

Elektrochemická příprava kovů a jejich slitin

Základní elektrochemické metody

Průmyslová výroba základních kovů - hliník

Základní elektrochemické metody

- Elektrolýza, základy a principy
- Elektropřenos

Elektrolýza = účinná metoda pro dělení a rafinaci kovů založená na transportu nabitých částic (iontů) roztokem působením elektrického proudu. Ionty vznikají elektrochemickými reakcemi na elektrodách. Metoda není závislá na faktorech jako teplota (viz. dříve – destilace, sublimace) apod. a lze ji realizovat ve vodných i bezvodných roztocích nebo v taveninách solí za použití pevných nebo kapalných elektrod.

Výhoda = vedení procesu ve velkém měřítku a téměř nepřetržitě

Tato metoda používána většinou jako první stádium (hrubé) čištění. Následují další metody jako zonální čištění, chemické transportní reakce apod.

Získání kovů: *nerozpustných anod* - elektrolytické srážení
rozpustných anod - elektrolytická rafinace

Pořadí vylučování kovů na katodě nebo přechodu atomů do iontového stavu na anodě – dáno *elektrochemickou řadou napětí*

Standardní potenciály některých kovových elektrod při 25 °C

Elektroda	$\frac{E^0}{V}$	Elektroda	$\frac{E^0}{V}$
Li ⁺ /Li	-3,010	Co ²⁺ /Co	-0,270
K ⁺ /K	-2,920	Ni ²⁺ /Ni	-0,230
Ba ²⁺ /Ba	-2,920	Sn ²⁺ /Sn	-0,141
Na ⁺ /Na	-2,713	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Mg ²⁺ /Mg	-2,380	Cu ²⁺ /Cu	+0,340
Al ³⁺ /Al	-1,660	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Hg ²⁺ /Hg	+0,798
Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Cd ²⁺ /Cd	-0,402	Au ³⁺ /Au	+1,420

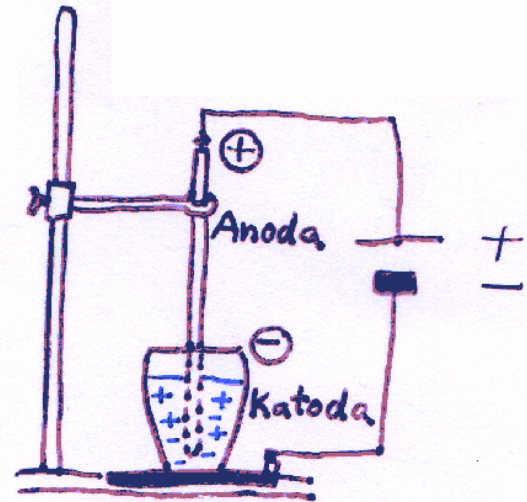
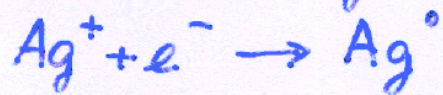
Pozn. std. napětí H₂/H⁺ = 0.000 V

Elektrolýza, Faradayovy zákony

Př: Coulometr na stříbro.

Náplň: AgNO_3

Katoda (\ominus , platinový kelimek):



Procházi-li obvodem proud, vylučuje se na katodě (tj. na vnitřní straně kelímku) stříbro. Z hmotnosti vyloučeného stříbra lze určit elektrický náboj prošlý obvodem (= princip coulometrie).

Elektrochemické vylučování kovů kvantitativně určeno

Faradayovými zákony

1. Faradayův zákon:

$$m = A \cdot q$$

$m(g)$... hmotnost vyloučené látky

$q(C)$... náboj prošlý obvodem

A ... konstanta úměrnosti (elchemický ekvivalent)

2. Faradayův zákon:

$$A = \frac{M_0}{zF} \Rightarrow m = \frac{M_0}{zF} q$$

$M_0 (g \text{ mol}^{-1})$... relativní molekulová hmotnost vylučované látky

z ... absolutní hodnota nábojového čísla reagujícího iontu (počet přenesených elektronů)

$F = 96\,487 \text{ C mol}^{-1}$... Faradayova konstanta

Probíhá-li elýza při konst. proudu $I (A)$ po dobu $t (s)$, je $q = I \cdot t$.

! Elektrolýzu je nutno provádět stejnoseměrným proudem.
(Výtěžek při použití proudu střídavého by byl nulový).

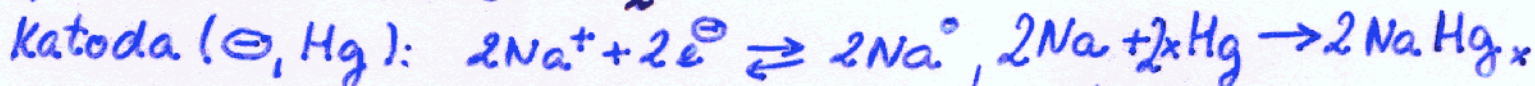
Aplikace elektrolýzy - analytické (coulometrie, polarografie, elektrogravimetrie)
preparativní (přípravy a výrobky látek)

Coulometrie: Měří el. náboj prošlý obvodem. Zařízení = coulometr.

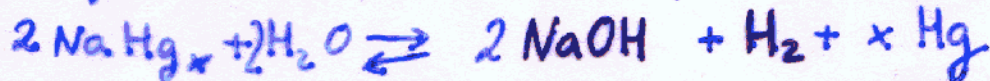
Elektrogravimetrie: Stanovení látky se z roztoku vyloučí na tzv. pracovní elektrodě. Rozdíl hmotnosti této elektrody po elektrolýze a před ní je roven hmotnosti látky původně obsažené ve ^{zkoumaném} stanoveném roztoku.

Preparativní
Technické využití elektrolýzy:

Pr: elektrolýza nasyceného roztoku NaCl:



Amalgam je odveden z reaktoru, rozložen:



Není-li oddělen vznikající NaOH od vznikajícího Cl_2 , běží další reakce: $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$



Kinetika procesu: - elektrochemická
- difúzní

Kinetiku určuje nejpomalejší z těchto procesů, pak je vše řízeno elektrochemicky nebo difúzně

Rychlost elektrochemických reakcí je řízena exponenciálním zákonem.
Pro katodovou reakci



má rychlost elektrochemické reakce tvar

$$I_k = K_1 a_k \exp\left(-\frac{\alpha z_k F \varphi}{RT}\right) \quad (73)$$

Pro anodovou reakci



má rychlost elektrochemické reakce tvar

$$I_a = K_2 a_a \exp\left(-\frac{\beta z_a F \varphi}{RT}\right) \quad (75)$$

kde I_k, I_a - rychlosti elektrochemických reakcí vyjádřené hustotou proudu ($A \cdot cm^{-2}$)
 α, β - kinetické součinitele, ležící v intervalu od 0 do 1, pro které platí $\alpha + \beta = 1$
 z_k, z_a - mocenství kationtu, aniontu
 K_1, K_2 - rychlostní konstanty elektrochemických reakcí
 φ - potenciál (V)
 a_k, a_a aktivity reagujících látek

Rychlost difuzního procesu lze vyjádřit vztahem

$$I_k = K_d (a - a_s) \quad (76)$$

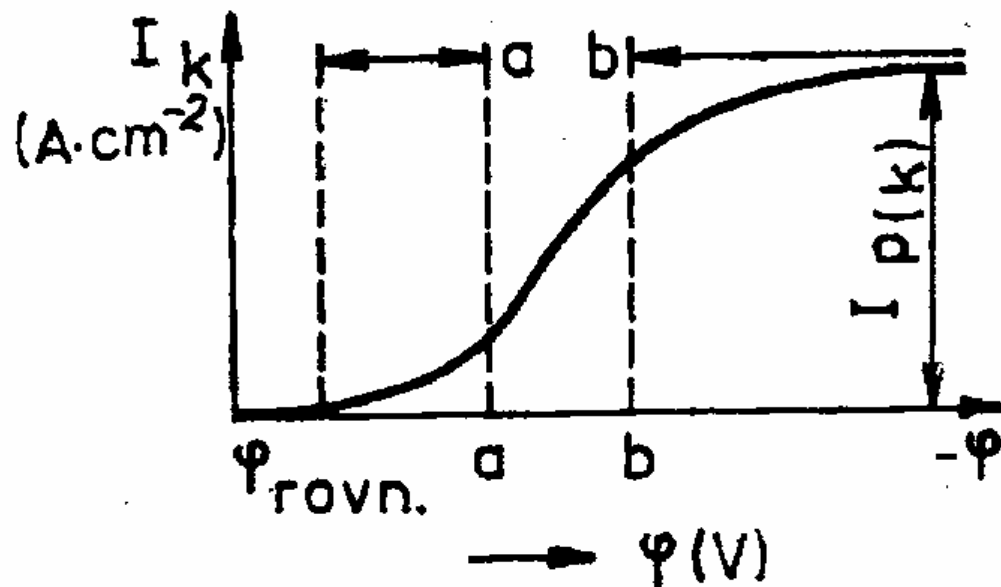
kde K_d - rychlostní konstanta konvektivní difuze
 a - aktivita difundujících částic v objemu roztoku
 a_s - aktivita difundujících částic na povrchu katody

Analogický vztah (76) lze vyjádřit i pro anodu. Rychlost difuze závisí na:

- teplotě
- povaze rozpuštěné látky a rozpouštědla
- intenzitě pohybu roztoku omývajícího elektrodu, což je pro katodu vyjádřeno konstantou K_d

Z toho plyne: Měníme-li rychlost míchání roztoku, tj. rychlost difuze, můžeme jeden a tentýž elektrodový proces převést z oblasti difuzní kinetiky do oblasti elektrochemické a naopak.

Polarizační křivka = ukazuje průběh elektrodového děje



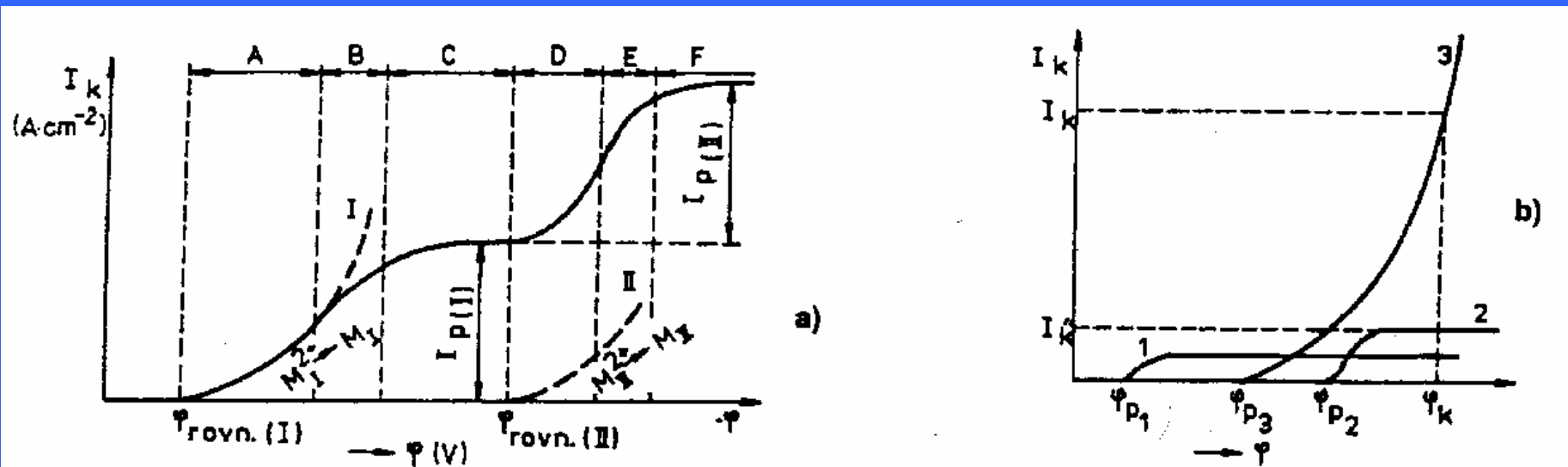
Obr. Katodová polarizační křivka charakterizovaná elektrochemickou difúzní kinetikou

- aa** - ohraničuje přibližně oblast elektrochemické kinetiky
- bb** - ohraničuje přibližně oblast difúzní kinetiky

Redukce několika druhů kationtů = postupný proces

!! Nutnost dostatečných rozdílů jejich rovnovážných potenciálů !!

!! Nutnost výskytu rovno potenciálů příměsí v jiné oblasti než základní kov – viz. obr b) – 3 = základní kov



Obr. Polarizační křivka
a) redukce dvou kationtů
b) vyloučení základního kovu a příměsí

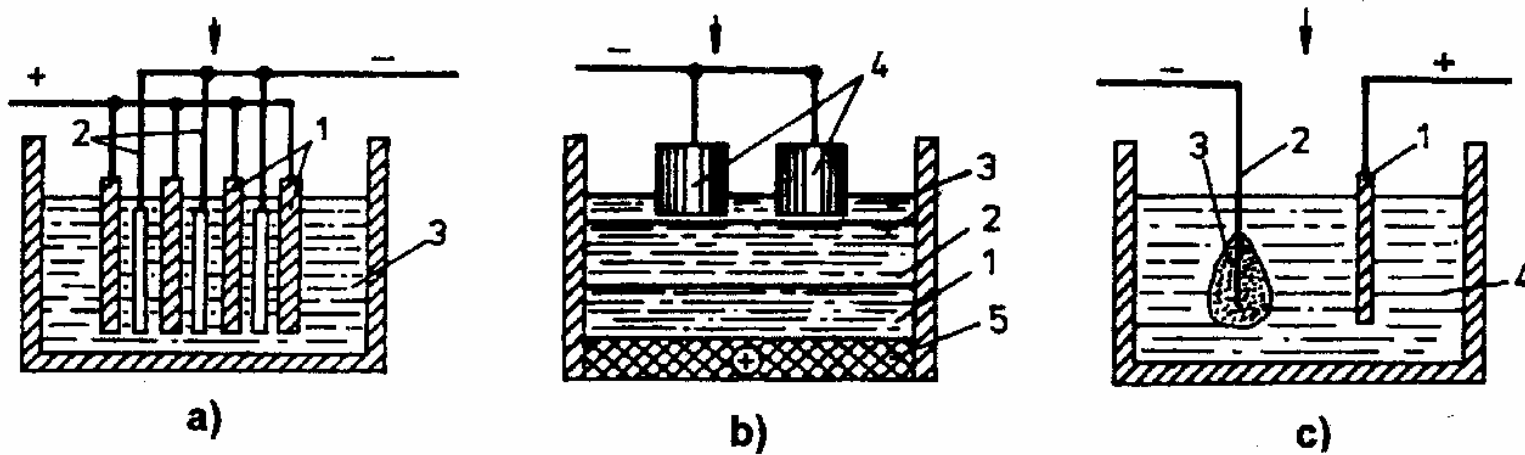
Při elektrolytickém získání kovů o vysokém stupni čistoty je důležité **hluboké čištění elektrolytu** od příměsí vedlejších kationtů, čehož se dosahuje elektrochemickou cestou prostřednictvím **předběžné elektrolýzy** roztoku.

Jsou používány následující způsoby:

- předběžná elektrolýza při nízké proudové hustotě \Rightarrow vybití kationtů elektropozitivnějších příměsí
- elektrolýza s použitím elektricky nabitě diafragmy (např. z perforovaného grafitu), obepínající katodu; z vrstvy elektrolytu v okolí katody nastává vybíjení kationtů elektropozitivnějších příměsí na povrchu diafragmy a to zaručuje vyloučení čistého kovu na katodě při mnohem vyšší proudové hustotě
- pro vyčištění elektrolytu od iontů elektropozitivnějších příměsí lze použít cementaci (vnitřní elektrolýza) = vytěsnění iontů ušlechtilejšího kovu jiným méně ušlechtilým z roztoku (Fe nebo Zn za Cu apod.)

Nekovové příměsi jako plyny (H_2) a jiné prvky (S, C, Si, O apod.) se odstraňují prostřednictvím vhodné diafragmy, oddělující katodový prostor od anodového (plast, celofán apod.) Často také dodatečné zpracování vakuovým přetavením apod.

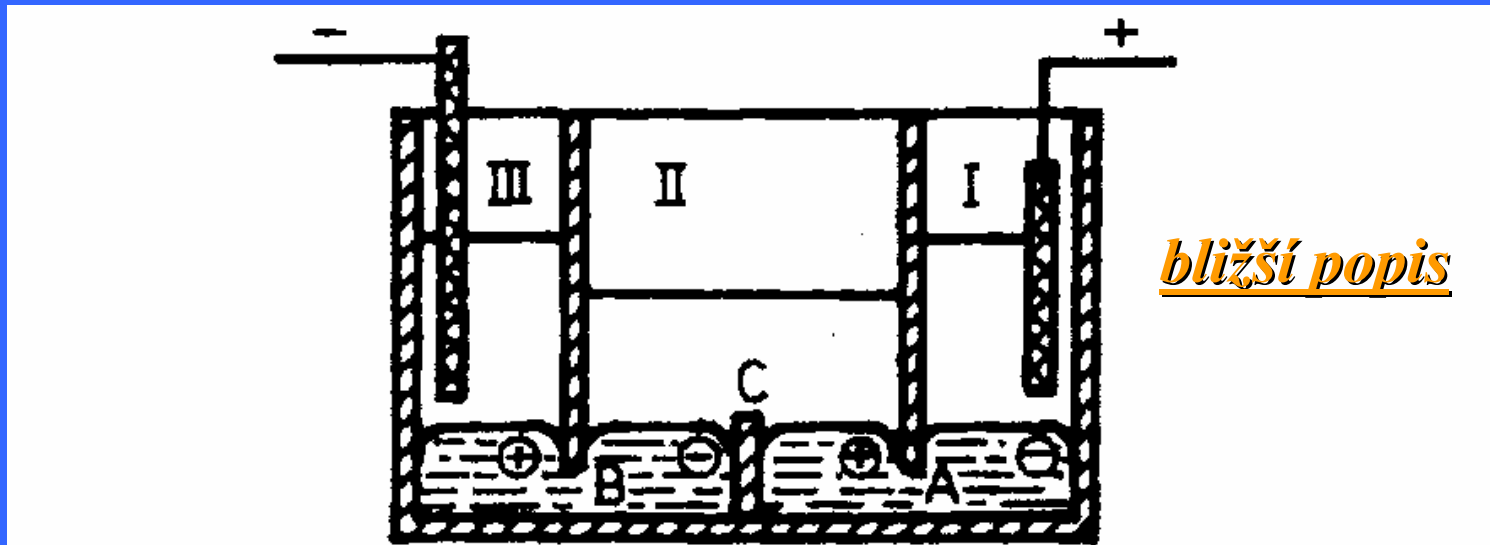
Anodové rozpouštění – elektrolytická rafinace kovů



- Obr. Schémata elektrolyzérů pro elektrolytickou rafinaci kovů (elektrolýza s rozpustnými anodami)
- a) elektrolýza ve vodných roztocích s pevnými elektrodami
1-anodová slitina, 2-katoda (fólie čistého kovu), 3-elektrolyt (vodný roztok soli kovu)
 - b) v taveninách solí s tekutou katodou i anodou
1-anodová slitina, 2-elektrolyt (solná tavenina), 3- tavenina čistého katodového kovu, 4-grafitové katody, 5-vodivé dno
 - c) v taveninách solí s pevnými elektrodami
1-anoda, 2-katoda, 3-rafinovaný kov, 4-elektrolyt (solná tavenina)

Amalgamační metoda dělení a rafinace kovů

- založena na elektrolýze vodných roztoků se **rtuťovou katodou**
- od elektrolýzy s tuhými katodami se liší vysokým přepětím vylučování vodíku na rtuťové katodě (možnost vyloučení alk. kovů a kovů alk. zemin z jejich vodných roztoků)
- kovy se vylučují do rtuti za tvorby **amalgámy**



Obr. Schéma elektrolyzéro s bipolárními rtuťovými elektrodami

Elektrolytická rafinace kovů amalgamační metodou se uskutečňuje obvykle v elektrolyzáru s bipolárními rtuťovými elektrodami - viz obr. Elektrolyzáru je zhotoven z elektricky nevodivého materiálu a je rozdělen přepážkou na dvě části A a B tak, aby rtuť v oddělení A nebyla v kontaktu se rtuť v oddělení B. Rtuť v odděleních A a B slouží jako bipolární elektroda: v sekci I je rtuť v oddělení A katodou, v sekci II anodou; stejně tak je rtuť v oddělení B katodou a v sekci III anodou. Do elektrolytu sekce I je ponořena rozpustná anoda z předběžně vyčištěného kovu a do elektrolytu sekce III kovová nebo grafitová elektroda (katoda), na níž se ukládá rafinovaný kov. Bipolárních rtuťových elektrod může být v elektrolyzáru několik, čímž lze zvýšit účinnost rafinace kovu.

Elektropřenos = jev řízeného přemístování atomů prvků v pevných kovech nebo jejich taveninách vlivem stejnosměrného elektrického pole

Je jednou z metod způsobu hluboké rafinace kovů

Zde je průchod elektrického proudu podmíněn usměrněným pohybem volných elektronů kovovým vzorkem

Způsoby elektropřenosu:

- v tuhých kovech

bližší popis

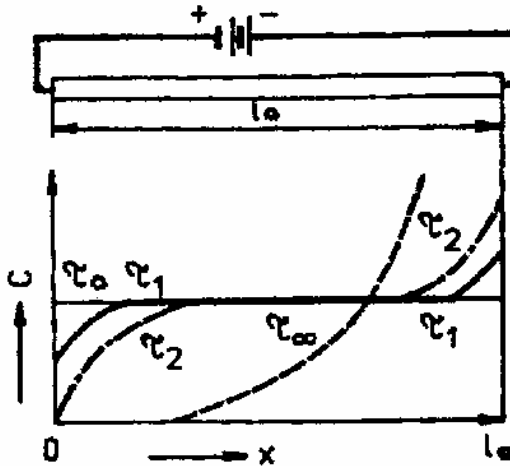
- v taveninách kovů

bližší popis

- vrstvou oxidů

bližší popis

- při zonálním tavení kovů *bližší popis*



Obr. Rozdělení příměsí po délce kovové tyče podrobené elektropřenosu v závislosti na době působení stejnosměrného proudu

Pro c v počáteční polovině platí:

$$\frac{c_{m(\tau)}}{c_0} = \frac{2}{c_0 l_0} \int_0^{l_0/2} c(x, \tau) dx$$

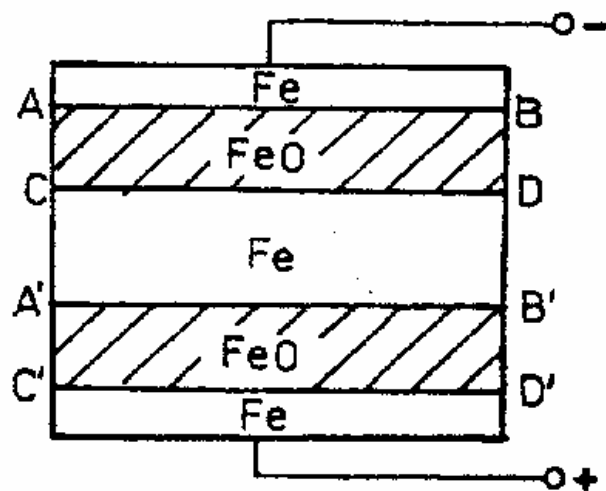
- τ = doba trvání elektropřenosu
- l_0 = délka kovové tyče
- c_0 = výchozí konc. příměsí
- $c_{m(\tau)}$ = konc. příměsí v první polovině vzorku

Tab. Hodnoty poměrné koncentrace intersticiálních příměsí při jejich elektropřenosu v tuhých kovech.

Systém	Teplota (°C)	$\frac{v_1}{D_1}$ (cm ⁻¹)	$\frac{C_m}{C_0}$ v počáteční polovině tyčí		
			1 den	5 dní	∞
Ti-O	1327	3,2	0,95	0,75	0,078
Pd-H	182	19	0,49	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Th-N	1520	57	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-25}$	$3,3 \cdot 10^{-25}$
Th-O	1675	19	0,0045	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Fe-C	1400	44	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$
Ni-C	1400	12	0,73	0,065	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Ta-C	2600	52	$4,9 \cdot 10^{-23}$	$4,9 \cdot 10^{-23}$	$4,9 \cdot 10^{-23}$
W-C	2600	5,7	0,75	0,14	0,0067

Tab. Hodnoty $\frac{v_1}{D_1}$ při elektropřenosu příměsí v taveninách nízkotavitelných kovů
 $t=300$ až 350 °C; $E=0,02$ V.cm⁻¹

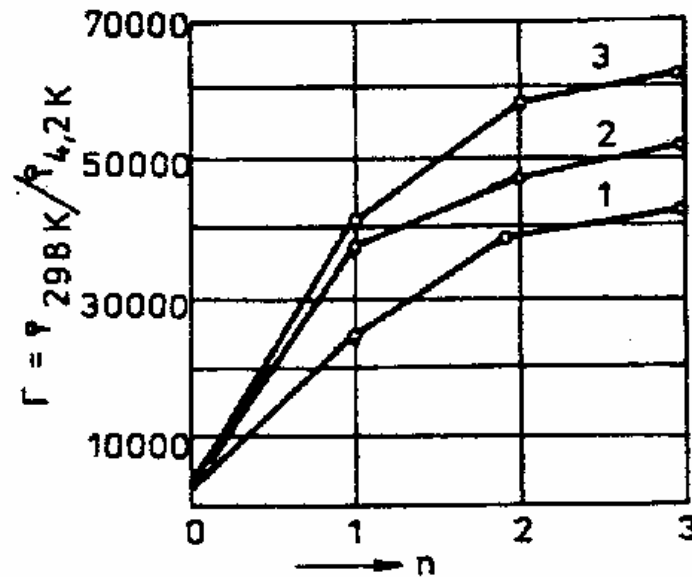
Rozpouštědlo	Rozpuštěný kov	$\frac{v_1}{D_1}$ (cm ⁻¹)
Cd	Ni, Co, Te, Ag, Au, Bi, Pb, Sn, In	23
In	Ni, Co, Te, Ag	14
Sn	Ni, Co, Te, Ag, Au, Sb, Cd, Ca	14
Pb	Co, Te, Ag, Au, Sb, Cd, Se, Sn	1,9
Bi	Ni, Co, Te, Ag, Au, Cd, Se, Sn	3,7



Obr. Schéma uspořádání experimentu při elektropřenosu přes oxidickou vrstvu železa

Tab. Analýza výchozího železa a železa po rafinaci elektropřenosem (mol. ppm)

Příměs	Výchozí kov	Vyčištěný kov	Příměs	Výchozí kov	Vyčištěný kov
Ta	2	2	V	2	0,1
Sb	0,4	0,2	Ti	30	3
Pb	2	0,7	Ca	10	10
Ag	0,4	0,4	K	1	1
Mo	3	0,3	Cl	200	200
Nb	0,3	0,1	S	400	40
Zr	0,4	0,4	P	70	1
Se	4	4	Si	750	750
As	4	1	Mg	10	10
Ga	4	1	Na	0,3	0,3
Ni	50	50	B	1	1
Co	70	70	O	350	-
Mn	30	0,7	C	170	-
Cr	80	10			



Obr. Rafinace wolframu elektronovým zonálním tavením v kombinaci s elektropřenosem
 (1 - $E=0 \text{ V.cm}^{-1}$; 2 - $E=0,125 \text{ V.cm}^{-1}$; 3 - $E=0,25 \text{ V.cm}^{-1}$)

ρ = rezistivita

Protože při rafinaci kovů elektropřenosem vzniká po délce vzorku koncentrační gradient, projevuje se v něm v průběhu procesu i zpětná difuze příměsově složky 1, přičemž pro zředěné roztoky platí:

$$\frac{v_1}{D_1} = \frac{z_1 e}{kT} \quad (79)$$

kde v_1 je rychlost, z_1 je mocenství příměsově složky 1, e je náboj elektronu, k je Boltzmannova konstanta, D_1 difuzní koeficient, T teplota.

Pro rafinaci není tak důležitá rychlost pohybu příměsově složky 1 jako koncentrační výměna, kterou je schopno realizovat elektrické pole E . Pro kvantitativní popis této výměny slouží vyjádření toku látky, uskutečňovaného polem E . Rovnice má tvar

$$q_D = - D_1 \frac{dC_1}{dl} + v_1 C_1 E \quad (80)$$

kde q_D je tok látky ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), C_1 je koncentrace příměsově složky 1 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), l je délka, které odpovídá koncentrace C_1 , E je intenzita elektrického pole ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Při dostatečně dlouhé době působení stejnosměrného elektrického pole charakterizuje první člen v rovnici (80) difuzi a druhý člen množství transportované příměsově složky 1. Oba tyto členy se vyrovnávají a dávají nulový tok odpovídající maximálně dosažitelné čistotě látky.

Průmyslová výroba základních kovů

- hliník

Výroba hliníku

nejdůležitější neželezný kov

Výskyt: cca 8,8 % v zemské kůře, nejvíce živce, jíly, slídy a bauxity

bauxity směsi hydratovaných oxidů a hydroxidů hliníku: obsah Al_2O_3 (35-70 %)

- böhmit $\gamma\text{-AlO(OH)}$
- diaspor $\beta\text{-AlO(OH)}$
- hydrargilit $\alpha\text{-Al(OH)}_3$
- gibbsit $\gamma\text{-Al(OH)}_3$

společně s hlinitokřemičitany, oxidy železa titanu apod., dále se stopovými prvky

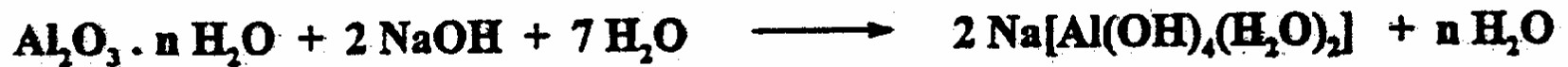
- ♦ Výroba z oxidických rud je obtížná - velká afinita Al ke kyslíku, redukce uhlíkem vede ke znečištění karbidem hliníku.
- ♦ Schůdná je elektrolýza z taveniny směsi Al_2O_3 + kryolitu.

Výrobní postup:

a) **Výroba Al_2O_3** pro provedení elektrolýzy musí být co nejčistší

Bayerova metoda jednoduchá a hospodárná metoda
vhodná pro bauxity s nízkým obsahem SiO_2 - max 6 %

- rozklad jemně rozemletého bauxitu za tlaku 0,6-2,0 MPa
- NaOH o koncentraci 200-350 g.l⁻¹
- teplota 120-250 °C



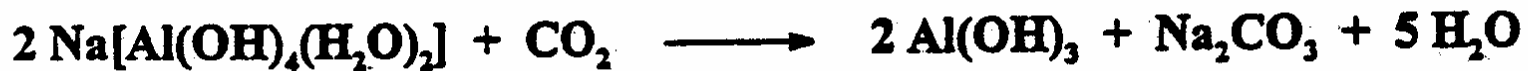
- odpad : červený kal (hydratovaný Fe₂O₃, Si jako NaAlSiO₄, TiO₂) se oddělí v usazovacích
- roztok se ochladí, očkuje se krystaly Al(OH)₃ · 3 H₂O
- dlouhodobé míchání vede k hydrolyze a vyloučení hliníku jako hydrargilitu



- filtrace, promývání, sušení
- kalcinace v rotačních nebo fluidních pecích, 1200-1300 °C na α-Al₂O₃ (čistota 98-99 %)
- NaOH se zahustí a vede znovu do výroby

Spékačí metoda (vhodná pro zpracování bauxitů s větším obsahem SiO₂)

- rozemletý bauxit se zahřívá se sodou a mletým vápencem (1150-1200 °C)
- vzniklý hlinitan se louží horkou vodou
- oxidy železa a křemíku se oddělí ve formě *hnědého kalu*
- SiO₂, který přešel do výluhu se odstraňuje za vyšší teploty jako málo rozpustný NaAlSiO₄, odfiltrovaný se vrací na spékání
- roztok hydroxohlinitanu se rozkládá pomocí CO₂ ze spékačích pecí



- další zpracování jako u *Bayerovy metody*

b) Elektrolýza oxidu hlinitého (Hall-Heroultův proces)

Z taveniny kryolitu a Al₂O₃.

Roztavený kryolit (Na₃AlF₆) může rozpustit až 20 % Al₂O₃.

Snižuje se teplota tání (b.t. kryolitu je cca 1000 °C).

Praxe - směs kryolitu s 10 % Al_2O_3 a 2-5 % Li_2CO_3

přídavek Li_2CO_3 : snížení teploty tání

zvýšení vodivosti

snížení fluorových emisí do ovzduší, elektrolyzuje se při teplotě 940-980 °C.

Elektrolyzér: *katoda* dno z uhlových bloků

***anoda* (Söderbergova z uhlíku) - anody v procesu postupně uhořívají v důsledku vylučování kyslíku na anodě**

***vana elektrolyzéro* - ocelová konstrukce, vyložená tepelně izolačním zdivem a uhlíkatou elektricky vodivou vystýlkou
vrstva Al u dna je cca 20-30 cm**

- **roztavený a z elektrolyzéro odčerpaný Al se shromažďuje v tzv. *ustalovací peci* (5-15 t Al), 800°C, během 6-8 hodin se chladí na lící teplotu 700-750 °C**
- **smysl ustalování: homogenizace hliníku z různých van, odstranění zbytků plynů (především H_2) při pomalém ochlazování**
- **lití Al do housek (pro slévárenské účely) nebo do čepů a desek (pro zpracování tvářením)**
- **hotový produkt 99,5-99,7 %**

- proudový výtěžek 85-95 %
- spotřeba el. energie - 14-18kWh/kg Al

schéma výroby

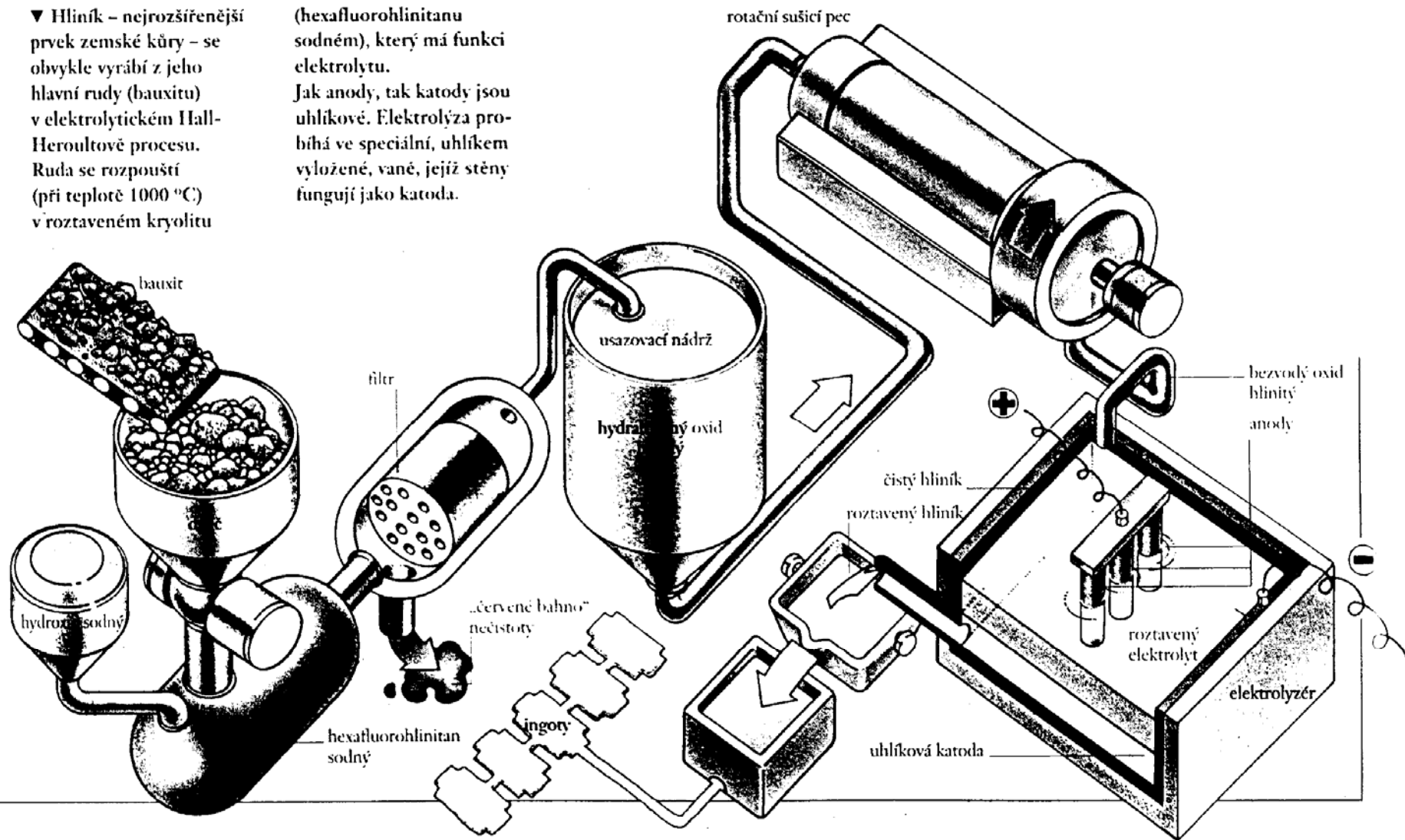
c) Rafinace hliníku (trojvrstvá rafinace) - do čistoty 99,9996 %

- ◆ nutné jen pro některé účely
- ◆ provádí se elektrolýzou roztaveného hliníku
- *anoda:* surový (nečistý) hliník (spodní vrstva), jeho hustota se zvyšuje přidáním cca 30 % Cu a 10 % Si
- *katoda:* vylučování čistého hliníku (horní vrstva)
- ◆ elektrolyt: 23 % AlF_3 , 17 % NaF, 60 % BaF_2 - (mezi vrstvami)

Vyšší čistoty se docílují zonálním tavením.

▼ Hliník – nejrozšířenější prvek zemské kůry – se obvykle vyrábí z jeho hlavní rudy (bauxitu) v elektrolytickém Hall-Heroultově procesu. Ruda se rozpouští (při teplotě 1000 °C) v roztaveném kryolitu

(hexafluorohlinitanu sodném), který má funkci elektrolytu. Jak anody, tak katody jsou uhlíkové. Elektrolyza probíhá ve speciální, uhlíkem vyložené, vaně, jejíž stěny fungují jako katoda.



Použití hliníku:

nízká měrná hmotnost, dobrá tepelná a elektrická vodivost, vysoká stálost na vzduchu i v některých korozních prostředích, snadná slévateľnost

- ✓ slitiny pro strojírenství, letecký a automobilový průmysl
- ✓ výroba vodičů, elektrotechnika
- ✓ stavební prvky (profily, plechy apod.)
- ✓ obalová technika (alobal aj.)
- ✓ výroba lehkého nábytku, chladniček, aj.
- ✓ Raneyovy slitiny, aluminotermie
- ✓ eloxování hliníku (elektrochemická oxidace povrchu), vrstvička Al_2O_3 je pórovitá a přijímá barvivo (výroba bižuterie, ozdobných a jiných užitečných předmětů)