

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. РЕМПЕЛЬ и Л. П. ХОДАК

**МЕХАНИЗМ АНОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТО-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 11 X 1950)

При электролизе криолито-глиноземных расплавов с угольным анодом, в случае применения малой плотности тока, разложение глинозема происходит при напряжении в 0,95—1,0 в. С повышением плотности тока до обычной величины обратная эдс ванны оказывается на 0,70—0,8 в выше этого значения. Перенапряжение на аноде составляет, таким образом, около 40 % обратной эдс, или почти 20 % напряжения на ванне. Еще П. П. Федотьевым ⁽¹⁾ было указано, что причиной возникновения перенапряжения является замедленность процесса окисления угля анода выделяющимся при электролизе кислородом. Это общее положение П. П. Федотьева подтверждается всеми известными опытными данными.

Большинство авторов в настоящее время считает, что указанный рост анодного потенциала имеет место лишь вследствие предполагаемого повышения парциального давления кислорода в газовой фазе при увеличении плотности тока. Сторонники этого взгляда, даже в своих недавних работах (например, Пирсон и Веддингтон ⁽²⁾ в 1947 г.), не говоря ни слова о возможном перенапряжении, рассматривают обратную эдс электролизера при любой плотности тока как напряжение разложения глинозема, меняющееся с изменением парциального давления кислорода у анода. При расчетах анодного потенциала и других величин эти авторы рассматривают угольный анод как обратимый газовый (кислородный) электрод.

Некоторые же авторы считают, что причиной роста анодного потенциала является как увеличение парциального давления кислорода, так и увеличение перенапряжения его выделения, однако не высказывают никаких предположений о причинах возникновения этого перенапряжения. Обе группы авторов исходят из предположения, что окисление угольного анода кислородом является вторичным, чисто химическим процессом, который не проявляется электрохимически активно, а приводит лишь к снижению парциального давления выделившегося молекулярного кислорода.

Опытные данные, полученные при проведении настоящей работы и частично излагаемые в этом сообщении, и ряд теоретических соображений находятся в противоречии с вышеизложенными теориями. Укажем здесь лишь на два факта. Нами был записан ряд осциллограмм изменения анодного потенциала при выключении поляризующего тока, когда ячейка, работая как гальванический элемент, сама посылала ток через шлейф осциллографа; эдс ячейки при этих условиях в течение многих секунд и даже минут сохраняла значение много выше 1,0 в. Учтя количество электричества, посланного ячейкой при снижении эдс

от 1,5 до 1,34 в, оказалось возможным твердо установить, что количество электрохимически активного кислорода в ячейке в десятки тысяч раз больше, чем это следует из расчетов для газовой фазы Дроссбаха или Пирсона и Веддингтона. Следовательно, не менее 99,99% кислорода, принимающего участие в потенциалоопределяющем процессе, находится вовсе не в газовой фазе, а на самом аноде.

Если угольный анод не подвергался предварительному воздействию тока большой плотности, то его потенциал при повышении плотности тока возрастает по экспоненциальному закону. Однако при снижении плотности тока с 0,7 до 0,3 а/см² анодный потенциал почти не изменяется (за 1½ часа он снизился всего на 16 мв). Эта устойчивость анодного потенциала прямо противоречит представлениям о том, что потенциал анода определяется парциальным давлением кислорода. Ссылаться в этом случае на большую или меньшую «насыщенность» угольного анода кислородом, по аналогии с хлорным электродом, нельзя, так как хлор не реагирует с углем и поэтому образует практически обратимый газовый электрод; кислород же реагирует с углеродом весьма интенсивно, и не может быть и речи об обратимости относительно кислорода угольного анода, как газового электрода, при 960°. Кроме того, в обоих случаях измерялись величины уже установившихся потенциалов.

При включении постоянного по силе тока часто после первоначального нарастания анодного потенциала в течение 0,2—2 сек. наблюдается его постепенный спад, иногда на несколько десятых вольта. На осциллограммах изменения анодного потенциала во времени в этих случаях ясно виден максимум. Указанные опытные результаты и ряд других данных говорят о том, что в изучавшейся системе ни замедленность разряда кислородсодержащих ионов, ни концентрационная поляризация не играют существенной роли.

Исходя из литературных данных о механизме реакции горения углеродистых тел вообще, а также из известных данных о процессах, протекающих на угольном аноде при электролизе криолито-глиноземных расплавов, по нашему мнению, наиболее вероятным следует считать, что результатом разряда кислородсодержащих ионов на угольном аноде является образование электрохимически активных промежуточных углерод-кислородных соединений (минуя стадию образования свободного кислорода в силу активной хемосорбции его углеродом).

Известно, что указанные промежуточные окислы являются устойчивыми образованиями, в которых процессы изменения и упрочнения формы связи кислорода с углеродом протекают сравнительно медленно. Конечным результатом этих процессов является разложение промежуточных комплексов и десорбция газообразных окислов углерода.

Поскольку угольная поверхность энергетически весьма неоднородна, то при малой плотности тока разряд ионов происходит на самых активных местах угольной поверхности. В этом случае кислород наиболее прочно связывается с углеродом и менее всего способен уходить в электролит в ионном состоянии. Подобное представление находится в полном соответствии с имеющимися в литературе опытными данными, согласно которым разложение глинозема при малой плотности тока наблюдалось при обратной эдс ячейки около 0,98 в, что почти эквивалентно свободной энергии реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightleftharpoons 2\text{Al} + 3\text{CO}$. То, что сорбированный углем кислород может переходить в ионной форме в электролит, даже при комнатной температуре, показано рядом работ, выполненных А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками⁽³⁾.

С увеличением же плотности тока электрохимическая реакция будет распространяться и на менее активные участки угольной поверхности, энергия сорбции кислорода на которых меньше, вследствие чего разряд кислородсодержащих ионов будет происходить при более высоком по-

тенциале. Кислород, сорбированный на этих участках поверхности, удерживается менее прочно, благодаря чему кислородсодержащие ионы, образующиеся за счет кислорода, входящего в промежуточные окислы, будут переходить в электролит при более высоком анодном потенциале.

Устойчивость образованных при высокой плотности тока, а стало быть, и при повышенном потенциале, промежуточных окислов объясняет указанный выше факт малого и медленного изменения анодного потенциала при весьма значительном снижении плотности тока.

Свободная энергия процесса связывания кислорода в углерод-кислородные комплексы далеко не достигает полного значения свободной энергии образования CO_2 или CO . Благодаря этому потенциал угольного анода при данной конечной плотности тока является более положительным, чем при плотности тока, близкой к нулю, но и не достигает значения, отвечающего выделению кислорода на несгораемом аноде.

Из литературы по вопросам горения угля ⁽¹⁾ известно, что процесс горения углеродистых тел состоит из двух основных стадий: а) стадии хемосорбции кислорода (результатом этого процесса и является образование промежуточных окислов) и б) стадии разложения промежуточных окислов. Полученные опытные данные ясно указывают на замедленность разложения промежуточных окислов, образовавшихся в результате разряда кислородсодержащих ионов на угольной поверхности.

Показано, что стадия разряда кислородсодержащих ионов и образования промежуточных окислов не является наиболее замедленной. Поэтому, вероятнее всего, основной, решающей причиной наличия перенапряжения на угольном аноде является замедленность процесса образования и десорбции с поверхности анода газообразных окислов углерода, т. е. замедленность процесса разложения ответственных за анодный потенциал промежуточных углерод-кислородных соединений.

Поступило
2 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, в. 2 (1934). ² T. G. Pearson and J. Waddington, Discuss. Faraday Soc., No. 1, 307 (1947). ³ А. Н. Фрумкин, Усп. хим., 18, № 1, 9 (1949). ⁴ А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, О. А. Цуханова, Х. И. Колодцев и М. К. Гродзовский, Горение углерода, изд. АН СССР, 1949, стр. 17—20.