжения при электросинтезе перманганата калия с катодной деполяризацией кислородом ($c_{KOH}=210$ г/л, $c_{K_2CO_3}=20$ г/л, $i_a=2,5$ кА/м², $t=21$ °С, анод — Mn — 81,9%, Fe — 7,28%, Si — 1,73%, P — 0,3%)

Катод	Напряжение, В	Выход $KMnO_4$ по току, %	Расход электроэнергии (кВт·ч)/т
Никелевая пластина	2,35	56,7	4940
Пористый катод			
без деполяризации	2,2	68,8	3780
с кислородной деполяризацией	1,15	73,3	1840

Предложен способ интенсификации катодного восстановления кислорода при проведении процессов электролиза с деполяризацией путем введения в католит (разбавленная щелочь) добавок трифторметиленсульфоновой кислоты (пат. США 4397730). Установлено, что скорость процесса восстановления кислорода на катоде в присутствии трифторметиленсульфоновой кислоты возрастает примерно в 2 раза. Высказывается предположение, что данный эффект может быть использован в производстве хлора и гидроксида натрия в электролизере с катионообменной мембраной и анодами на основе диоксида рутения. Оптимальная концентрация трифторметиленсульфоновой кислоты составляет 1 моль/л 4 *М* щелочи. В результате электролиза концентрация щелочи повышается до 5 моль/л.

Сложность реализации кислородной деполяризации в процессах электросинтеза органических соединений, протекающих без диафрагмы, определяется влиянием этих органических веществ на потенциал газодиффузионного кислородного электрода, который смещается в отрицательную сторону.

Отрицательное влияние органических веществ на кислородную деполяризацию может быть устранено путем защиты газодиффузионного катода специальной полупроницаемой пленкой. Это дает возможность в процессе электрохимического синтеза важного исходного продукта в производстве витаминов — диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты, протекающего на аноде при электролизе щелочного раствора диацетон-*L*-сорбозы, снизить потенциал катода за счет кислородной деполяризации от —1,2÷÷—1,25 В (отн. н.в.э.) до —0,2÷—0,25 В, а напряжение на электролизере — на 40% при сохранении выходов по веществу и току [269].

VII.4.1.2. Деполяризация анодного процесса за счет электрохимического окисления диоксида серы

Деполяризация анодного процесса выделения кислорода за счет электрохимического окисления диоксида серы привлекает внимание в настоящее время как метод снижения расхода электроэнергии на получение водорода. В наиболее современ-

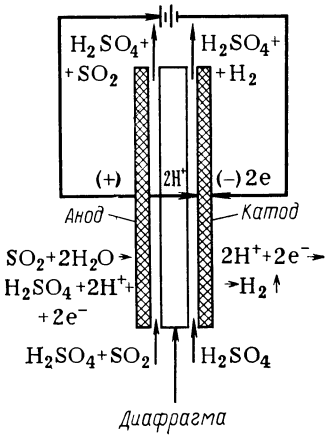
ных конструкциях, предлагаемых для получения водорода и кислорода электролизом водных щелочных растворов, напряжение на одной ячейке составляет 1,75—1,8 В, а расход электроэнергии — 4,2—4,4 кВт·ч/м³ H_2, что соответствует коэффициенту полезного использования электроэнергии 70% [270]. Для снижения напряжения на электролизере и расхода электроэнергии на получение водорода предложен комбинированный термоэлектрохимический метод, основанный на электролизе в системе с деполяризацией анодного процесса с последующей термической регенерацией деполяризатора. Наибольшее внимание привлекает термоэлектрохимический цикл, схема электрохимической части которого представлена на рис. VII.39 [271].

Серная кислота, образующаяся на аноде в результате электролиза, подвергается термическому разложению с образованием диоксида серы, возвращаемого в процесс в качестве деполяризатора анодного процесса выделения кислорода:

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + {}^1/_2O_2 \qquad \text{(VII.7)}$$

Об эффективности процесса с деполяризацией анода диоксидом серы свидетельствуют данные, приведенные в табл. VII.10 [271].

В электролизере I использованы свинцовые рамки для изготовления фильтр-пресса, в электролизере II — пластмассовые из люцита, что существенно уменьшает загрязнение электроли-



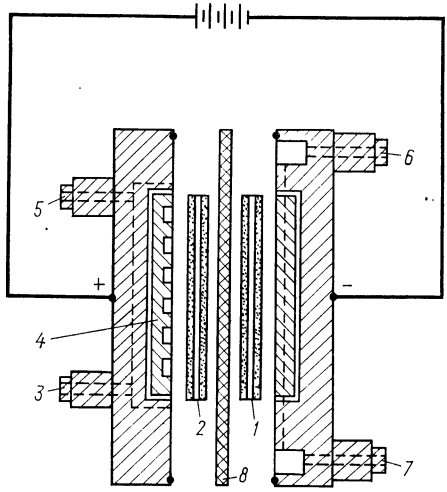


Рис. VII.39. Схема электролиза с деполяризацией анодного процесса диоксидом серы.

Рис. VII.40. Схема электролизера с деполяризацией анодного процесса SO_2: *1* — катод; *2* — анод; *3* — труба для ввода анолита; *4* — распределительное устройство; *5* — труба для вывода анолита; *6* — труба для вывода католита; *7* — труба для ввода католита; *8* — мембрана.

Таблица VII.10. Снижение напряжения в процессе получения водорода электролизом с деполяризацией анода диоксидом серы (раствор — 50% H_2SO_4, температура — 50 °С, давление — атмосферное, диафрагма — микропористая резина, плотность тока — 2 кА/м²)

Электролизер	Анод	Катод	Напряжение, В	Снижение напряжения по сравнению с напряжением на электролизере I, В	dE/dt, мВ/ч
I	Графитовая пластина, активированная Pt, 10 мг/см²	БУЭ, 10 мг/см² Pt	1,22	—	16
II	То же	То же	1,15	0,070	4
III	»	»	0,93	0,290	4
IV	Графитовая ткань, активированная Pt, 10 мг/см²	»	0,84	0,380	<1
V	То же	»	0,83	0,390	<1
VI	»		0,77	0,450	≪1

та. Удельная поверхность графитового анода у электролизера III составляет 450 м²/г, а у электролизера I и II — 1 м²/г.

В электролизере IV катод был изготовлен из графита с удельной поверхностью 450 м²/г, анод покрывался пленкой из смеси катализатора Энгельгарда и связующего — политетрафторэтилена, что позволяло существенно стабилизировать напряжение на электролизере (dE/dt). Наибольший и стабильный эффект снижения напряжения достигнут при активировании поверхности анода катализатором МВУ-303-8 (электролизер VI), отличающимся от катализаторов в электролизерах IV и V тем, что платиновые частицы заменены на гранулы из сажи, имеющие размер 10 нм. Катоды из брикетированного графита (БУЭ) также активировались платиной.

Исследования показывают, что электролиз с деполяризацией анодного процесса диоксидом серы проводится при напряжениях 0,77 и 1,05 В и плотностях тока на аноде соответственно 2 и 4 кА/м². Расход электроэнергии в сернокислотном термоэлектрохимическом цикле, таким образом, более чем в 2 раза ниже, чем в способе получения водорода электролизом щелочных растворов.

На рис. VII.40 представлена принципиальная схема тефлонового электролизера с электродами *1* и *2*, обладающими каталитическими свойствами в реакциях деполяризации анодного процесса диоксидом серы и выделения водорода на катоде [272]. Электроды готовились путем нанесения платины на графит с применением фторопластового связующего. Слой катализатора заключался между двумя слоями угольной бумаги или ткани. Благодаря конструктивным изменениям удалось снизить

расход платины от 10 до 1 мг/см², а в дальнейшем предполагается достигнуть аналогичного электрокаталитического эффекта при 0,2 и даже 0,1 мг Pt/см².

Подача анолита (50%-ного раствора H_2SO_4, насыщенного SO_2) производится по трубе *3*. Особенностью данного электролизера является наличие специального устройства *4*, обеспечивающего равномерное распределение потока анолита по всему объему электролизера, что важно для снижения концентрационной полимеризации, возникающей вследствие увеличения содержания серной кислоты в приэлектродном слое. Распределительное устройство позволяет практически устранить концентрационную поляризацию. Вывод анолита осуществляется через трубу *5*. Электролизер снабжен катионитовой мембраной *8* марки «Permion 4010». Подача католита производится через трубу *7*, вывод — через трубу *6*. При плотности тока 4 кА/м² напряжение на электролизере составляло около 0,9 В. В данном электролизере удается получить водород с чистотой 99,9%.

Некоторые показатели электролиза растворов сульфата натрия (280—290 г/л) с деполяризацией анодного процесса диоксидом серы представлены в табл. VII.11.

Как видно из данных табл. VII.11, SO_2 в качестве деполяризатора анодного процесса существенно снижает напряжение на электролизере и расход электроэнергии на электролиз. Отметим при этом, что в условиях деполяризации износ графитового анода незначителен.

Эффект деполяризации анодного процесса может быть достигнут и за счет других электрохимических реакций. Например, описан процесс электрохимического получения водорода при деполяризации анодного процесса биомассой, состоящей из мо-

Таблица VII.11. Показатели процесса электролиза растворов сульфата натрия с деполяризацией анодного процесса диоксидом серы (сила тока — 350 А, i_a=1 кА/м², t=50—60 °С)

Показатель процесса	Электролиз с деполяризацией		Электролиз без деполяризации
	100% SO_2	50% SO_2	
Степень использования SO_2, %	65,2	76,5	—
Состав католита, г/л			
NaOH	100	100	100
Na_2SO_4	190	190	190
Состав анолита, г/л			
H_2SO_4	220	220	110
Na_2SO_4	210	210	190
Напряжение, В	3,4	3,8	5,0
Снижение напряжения, В	1,6	1,2	—
Расход электроэнергии на 1 т NaOH, кВт·ч	2490	2900	3980
Износ графитовых анодов, г/1000 А·ч	0,08—0,5	0,08—0,5	150

носахаридов, лигнинов и их смесей (пат. США 4395316). Окисление биомассы протекает на специально приготовленном аноде при потенциалах, значительно более отрицательных, чем потенциал выделения кислорода из щелочных растворов. За счет деполяризации анода биомассой электролиз протекает при напряжениях ниже 1,5 В.

Описываемый эффект снижения потенциала достигается на оксиднорутениевом аноде, легированном свинцом. Указанный анод изготавливается путем нагревания смеси нитрата свинца и диоксида рутения (мольное соотношение 4 : 1) при 400—600 °С, в результате которого образуется соединение, отвечающее формуле $Pb_2(Ru_{0,82}Pb_{0,18})O_{7-y}$, где $0 \leqslant y \leqslant 1$. Далее это соединение с помощью фторпластового связующего наносится на платиновую сетку, являющуюся токоподводом. Окисление биомассы происходит до CO_2.

Для деполяризации анодного процесса предлагается использовать и процесс электрохимического окисления других углеродсодержащих веществ (уголь, кокс, сажа, активный уголь, графит, древесина и т. д.) в присутствии катализатора, в качестве которого рекомендуется применять соли трехвалентного железа (пат. США 4389288). В этом случае на аноде происходит окисление углерода, входящего в состав углеродсодержащего вещества:

$$C + 2H_2O \xrightarrow[-4e^-]{} CO_2 + 4H^+ \qquad \text{(VII.8)}$$

на катоде в кислой среде — выделение водорода:

$$4H^+ \xrightarrow{+4e^-} 2H_2 \qquad \text{(VII.9)}$$

Стандартный потенциал первой реакции равен 0,21 В, второй — нулю.

В конкретных условиях электролиза 0,5 *М* раствора серной кислоты, содержащего 170 г/л угля и 70 г/л $Fe_2(SO_4)_3$, с мембраной типа нафион ТМ при температуре 180 °С с композиционным анодом из диоксидов иридия и титана, нанесенных на титановую основу, удалось проводить процесс при анодной плотности тока 0,3 кА/м^2 и напряжении 1,3 В. В отсутствие деполяризатора и катализатора напряжение 1,3 В удается поддерживать лишь при плотности тока 0,015 кА/м^2.

Значительное снижение напряжения при электролизе может быть достигнуто и за счет электродных реакций, протекающих с участием ионов металлов. Например, при электролитическом получении меди анодную реакцию выделения кислорода можно заменить реакцией окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} (заявка Великобритании 2087431). Ионы двухвалентного железа вводятся в анодное пространство двухкамерного электролизера или в электролит бездиафрагменного электролизера в малом количестве — 2 г/л. За счет электрохимической реакции окисления на аноде Fe^{2+} потенциал значительно ниже, чем при электролизе

с выделением кислорода. В результате этого напряжение от 2,1 В снижается до 0,9 В при электролизе стандартного раствора, применяемого при получении металлической меди из руд. Ионы Fe^{3+}, образовавшиеся на аноде в результате окисления ионов Fe^{2+}, вместе с раствором поступают на стадию выщелачивания исходного сырья, где химически восстанавливаются до ионов двухвалентного железа, снова возвращаемых в процесс.

VII.4.2. Снижение расхода электроэнергии за счет совместного получения химических продуктов на аноде и катоде

Электролиз с деполяризацией катодного процесса выделения водорода или анодного процесса выделения кислорода может использоваться для одновременного получения двух целевых продуктов при напряжении на электролизере более низком, чем напряжение при раздельном проведении процессов окисления и восстановления. Например, при введении в катодное пространство диафрагменного электролизера гидропероксида *трет*-бутила можно получать одновременно с хлором на аноде и щелочью в катодном пространстве третичный бутиловый спирт на катоде за счет электровосстановления гидропероксида при потенциалах более положительных, чем потенциал выделения водорода [273].

Напряжение на электролизере при катодной плотности тока 1,1 кА/м^2 составляет 2,06 В, что на 1 В ниже напряжения в отсутствие гидропероксида. Выход по току хлора и щелочи составляет 92,5%, а третичного бутилового спирта — 97,8% при конверсии исходного гидропероксида 99%.

Аналогичный процесс, но с образованием двух органических соединений (одновременно на аноде и катоде) может быть проведен в электролизере с катионитовой мембраной. На платинотитановом аноде предлагается проводить процесс окисления N-2-диметил-4-метил-5-β-оксиэтилтиотиазолона с образованием витамина B_1 (пат. США 4256550). На катоде при том же электролизере в присутствии хлорида палладия одновременно предлагается восстанавливать 2-метил-4-амино-5-цианопиримидин в 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин. При катодной плотности тока 0,28 кА/м^2 и температуре 10 °С выход 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина составляет 72,7%, а выход витамина B_1 на аноде — 98%. Электроэнергия, затрачиваемая на процесс, в этом случае распределяется между двумя продуктами.

Проблема снижения энергоемкости процесса электролиза за счет проведения сопряженных электрохимических реакций рассматривается в литературе в общем виде [274]. При этом указывается на перспективность сопряжения таких реакций, как электрохимическое цианирование 1,3-бутадиена на аноде

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + 2CN^- \xrightarrow[-2e^-]{} CNCH_2CH{=}CHCH_2CN \qquad (VII.10)$$

и одновременное восстановление на катоде анодного продукта в ценное исходное вещество для полимерной химии — в гексаметилендиамин:

$$CNCH_2CH{=}CHCH_2CN \xrightarrow{+10e^-,\ +10H^+} H_2N(CH_2)_6NH_2 \qquad (VII.11)$$

Возможно сочетание процессов окисления на аноде изобутилена в метилметакрилат с восстановлением на катоде нитробензола. В цитируемой статье обсуждаются проблемы снижения энергоемкости анодных процессов за счет использования одновременно выделяющегося на катоде водорода.

Реакции получения химических продуктов не всегда протекают селективно на электроде одного знака. Однако селективность процессов на электроде противоположного знака с участием этих продуктов иная, чем при их образовании. В некоторых случаях побочную электрохимическую реакцию на электроде противоположного знака проводят в определенных условиях, при которых один из продуктов реагирует на этом электроде, превращаясь в исходный продукт, а другой — в электрохимическое превращение не вступает.

Характерным примером полезного использования реакций окисления и восстановления, протекающих на электродах, является процесс ацетоксилирования некоторых замещенных ароматических углеводородов. При электролизе ароматического углеводорода в присутствии уксусной кислоты и ацетата на аноде протекают в основном две электрохимические реакции — ацетоксилирование в ядро и в боковую углеводородную цепь (фр. заявка 2486968). Например, при электрохимическом ацетоксилировании п-ксилола процесс на аноде протекает с образованием в основном двух продуктов, находящихся в соотношении 1 : 1 :

$$n\text{-}CH_3C_6H_4CH_3 \xrightarrow[CH_3COOH]{+CH_2COO^-,\ -e^-} \begin{cases} \rightarrow n\text{-}CH_3C_6H_3(OOCCH_3)CH_3 \\ \rightarrow n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2OOCCH_3 \end{cases} \qquad (VII.12)$$

Если в качестве катода используется материал, обладающий каталитическими свойствами, или катализатор гидрирования вводится в раствор, то происходит восстановление преимущественно продукта анодной реакции, в котором ацетоксильный заместитель находится в боковой цепи:

$$n\text{-}CH_3C_6H_5CH_2OOCCH_3 \xrightarrow[\text{или } +H_2\ (2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2)]{+2H^+,\ +2e^-}$$
$$\longrightarrow n\text{-}CH_3C_6H_5CH_3 + CH_3COOH \qquad (VII.13)$$

Следовательно, один из продуктов превращается в исходный продукт.

Таким путем удается повысить содержание одного из изомерных продуктов в смеси, образующейся при анодном ацеток-

силировании. Подобный прием оказался эффективным при ацетоксилировании также изодурола, мезитилена и других углеводородов.

VII.4.3. Электролиз с твердыми полимерными электролитами

В ряде случаев существенное повышение интенсивности процессов электролиза может быть достигнуто при использовании твердых электролитов — ионообменных мембран. Преимущества электролиза с твердыми полимерными электролитами могут быть сформулированы следующим образом:

снижение расхода электроэнергии на электролиз за счет отсутствия составляющей баланса напряжения, приходящейся на падение напряжения в растворе электролита;

снижение расхода электроэнергии на электролиз за счет отсутствия влияния газонаполнения;

возможность проводить процесс в интенсифицированном режиме при высоких электродных плотностях тока и низких напряжениях на электролизере;

возможность использовать для проведения электролиза широкого ассортимента растворителей, не содержащих фоновых электролитов, при поддержании низких напряжений на электролизере;

стабильность характеристик процессов электролиза, в том числе и напряжения, за счет отсутствия износа электродов в результате взаимодействия с растворами электролитов и неучастия твердого электролита в электрохимических и химических реакциях.

К перечисленным преимуществам твердых электролитов следует добавить также возможность получать продукты электролиза, не содержащие исходных электролитов или компонентов, образовавшихся в результате разложения электролитов, а следовательно, упрощение выделения готового продукта и повышение его качества.

Важнейшим элементом электрохимической системы с твердым полимерным электролитом является материал электрода, совершенство его контакта с ионообменной мембраной и подвода тока. Кроме того, как и при электролизе растворов электролитов, электроды должны быть в минимальной степени подвержены химической и электрохимической коррозии, должны обладать электрокаталитической активностью, минимальной чувствительностью к примесям, присутствующим в растворе, низкой стоимостью [275].

При электролизе с применением полимерного электролита наибольшего эффекта снижения напряжения удается достигнуть при использовании нанесенных на мембрану электродов, обладающих электрокаталитическими свойствами. К электродам такого рода предъявляются следующие требования:

электрод должен быть в такой степени пористым, чтобы не препятствовать поступлению через него к границе мембрана — электрод исходных веществ и отводу продуктов реакции;

частицы катализатора, образующие электрод, не должны быть изолированы друг от друга;

электрод должен иметь толщину от 10—200 до 500 мкм (пат. США 4273629). Размер частиц, из которых состоит электрод-катализатор, колеблется также в довольно широких пределах — от 5 до 100 мкм, а расход катализатора на 1 см² поверхности мембраны — от 0,5 до 10 мг (пат. США 4342629).

Для нанесения электродов используются различные методы, но основными являются прессование и химическое осаждение металлов из растворов их солей (пат. США 4253924).

Значительное внимание уделяется подводу тока к поверхности электрода-катализатора, от совершенства которого в существенной степени зависит напряжение на электролизере. Сформулированы требования, предъявляемые к токоподводам (пат. США 4247367):

хороший многоточечный контакт с электродом-катализатором;

механическая фиксация системы электрод — мембрана без деформации последней;

хороший массоперенос исходного вещества к границе электрод — мембрана и отвод продуктов реакции;

минимальное экранирование электрода;

кроме того, токоподвод не должен функционировать как электрод.

В некоторых случаях на мембрану могут напрессовываться сетки или перфорированные пластины вместе с токоподводами [125]. Возможно нанесение на поверхность полимерного электролита электрода и без применения давления. Для этого готовят суспензию перфторуглеродного сополимера, имеющего функциональные группы, который затем в ходе дальнейшей обработки можно превратить в катионообменный полимер [125].

Сополимер получают из двух или более мономеров. Один мономер — винилфторид, гексафторпропилен, винилиденфторид, трифторэтилен, хлортрифторэтилен, тетрафторэтилен или их смеси. Второй мономер, применяемый в реакции сополимеризации, должен иметь функциональные группы, с помощью которых сополимеру придаются катионообменные свойства — сульфонильные, карбонильные, фосфорнокислые. Эквивалентная масса для сульфонильных сополимеров колеблется в пределах 1000—1500, для карбонилсодержащих — 900—1800. Сополимер диспергируется в среде, способной сольватировать его частицы. Раствор должен содержать 5—25% сополимера. Диспергирующая среда выбирается в зависимости от природы функциональной группы сополимера. При выборе диспергирующего агента можно руководствоваться данными, приведенными в табл. VII.12.

Приготовленная таким образом суспензия сополимера наносится на сетчатый электрод путем многократного погружения. После каждого погружения диспергирующая среда удаляется путем нагревания, вакуумирования или экстракции ацетоном, 2-пропанолом, фреоном-113. Погружение продолжается до тех пор, пока не будут полностью закрыты ячейки сетки с образо-

ванием сплошных перегородок. Если на сетке-электроде имеется электрокаталитически активный слой, то он не должен покрываться сополимером. Для этого данный слой маскируют путем запрессовывания в алюминиевую фольгу, которая после получения покрытия сополимером выщелачивается.

Возможно и механическое удаление слоя сополимера с электрокаталитического покрытия, если последнее предварительно не маскировалось алюминиевой фольгой. Для предотвращения неселективной миграции через слой полимерного электролита, например, ионов OH^- поверхность его с целью перевода сульфонильных групп в сульфамидные можно модифицировать путем обработки пропиламином либо другими аминами.

Ниже приводится ряд примеров конструкций электролизеров с твердыми электролитами, причем особое внимание уделяется проблеме контакта электрод — мембрана и токоподвод — электрод.

Одна из конструкций электролизера с полимерным электролитом — с ионообменной мембраной — представлена в двух проекциях на рис. VII.41 (пат. США 4344045). Токоподвод к электродам от катодной *1* и анодной *2* концевых плит (проекция *а*) осуществляется через ребра *3*. С анодной стороны ребра *3* контактируют с перфорированным титановым листом *4*. Между листом *4* и перфорированной катионообменной мембра-

Таблица VII.12. Диспергирующие агенты в зависимости от природы функциональной группы сополимера (крестиками отмечены диспергирующие агенты, рекомендуемые для данного вида сополимера)

Диспергирующий агент	Функциональная группа сополимера*			
	SO_2F	COO^-Z^+	COO-эфир	$SO_3^-Z^+$
Олигомер хлортрифторэтилена	×		×	
Перфтороктановая кислота	×		×	
Перфтордекановая кислота	×		×	
Пентафторбензойная кислота	×			
Перфтор-1-метилдекалин	×			
Декафторбифенил	×			
Пентафторфенол	×			
Перфтортриалкиланилин	×			
N-Бутилацетамид		×		×
Тетраметилсульфон				×
N,N-Диметилацетамид				×
N,N-Диэтилацетамид				×
N,N-Диметилпропионамид				×
N,N-Дибутилформамид				×
N,N-Дипропилацетамид				×
N,N-Диметилформамид				×
1-Метил-2-пирролидинон				×
Диэтиленгликоль				×
Этилацетамидацетат				×

* Z — алкил, щелочноземельный металл или четвертичный ион аммония, который присоединен к водороду, алкилу, замещенному алкилу, ароматическому или циклическому углеводороду.

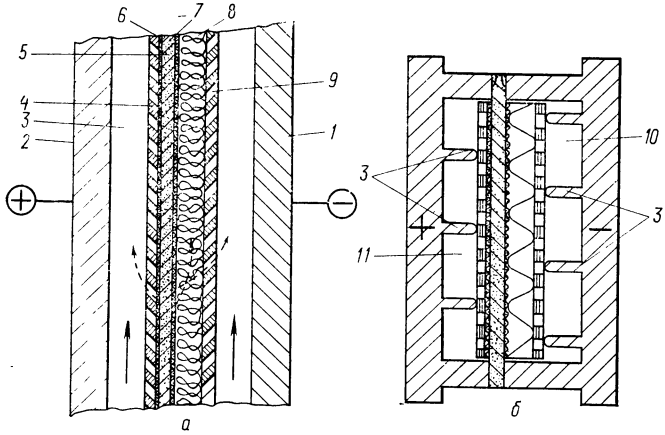


Рис. VII.41. Схема секции электролизера с твердым полимерным электролитом (проекции *а* и *б*):

1 — катодная плита; *2* — анодная плита; *3* — ребра; *4* — анодный титановый лист; *5* — ионообменная мембрана; *6, 7* — сетки; *8* — пружина; *9* — катодный стальной лист; *10* — катодное пространство; *11* — анодное пространство.

ной — электролитом *5* — толщиной 0,6 мм помещается тонкая титановая сетка *6*, покрытая смесью оксидов рутения и титана (12 г рутения на 1 м^2) и обеспечивающая контакт с мембраной *5* не менее чем в 30 точках на 1 см^2.

С катодной стороны контакт осуществляется через катодную тонкую никелевую сетку *7* также не менее чем через 30 точек на 1 см^2, которая прижимается с помощью никелевой пружины *8*. С другой стороны к пружине *8* прижимается с помощью ребер *3* перфорированный стальной лист *9*. Катодное пространство *10* (проекция *б*) находится между плитой *1* и перфорированным листом *9*, анодное — между плитой *2* и листом *6*. Через эти пространства снизу вверх происходит циркуляция подвергаемых электролизу растворов.

Описываемая конструкция электролизера пригодна для получения хлора, щелочи и водорода электролизом водных растворов электролитов. При электродной плотности тока 3 кА/м^2 процесс удавалось проводить при напряжении 3,3 В.

Другая конструкция электролизера с твердым полимерным электролитом представлена на рис. VII.42 (пат. США 4341604). Электролизер — корпус *12* из нержавеющей стали или гуммированный. Анод *4* представляет собой раму *16* из полиэфира или фибергласса, в которой укреплены две титановые сетки *9*, покрытые металлом, не пассивирующимся при анодной поляризации в подвергаемом электролизу растворе. Две титановые сетки *9* скрепляются с помощью ребер *10* с токоподводящим стержнем *17*. К сеткам *9* плотно примыкают ионообменные диафрагмы *15*, отделяющие анод от катода *2*, располагающегося по обе стороны от анода *4*. Катоды *2* состоят из двух сеток или

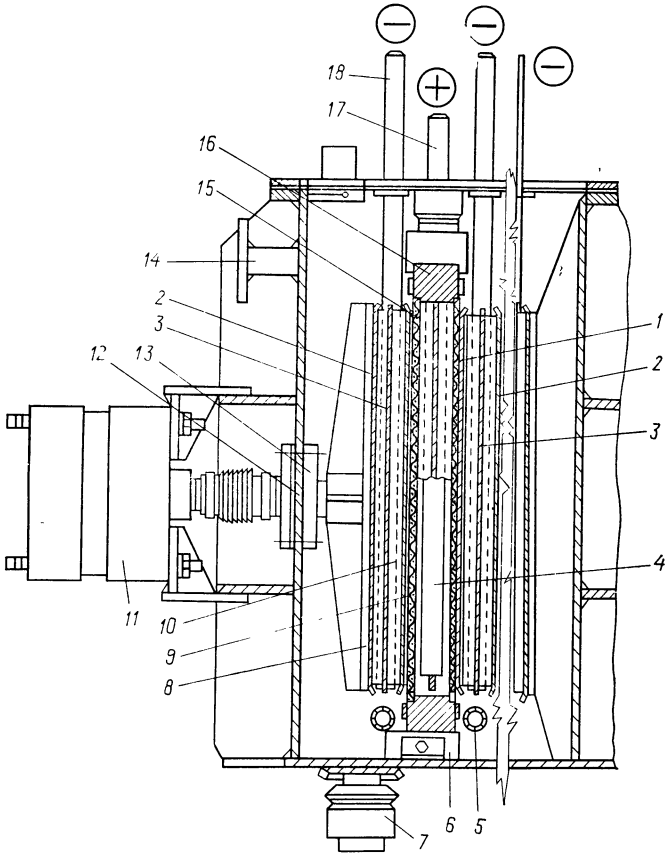


Рис. VII.42. Схема секции электролизера с твердым электролитом:
1 — катодная сетка; *2* — катод; *3* — пластина; *4* — анод; *5* — труба для подвода воды или раствора в катодное пространство; *6* — подставка для анода; *7* — изолятор; *8* — концевая плита; *9* — анодная сетка; *10* — ребра; *11* — пневматическое устройство; *12* — корпус электролизера; *13* — шпилька; *14* — труба для отвода католита; *15* — ионообменная диафрагма; *16* — рама; *17* — токоподвод к аноду; *18* — токоподвод к катоду.

перфорированных листов из нержавеющей стали или никеля, скрепленных с диафрагмой через сетку *1* и соединенных с помощью ребер *10* и через пластину *3* с токоподводящим стержнем *18*. Электродные пластины образуют фильтр-пресс с помощью концевой плиты *8*, которая через шпильку *13* связана с пневматическим стержнем *11*. Электролизер снабжен трубами *5* для подвода воды или разбавленного раствора в катодное пространство. Отвод католита осуществляется через трубу *14*. Анолит циркулирует через каждый анод отдельно. Подача и отвод анолита осуществляются с помощью труб, не показанных на рис. VII.42. Об эффективности влияния природы электролита на составляющие баланса напряжения свидетельствуют данные, приведенные в табл. VII.13 [276].

Таблица VII.13. Баланс напряжения при электролизе хлоридов с твердым электролитом и ионитовой мембраной

Составляющие баланса	Твердый электролит	Водный раствор с мембраной
Напряжение разложения, В	2,2	2,2
Падение напряжения в шинах и электродах, В	0,1	0,1
Падение напряжения в электроде-катализаторе, В	0,1—0,3	—
Падение напряжения в мембране, В	0,5	0,5
Падение напряжения в электролите, В	0,0	0,6—0,8
Перенапряжение на катоде, В	0,1	0,2—0,4
Перенапряжение на аноде, В	0,1	0,1
	3,1—3,4	3,8—4,1

Таким образом, электролиз растворов хлоридов с твердым электролитом позволяет снизить напряжение и соответственно расход электроэнергии на 0,6—0,7 В главным образом за счет уменьшения омической составляющей баланса напряжения и перенапряжения водорода.

Еще большего снижения напряжения при электролизе с твердым электролитом можно достигнуть при деполяризации процесса выделения водорода кислородом или воздухом. Схема такого процесса представлена на рис. VII.43 (пат. США 4332662). К перфторированной ионообменной мембране *3* с одной стороны примыкает пористый никелевый катод *2*, активированный катализаторами, например серебром или медью. С другой стороны к мембране прижимается анод *4* — титановая сетка, покрытая диоксидом рутения. Кислород подается в катодную газовую камеру через трубу *9*. Гидроксильные ионы, получающиеся при восстановлении кислорода на катоде, с ионами натрия, переносимыми через мембрану из анодного пространства, образуют раствор едкого натра с концентрацией 293 г/л, отводимый через трубу *1*. Анолит, содержащий 100 г/л NaCl, подается по трубе *5*.

Отвод непрореагировавшего кислорода и анолита производится соответственно через трубы *8* и *6*. Хлор отводится по

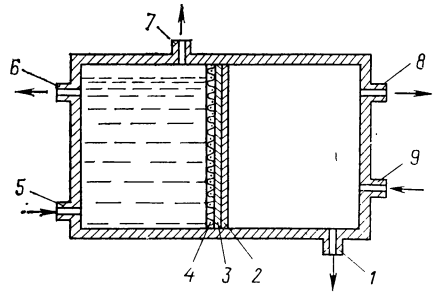


Рис. VII.43. Схема электролизера с твердым полимерным электролитом и деполяризацией катодного процесса:

1 — труба для отвода щелочи; *2* — катод; *3* — мембрана; *4* — анод; *5* — труба для подвода рассола; *6* — труба для отвода обратного рассола; *7* — труба для отвода хлора; *8* — труба для отвода непрореагировавшего кислорода; *9* — труба для подвода кислорода.

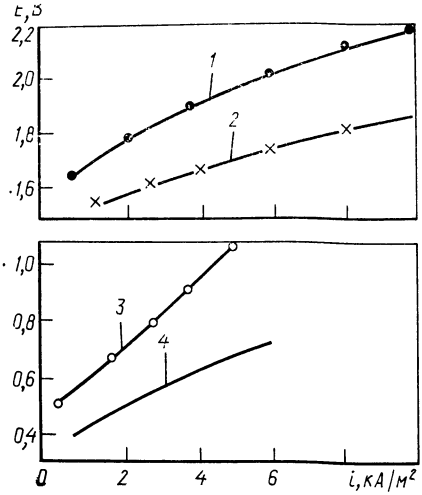


Рис. VII.44. Зависимость напряжения от плотности тока при различных электрохимических методах получения водорода:

1 — электролиз 25%-ного раствора KOH при 100 °C и $1 \cdot 10^4$ Па; *2* — электролиз H_2O с твердым полимерным электролитом при 96 °C и $6{,}8 \cdot 10^4$ Па; *3* — электролиз 50%-ной H_2SO_4 с деполяризацией SO_2 при 75 °C и $1 \cdot 10^4$ Па; *4* — электролиз 30%-ной H_2SO_4 с деполяризацией под давлением SO_2 $2 \cdot 10^5$ Па при 100 °C.

трубе 7. Напряжение на таком электролизере составляет 2,04 В при плотности тока 1,5 кА/м².

Использование твердого полимерного электролита позволяет снизить напряжение при электролизе воды на 0,2—0,25 В по сравнению с напряжением на лучших действующих электролизерах, причем эффект применения твердых электролитов увеличивается с повышением плотности тока.

При использовании каталитически активных электродов электролиз воды с твердым полимерным электролитом может протекать с выходом по энергии 80—85% при плотностях тока до 10 кА/м², а при давлении $4 \cdot 10^5$ Па (40 атм) и температуре 150 °C — даже до 90% [277].

Представляет интерес сопоставление различных методов интенсификации электрохимических процессов с точки зрения снижения напряжения и расхода электроэнергии. Это сопоставление может быть сделано на примере электрохимического получения водорода. На рис. VII.44 приведена зависимость напряжения на электролизере от плотности тока для различных электрохимических методов получения водорода [278]. Как следует из данного рисунка, деполяризация анодного процесса диоксидом серы (кривая *3*) позволяет достигнуть более существенного снижения напряжения по сравнению с электролизом раствора KOH при 100 °C и атмосферном давлении (кривая *1*) и по сравнению с электролизом воды с использованием твердого полимерного электролита (кривая *2*).

Еще более значительный эффект снижения напряжения может быть достигнут при деполяризации анодного процесса SO_2, подаваемого в электролизер под давлением (кривая *4*). Эффект влияния давления p_{SO_2} связывается с повышением растворимости SO_2. Выведено уравнение, позволяющее количественно оценить влияние давления SO_2 на перенапряжение η_a [272]:

$$\eta_a = K - nb \lg p_{SO_2}$$

где K — константа, зависящая от температуры и плотности тока; n — порядок электродной реакции; b — измеренный коэффициент наклона Тафеля.

Получается, что при давлении $2 \cdot 10^5$ Па, плотности тока 5 кА/м^2 электролиз 30%-ной серной кислоты удастся проводить при температуре 100 °С и напряжении на ячейке около 0,6 В.

Как уже отмечалось выше, особое преимущество твердые полимерные электролиты имеют при электролизе органических соединений вследствие возможности использования для создания гомогенных систем органических растворителей, не содержащих электролитов. При этом возможны следующие варианты оформления электрохимической системы [278]. Вариант I (рис. VII.45) предусматривает контакт полимерного электролита *2* только с одним электродом, анодом *1*. Катод *4* погружен в раствор электролита *3*. При варианте II с твердым электролитом *2* контактируют катоды *1*, а противоэлектродом является погруженный в раствор электролита *3* анод *4*. Вариант III предусматривает контакт обоих электродов *1* с полимерными электролитами *2*, между которыми находится раствор электролита *3*. Наконец, вариант IV предусматривает контакт электродов обоих знаков *1* с полимерной мембраной — электролитом *2*.

К настоящему времени для электролиза органических соединений использованы варианты I, II, IV.

Метод практической реализации электрохимической системы с твердым электролитом IV может быть проиллюстрирован рис. VII.46 [229].

Анодом *1* является пористый графитовый цилиндр высотой 4,5 см, диаметром 3,8 см, с толщиной стенок 0,4 см, к которому прижимается ионообменная мембрана *6* толщиной 0,08 см, являющаяся электролитом. Катод *2*, изготовленный из амальгамированной серебряной сетки толщиной 0,05 см, плотно прижимается к ионообменной мембране с внешней стороны. Анолитом является дистиллированная вода, подаваемая и отводимая по трубам *8* и *4* соответственно. В катодное пространство по трубе *7* подается католит, содержащий исходное органическое вещество, в данном случае акрилонитрил. Раствор готового

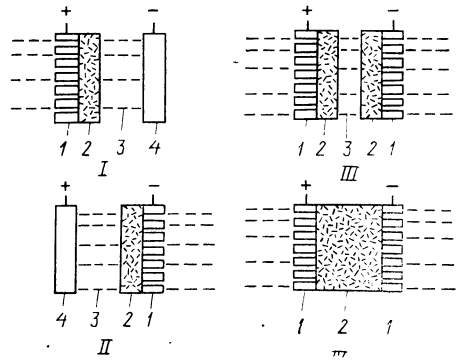


Рис. VII.45. Электрохимические системы с твердым электролитом в синтезе органических веществ:
I — система с прилегающим к твердому электролиту анодом; *II* — система с прилегающим к твердому электролиту катодом; *III* — система с двумя ионообменными мембранами и прилегающими к ним электродами и с циркуляцией электролита между мембранами; *IV* — система с твердым электролитом и двухсторонним контактом с электродами противоположного знака.

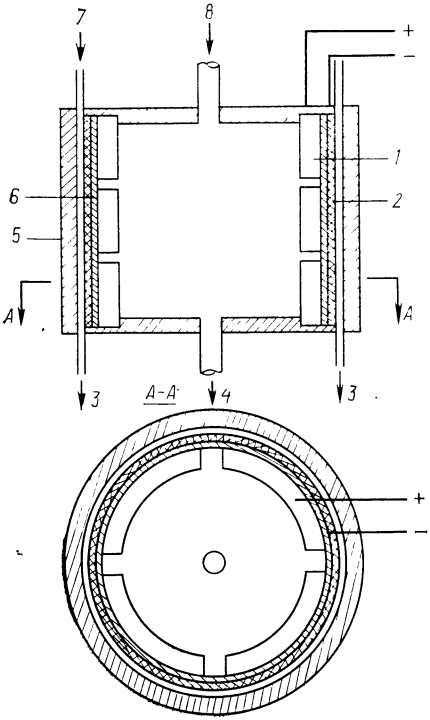


Рис. VII.46. Схема электролизера с твердым электролитом:

1 — анод; *2* — катод; *3* — труба для вывода католита; *4* — труба для вывода анолита; *5* — корпус электролизера; *6* — мембрана; *7* — труба для подачи католита; *8* — труба для подачи анолита.

продукта (адиподинитрил) отводится по трубе *3*. Указанная система позволяет в отсутствие фонового электролита при плотности тока 0,2 кА/м² проводить электролиз при напряжении на электролизере 4,5—5,0 В. Указывается, что использование твердого электролита в электросинтезе органических соединений позволяет снижать напряжение по сравнению с напряжением при электролизе растворов электролитов на 25—30% (а. с. СССР 899719).

VII.4.4. Электролиз с твердыми оксидными электролитами

Твердые электролиты, состоящие из оксидов металлов, могут применяться для получения некоторых химических соединений. Наибольшее распространение получили твердые электролиты на основе диоксида циркония, модифицированные для повышения электропроводности добавками иттрия [10—15% (мол.)]. Оксидные электролиты обладают достаточно высокой электропроводностью лишь при высоких температурах. Электропроводность оксидных электролитов на основе диоксида циркония, применяемых для синтеза некоторых химических продуктов, обусловлена способностью ионов кислорода перемещаться в оксидах, имеющих большое число кислородных вакансий. Например, при электролитическом разложении воды ионы кислорода образуются в результате катодной реакции выделения кислорода:

$$H_2O\,(\text{пар}) + 2e^- \longrightarrow O^{2-} + H_2 \qquad (VII.14)$$

Ионы кислорода, возникающие в результате катодной реакции, через твердый электролит переносятся к аноду, где разряжаются с образованием кислорода:

$$O^{2-} \longrightarrow {}^1/_2O_2 + 2e^- \qquad (VII.15)$$

Схема электролизера с твердым оксидным электролитом для разложения водяного пара представлена на рис. VII.47 [125].

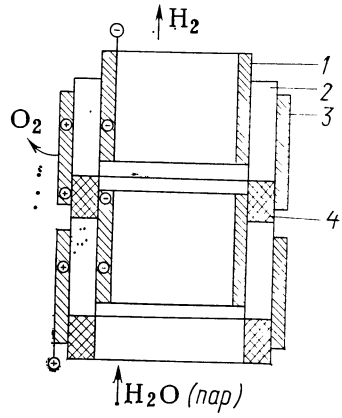


Рис. VII.47. Схема электролизера с твердым оксидным электролитом:
1 — катод; *2* — твердый электролит; *3* — анод; *4* — промежуточный проводник.

Твердый электролит из модифицированного диоксида циркония выполнен в виде короткой трубы *2*, которая с помощью промежуточного проводника *4* соединяется с другой аналогичной трубой, образуя длинную серию отдельных электролизеров.

Катод *1* изготовлен из спеченной керамики, на которую нанесен катализатор — никель или кобальт. Цилиндрический пористый анод *3* активирован катализатором $LaMnO_3$. Водяной пар подается снизу. Напряжение на электролизере при 900 °C и плотности тока 4 кА/м^2 составляет 1,32 В.

В литературе рассматривается возможность деполяризации анодного процесса при электролизе с твердыми электролитами, обладающими проводимостью по O_2^--иону [272]. В этом случае ионы O_2^-, образующиеся на катодной стороне твердого электролита, переносятся через этот электролит к аноду, где взаимодействуют с подаваемым SO_2 по реакции

$$SO_2 + {}^1/_2O_2^- \longrightarrow SO_3 + e^- \qquad \text{(VII.16)}$$

Триоксид серы затем восстанавливается до SO_2 на платиновом или оксидножелезном катализаторе при 870 °C. Образовавшийся диоксид серы снова используется для деполяризации анодного процесса.

Заслуживает внимания электрохимический аналог реакции Фишера — Тропша для получения метана из оксида углерода:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \text{(VII.17)}$$

Процесс проводится при температуре 600 °C с использованием никелевых электродов и электролита из диоксида циркония, модифицированного оксидом иттрия [278].

Более высокомолекулярные, чем метан, углеводороды не могут быть получены при высокотемпературном электровосстановлении оксида углерода вследствие термической нестабильности при 600 °C. Отмечается, что скорость образования метана из оксида углерода на два порядка выше, чем из диоксида. Роль электрохимической реакции заключается, вероятно, в облегчении разрыва связи C—O в хемосорбированном на поверхности электрода оксиде или диоксиде углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из задач, стоящих перед народным хозяйством, является более широкое внедрение электротехнологий, к числу которых относятся электрохимические методы получения химических продуктов. При этом освоение электрохимических методов должно сопровождаться снижением их энергоемкости.

Для решения проблемы практического использования новых энергосберегающих технологий требуется создание и освоение более совершенного электрохимического оборудования, обеспечивающего проведение процессов получения химических продуктов с высокими техноэкономическими показателями.

Некоторые пути создания новых конструкций электролизеров и интенсификации электрохимических процессов с целью повышения их производительности и снижения энергоемкости рассмотрены в данной книге.

Благоприятные перспективы развития электрохимических методов создаются в связи с их малой отходностью вследствие того, что электролиз основан на безреагентном способе получения химических продуктов. Развитие современных методов производства электроэнергии, не связанных с затратами дефицитных видов органических топлив, в первую очередь на атомных электростанциях, открывает широкие перспективы проникновения электрохимических методов в промышленность и их развития на современной основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Якименко Л. М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. М. Химия, 1977. 264 с.
2. *Фиошин М. Я., Смирнова М. Г.* Электросинтез окислителей и восстановителей. Л., Химия, 1981. 212 с.
3. *Смирнова М. Г., Смирнов В. А.* — В кн.: Электросинтез и биоэлектрохимия. М., Наука, 1975, с. 7—33.
4. *Томилов А. П., Хомутов Н. Е., Федорова Л. А.* — В кн.: Электросинтез и механизм органических реакций. М., Наука, 1973, с. 90—121.
5. *Смирнова М. Г.* — В кн.: Ион-радикалы в электродных процессах. М., Наука, 1983, с. 318—334.
6. *Колотыркин Я. М., Лосев В. В., Шуб Д. М. и др.* — Электрохимия, 1979, т. 15, № 3, с. 291—301.
7. Electrodes of Conductivity Metallic Oxides/Ed. by S. Trasatti. Amsterdam, Elsevier. Pt. A, 1980; pt. B, 1981.
8. *Trasatti S., O'Grady W. E.* — In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 1981, v. 12, p. 177—261.
9. *Tilak B. V., Sarangapani S., Weinberg N. L.* — In: Techn. Electroorg. Synth. Scale-up and Eng. Aspects. New York etc., 1982. Pt. 3, p. 195—249.
10. *Dylewski R., Bradecka B., Krystek A.* — Chemik, 1980, v. 33, N 1, p. 15—19.
11. *Буссе-Мачукас В. Б., Кубасов В. Л.* — В кн.: Новые направления в производстве хлора, каустической соды и конструировании электролизеров. М., НИИТЭХИМ, 1983, с. 37—46.
12. *Колотыркин Я. М., Шуб Д. М.* — В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М., ВИНИТИ, 1982. Т. 20, с. 3—43.
13. *Манн Ч.* — В кн.: Электрохимия металлов в неводных средах. Пер. с анг. М., Мир, 1974, с. 7—81.

14. *Батлер Дж.* — Там же, с. 201—304.
15. *Kita H., Kurisu T.* — J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1973, v. 21, N 3, p. 200—246.
16. *Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.* Электрохимический синтез органических веществ. Л., Химия, 1976. 423 с.
17. *Кирилюс И. В.* Электрокаталитическое гидрирование. Алма-Ата, Наука, 1981, 133 с.
18. *Antropov L. I.* Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals. New Delhi, Council of Scientific and Industrial Research. 1960.
19. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. М., Наука, 1979.
20. *Кришталик Л. И.* — Электрохимия, 1966, т. 2, № 5, с. 616.
21. *Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И.* — Электрохимия, 1972, т. 8, № 7, с. 955.
22. *Смирнова М. Г., Смирнов В. А., Антропов Л. И.* — Тр. Новочеркасск, политехн. ин-та, 1959, т. 79, с. 43.
23. *Фиошин М. Я.* — В кн.: Итоги науки. Электрохимия. М., ВИНИТИ, 1971, т. 7, с. 150—212.
24. *Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И. и др.* — Электрохимия, 1965, т. 1, № 9, с. 1023—1028.
25. Мировое производство хлора и каустической соды в 1977—1980 гг. Обзорная информ. М., НИИТЭХИМ, 1981.
26. *Триани К.* — В кн.: Новые направления в производстве хлора, каустической соды и конструировании электролизеров (Труды симпозиума). М., 1983, с. 16—36.
27. *Смирнов В. А.* Восстановление амальгамами. Л., Химия, 1970, 228 с.
28. *Авруцкая И. А., Киселева И. Г., Томашова Н. Н. и др.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 7, с. 1048—1051.
29. *Киселева И. Г., Авруцкая И. А., Томашова Н. Н. и др.* — Электрохимия, 1975, т. 11, № 10, с. 1544.
30. *Фиошин М. Я., Томилов А. П., Феоктистов Л. Г.* — В кн.: Ион-радикалы в электродных реакциях. М., Наука, 1983, с. 5—50.
31. *Кожевникова Н. М., Ротинян А. Л.*. — Электрохимия, 1965, т. 1, № 6, с. 664—668.
32. *Трусов Г. Н., Фадеева М. Ф.* — Электрохимия, 1976, т. 12, № 6, с. 861—865.
33. *Васильев Ю. Б., Каневский Л. С., Лушников В. И.* и др. — Электрохимия, 1977, т. 13, с. 440—443.
34. *Смирнов В. А., Смирнова М. Г., Демчук Л. А. и др.* — В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Тр. Всесоюз. конф. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1963, с. 314—322.
35. *Лавренко В. А., Ягупольская Л. Н., Козаченко Е. В. и др.* — Электрохимия, 1973, т. 9, № 4, с. 474—477.
36. *Василенко Н. И., Нечипоренко Н. Н., Бугай П. М.* — Электрохимия, 1971, т. 7, № 11, с. 1622.
37. *Kanzaki V., Ushizaka V., Hokari M.* — Дэнки Кагаку оёби когё буцури, 1981, v. 49, № 11, p. 689—694.
38. *Панчешная В. П., Колотыркин Я. М., Княжева и др.* — В кн.: Электронное строение и физические свойства твердого тела. Киев, Наук. думка, 1972, Ч. 2, с. 98—105.
39. *Каргин Ю. М., Латынова В. З., Гафаров А. Н.* — ЖОХ, 1977, т. 47, № 2, с. 166—171.
40. *Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Шумилова Н. А.* — Итоги науки Электрохимия, М., ВИНИТИ, 1976, Т. 11, с 47—93.
41. *Miura N., Gomyo K., Vamazol N., Seiyama T.* — Chem. Lett., 1981, N 9, p. 1279—1282.
42. *Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А.* Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.., Наука, 1982, 168 с.
43. *Черных И. Н., Томилов А. П.* — В кн.: Электросинтез мономеров. М., Наука, 1980, с. 190—208.
44. *Todoradse G. A.* — J. Organomet. Chem., 1975, v. 88, N 1, p. 1.

45. Производство хлоратов. Обзорн. информ. Сер.: Хлорная пром. М., НИИТЭХИМ, 1981, 40 с.
46. *Коханов Г. Н., Ханова Л. А.* — Электрохимия, 1970, т. 6, № 10, с. 1492.
47. *Эбериль В. И., Елина Л. И.* — Электрохимия, 1970, т. 6. № 6, с. 782.
48. *Мулина Ф. И., Кришталик Л. И., Колотухин А. Т.* — ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 2808, 2819.
49. *Фиошин М. Я.* — Электрохимия, 1977, т. 13, № 1, с. 3—26.
50. *Childs W.* — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, N 3, p. 126.
51. *Васильев Ю. Б., Каневский Л. С., Лушников В. И. и др.* — Электрохимия, 1977, т. 13, № 3, с. 440—443.
52. *Hine F., Vasuda M., Inata M.* — J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 6, p. 749—756.
53. *Фиошин М. Я., Казакова Л. И.* — Хим. пром., 1963, № 10, с. 760.
54. *Якименко Л. М., Ходкевич С. Д., Спасская Е. К. и др.* — В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М, ВИНИТИ, 1982. т. 20, с. 112—152.
55. *Демьянович А.*. — В кн.: Современные проблемы электрохимии. Пер. с анг. М., Мир, 1971, с. 345—446.
56. *Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М., Дембровский М. А.* — Электрохимия, 1969, т. 5, № 5, с. 578.
57. *Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М.., Дембровский М. А.* — Электрохимия, 1969, т. 5, № 4, с. 460.
58. *Чемоданов А. Н., Морозова И. К., Городецкий В. В. и др.* — Защита металлов, 1965, т. 1, № 4, с. 433.
59. *Кокоулина Д. В., Красовицкая Ю. И., Кришталик Л. И.* — Электрохимия, 1971, т. 7, № 8, с. 1218—1221, 1154—1157.
60. *Серышев Г. А., Фомичев В. Г., Кравченко Н. Я.* — Защита металлов, 1974, т. 10, № 3, с. 331—334.
61. *Веселовский В. И., Яковлева А. А., Раков А. А.* — ЖВХО. им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 14, № 6, с. 621—627.
62. *Веселовский В. И., Раков А. А., Касаткин Э. В., Яковлева А. А.* — В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой. М., Наука, 1972, т. 132—170.
63. *Atanasoski R. T., Nicolik B. Z., Yaksic M. M., Despic A. K.* — J. Appl. Electrochem., 1975, v. 5, N 2, p. 155—158.
64. *Черных Ю. П., Яковлева А. А.* — Электрохимия, 1970, т. 6, № 11, с. 1671.
65. *Brennecke P., Ewe H.* — Chem.-Ing.-Techn., 1980, Bd. 52, N 5, S. 426—428.
66. *Русин А. И., Живилова З. И., Шутова Ю. М.* — ЖПХ, 1970, т. 43, № 12, с. 2614—2619.
67. *Carr J. R., Hampson M. A.* — Chem. Rev., 1972, v. 72, N 6, p. 679—703.
68. *Кокарев Г. А., Бахчисарайцьян Н. Г., Медведев Г. И.* — В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Тр. второй всесоюз. конф. Алма-Ата, Изд-во Наука, КазССР, 1967, с. 406—410.
69. *Джафаров Э. А.* Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. Баку, Изд-во АзССР, 1967. 100 с.
70. *Шамбель Е. М., Калиновский Е. А., Москалевич В. А. и др.* — Электрохимия, 1972, т. 8, № 9, с. 1351—1353.
71. *Srb V. e. a.* — Sb. vysoke školy chem. technol., 1972, v. 15, p. 93—100.
72. *Коханов Г. Н., Шляпников В. А., Агапова Р. А. и др.* Хим. пром., 1975, № 3, с. 199.
73. *Morita M., Iwakura C., Tamura N.* — Electrochim. Acta, 1979, v. 24, N 4, p. 357—362.
74. *Кришталик Л. И., Кокоулина Д. В., Эренбург Р. Г.,* — В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М., ВИНИТИ, 1982. Т. 20, с. 44—76.
75. *Джапаридзе Л. Н. и др.* — В кн.: Электрохимия марганца. Тбилиси, Мецниереба, 1967. Т. 3, с. 187.
76. *Ванидзе К. Ш.* — В кн.: 2-я Республ. конф. по электрохимии. Тез. докл., Тбилиси, 1982, с. 18.
77. Разина Н. Ф. — Тр. Ин-та орг. катализа и электрохимии АН КазССР, Алма-Ата, 1974, т. 7, с. 76—84.

78. *Itai R., Shubuya M., Matsumura T., Ishi G.* — J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, N 10, p. 1709—1711.
79. *Hayes M., Kuhn A. T.* — J. Appl. Electrochem., 1978, v. 8, p. 327—332.
80. *Курьянова Л. П. Сентюрева И. П.* — Тр. Московск. инж.-эконом. ин-та, 1972, вып. 58, т. 37—45.
81. *Шуб Д. М., Чемоданов А. Н., Шалагинов В. В.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 4, с. 595—599.
82. *Ефремов Б. Н,. Тарасевич М. Р., Захаркин Г. И. и др.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 2, с. 333, 334; № 10, с. 1504—1509.
83. *Шалагинов В. В., Белова И. Д., Рогинская Ю. Е. и др.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 11, с. 1708—1711.
84. *Шуб Д. М., Резник М. Ф., Шалагинов В. В. и др.* — Электрохимия, 1983, т. 19, № 4, с. 502—508.
85. *Агапова Р. А., Коханов Г. Н.* — Электрохимия, 1976, т. 12, № 11, с. 1649.
86. *Коновалов М. Б., Быстров В. И., Кубасов В. Л.* — Электрохимия, 1976, т. 12, № 8, с. 1266—1268.
87. *Фиошин М. Я., Авруцкая И. А.* — Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2067—2077.
88. *Manandhar K., Pletcher D.* — J. Appl. Electrochem., 1979, v. 9, N 6, p. 707—713.
89. *Коханов В. А., Буссе-Мачукас В. Б., Коханов Г. Н. и др.* — В кн.: Хлорная пром. М., НИИТЭХИМ, 1981, вып. 2, с. 11—13.
90. *Krishtalik L. I.* — Electrochim. Acta, 1981, v. 26, p. 329—337.
91. *Кришталик Л. И., Эренбург Р. Г.* — В кн.: Кинетика сложных электрохимических реакций. М., Наука, 1981, с. 166—189.
92. *Кокоулина Д. В., Красовицкая Ю. И., Иванова Т. В.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 3, с. 470.
93. *Эренбург Р. Г., Кришталик Л. И., Ярошевская И. П.* — Электрохимия, 1975, т. 11, № 8, с. 1236—1239.
94. *Веселовская И. Е., Спасская Е. К., Сожнов В. А. и др.* — Электрохимия, 1974, т. 10, № 1, с. 70—73.
95. *Бондарь Р. У., Калиновский Е. А.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 5, с. 730—743.
96. *Городецкий В. В., Печерский М. М., Янке В. Б. и др.* — Электрохимия, 1981, т. 17, № 4, с. 513—517.
97. *Зимин В. М., Кубасов В. Л., Трегер Ю. А.* — Хим. пром., 1981, № 9, с. 5—11.
98. *Елина Л. И., Гитнева В. М., Быстров В. И. и др.* — Электрохимия, 1974, т. 10, № 1, с. 68—70.
99. *Буссе-Мачукас В. Б., Кубасов В. Л., Львович Ф. И. и др.* — В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М., ВИНИТИ, 1982. Т. 20, с. 77—111.
100. *Fujii T., Kodama T., Baba H. e. a.* — Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 1983, v. 25, N 1, p. 16—21.
101. *Шалагинов В. В., Шуб Д. М., Козлова Н. В. и др.* — Электрохимия, 1983, т. 19, № 4, с. 537—541.
102. *Животинский П. Б.* Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. Л., Химия, 1978. 143 с.
103. *Серышев Г. А., Филиппова З. Ф.* — ЖПХ, 1981, т. 54, № 5, с. 1157—1159.
104. *Брокман А. С., Мельникова И. Г.* Пористая проницаемая керамика. Л., Стройиздат, 1969, 141 с.
105. *Якименко Л. М.* Электролизеры с твердым катодом. М., Химия, 1966. 302 с.
106. Состояние и тенденции развития производства хлора и каустика диафрагменным методом. Обзорн. информ. Сер. Хлор. пром. М., НИИТЭХИМ. 1982. 33 с.
107. *Simmous R. B.* — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, N 8, p. 405.
108. *Криволуцкий К. В., Рябов Э. Ф., Панов В. А.* — В кн.: Хлорная промышленность. М., НИИТЭХИМ, 1981, вып. 2, с. 2—4.
109. *Криволуцкий К. В., Матилис М. Я., Рябов Э. Ф.* — В кн.: Хлорная промышленность. М., НИИТЭХИМ, 1981, вып. 1, с. 2—5.
110. Фильтрующие ионообменные диафрагмы в производстве хлора и каустиче-

ской соды. Обзорн. информ. Сер. Хлорн. пром. М., НИИТЭХИМ; 1977, 43 с.
111. *Bergner D.* — Chem.-Ing.-Techn., 1982, Bd. 54, N 6, S. 562—570; J. Appl. Electrochem., 1982, v. 12, N 6, p. 631—644.
112. *Isfort H.* — Chem. Technol., 1982, v. 41, N 8, p. 913—914, 917—918.
113. *Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков Б. А.* Синтетические ионообменные материалы. М., Химия, 1978. 183 с.
114. *Hopfinger A. J., Manritz K. H.* — Comprehensive Treatise Electrochim., 1982, v. 2, p. 521—535.
115. *Меньшаков Н. И., Кришталик Л. И., Кубасов В. Л.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 3, с. 356—360.
116. *Меньшакова Н. И., Кубасов В. Л., Кришталик Л. И.* — Электрохимия, 1981, т. 17, № 2, с. 275—278.
117. *Тевлина А. С., Коршак В. В., Насретдинова М. А.* — Пласт. массы, 1972, № 2, с. 10.
118. *Папшин Ю. А., Дрейман Н. А., Андреева А. И., Манечкина О. Н.* — Пласт. массы, 1977, № 8, с. 7.
119. *Мазанко А. Ф., Зимин В. М.* — В кн.: Новые направления в производстве хлора, каустической соды и конструировании электролизеров (Труды симпозиума), М., 1983, с. 47—56.
120. *Трошин В. П.* — Электрохимия, 1977, т. 13, № 1, с. 95—98.
121. *Ромашин О. П., Фиошин М. М., Эренбург Р. Г. и др.* — Электрохимия, 1979, т. 15, № 5, с. 653—659.
122. *Nagamura M., Ukihashi H., Shiragami O.* — Chem. Age India, 1980, v. 31, N 3, p. 441—447.
123. *Maoti S. e. a.* — Денки кагаку оёби когё буцури кагаку, 1982, v. 50, N 6, p. 470—476.
124. *Фиошин М. М., Спицын М. А., Суранова М. А. и др.* — В кн.: Тез. докл. на VI Всесоюз. совещ. по электрохимии. М., 1982, Т. 2, с. 327.
125. *Kreysa G.* — Chem.-Ing.-Techn., 1983, Bd. 55, N 4, S. 267—275.
126. *Гринберг В. А., Журавлева В. Н., Васильев Ю. Б., Казаринов В. Е.* — Электрохимия, 1983, т. 19, № 10, с. 1447.
127. *Huba F., Veager E., Olah G.* — Electrochim. Acta, 1979, v. 24, N 5, p. 489—494.
128. *Fischer J., Hofmann H., Luft G.* — AIChE Journal, 1980, v. 26, p. 794.
129. *Divisek J., Schitz H., Mergel G.* — Chem.-Ing.-Techn., 1980, Bd. 52, S. 465.
130. *Smith R. A.* — In: Intern. Chlorine Symp., 1982, London.
131. *Якименко Л. М.* Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., Химия, 1974. 600 с.
132. *Fukumoto I., Hayashi T., Ishida T.* — Денки кагаку оёби когё буцури кагаку, 1974, v. 42, N 4, p. 181—188.
133. *Ашуров Д. А., Алумян Ж. Р.* — ЖОХ, 1978, т. 48, № 1, с. 166—169.
134. *Медриш Г. Л.* — Науч. тр. Акад. коммун. хоз-ва, 1974, вып. 9, с. 64—67.
135. *Фиошин М. Я., Смирнова М. Г.* Техника электролиза. Ростов-на-Дону. Ростов. ун-т, 1983. 115 с.
136. *Красилов Т. Я., Касаткин Э. В., Веселовский В. И.* — Электрохимия, 1970, т. 6, № 3, с. 356.
137. *Потапов Т. Ф., Раков А. А.* — Электрохимия, 1971, т. 7, № 4, с. 537; *Потапова Т. Ф., Касаткин Э. В., Раков А. А. и др.* — ЖПХ, 1982, т. 55, № 6, с. 1314—1319.
138. *Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р.* — В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1979, вып. 1(5), с. 132—135.
139. *Balej Y.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1972, v. 37, N 9, p. 2830—2840.
140. *Попова А. П., Маркова В. М.* — В кн.: Химия и технология соединений марганца. М., НИИТЭХИМ, 1975, вып. 1, с. 89—96.
141. *Агладзе Р. И., Кварацхелия Р. К.* — Хим. пром., 1962, № 1, с. 37—40.
142. *Кварацхелия Р. К.* — Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота. Тбилиси, Мецниереба, 1978, 113 с.
143. *Ito K., Murata T.* — Bull. Nagoya Inst. Technol., 1975, v. 27, p. 209—214.
144. *Childs W., Walters H.* — AIChE Symp. Series, 1979, v. 75, N 185, p. 19—26.

145. *Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Герасимова Л. Е. и др.* — Электрохимия, 1970, т. 6, № 1, с. 81—85.
146. *Долгачев А. Н., Суров И. И., Авруцкая И. А. и др.* — Электрохимия, 1979, т. 15, № 9, с. 1340—1343.
147. *Кучеров С. С., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я.* — Электрохимия, 1982, т. 18. № 11, с. 1535—1537.
148. *Аскеров Н. Л., Мехтиев С. И., Мамедова В. М. и др.* — ЖПХ 1978, т. 51, № 5, с. 1173—1175.
149. *Шляпников В. А., Статкевич С. И., Адаев Е. И. и др.* — Хим. пром., 1978, № 10, с. 1—6.
150. *Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Громова Е. В. и др.* — Электрохимия, 1972, т. 8, № 3, с. 434—438.
151. *Авруцкая И. А., Хомяков В. Г., Фиошин М. Я. и др.* — Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, вып. 32, с. 165.
152. *Фиошин М. Я., Васильев Ю. Б.* — ДАН, 1960, т. 134, № 4, с. 879—882.
153. *Obara S., Sekine T.* — Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1969, v. 37, N 44, p. 252—257.
154. *Nam Chon wu, Sekine T.* — Ibid., p. 268.
155. *Серышев Г. А., Сухотина Л. П., Аджемян Ж. П. и др.* — ЖПХ, 1976, т. 49, № 6, с. 1193—1195.
156. *Серышев Г. А, Грибель В. И., Некрасова Н. И. и др.* — ЖПХ, 1978, т. 51, № 4, с. 827—830.
157. *Скрипченко В. И., Дроздецкая Е. П., Ильин К. Г..* — ЖПХ, 1976, т. 49, № 4, с. 887—889.
158. *Приходько Н. А., Журинов М. Ж., Фиошин М. Я..* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 8, с. 1253—1255.
159. *Антонова Т. Л., Горбачева Л. И., Авруцкая И. А. и др.* — Электрохимия, 1980, т. 16, № 2, с. 152—155.
160. *Эбериль В. И., Елина Л. М., Агапова Р. А. и др.* — Хим. пром., 1976, № 1, с. 42—43.
161. *Авруцкая И. А., Фиошин М. Я,. Громова Е. В.* — ЖПХ, 1970, т. 43, № 5, с. 1084—1091.
162. *Wagenknecht J.* — J. Org. Chem., 1972, v. 37, N 10, p.1513—1516.
163. *Авруцкая И. А., Кокарев Г. А.* — В кн.: Электросинтез и биоэлектрохимия. М., Наука, 1975, с. 34—63.
164. *Torii S.* — Сёкубай, Catalyst, 1980, v. 22, N 5, p. 330—341.
165. *Clarke R., Kuhn A., Okoh E.* — Chem. Brit., 1975, v. 11, N 2, p. 59—64.
166. *Noel M., Anantharaman P., Udupa H.* — Electrochim. Acta, 1980, v. 25, N 8, p. 1083—1084; J. Electrochem. Soc. India, 1980, v. 29, N 1, p. 34—36; *Anantharaman P., Udupa H.* — Trans. SAEST, 1979, v. 14, N 4, p. 193—197; 1980, v. 15, N 1, p. 41—48.
167. XI Sandbjerg Meeting 1984 on Organic Electrochemistry, Solidum Petit in Profundis, Universitis Arhusiensis, June 3—6, 1984, p. 30.
168. *Comminellis C., Plattner E., Javet P.* — J. Appl. Electrochem., 1979, v. 9, N 6, p. 753—755.
169. *Moyer B., Thompson M., Meyer T.* — J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, N 7, p. 2310—2312.
170. *Авруцкая И. А., Фиошин М. Я.* — ЖПХ, 1969, т. 42, № 10, с. 2294—2301.
171. *Sugawara M., Baizer M., Monte W. e. a.* — Acta chem. Scand., 1983, v. B37, N 6, p. 509—517.
172. *Shono T., Matsumura J., Hayashi J.* — Ibid., p. 491—498.
173. *Мацкевич Е. С., Гришанович О. А., Кульский Л. А.* — ЖПХ, 1983, т. 56, № 5, с. 1189—1191.
174. *Gunawardena N., Pletcher D.* — Acta chem. Scand., 1983, v. B37, N 6, p. 549—553.
175. *Ellis S., Pletcher D., Brooks W. e. a.* — J. Appl. Electrochem., 1983, v. 13, N 6, p. 735—741.
176. *Masui M., Ueshima T., Ozaki S.* — J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1983, v. 8, p. 479—480.

177. *Brinkhaus K., Steckhan E., Schmitt W.* — Acta chem. scand., 1983, v. B37, N 6, p. 499—507.
178. *Semmelhack M., Schmid C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, N 22, p. 6732—6734.
179. *Младенов М.* — Химия и индустрия (София), 1976, v. 48, № 1, p. 21—26.
180. *Beck F.*. Elektroorganische Chemie. Berlin, Akademie-Verlag, 1974, 391 S.
181. *Misono A., Osa T., Iamagishi T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1967, v. 40, p. 427; 1968, v. 41, p. 2921—2927.
182. *Аракелян Н. М., Папян С. А., Исабекян С. Е. и др.* — Электрохимия, 1983, т. 19, № 7, с. 940—942.
183. *Matsuda I., Hayashi H.* — Chem. Lett., 1981, N 5, p. 661—662.
184. *Eberson L., Nyberg K.* — Tetrahedron, 1976, v. 32, N 18, p. 2185—2206.
185. *Фиошин М. Я., Миркинд Л. А.* — В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М., ВИНИТИ, 1972. Т. 8, с. 273—317.
186. *Becker J., Münster M.* — Tetrahedron, 1977, v. 33, N 5, p. 455—458.
187. *Shono T.* — Юки госей кагаку кёкай си, J. Synth. Org. Chem. Jap., 1971, v. 29, N 9, p. 865—876.
188. *Seko M., Yomiyama A., Ysoga T.* — Chem. Econ. Eng. Rev., 1979, v. 11, N 9, p. 48—50.
189. *Миркинд Л. А., Корниенко А. Г., Фиошин М. Я. и др.* — Электрохимия, 1979. Т. 15, № 3, с. 413—416.
190. *Миркинд Л. А., Фиошин М. Я., Аниськова Л. В.* — ДАН, 1974, т. 219, № 5, с. 1127—1129.
191. *Ellis S., Pletcher D., Gouch P. e. a.* — J. Appl. Electrochem., 1982, v. 12, N 6, p. 687—691.
192. *Авруцкая И. А., Сарсенбаева Г. М., Царьков П. Д. и др.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 3, с. 478—482.
193. *Suhara M., Oda Y.* — Repts Res. Lab. Asahi Glass. Co. Std., 1974, v. 24, N 1, p. 87—95.
194. *Brown O., Butterfield R.* — Electrochim. Acta, 1982, v. 27, N 11, p. 1647—1653.
195. *Brown O., Butterfield R.* — Ibid., p. 1655—1662.
196. *Brown O., Butterfield R.* — Ibid., p. 1663—1668.
197. *Launay G., Gastellones P.* — Bull. Soc. chim. France, 1978, v. 1, N 9—10, p. 226—230.
198. *Rumohr A., Sundermeyer W.* — Ztschr. anorg. Chem., 1979, Bd. 443, N 6, S. 37—41.
199. Электрохимия металлов в неводных растворах. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Колотыркина. М., Мир, 1974, 440 с.
200. *Марков С. С., Серышев Г. А., Фомичев В. Г. и др.* — ЖПХ, 1979, v. 52, № 6, с. 1317—1322.
201. *Ogawa S.* — Chem. Age India, 1980, v. 31, N 5, p. 447—456.
202. *Thiele W., Matschiner H.* — Chem. Techn, (DDR), 1977, Bd. 29, N 3, S. 148—153.
203. *Danly D.* — Chem. a. Ind., 1979, N 7, p. 439—447.
204. *Fremery M., Höver H., Schwarzlose G.* — Chem.-Ing.-Techn., 1974, Bd. 46, N 15, S. 635—639.
205. *Волков Г. И.* Электролиз с ртутным катодом. М., Химия, 1979, 192 с.
206. *Маслий А. И., Замятин А. П., Варенцов В. К. и др.* — Цветные металлы, 1976, № 8, с. 34—36.
207. *Багоцкий В. С., Скундин А. М.* Химические источники тока. М., Энергоиздат, 1981, 360 с.; *Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф.* Электрохимические генераторы. М., Энергоиздат, 1982, 448 с.
208. *Бек Р. Ю.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1977, № 14.
209. *Махнырь Н. В., Варенцов В. К., Грабовский А. И.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1980, № 12, с. 126—142.
210. *Бек Р. Ю., Певницкая М. В., Коган Б. И. и др.* — Цветные металлы, 1982, № 2, с. 97—99.
211. *Keating K., Sutlic V.* — AIChE Symposium Series, 1979, v. 75, N 185, p. 76—88.

212. *Беренблит В. В., Пантикова Е. С., Рондарев Д. С. и др.* — ЖПХ, 1974, т. 47. № 11, с. 2427—2431.
213. *Шляпников В. А., Флисский М. М., Адаев Е. И.* — ЖПХ, 1976, т. 49, № 11, с. 2413—2416.
214. *Томилов А. П., Климов В. А.* — Электрохимия, 1967, т. 3, № 2, с. 232—236.
215. *Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н.* — ЖПХ, 1963, т. 36, № 7, с. 1772—1776.
216. *Iversen P.* — Chemie in unsere Zeit, 1971, Bd. 5, N 6, S. 179—184.
217. *Iversen P., Lund H.* — Acta chem. scand., 1965, v. 19, N 10, p. 2303—2308.
218. *Savall A., Lacoste G., Mazerolles P.* — J. Appl. Electrochem., 1981, v. 11, N 1, p. 61—68.
219. *Томилов А. П.,* — ЖПХ, 1963, т. 36, № 6, с. 1362—1365.
220. *Morton R., Pimley R., Winword A.* — In: Symposium of Electrochemical Engineering, 1971. Inst. Chem. Engrs, Symp. Series, 1973, v. 37, N 1, p. 76.
221. *Ercoi R., Guainazri M., Silvestery G. e. a.* — Chim. e. ind., 1973, v. 55, N 2, p. 156—158.
222. *Krishnan V., Muthukumaran A., Ragupathy K. e. a.* — J. Chem. Techn., Biotechnol., 1979, v. 29, N 3, p. 163—168.
223. *Реморов Б. С., Понкратов В. П., Авруцкая И. А. и др.* — Электрохимия, 1980, т. 16, № 6, с. 877—880.
224. *Кварацхелия Р. К.* Канд. дис. Тбилиси, Груз. политехн. ин-т, 1964.
225. *Udupa H., Sampath S., Narasimham K. e. a.* — Indian J. Technol., 1970, v. 3, N 12, p. 458—463.
226. *Ковсман Е. П., Солдатов Б. Г., Фрейдлин Г. Н. и др.* — В кн.: Электросинтез мономеров. М., Наука, 1980, с. 145—160.
227. *Безуглый В. Д., Экель В. А., Фиошин М. Я. и др.* — Хим. пром., 1970, № 11, с. 822—825.
228. Прикладная электрохимия/Под ред. А. П. Томилова. М., Химия, 1984. 520 с.
229. Technique of Electroorganic Synthesis/Ed. by N. Weinberg. New York etc., John Wiley a. Sons, 1974. 917 p.
230. *Hausmann E., Will H., Belloni A.* — Chem. Age India, 1980, v. 31, N 5, p. 433—440.
231. *Udupa H., Narasimham K., Nagalingam M. e. a.* — Trans. SAEST, 1978, v. 13, N 2, p. 87—95.
232. *Udupa H.* — AIChE Symp. Ser., 1979, v. 75, N 185, p. 26—29.
233. *Jansson R., Tomov N.* — Chem. Eng., 1977, v. 84, N 327, p. 867—869.
234. *Ghoroghchian J., Jansson R.* — J. Chem. Techn. Biotechnol., 1980, v. 30, N 12, p. 721—726.
235. *Takahashi T., Ismail M., Fachidy T.* — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, N 3, p. 124.
236. *Родионов Н. П., Лавров И. А., Майрановский С. Г. и др.* — Электрохимия, 1978, т. 14, № 9, с. 1401—1403.
237. *Facsko G., Poraicu M.* — Bull. Sti. Si. Tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. Chim., 1973, v. 18, N 2, p. 205—212.
238. *Харламова Т. А., Томилов А. П., Климов В. А.* — Хим. пром., 1980, № 4, с. 200—204.
239. *Beck F., Guthke H.* — Chem.-Ing.-Techn., 1969, Bd. 41, S. 943.
240. *Gebbic P.* — Pace, 1976, v. 29, N 2, p. 13—14.
241. *Koranyi G., Redey S., Gagyi P.* — Acta chim. acad. Sci. hung., 1979, v. 100, N 1—4, p. 305—310.
242. *Elbassioni A., Sheffield J., Veziroglu T.* — Intern. J. Hydrogen Energu, 1982, v. 7, N 12, p. 919—923.
243. *Carlsson L., Holmberg H., Johansson B. e. a.* — In: Techn. Electroorg. Synth. Scale-up and Eng. Aspects. New York etc., 1982, Pt. 3, p. 179—194.
244. *Шляпников В. А.* — ЖПХ, 1976, т. 49, № 2, с. 370—372.
245. *Леонов С. Б., Баранов А. Н., Запов В. З.* — Цветные металлы, 1976, № 8, с. 85.
246. *Robertson P., Getten P., Matic D. e. a.* — AIChE Symposium Series, 1979, v. 75, N 185, p. 115.

247. *Seiler P., Robertson P.* — Chimia, 1982, v. 36, N 7/8, p. 305—312.
248. *Doniat D.* — Rev. gen. electr., 1979, v. 88, N 12, p. 968—973.
249. *Масленников Н. А., Казарян В. А., Гребневич Е. В. и др.* — Науч. тр. Акад. коммун. хоз-ва, 1976, вып. 105, с. 670—762.
250. *Boussoulengas A., Endaie S., Jansson R.* — Chem. a. Ind., 1979, N 19, p. 670—672.
251. *Агладзе Р. И., Агладзе Г. Р.* — Электрохимия, 1977, т. 13, № 5, с. 622—627.
252. *Oloman C.* — J. Appl. Electrochem., 1980, v. 10, N 5, p. 553—565.
253. *Розин Ю. И., Макарочкина С. М., Самарин К. М. и др.* — Электрохимия, 1984, т. 20, № 6, с. 849—850.
254. *Oloman C.* — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, N 11, p. 1885—1892.
255. *Dworak R., Fees H., Wendt H.* — AIChE Symp. Ser., 1979, v. 75, N 185, p. 38—43.
256. *Kreysa G.* — Chem.-Ing.-Techn., 1983, Bd. 55, N 1, S. 23—30.
257. *Ioshizawa S., Takehara Z., Ogumi Z. e. a.* — Дэнки кагаку оёби когё бупури кагаку, 1975, v. 43, N 9, p. 526—531.
258. *Van der Heiden G.* — In.: Cadmium 79. Proc. 2nd Int. Cadmium Conf., Caunes, 1979, London, 1980, p. 102—104.
259. *Oloman C., Watkinson A.* — J. Chem. Eng., 1975, v. 53, N 3, p. 268—273.
260. *Sasaki K., Nanao S.* — Дэнки кагаку оёби когё буцури кагаку, 1977, v. 45, N 2, p. 112—115.
261. *Ioshizawa S., Takehara Z., Ogumi Z. e. a.* — J. Appl. Electrochem., 1976, v. 6, N 5, p. 403—409.
262. *Laszlo K., Muthukumaraswami S., Krishnamurthy R. e. a.* — Indian J. Technol., 1976, v. 14, N 14, p. 184—188.
263. *Фиошин М. Я.* — Хим. пром., 1980, № 1, с. 23—25.
264. *Iustinijanovic I., Stankovic Z., Stankovic C. e. a.* — Kem. u. industr., 1978, v. 27, N 1, p. 7—12.
265. *Coeuret F.* — Inform. chim., 1981, N 210, p. 121—135.
266. *Jansson R., Tomov N.* — Electrochim. Acta, 1980, v. 25, N 5, p. 497—503.
267. *Нечипоренко Н. Н., Горбачев А. К., Ворошилов П. Х. и др.* — ЖПХ, 1972, т. 45, № 8, с. 1748—1751.
268. *Квеселава В. М., Агладзе Р. И.* — В кн.: Электрохимия марганца. Тбилиси, Мецниереба, 1975, с. 247—250.
269. *Лидоренко Н. С., Фиошин М. Я., Мучник Г. Ф. и др.* — Электрохимия, 1980, т. 16, № 5, с. 750.
270. *Андрющенко Ф. К., Горбачев А. К.* — Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981, вып. 117, с. 118—130.
271. *Lu P., Garcia E., Ammon R.* — J. Appl. Electrochem., 1981, v. 11, N 3, p. 347—355.
272. *Lu P.* — Intern. J. Hydrogen Energy, 1983, v. 8, N 10, p. 773—781.
273. 179th Acs Nat. Meet Houston Tex. Pap. Washington D. C. Var. pag. 1980. 516 p.
274. *Gamlen P., Roberts H.* — Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1981, Sec. A, v. 302, N 1468, p. 247—251.
275. *Cambell B.* — In: Hydrogen Energy System Proc. of the 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zurich, 1978. V. 1, p. 377—390.
276. *La Conti A.* — In: Proc. of the Oronzio de Nora Symp. Chlorine Technol., Venice, 1979, p. 94—140.
277. *Lu P., Srinivasan S.* — J. Appl. Electrochem., 1979, v. 9, N 3, p. 269—282.
278. *Gür M., Huggins R.* — Science, 1983, v. 219, N 45, p. 967—969.

МИХАИЛ ЯКОВЛЕВИЧ ФИОШИН
МАРГАРИТА ГРИГОРЬЕВНА СМИРНОВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В СИНТЕЗЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Редактор *В. И. Козлова*
Художественный редактор *К. К. Фёдоров*
Технический редактор *В. М. Скитина*
Корректор *М. В. Черниховская*

ИБ № 1804

Сдано в наб. 9.04.85. Подп. в печ. 18.07.85. Т-15694. Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага кн. журнальная. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16.0. Усл. кр.-отт. 16,0. Уч.-изд. л. 17,84. Тираж 3300 экз. Заказ № 1079. Цена 3 р. Изд. № 2846.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

М. Я. ФИОШИН, М. Г. СМИРНОВА

ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В СИНТЕЗЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ