

6  
A55

МИНИСТЕРСТВО  
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР  
Уральский ордена Трудового Красного Знамени  
политехнический институт имени С.М. Кирова

На правах рукописи

Л.И. ГОРБУНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ  
СУЛЬФАТ-ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА  
(на русском языке)

(05.342 - Технология электрохимических производств)

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата технических наук

1201

Свердловск  
1971

Работа выполнена на кафедре химии Уральского электромеханического института инженеров железнодорожного транспорта и кафедре технологии электрохимических производств Уральского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института имени С.М. Кирова.

Научный руководитель - доцент, к.т.н. Савельев С.С.

Научные консультанты - профессор, доктор технических наук Левин А.И., доцент, к.т.н. Карнаев Н.А.

Официальные оппоненты - профессор, доктор химических наук Кочергин В.П.,

ст. научный сотрудник, к.т.н. Пушкарева С.А.

ведущее предприятие:

Первоуральский хромпиковый завод.

Автореферат разослан "10" декабря 1971 г.

Защита диссертации состоится "10" января 1972 г. на заседании Совета по присуждению ученых степеней химико-технологического факультета Уральского политехнического института им. С.М. Кирова.

Отзывы и замечания просим направлять по адресу:

г.Свердловск, К-2, УПИ им. С.М. Кирова, Ученому секретарю Совета института, тел. 54-85-74.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета В. Мурашов /В.И. Мурашова/

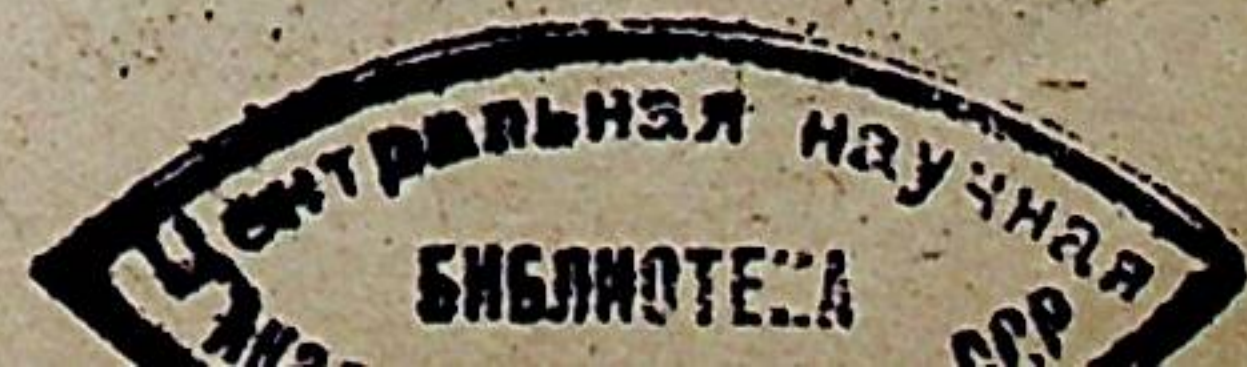
Производству солей хрома (III) за последние годы уделяется большое внимание. Возросли требования к чистоте этих соединений, а также к качеству продукции, выпускаемой с их применением.

Большое количество сульфат-производных трехвалентного хрома расходуется в текстильной, кожевенной, меховой промышленности. Катализаторы, изготовленные на основе этих солей, используются в химических производствах, в нефтехимии и производстве резины. Все возрастающие количества сульфат-производных хрома (III) могут потребоваться в ближайшие годы в гидрометаллургии и гальванотехнике для получения чистейшего хрома, а также для электроосаждения его сплавов.

В настоящее время соединения трехвалентного хрома (хромкалиевые квасцы, сульфат и основной сульфат хрома) в промышленных масштабах получают путем химического восстановления бихроматов и хромового ангидрида. В качестве восстановителей обычно используют органические вещества: спирт, глюкозу, патоку, крахмал, муку, формалин и др.

Преимущество электрохимического синтеза солей хрома (III) по сравнению с химическим состоит в том, что полностью исключается расход пищевых продуктов и улучшается качество выпускаемой продукции.

В задачу данной работы входило теоретическое обоснование возможности электрохимического способа получения некоторых солей трехвалентного хрома, таких как реактивный сульфат хрома, хромкалиевые квасцы, основной сульфат хрома. Необходимо было установить влияние состава электролита и режима электролиза на процесс электросинтеза ряда хромовых солей, определить оптимальные условия ведения электролиза. Выяснить технологические показатели для синтеза каждого из со-



единений: выход по току, расход электроэнергии. Изучить некоторые основные эксплуатационные свойства полученных соединений. Выдать рекомендации для внедрения технологии в производство.

Диссертация состоит из четырех глав.

В первой главе приведен критический анализ литературных данных, касающихся основных методов получения солей трехвалентного хрома. Подробно изложены теоретические основы электрохимического синтеза некоторых его соединений. Приводятся конкретные сведения по выбору эффективных условий для электролиза этих веществ.

Вопрос о восстановлении шестивалентного хрома до трехвалентного наиболее часто рассматривается в связи с исследованием процесса хромирования в растворах хромового ангидрида. Состав электролита в последнем случае (г/л):  $CrO_3$  - 200-250,  $H_2SO_4$  - 2-2,5. Процесс же электролиза сульфат-производных  $Cr(III)$  наиболее эффективен в области высоких концентраций хрома и серной кислоты.

Сведения об электродных реакциях в таких растворах очень ограничены. Несмотря на значительную разницу в составе электролита в обоих случаях в катодном процессе при восстановлении хрома ( $VI$ ) образуется определенное количество трехвалентного хрома. В процессе хромирования эта стадия реакции наиболее заметна при небольших плотностях тока. Именно в тех условиях, когда потенциал катода не превышает 0,4 - 0,5 в. В связи с этим сведения, известные в хромировании, и были положены в основу рассмотрения теории процесса электролиза сульфат-производных трехвалентного хрома.

Вопросы теории неполного восстановления шестивалентного хрома при хромировании освещены в работах А.Т. Ваграмяна,

Д.Н.Усачева, Э.А.Соловьевой, Ю.Ю.Матулиса, М.А.Мицкуса, Р.Вайнера, А.И.Левина, А.И.Фаличевой, М.А.Шлугера, С.Кнорра и других исследователей.

Процесс электролиза некоторых соединений трехвалентного хрома исследовали Р.И.Агладзе, Д.П.Зосимович, П.И.Заботин и М.Т.Козловский с сотрудниками.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что путем выбора соответствующих условий электролиза, применения новых видов исходных материалов номенклатура хромсодержащих веществ, синтезированных электрохимическим путем, может быть значительно расширена.

Вторая глава диссертации посвящена разработке способа электрохимического восстановления  $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$  с получением основного сульфата хрома.

Основной сульфат хрома, применяемый в качестве дубителя, приготавливают путем растворения хромихроматов (отходов производства бихромата натрия) в серной кислоте. Полученный раствор содержит  $Cr(III)$  130-170 г/л,  $Cr(VI)$  5-30 г/л. В качестве же восстановителя обычно применяют формалин. Так, например, образуются дубильные растворы, в которых необходимо обеспечить высокое содержание основного сульфата хрома: до 130-170 г по  $Cr(III)$ . Однако для полного восстановления шестивалентного хрома необходим избыток формалина, так как по мере накопления основного сульфата хрома эффективность действия формальдегида в растворе резко снижается. К сожалению, избыточный формалин в готовом  $CrOSO_4$  придает ему специфический запах, который сохраняется длительное время как в растворах, так и в обработанных кожевенных и меховых материалах. Это затрудняет их дальнейшее использование. Поэтому представляло наибольший интерес дополнить процесс химического восстановления

такой заключительной стадией, которая исключала бы введение избыточного формалина.

Поэтому в план данного исследования, помимо задач, поставленных ранее, входила разработка электрохимического способа довосстановления остаточного шестивалентного хрома в присутствии хрома (III) в значительной концентрации, полученного предварительным химическим восстановлением с помощью формалина.

В связи со специфическими особенностями электросинтеза основного сульфата хрома необходимо было изучить механизм катодного восстановления  $\text{Cr(VI)}$  в условиях повышенной концентрации ионов  $\text{Cr(III)}$ . С этой целью было проведено исследование катодной и анодной поляризации на свинцовых и платиновых электродах в зависимости от исходного состава электролита, то есть от содержания в нем шестивалентного и трехвалентного хрома, кислотности электролита, его температуры и интенсивности перемешивания. Исследование электродных процессов проводили в гальваностатическом, потенциостатическом и потенциодинамическом режимах, а также методом осциллографической записи « $\varphi-t$ » кривых.

При выборе материала катода руководствовались тем, чтобы выбранный электрод был стойким в рабочем электролите. Кроме того, предполагалось, что наиболее полное восстановление должно иметь место на катодах с высоким перенапряжением для разряда ионов водорода. Наряду с этим учитывали влияние материала катода на такие технологические показатели процесса, как выход по току, расход электроэнергии и т.п.

Исходя из отмеченных особенностей, нами была изучена поляризация свинцового и платинового электродов в концентрированных растворах сульфата хрома ( $130-170 \text{ г/л Cr(III)}$ ), содержащих  $6-30 \text{ г/л Cr(VI)}$ .

На основании анализа парциальных и суммарных поляризационных кривых показано, что понижение кислотности и уменьшение концентрации ионов  $\text{Cr(VI)}$  в растворе сульфата хрома ( $130-170 \text{ г/л Cr(III)}$ ) ведет к росту катодной поляризации. Напротив, даже небольшое повышение температуры снижает поляризацию катода. Из зависимости выхода по току хрома (III) и водорода от плотности тока, кислотности электролита (в области от  $-0,6$  до  $-0,96 \text{ в}$ ) установлено, что выход по току для реакции выделения водорода составляет  $52-47\%$ . В то же время на реакцию восстановления  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$  расходуется от  $48,5$  до  $53\%$ .

Особый интерес представляет влияние состояния прикатодного слоя на процесс неполного восстановления хрома (VI). В результате накопления ионов  $\text{Cr(III)}$  и достижения определенной величины pH электролита в прикатодном слое на поверхности электрода образуется фазовая пленка, приводящая к торможению реакции  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ . В связи с этим выяснено влияние концентрации шестивалентного хрома, величины pH электролита и состояния поверхности электрода на время формирования катодной пленки. Установлено, что скорость формирования прикатодной пленки понижается при возрастании концентрации шестивалентного хрома и уменьшении величины pH электролита, а также при увеличении эффективной поверхности электрода.

Проведен анализ зависимости катодной поляризации от различных условий, ограничивающих процесс неполного восстановления  $\text{Cr(VI)}$ . С помощью температурно-кинетического метода показано, что эффективная энергия активации в принятом интервале потенциалов и при температуре от  $40$  до  $50^\circ\text{C}$  в заметной степени зависит от потенциала катода. При этом величина ее составляет  $3,2-3,7 \text{ ккал/моль}$ , таким образом, в рассматриваемом

ных условиях решающее значение имеет концентрационная поляризация. Напротив, при температуре от 50 до 70°C (в той же области  $\varphi_k$ ) начинает проявляться химическая поляризация, причем энергия активации в этом случае уже не зависит от потенциала катода и ее величина достигает 9,16 ккал/моль.

Анализ полученных данных позволил высказать предположение о механизме неполного восстановления хрома (У1) в установившемся процессе электролиза. При этом на конкретных примерах показана возможность восстановления  $Cr(U1) \rightarrow Cr(III)$  за счет реакции диспропорционирования ( $Cr(U1) + Cr(II) \rightarrow Cr(III)$ ) в объеме католита.

На основании частных поляризационных кривых установлено, что в стационарных условиях, в процессе работы электролизера, происходит постоянное воспроизводство ионов  $Cr(II)$  за счет восстановления  $Cr(III) \rightarrow Cr(II)$ . Показано, что присутствие ионов  $Cr(II)$  в сульфатном растворе способствует увеличению выхода по току для реакции  $Cr(U1) \rightarrow Cr(III)$  до 78% при  $\varphi = -0,9$  в.

При сопоставлении некоторых технологических характеристик, касающихся процесса восстановления  $Cr(U1) \rightarrow Cr(III)$ , было замечено, что с появлением в католите сравнительно небольшой концентрации хрома (II) резко возрастает выход по току для реакции неполного восстановления хрома (У1). Так, повышение концентрации  $Cr(II)$  от 4,15 до 20,3 г/л способствует увеличению выхода по току рассматриваемой реакции на 20%. Расход электроэнергии при этом уменьшается на 0,7 квт-час/кг  $Cr(OH)SO_4$ .

Из результатов исследования следует, что для успешного ведения катодного процесса целесообразно присутствие ионов  $Cr(II)$  в прикатодном пространстве с тем, чтобы обеспечивал-

ся процесс эффективного восстановления  $Cr(U1)$ . В таком случае электрохимическая реакция получения основного сульфата хрома может быть представлена следующей схемой. С уменьшением концентрации  $Cr(U1)$  в католите, по мере его восстановления, при наличии достаточно высокой концентрации  $Cr(III)$ , на катоде становится возможным образование  $Cr(II)$  по реакции:  $Cr(III) + e \rightarrow Cr(II)$ . Таким образом, при стационарном режиме электролиза на катоде возможна реакция образования хрома (II). Образование ионов  $Cr(III)$  является результатом химического взаимодействия между ионами  $Cr(II)$  и  $Cr(U1)$  по реакции:  $Cr(U1) + 3Cr(II) \rightarrow 4Cr(III)$ . Синтезированный основной сульфат хрома имеет применение в качестве дубителя. В связи с этим были изучены его дубящие свойства. Из опыта кожевенного производства известно, что путем изменения величины pH и исходного раствора дубителя можно регулировать степень координационных связей карбоксильных групп белковых веществ с ионами хрома. Помимо этого, в процессе дубления образуются органические кислоты, которые диффундируют быстрее, чем дубящие соединения, в особенности, если они склонны к гидролизу, что приводит к уменьшению эффекта дубления. Поэтому естественно было узнать дубящие свойства основного сульфата хрома, получаемого электрохимическим способом. Выяснено, что основной сульфат хрома, полученный электрохимическим восстановлением по разработанному методу, практически не подвергается гидролизу, имеет основность 35-36% и обладает высокими дубящими свойствами, как это было показано на основании производственных испытаний (ЦНИИКП и ЦНИИМП).

Для получения основного сульфата хрома была разработана конструкция электролизера с диафрагмой непрерывного действия. Циркуляция электролита была организована таким образом, чтобы

не допустить перетока анодных продуктов в катодное пространство. Для этого было обеспечено постоянное превышение уровней католита над анолитом (в 5 мм). Католитом обычно служил раствор, содержащий трех- и шестивалентный хром. В качестве анолита использовали раствор серной кислоты ( $d = 1,38 \text{ г/см}^3$ ). Подача питающего раствора осуществлялась из напорного бачка в нижнюю часть катодного пространства, а вывод готового продукта производился через патрубок, смонтированный в верхнюю часть катодной камеры. Анодные ячейки сообщались с коллектором анолита, который располагался вдоль всей ванны. Газонаполненный более легкий электролит из анодного пространства перетекал в коллектор, а из коллектора - в анодное пространство поступал более тяжелый электролит. Таким образом, в анодном пространстве создавалась циркуляция электролита, которая устраняла расслаивание анолита по высоте ванны и тем самым препятствовала перетеканию анолита в катодное пространство.

Перед началом каждого опыта проводили предварительную проработку электролита постоянным током (при концентрации тока  $5 \text{ а/дм}^2$  в течение 1 часа) с тем, чтобы обеспечить достаточную начальную концентрацию ионов двухвалентного хрома.

По результатам выполненной работы был рекомендован оптимальный режим электросинтеза основного сульфата хрома:

- а) состав электролита, г/л 130-170 Cr (III), 5-30 Cr (VI);
- б) pH исходного электролита 0,85-1;
- в) катодная плотность тока  $5 \text{ а/дм}^2$ ;
- г) температура  $50 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Выход по току Cr (III) составлял 72,5%.

Расход электроэнергии  $2,88 \text{ квт-час/кг CrOHSO}_4$ .

В третьей главе диссертации изложена сущность разработанного электрохимического способа получения реактивного сульфата хрома. В основу этого способа положено катодное восстановление водного раствора хромового ангидрида в присутствии рассчитанных количеств серной кислоты.

Для выбора оптимальных условий, в процессе изучения механизма восстановления  $\text{Cr (VI)} \rightarrow \text{Cr (III)}$ , были проведены измерения катодной поляризации и установлена зависимость ее от изменения содержания серной кислоты и хромового ангидрида в электролите, от материала электрода и скорости перемешивания раствора.

Исследования поляризации катодов из свинца, графита и платины показали, что зависимость ее от плотности тока имеет одинаковую функциональную характеристику. На поляризационных кривых четко выделяются 3 участка. Каждому участку поляризационной кривой соответствуют определенные электрохимические процессы. Так, при потенциалах, отвечающих первому восходящему участку, идет реакция неполного восстановления шестивалентного хрома  $\text{Cr (VI)} \rightarrow \text{Cr (III)}$ . В результате этого прикатодный слой обогащается ионами трехвалентного хрома. Выход по току Cr (III) при этом достигает 98,9% (свинцовый катод).

По достижению максимальной плотности тока (второй горизонтальный участок, до  $10-12 \text{ а/дм}^2$ ) начинается обильное выделение водорода. В результате pH прикатодного слоя возрастает. Появляется возможность образования прикатодной пленки, состоящей из продуктов неполного восстановления шестивалентного хрома. Это приводит к торможению катодного процесса и резкому смещению потенциала в отрицательную сторону.

Третий участок (восходящая ветвь кривой) характеризует собой изменение суммарной скорости всех указанных процессов в зависимости от потенциала катода.

Как следует из опытных данных, изменение концентрации серной кислоты в растворе хромового ангидрида сильно влияет на величину поляризации электрода. Увеличение содержания серной кислоты (при постоянной концентрации хромового ангидрида) от 5 до 179 г/л приводит к росту скорости неполного восстановления хрома (У1) примерно в 5 раз. При этом можно заметить, что в случае введения сульфат-ионов в электролит (115 г/л  $\text{CrO}_3$ ) в количестве 179 г/л максимальная плотность тока, отвечающая процессу восстановления  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$ , возрастает примерно в 6 раз. Соответственно растет и плотность тока, при которой образуется катодная пленка. Помимо этого, на скорость образования катодной пленки большое влияние оказывает концентрация трех- и шестивалентного хрома в электролите, а также природа материала катода. Следует отметить, что увеличение концентрации шестивалентного хрома в растворе в 12 раз (с 5 до 60 г/л  $\text{Cr}(\text{VI})$ ) способствует возрастанию максимального тока для реакции  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$  на свинцовом и платиновом электродах в 3 раза, на графитовом - в 26 раз. Столь резкое увеличение максимальной плотности тока на графитовом катоде является, по-видимому, результатом замедленной скорости формирования катодной пленки. Это и является одной из причин увеличения максимального тока для реакции неполного восстановления хрома (У1).

Как и следовало ожидать, на вращающемся электроде, который был применен для снятия диффузионных ограничений, максимальная плотность тока увеличивается. При этом резкий скачок плотности тока имел место во всех случаях, независимо от ма-

териала электрода. Поскольку ограничение плотности тока за счет образования катодной пленки зависит от перемешивания электролита, то можно было ожидать, что образование этой пленки связано с концентрационными изменениями в прикатодном слое. Это положение было подтверждено при исследовании зависимости поляризации катода от изменения температуры. Было установлено, что повышение температуры способствует уменьшению диффузионных ограничений, максимальная плотность тока при этом растет, а скорость образования катодной пленки понижается. Попутно была исследована коррозионная устойчивость свинца, меди, графита, а также сплава свинца с ртутью и серебром в электролитах, содержащих хромовый ангидрид и серную кислоту.

Коррозию материала катода наблюдали в зависимости от плотности тока, состава электролита и температуры. Исследование показало, что минимальной растворимостью обладает свинец, который, кстати, по величине выхода по току  $\text{Cr}(\text{III})$  на его поверхности значительно уступает графиту. Выход по току для реакции  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$  наибольший на графитовом электроде, однако он сравнительно быстро разрушается. Поэтому для практического использования оказалось выгоднее применять свинцовый катод, как наиболее удобный и надежный в конструктивном и эксплуатационном отношении.

Здесь же следует отметить своеобразное влияние плотности тока, температуры и концентрации шестивалентного хрома на скорость коррозии свинцового электрода. Так, в зависимости от плотности тока (в интервале от 5 до 20  $\text{а/дм}^2$ ) в электролите, содержащем  $\text{CrO}_3$  115 г/л и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  179 г/л, показано, что максимальная растворимость катода наблюдается при плотности тока 5  $\text{а/дм}^2$  и составляет  $29,1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>. час.

Для достижения наиболее высокого выхода по току  $\text{Cr}(\text{III})$  были испытаны электроды из сплавов свинец-ртуть и свинец-серебро, поскольку эти материалы обладают особенно высоким перенапряжением для разряда ионов водорода. Одновременно экспериментальные данные показали, что эти электроды оказались химически стойкими к хроматно-кислой среде.

Наоборот, даже незначительное уменьшение содержания двухвалентного хрома в электролите ведет к резкому понижению выхода по току реакции  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$ . Обнаружено, что в свежеприготовленном электролите выход по току для реакции  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$  составляет 79,3%, в проработанном (в составе электролита содержится 7-10 г/л  $\text{Cr}(\text{II})$  - 84,5%, в проработанном, а затем окисленном - 80,1% (результаты выходов по току  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$  получены при катодной плотности 5 а/дм<sup>2</sup>, температуре 40°C и составе электролита, г/л:  $\text{CrO}_3$ -115,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -179). Следовательно, нормальный ход электролиза может быть достигнут только при условии наличия ионов двухвалентного хрома в электролите.

Таким образом, электросинтез реактивного сульфата хрома требует непрерывного ведения электролиза, так как прекращение его хотя бы на 4-5 часов выводит электролит из стабильного состояния и резко снижает выход по току и повышает удельный расход электроэнергии.

На основании экспериментальных данных был сделан вывод, что в стационарных условиях работы электролизера на катоде, в основном, протекает процесс образования хрома (II) по реакции:  $\text{Cr}(\text{III}) + e \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  и частично - процесс выделения водорода по реакции:  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ . Неполное восстановление шестивалентного хрома осуществляется за счет реакции диспропорционирования по чисто химическому механизму в объеме катода.

Таким образом, были выбраны и рекомендованы оптимальные условия электросинтеза реактивного сульфата хрома. Состав электролита, г/л:  $\text{CrO}_3$ -115,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -179. Температура 35-40°C. Плотность тока  $i_k$  2,5-3 а/дм<sup>2</sup>. Длительные опыты показали, что наиболее целесообразно процесс электрохимического восстановления раствора хромового ангидрида можно осуществлять в электролизере непрерывного действия. При этом оказалось необходимым с помощью диафрагмы отделить катодные продукты реакции от анодных. Питающий электролит поступал в анодное пространство, затем через поры диафрагмы перетекал в катодное пространство, где и восстанавливался до хрома (III).

Реактивный сульфат хрома, синтезированный электрохимическим способом, содержал в 3,5 раза меньше примесей, чем сульфат хрома, полученный обычным химическим путем при восстановлении хромового ангидрида органическими веществами (спиртом, патокой и т.д.).

Четвертая глава диссертации посвящена особенностям электросинтеза хромокалиевых квасцов (ХКК). В основу теории процесса были положены сведения, приведенные в гл. II и III.

Для выяснения особенностей электрохимического получения хромокалиевых квасцов необходимо было исследовать механизм восстановления  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$  на свинцовом электроде в растворе, содержащем бихромат калия (от 147 до 294 г/л) и серную кислоту (от 205 до 411 г/л).

Анализ поляризационных кривых показывает, что в интервале от -0,18 до -0,37 в на поверхности катода, в основном, происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного. Это подтверждают результаты измерений парциального выхода по току веществ. При дальнейшем повышении поляризации катода от -0,37 до -0,8 в, что соответствует плотности тока

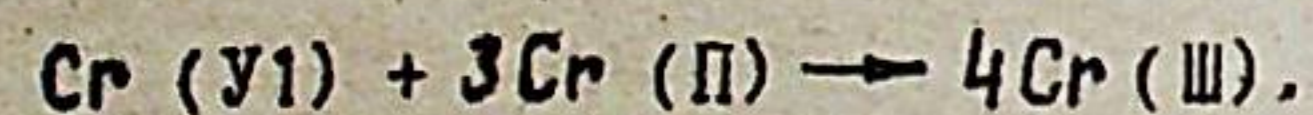


выше  $22 \text{ а/дм}^2$ , помимо реакции  $\text{Cr (У1)} \rightarrow \text{Cr (Ш)}$  начинается интенсивное выделение водорода и дальнейшее более глубокое восстановление хрома ( $\text{Cr (Ш)} \rightarrow \text{Cr (П)}$ ). Резкий спад тока (с  $22$  до  $16 \text{ а/дм}^2$ ) на этом участке свидетельствует о снижении проводимости прикатодного слоя.

Наблюдаемое при этом снижение электропроводности связано с тем, что: а) изменяется ионный состав прикатодного слоя, т.е. происходит смена более подвижных ионов ( $\text{Cr (У1)}$ ) менее подвижными  $\text{Cr (Ш)}$ ; б) уменьшается общее число ионов вследствие возможности образования малорастворимых соединений хрома.

Помимо этого, в) возможно присутствие частиц этих веществ (в виде воля или даже тонкой пленки), увеличивающих омическое сопротивление прикатодного слоя.

Однако при дальнейшем увеличении напряжения имеет место новый подъем катодной плотности тока. Выделяющийся газообразный водород способствует перемешиванию электролита возле катода и до некоторой степени снижает диффузионные ограничения. Ионы двухвалентного хрома, покинувшие прикатодный слой, в глубине электролита имеют возможность вновь вернуться в трехвалентное состояние за счет реакции диспропорционирования:



Присутствие анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) в электролите оказывает положительное влияние на процесс восстановления бихромата калия. Величина максимального тока для реакции неполного восстановления шестивалентного хрома возрастает, процесс протекает в условиях меньшей поляризации. Однако, как показали опыты, влияние концентрации серной кислоты на скорость восстановления  $\text{Cr (У1)} \rightarrow \text{Cr (Ш)}$  очень специфично. Было замечено, что увеличение концентрации серной кислоты до  $50 \text{ г/л}$  способствует возрастанию скорости неполного восстановления хрома (У1).

Дальнейшее увеличение кислоты (от  $90 \text{ г/л}$  и выше) в растворе бихромата калия ( $147 \text{ г/л K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) снижает скорость рассматриваемой реакции.

Усиление механического перемешивания, повышение температуры в процессе электросинтеза хромокалиевых квасцов оказывает аналогичное действие как и при электросинтезе сульфата хрома. Испытание анодов на коррозию в этой среде показало, что растворимость их сравнительно невысокая и скорость ее зависит от времени электролиза и плотности тока. В среднем растворимость свинцовых анодов составляла  $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{час}$ . В процессе изучения скорости коррозии катода было установлено, что растворение его наблюдается только в первые 3-4 часа электролиза. В среднем скорость коррозии катода при этом составляла  $5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2\text{час}$ . При более длительном электролизе (до 75 часов и выше) вес катодов практически остается постоянным.

Анализ поляризационных кривых позволил определить оптимальные условия электролиза ХКК. Состав электролита,  $\text{г/л}$ :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - 294,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 411. Плотность тока -  $3-5 \text{ а/дм}^2$ , температура -  $70^\circ\text{C}$ .

Процесс электролиза осуществлялся в электролизере непрерывного действия с диафрагмой, подача питающего раствора производилась непрерывно в анодное пространство с вполне определенной скоростью при  $70^\circ\text{C}$ . Анолит самотеком перетекал через поры диафрагмы в катодное пространство, где и восстанавливался.

Рекомендованные условия процесса электросинтеза хромокалиевых квасцов были проверены в лабораторных условиях в электролизере непрерывного действия с диафрагмой. Амперная нагрузка составляла  $J = 75 \text{ а}$ .

На основании экспериментальных данных было установлено, что увеличение концентрации двухвалентного хрома в катоде

повышает выход по току хромокалиевых квасцов. При содержании Cr (II) в количестве 20-25 г/л выход по току Cr (VI) → Cr (III) достигал 81%. Удельный расход электроэнергии - 0,66 квт-час/кг.

Интересными являются вопросы, связанные с кристаллизацией хромокалиевых квасцов. Как показали исследования, на кристаллизацию хромокалиевых квасцов оказывают особое влияние такие факторы, как концентрация исходного электролита, температура, наличие ионов двухвалентного хрома и некоторые примеси, такие, например, как ионы трехвалентного железа.

Опыты, проведенные по исследованию процесса кристаллизации ХКК из готового католита, показали, что наличие ионов двухвалентного хрома в количестве до 20 г/л увеличивает полноту кристаллизации ( $\frac{T}{T+Ж} \cdot 100\%$ ) до 70% за первые 10 часов.

С понижением величины pH и повышением температуры увеличивается полнота кристаллизации. Например, с ростом температуры от 20 до 40°C скорость кристаллизации увеличивалась в 1,4 раза. При этом замечено интенсивное зарождение центров кристаллизации, размеры же кристаллов уменьшались. Поэтому дальнейшее повышение температуры (свыше 40°C) для кристаллизации оказалось нецелесообразным, так как кристаллы становились очень мелкими, имели серовато-фиолетовый цвет, быстро слеживались, а полнота кристаллизации снижалась.

ХКК, полученные электрохимическим способом на крупнолабораторной установке, были подвергнуты анализу на содержание примесей в готовом продукте. Согласно данным анализа квасцов было показано, что электрохимический метод дает возможность получать квасцы с минимальным содержанием примесей. Так оказалось, что хромокалиевые квасцы, полученные электрохимическим методом, полностью соответствуют техническим условиям марки ч.д.в.

## В ы в о д ы

1. Использование водных растворов хромового ангидрида и бихроматов в присутствии соответствующих количеств серной кислоты позволяет синтезировать на поверхности свинцового катода сульфат-производные трехвалентного хрома заранее заданного состава, с высокой степенью чистоты продукта восстановления.

2. Установлено, что в зависимости от соотношения хрома и сульфат-содержащих компонентов в исходном растворе можно электрохимически синтезировать следующие продукты катодных реакций, имеющие практическое применение:

а) основной сульфат хрома, необходимый в качестве дубителя;

б) реактивный сульфат хрома, пригодный в качестве гостированного химреагента;

в) хромокалиевые квасцы, применяемые для электроосаждения чистейшего хрома и его сплавов.

3. С целью электросинтеза основного сульфата хрома изучен механизм неполного восстановления шестивалентного хрома в растворах, содержащих трех-, шестивалентный хром и серную кислоту. Установлено:

а) влияние материала катода на процесс восстановления Cr (VI) → Cr (III);

б) формирование и устойчивость катодной пленки, ее роль при неполном восстановлении хрома (VI). Показана зависимость времени формирования катодной пленки от содержания хрома (VI) и серной кислоты в электролите.

4. На основании экспериментальных данных о влиянии различных факторов на катодную поляризацию и по результатам температурно-кинетических исследований выяснена природа по-

ляризации, сопровождающая процесс восстановления  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$ . Показано, что эффективная энергия активации в интервале потенциалов от  $-0,6$  до  $-0,9$  в и при температуре от  $40$  до  $50^\circ\text{C}$  заметно зависит от потенциала катода. Величина ее составляет  $3,2-3,7$  ккал/моль. Таким образом, в исследованной области потенциалов имеет место концентрационная поляризация. Напротив, при температуре от  $50$  до  $70^\circ\text{C}$  начинает проявлять себя химическая поляризация, при чем энергия активации в этом случае не зависит от потенциала катода и ее средняя величина достигает  $9,16$  ккал/моль.

5. Установлено распределение тока между отдельными электрохимическими реакциями на поверхности катода по количеству прореагировавших веществ. Определены оптимальные области потенциалов, благоприятные для электросинтеза сульфат-производных трехвалентного хрома.

6. Рассмотрен механизм катодной реакции в начальный момент электролиза и при стационарном режиме. Показано, что в начале процесс восстановления  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$  осуществляется, в основном, за счет электрохимической реакции. В стационарных условиях электролиза весь ток практически расходуется на образование хрома (II) и выделение водорода. Установлено, что  $\text{Cr}(\text{II})$  принимает непосредственное участие в процессе восстановления  $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$  за счет реакции диспропорционирования, происходящей по обычному химическому механизму.

7. Исследован процесс коррозии ряда электродных материалов (графита, свинца, меди, а также сплавов свинца с серебром и ртутью) в хроматно-кислой среде. Установлено, что минимальной растворимостью и достаточно высоким выходом по току (до  $90\%$ ) обладает свинец и его сплавы.

8. Рассмотрены анодные процессы на свинце, изучена его коррозионная устойчивость в электролите, содержащем шести-, трехвалентный хром и серную кислоту. Показано, что свинцовые аноды наиболее пригодны для электросинтеза сульфат-производных  $\text{Cr}(\text{III})$ .

9. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения основного и реактивного сульфата хрома, а также хромокалиевых квасцов; установлены оптимальные условия их получения. Приведены практические рекомендации для осуществления каждого из рассматриваемых процессов.

10. Проведен качественный анализ синтезированных веществ (реактивного сульфата хрома, хромокалиевых квасцов, основного сульфата хрома). Показано, что полученные по электрохимическому методу вещества имеют более высокую степень чистоты по сравнению с соответствующими продуктами, получаемыми по обычному химическому методу.

Основные результаты работы докладывались на:

1. Всесоюзной конференции по "Теории и практике амальгамных процессов". Алма-Ата, 1966 г.
2. XI научно-технической конференции Уральского электро-механического института инженеров железнодорожного транспорта и научно-технического общества Свердловской железной дороги. Свердловск, 1967 г.
3. Второй научно-технической конференции УПИ им. С.М. Кирова. Свердловск, 1968 г.
4. Третьем Всесоюзном совещании "Получение чистого хрома и его сплавов и применение их в современной технике". Киев, 1969 г.

5. Уральской научно-технической конференции "Электрохимические, химические и сорбционные процессы в новой технике". Свердловск, 1970 г.

6. XV научно-технической конференции УЭМИИТ. Свердловск, 1971 г.

7. Всесоюзной конференции "Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии". Ленинград, 1971 г.

По материалам диссертации имеются следующие публикации:

1. Н.А. Карнаев, Л.И. Горбунова, А.И. Левин, Н.С. Шалыгина. Теория и практика амальгамных процессов. Тезисы докладов. Алма-Ата, 38, 1966.

2. Н.А. Карнаев, Л.И. Горбунова, А.И. Левин, В.П. Артамонов, Л.М. Мохова. Вторая научно-техническая конференция Уральского политехнического института. Тезисы докладов. Свердловск, 24, 1968.

3. Л.И. Горбунова, Н.А. Карнаев, С.С. Савельев. Получение чистого хрома и его сплавов и применение их в современной технике. Тезисы докладов. Киев, 16, 1969.

4. Н.А. Карнаев, Л.И. Горбунова, А.И. Левин. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, XII, вып. 3, 303, 1969.

5. Н.А. Карнаев, Л.И. Горбунова, В.А. Рябин, Е.С. Лецких, А.И. Левин, Л.В. Батракова. Электрохимические, химические и сорбционные процессы в новой технике. Тезисы докладов. Свердловск, 36, 1970.

6. Н.А. Карнаев, Л.И. Горбунова, А.И. Левин. Журнал прикладной химии, XLIII, № 10, 2387, 1970.

7. Н.А. Карнаев, Л.И. Горбунова, В.А. Рябин, Е.С. Лецких, А.И. Левин. Материалы XV научно-технической конференции УЭМИИТ. Тезисы докладов. Свердловск, 58, 1971.

8. Н.А. Карнаев, Л.И. Горбунова, В.А. Рябин, Е.С. Лецких. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Тезисы докладов. Ленинград, 1971.

НС 29402. Подписано к печати 24/XI-1971 г.

Объем 0,96 уч.-изд.л. Тираж 180. Заказ 1201. Бесплатно.

Свердловск. Ротапринт УПИ.