



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Elektrochemische Synthesen und Produktionsverfahren

Rudolf Holze

Institut für Chemie, AG Elektrochemie, Technische
Universität Chemnitz, D-09107 Chemnitz



Verfahren:

Herstellung von Grundchemikalien:

Chlor, Natronlauge, Chlorat, Perchlorat, Hypochlorit,
Wasserstoff

Metallgewinnung:

Lithium, Natrium, Magnesium, Kupfer, Aluminium

Metallreinigung:

Kupfer, Silber

Galvanotechnik:

Verkupferung, -silberung, -chromung-, -nickelung ...

Weitere Verfahren:

Synthese organischer Verbindungen, Abwasserbe-
handlung, elektrochemische Oberflächentechnik,
Lackierung, Metallbearbeitung



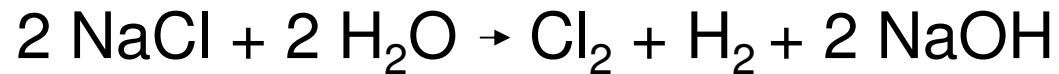
Vorlesung

„Elektrochemische Synthesen und Produktionsverfahren“

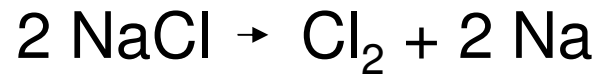
- 1 Elektrolyseverfahren
 - 1.1 Chloralkali-Elektrolyse
 - 1.2 Chlorat-Elektrolyse
 - 1.3 Fluor-Elektrolyse
 - 1.4 Organische Elektrosynthesen
 - 1.5 Wasserelektrolyse
 - 1.6 Schmelzflußelektrolyse
 - 1.7 Metallgewinnungsverfahren
 - 1.8 Metallraffinade
- 2 Galvanische Verfahren
 - 2.1 Oberflächenbeschichtung
 - 2.2 Galvanoplastik
 - 2.3 "Electrochemical Machining"
 - 2.4 Elektrophoretische Lackierung,
Kathodische Tauchlackierung



Chlor-Alkali-Elektrolyse

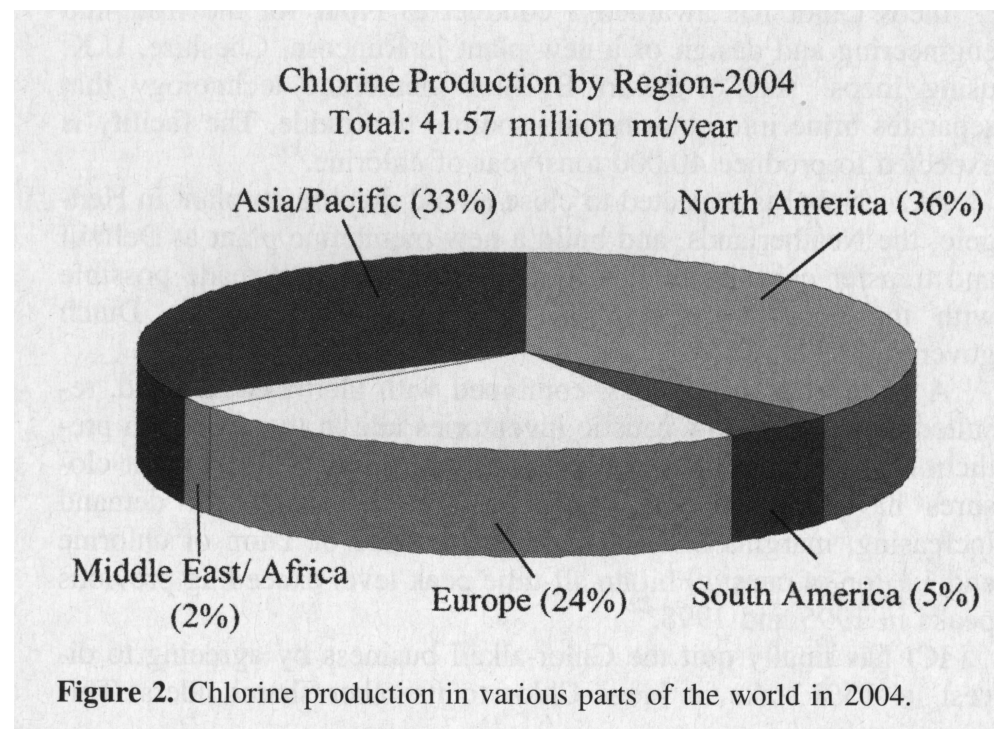
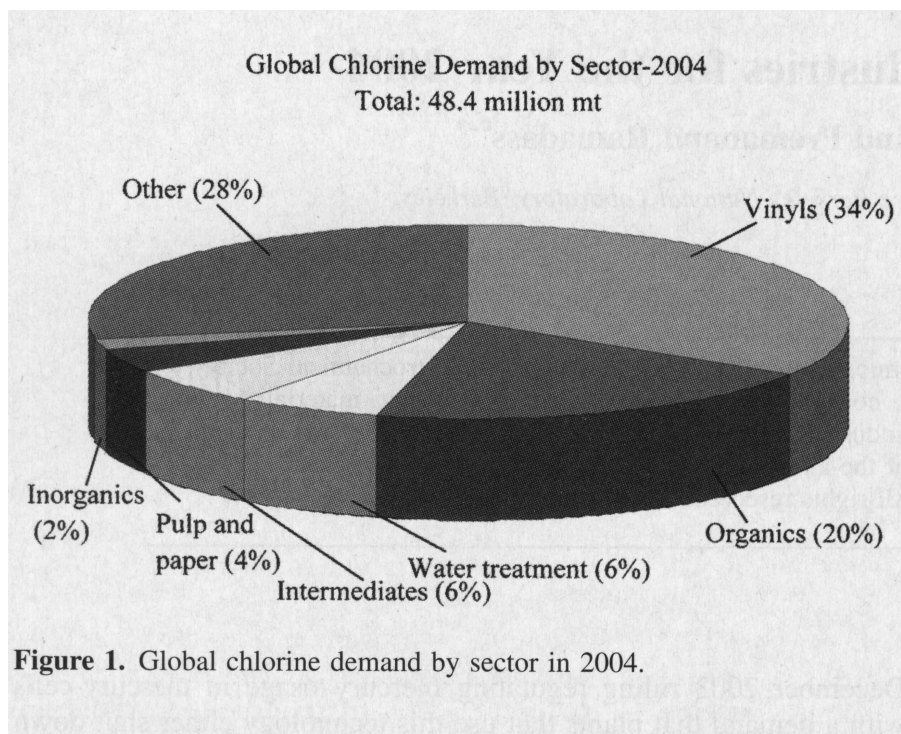


oder



Vorteil Amalgamverfahren: Natriummetall für z.B. Alkoholatherstellung (werden als Katalysator in der Biodieselproduktion gebraucht)





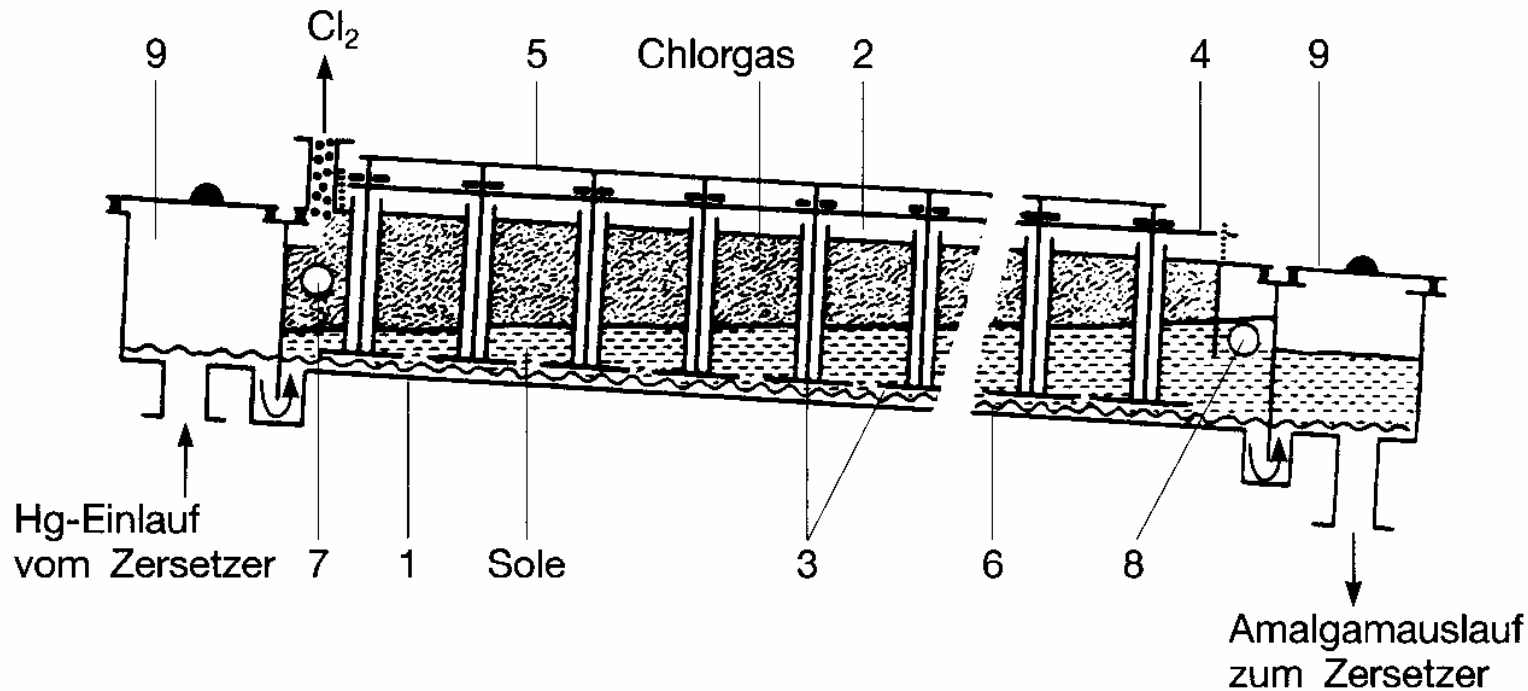


Abb. 4.138: Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, Prinzip-Bild einer Trog-Zelle.

1 Zellenboden auf dem das Quecksilber läuft, 2 Zellendeckel mit den Stopfbuchsen und Halterungen für die Anoden, 3 Anoden (Graphit oder aktiviertes Titan), 4 Gerüst zur Verstellung der Anoden (Einstellung des Abstandes Anode-Kathode), 5 Anodenstromzuführung, 6 Quecksilber/Amalgam, 7 Soleeinlauf, 8 Soleauslauf, 9 Vorrichtung zum Waschen des einlaufenden Quecksilbers (links) und des auslaufenden Amalgams (rechts)



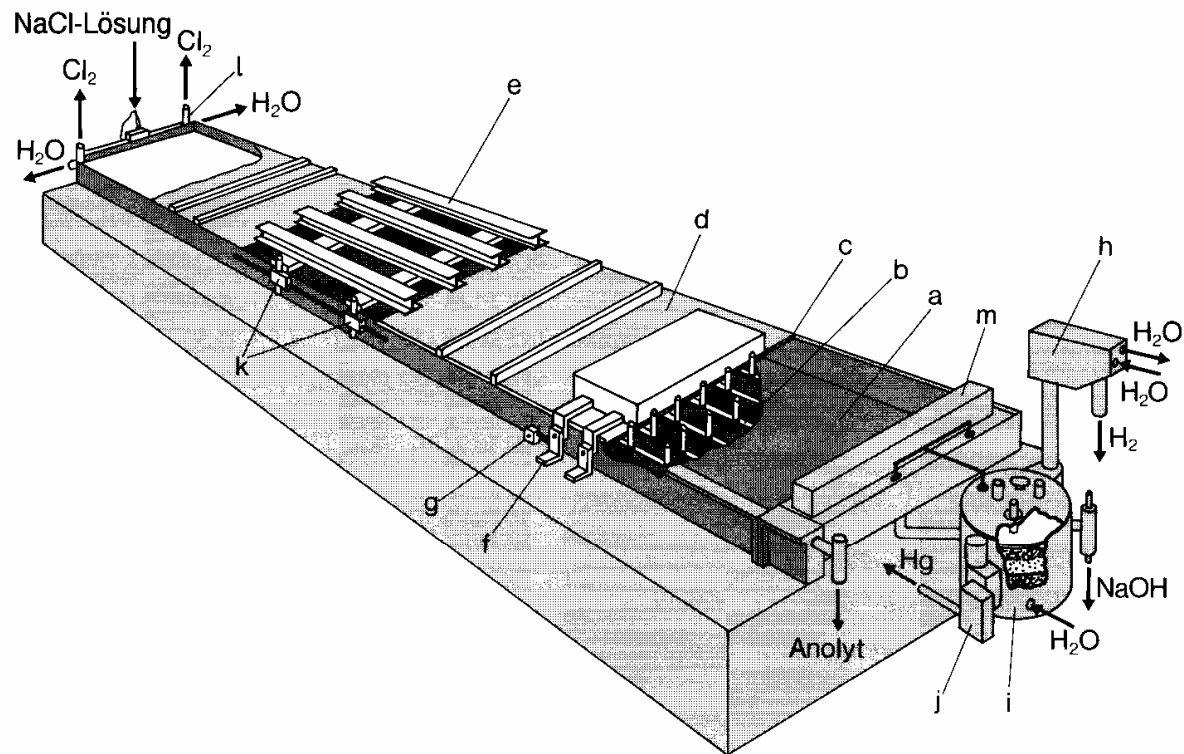


Abb. 4.151: Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, Zelle, Bauart Uhde mit Anodengruppenjustierung, Schnittbild.
a Zellenboden, *b* Anoden (aktiviertes Titan), *c* Abdichtung des Zellendeckels (Gummi), *d* Zellendeckel (gummiertes Eisen), *e* Anodengruppenjustierung, *f* Stromverbindung von der Nachbarzelle, *g* Kurzschlußsicherung, *h* Wasserstoffkühler, *i* Turmzersetzer, *j* Pumpe, die das Quecksilber vom unteren Ende des Zersetzerturms wieder in die Zelle (abgewandtes Ende) zurückpumpt, *k* Justierschrauben für die Anodengruppenjustierung, *l* Waschkasten für das in die Zelle einlaufende Quecksilber, *m* Waschkasten für das die Zelle verlassende Amalgam



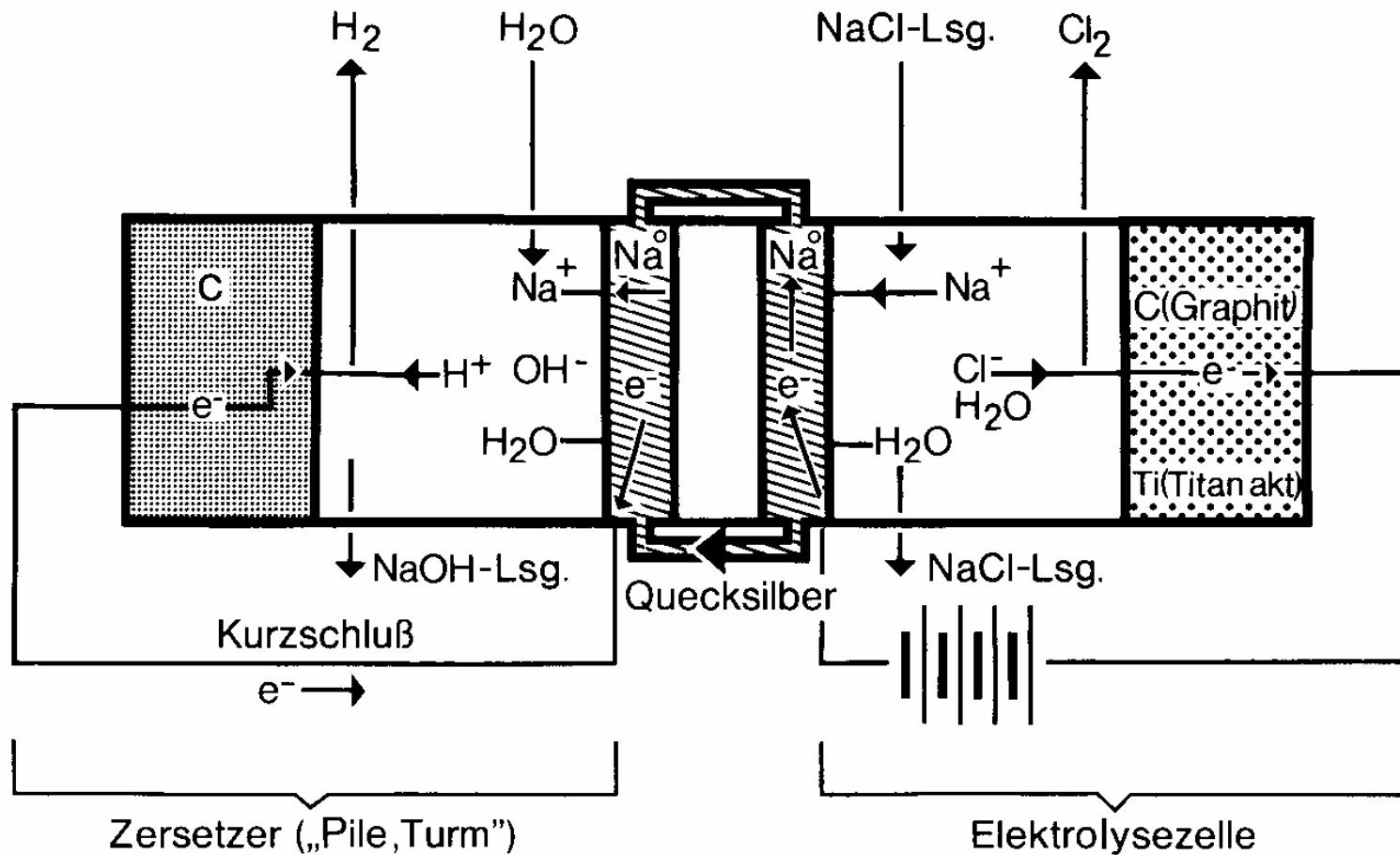


Abb. 4.137: Kastenschema der Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren



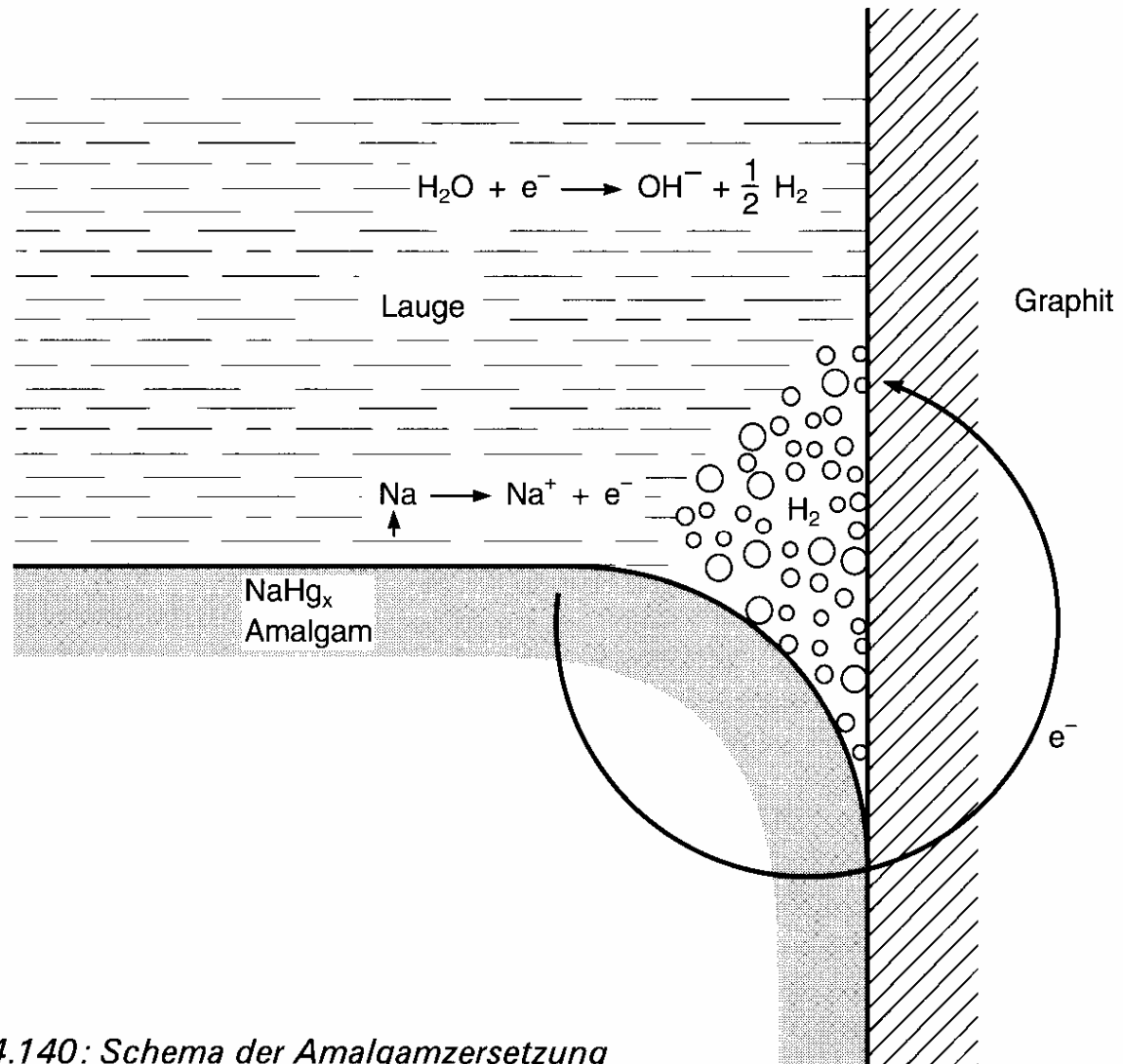


Abb. 4.140: Schema der Amalgamzersetzung



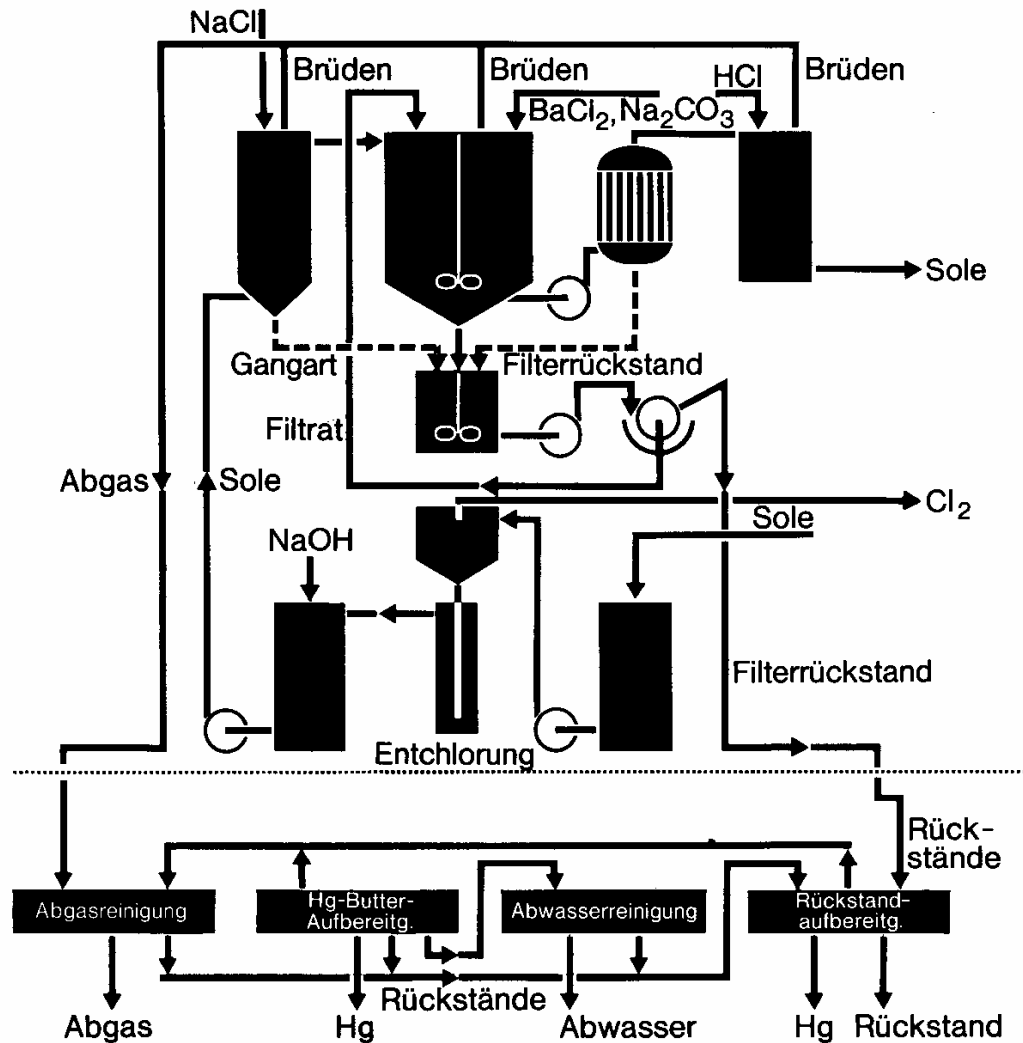


Abb. 4.165: Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, Fließschema, beginnend mit der Salzlöserei über die Solereinigung bis zur Abgabe an die Zellen (Vorbereitung des Ausgangsmaterials)



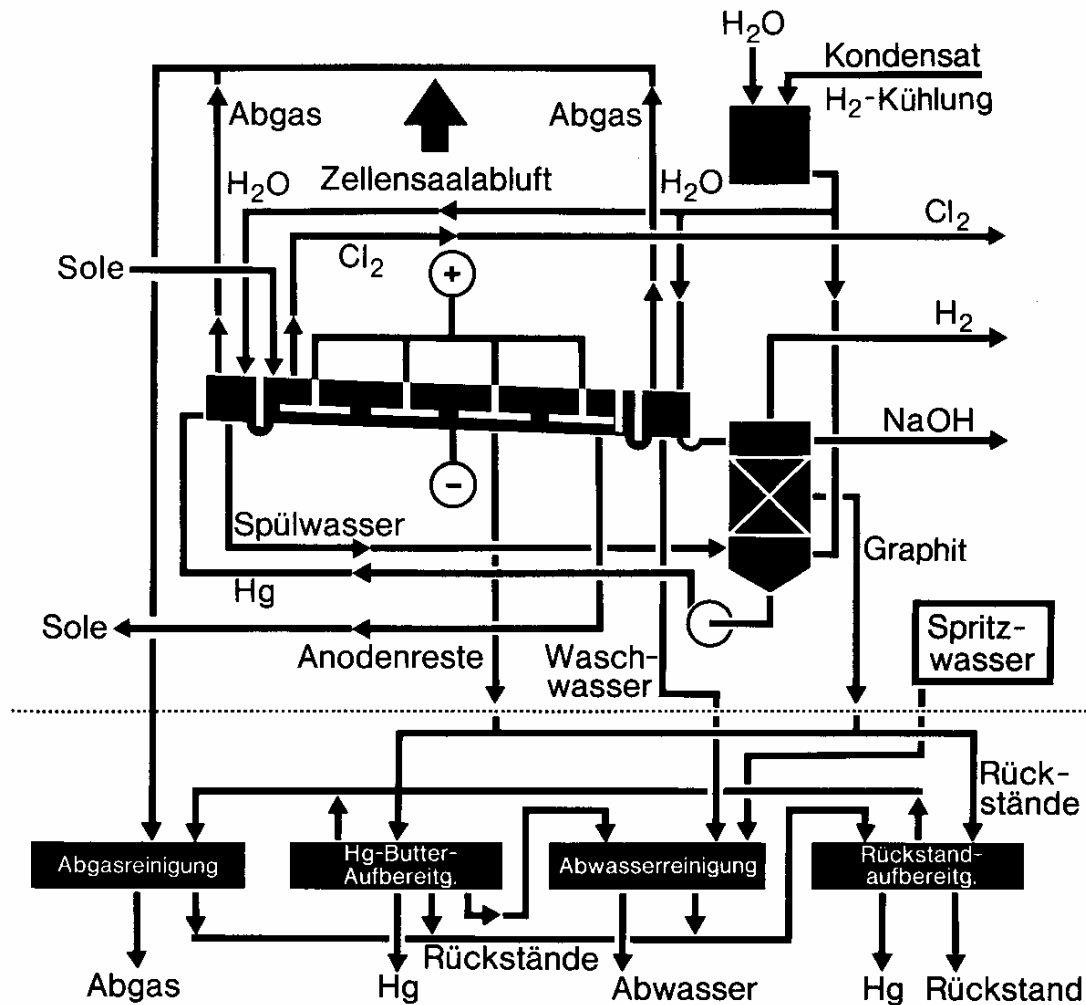


Abb. 4.166: Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, Fließschema des Zellsaals (Hauptreaktion)



	Quecksilber- verfahren	Diaphragmaverfahren		Membran- verfahren
		normal	nachgereinigt	
NaOH (%)	50	50	50	50
NaCl (%)	0,006	1	0,08	< 0,005
Na ₂ SO ₄ (%)	0,0002	0,015	0,01	—
NaClO ₃ (%)	0,0005	0,05–0,1		0,0002 0,01
SiO ₂ (mg/l)	15	180–250		15
CaO (mg/l)	15	17		15
MgO (mg/l)	3	10–20		3
Al ₂ O ₃ (mg/l)	7,5	13–20		7,5
Fe (mg/l)	7,5	5		1–2
Ni (mg/l)	—	0,3		0,3
Cu (mg/l)	—	0,3		—
Mn (mg/l)	—	0,1–0,6		—
Hg (mg/l)	0,3–0,03	—		—



	<i>Uhde</i>	<i>De Nora</i>	<i>Krebs- kosmo</i>	<i>Olin- Mathiesen</i>	<i>Solvay</i>	<i>Krebs Paris</i>
Zelltype	300–100	24M2	232–70	E812	MAT 17	15 KFM
Kathodenfläche (m ²)	30.74	26.4	23.2	28.8	17	15.4
Zellenmaße (l × b, m)	14.6 × 2.1	12.6 × 2.1	14.4 × 1.61	14.8 × 1.94	12.6 × 1.8	9.6 × 1.6
Gefälle (%)	1.5	2.0	1.8	1.5	1.7	
max. Stromaufnahme (kA)	350	270	300	288	170	160
max. Stromdichte (kA/m ²)	12.5	13	13	10	10	10.4
Zellspannung bei 10 kA/m ² (V)	4.25	3.95	4.25	4.24	4.10	4.30
Zahl der Anoden	54	48	36	96	96	24
Stromzuführung/Anode	4	4	4	2	1	4
Anzahl der Schienenverbindungen von Zelle zu Zelle	36	32	18	24	24	12
Hg-Menge/Zelle (kg)	5000	4550	2750	3800		1650
Energieverbrauch nach Gleichrichter pro t Cl ₂ (kWh/t)	3300	3080	3300	3300	3200	3400

Abb. 4.168: Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, Zusammenstellung der Betriebskennwerte von 6 Zellentypen verschiedener Hersteller



Möglichkeiten zur Energierückgewinnung aus Wasserstoff bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse

Imad Moussallem, Stefan Pinnow und Thomas Turek

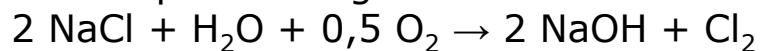
Chemie Ingenieur Technik 2009, 81, No. 4 S. 489

Weltweit 50 Mio. t/a Chlor (ca. 2004)

Energieverbrauch ca. 2400 bis 3800 kWh/t Cl₂ (für 50 Gew.-% NaOH)

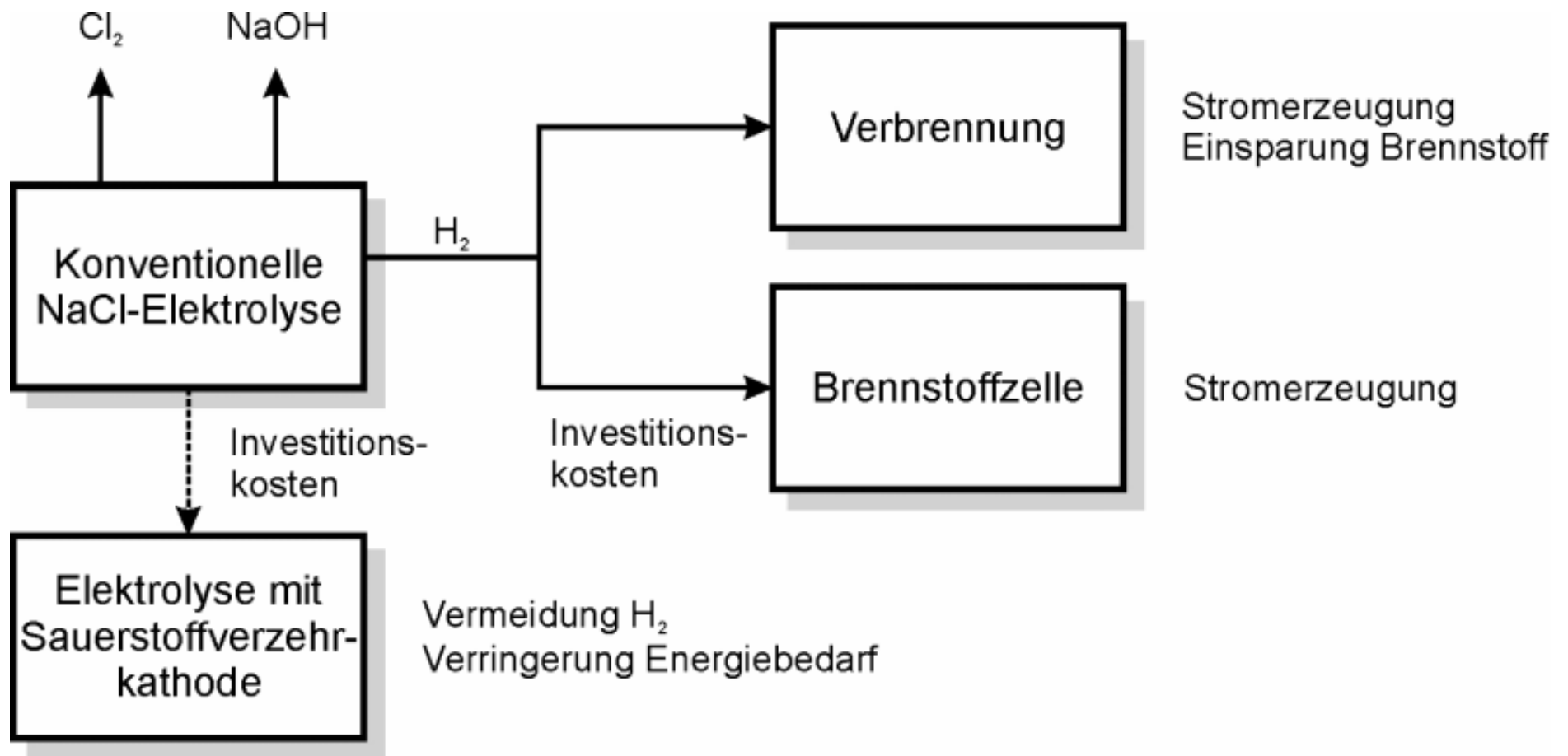
Energieeinsparmöglichkeiten:

1. Die Verbrennung von Wasserstoff in Feuerungsanlagen, wodurch Erdgas oder andere Brennstoffe für die Bereitstellung von Wärme und/oder elektrischer Energie eingespart werden können. Neben der chemischen Nutzung von Wasserstoff, die in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet werden soll, ist dies der gebräuchlichste in der Technik angewendete Weg.
2. Die Verstromung von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle. Diese Möglichkeit wird gegenwärtig in verschiedenen Demonstrationsprojekten, u. a. von Dow Chemicals in Zusammenarbeit mit General Motors am Standort Freeport, USA und von Akzo Nobel in Zusammenarbeit mit NedStack am Standort Delfzijl, Niederlande, praktisch erprobt.
3. Die Vermeidung der Entstehung von Wasserstoff durch Einsatz so genannter Sauerstoffverzehrkathoden (SVK). Wie bei einer alkalischen Brennstoffzelle wird hier der zugegebene Sauerstoff elektrochemisch reduziert, sodass sich folgende stöchiometrische Gleichung für den Gesamtprozess ergibt:



Gleichzeitig verringert sich der Energiebedarf für die Elektrolyse beträchtlich. Die neue Technik der Sauerstoffverzehrkathoden wurde von der Bayer MaterialScience AG in Kooperation mit Uhdenora für die Elektrolyse von HCl-Lösungen bereits großtechnisch realisiert. In einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekt im Rahmen des Klimazwei-Forschungsprogramms soll dieses Prinzip auch auf die Chlor-Alkali-Elektrolyse übertragen werden.



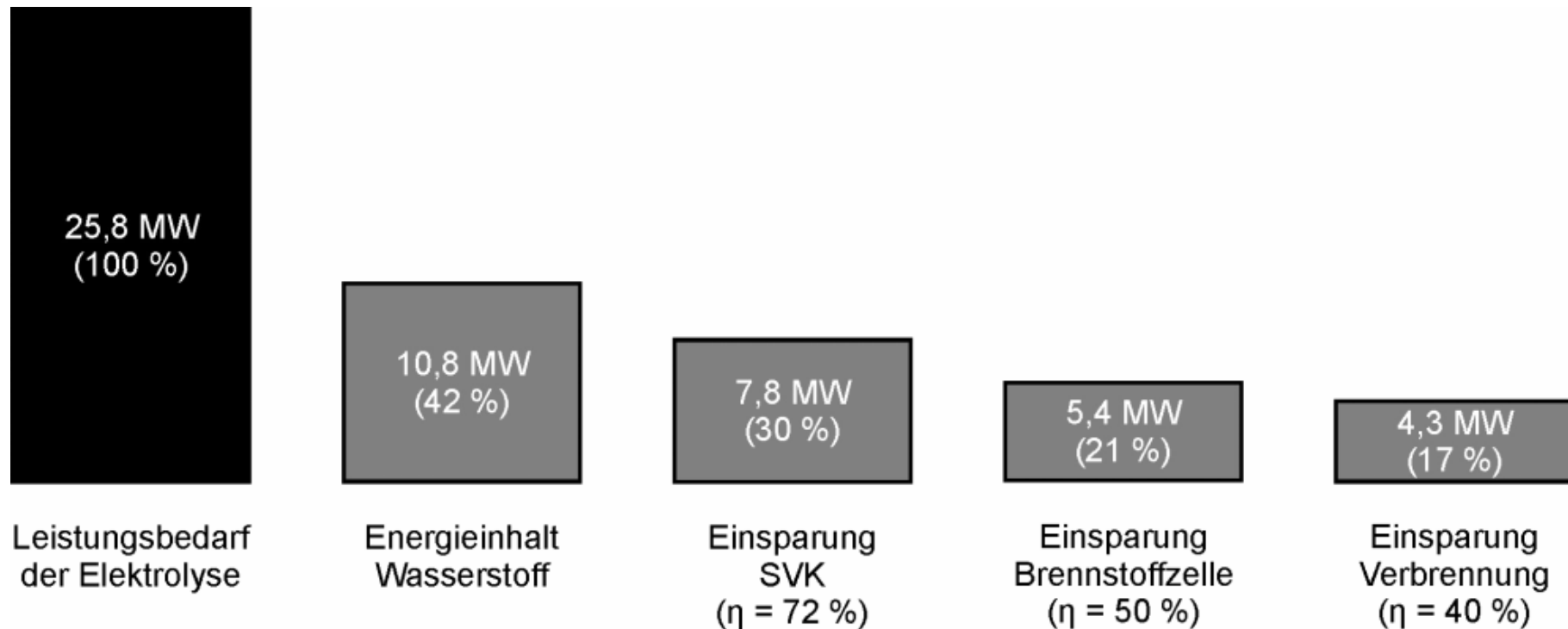


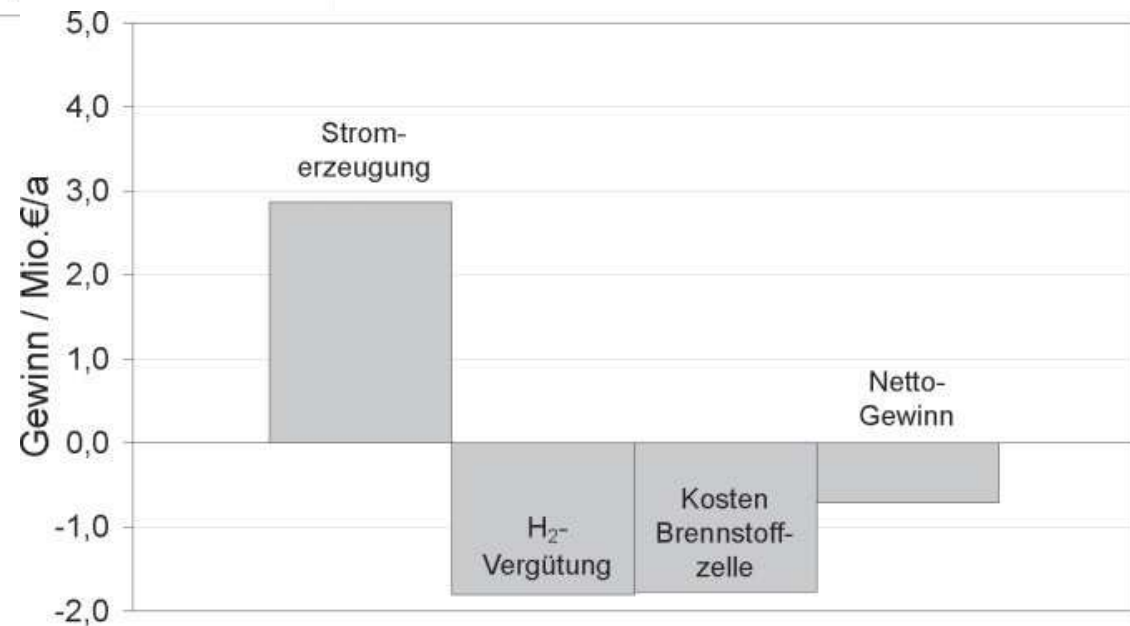
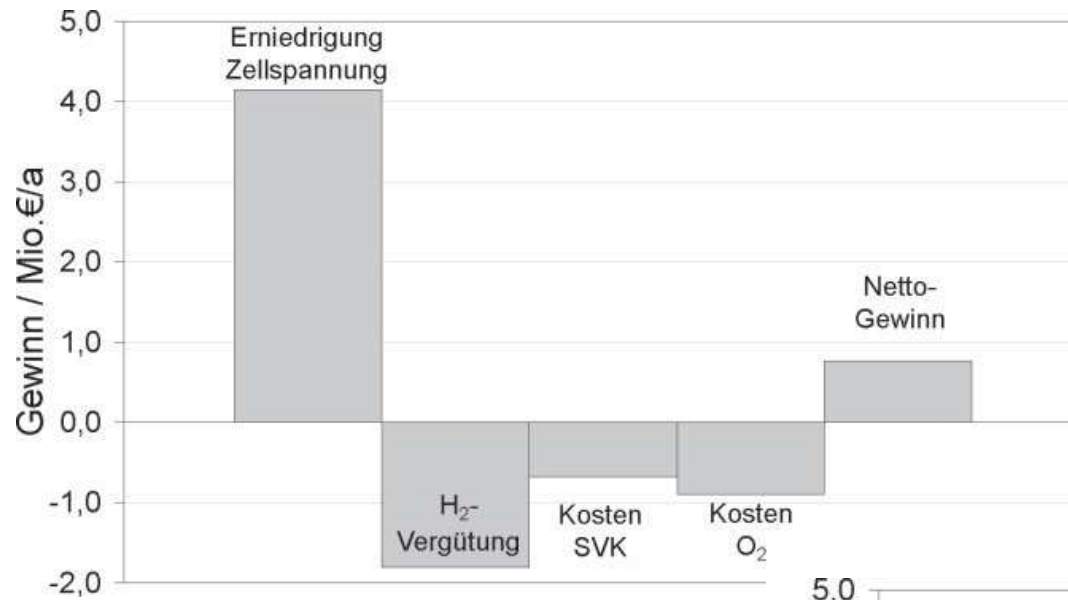
Der erzeugte Wasserstoff enthält also mit 42% einen beträchtlichen Anteil der insgesamt für die Elektrolyse aufgewendeten elektrischen Energie.

Bei vollständiger Umwandlung der im Wasserstoff chemisch gespeicherten in elektrische Energie ergibt sich gemäß: $U_{th} = \Delta_R H / z F$ eine theoretische Spannung von $U_{th} = 1,253 \text{ V}$, praktisch allerdings weniger mit ca. $\eta = 50 \%$, d.h. Verringerung der Zellspannung um ca. $1,253 \text{ V}/2$.

Dagegen mit SVK Verringerung der Zellspannung um 0,9 bis 1,0 V, d.h. ca. $\eta > 72 \%$.

Bei thermischer Verstromung des Wasserstoffs ergibt sich $\eta = 40 \%$





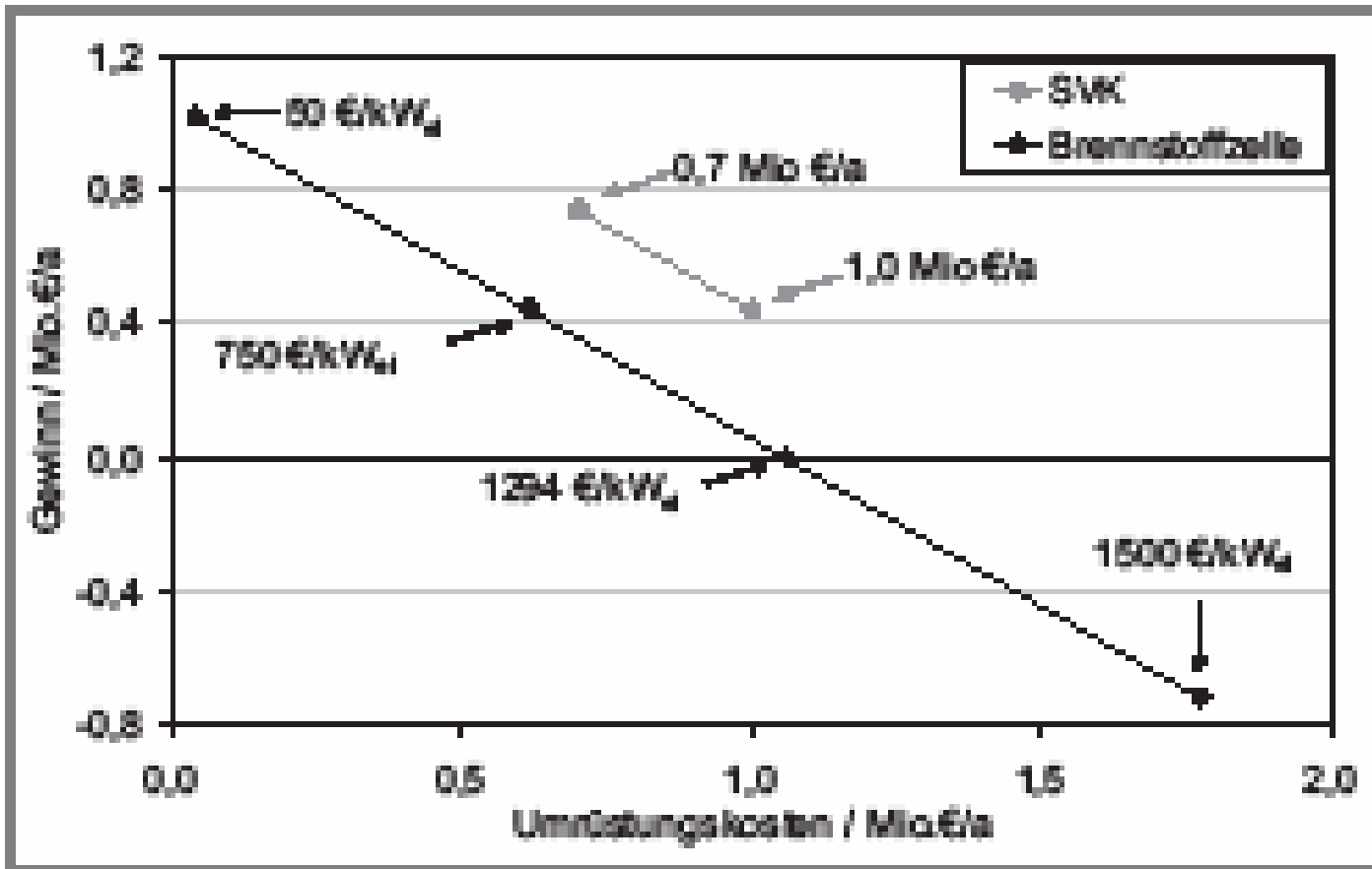


Abbildung 4. Erzielbarer Gewinn bei Umrüstung auf SVK-Elektrolyse bzw. H_2 -Nutzung in einer Brennstoffzelle als Funktion der Umrüstungskosten (Strompreis 60 €/MWh).



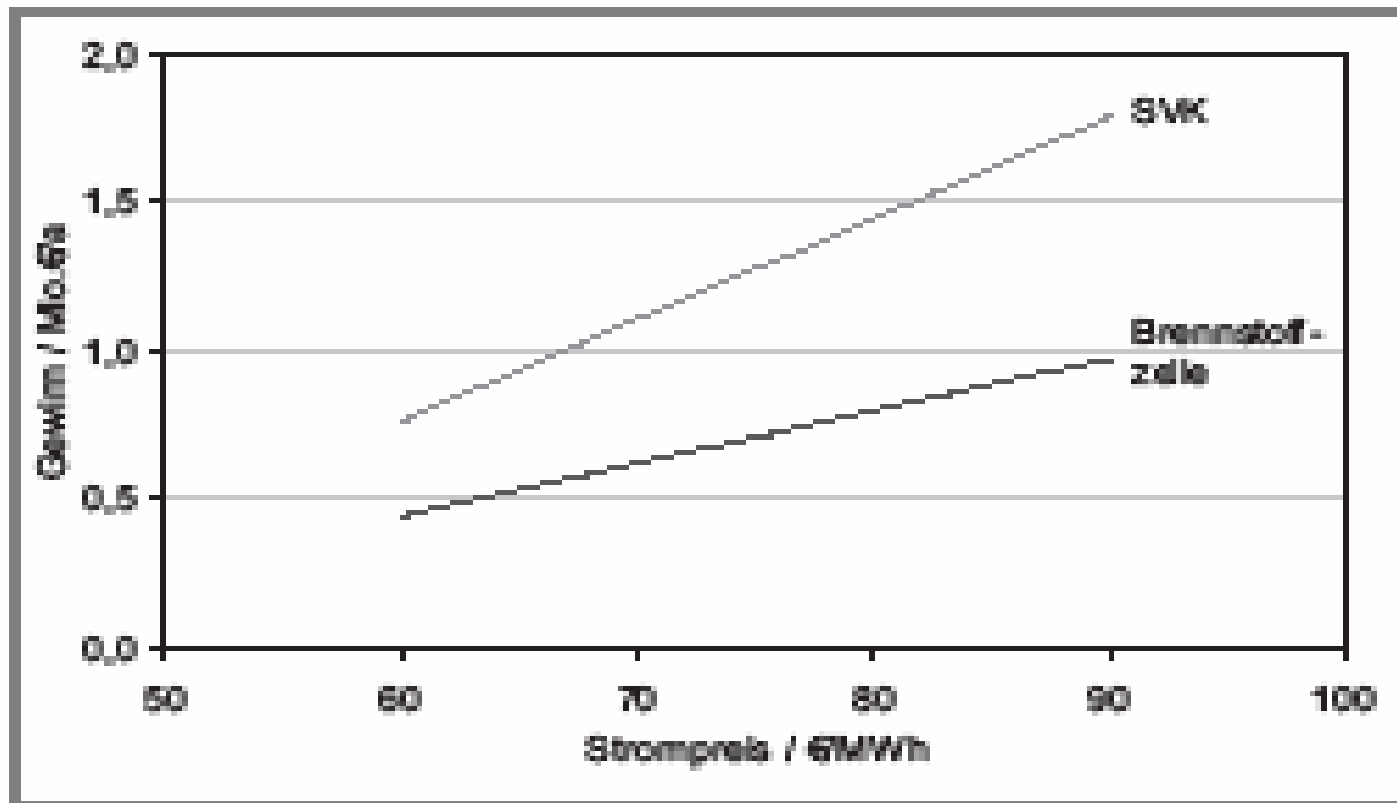
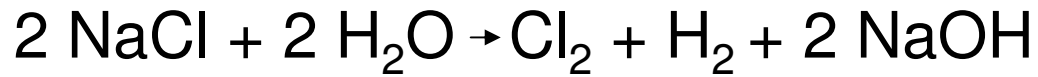


Abbildung 5. Erzielbarer Gewinn bei Umrüstung auf SVK-Elektrolyse bzw. H_2 -Nutzung in einer Brennstoffzelle als Funktion des Strompreises (Umrüstkosten SVK 0,7 Mio. €/a, Investitionskosten Brennstoffzelle 750 €/kW_{el}).



Chlor-Alkali-Elektrolyse



oder



Grafitanode

Stahlblechkathode

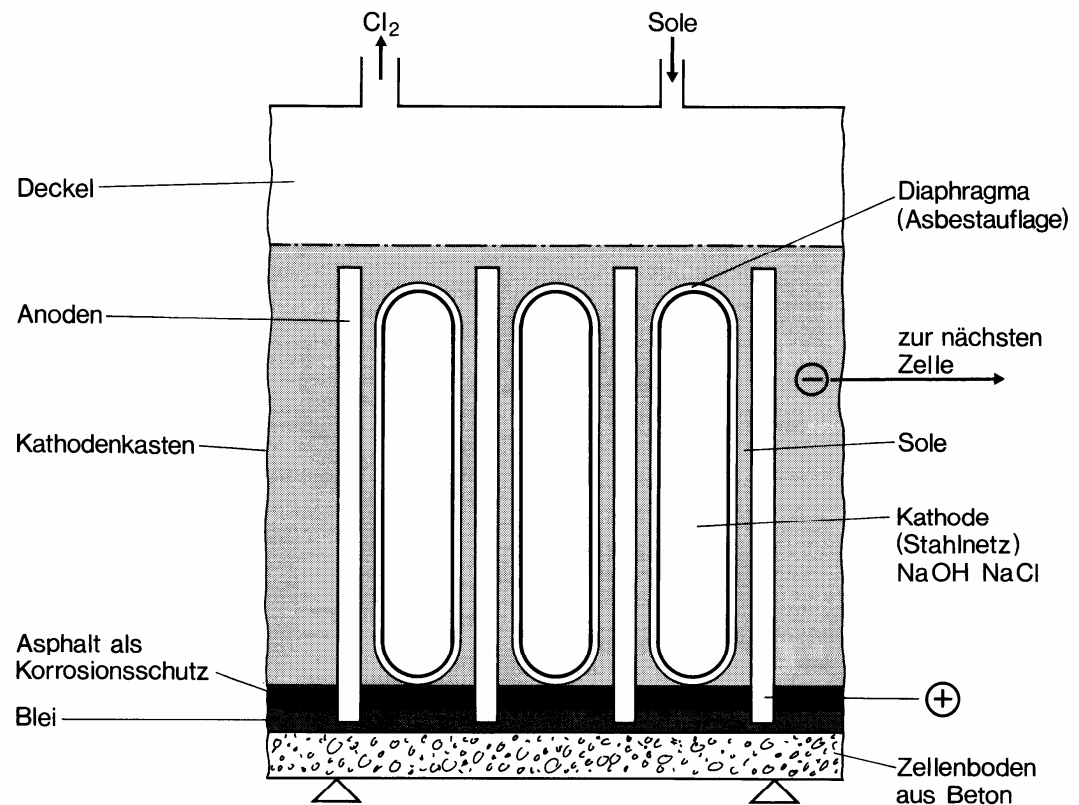


Abb. 4.127: Querschnitt durch eine Zelle der Alkalichloridelektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren, Bauart Hooker, mit gefülltem Kathodenraum



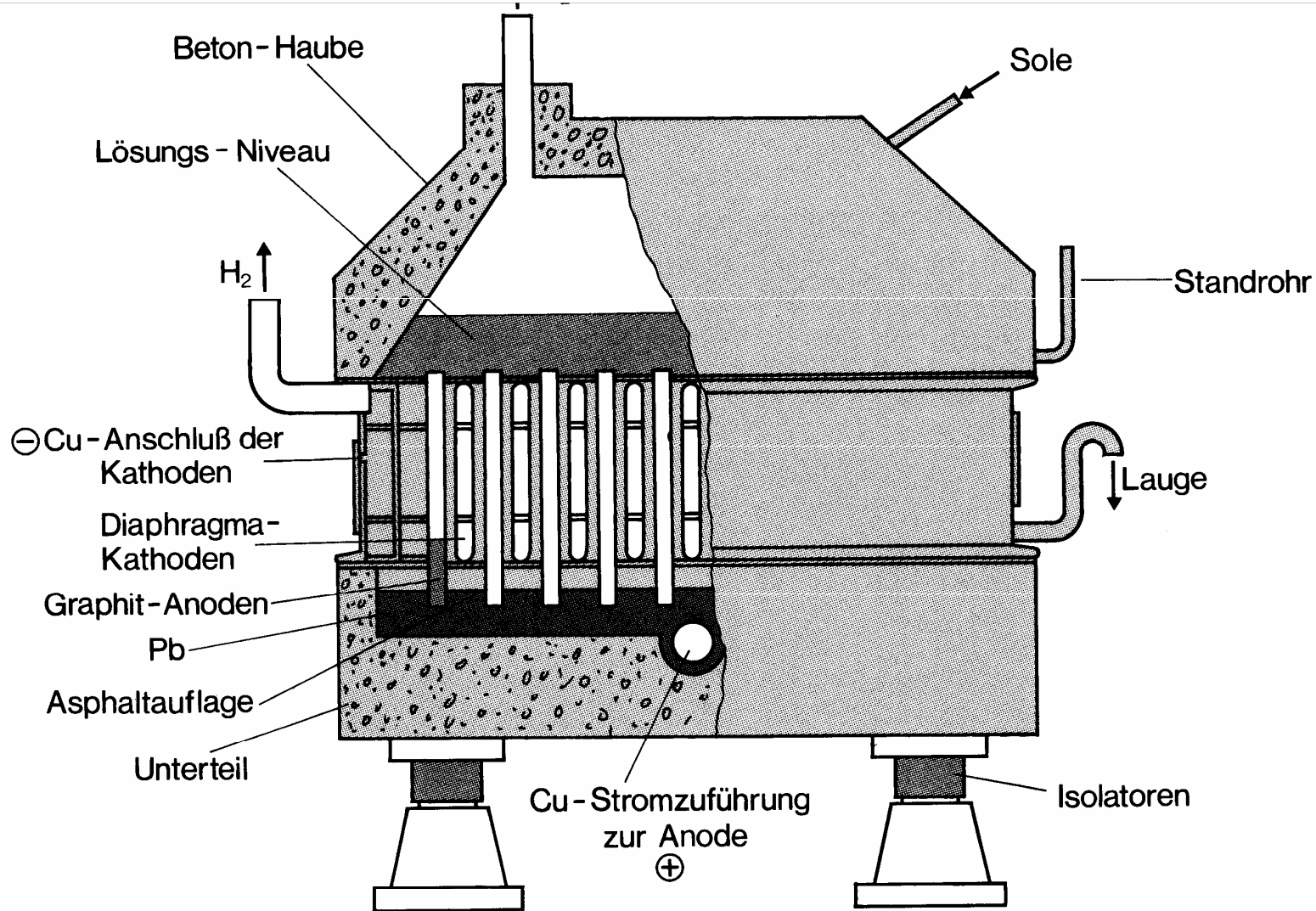


Abb. 4.128: Schemazeichnung einer Zelle der Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Diaphragmverfahren Bauart Hooker



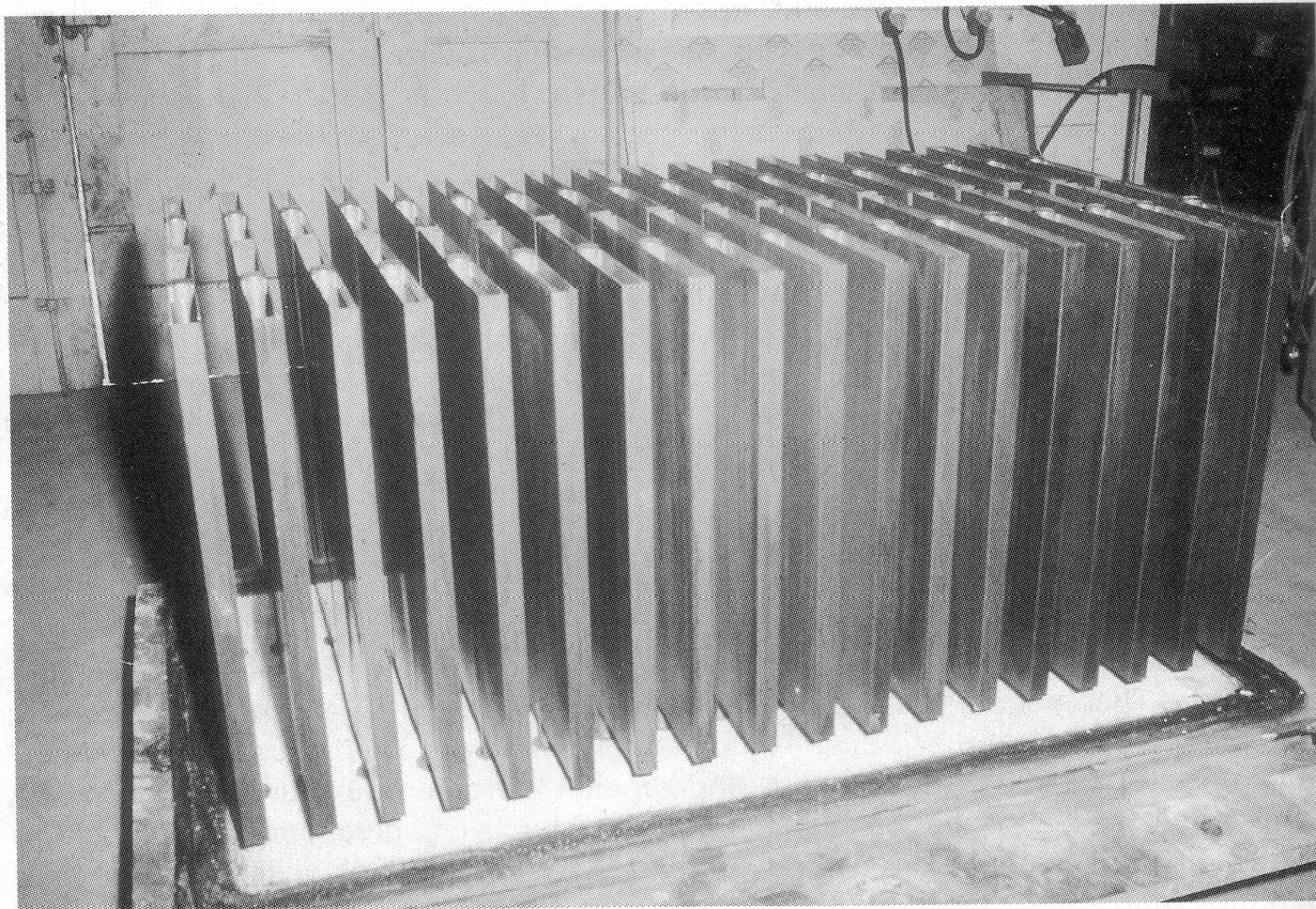


Abb. 4.129: Bodenplatte einer modernen Zelle der Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren mit aufgeschraubten aktivierten Titananoden. Die Bodenplatte ist aus Stahl und auf der Oberseite gummiert gegen den Angriff der Elektrolyten



2001: Diaphragmaverfahren
weltweit 42 %, Westeuropa 23
%

Amalgamverfahren weltweit 19
%, Westeuropa 54 %

Membranverfahren: 25 %
weniger Energiebedarf, seit
1987 Neuanlagen nur hiermit;
Marktanteil Westeuropa 1997
10 %, 2003 32 %

Bei 42 Mio JaTo Chlor: 1 mV
weniger Zellspannung = 32 Mio
kWh weniger Energie; gleicher
Effekt mit 0,03 % gesteigerter
Stromausbeute, mit Membran-
verfahren 98 % noch nach 4
Jahren, allerdings: max. 0,02
ppm Mg^{2+} oder Ca^{2+} , saurer
Anolyt (pH = 2) führt zu < 03
% O_2 in Cl_2 , keine Chlordestil-
lation mehr nötig.

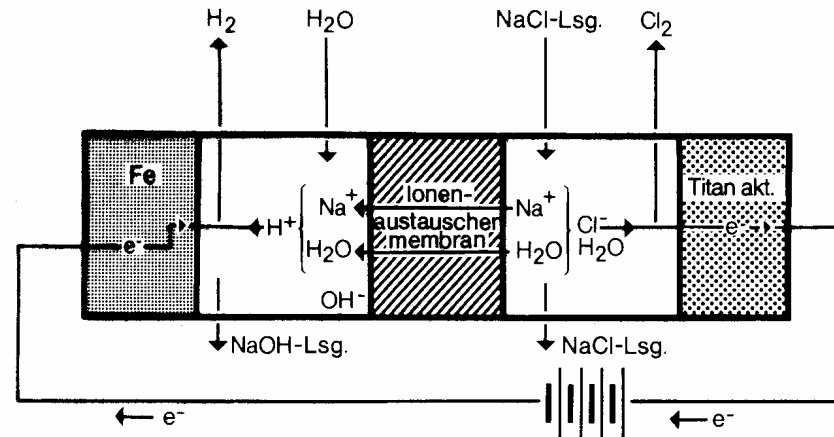


Abb. 4.4: Kastenschema der Alkalichloridelektrolyse nach dem Membranverfahren

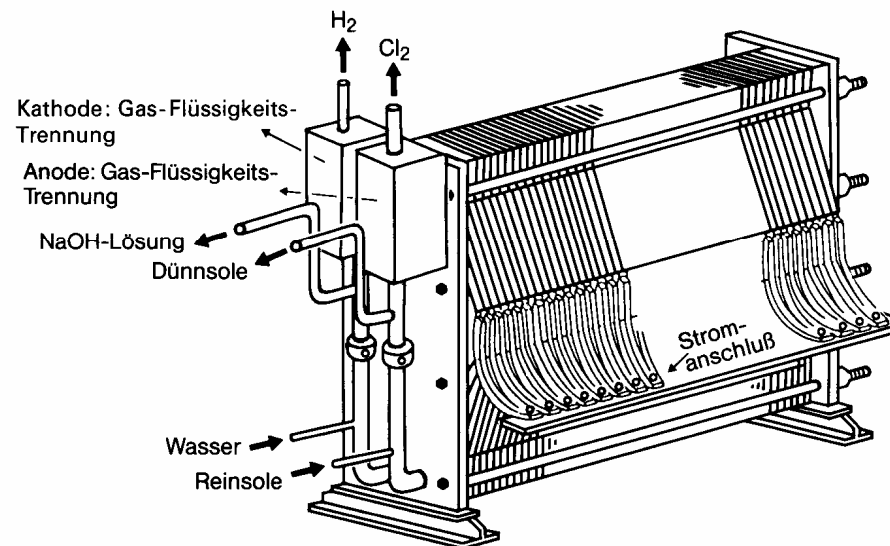


Abb. 4.5: Alkalichloridelektrolyse nach dem Membranverfahren. Monopolarer AZEC-Elektrolyseur (nach C. Jackson, Modern Chlor Alkaly Technology)



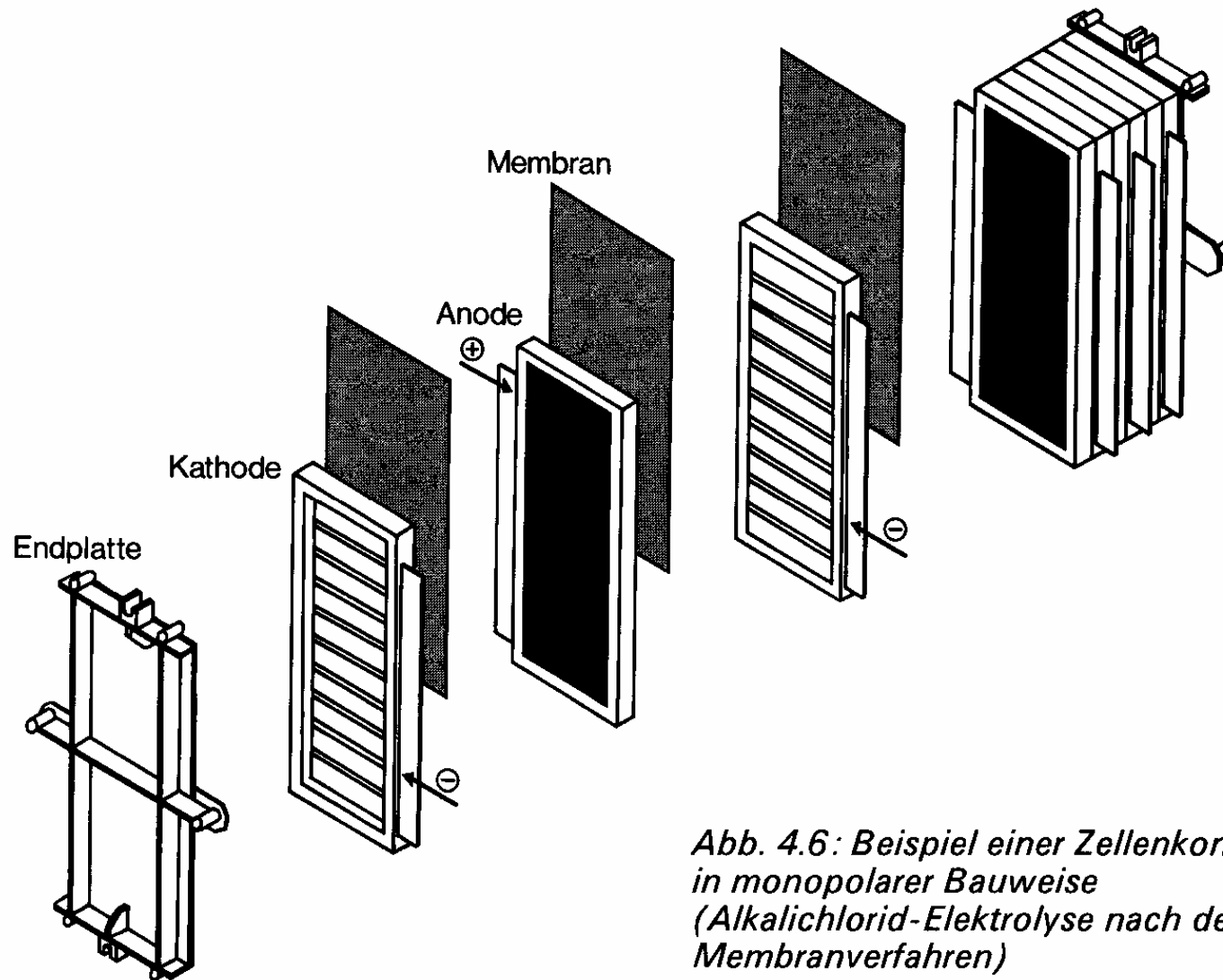
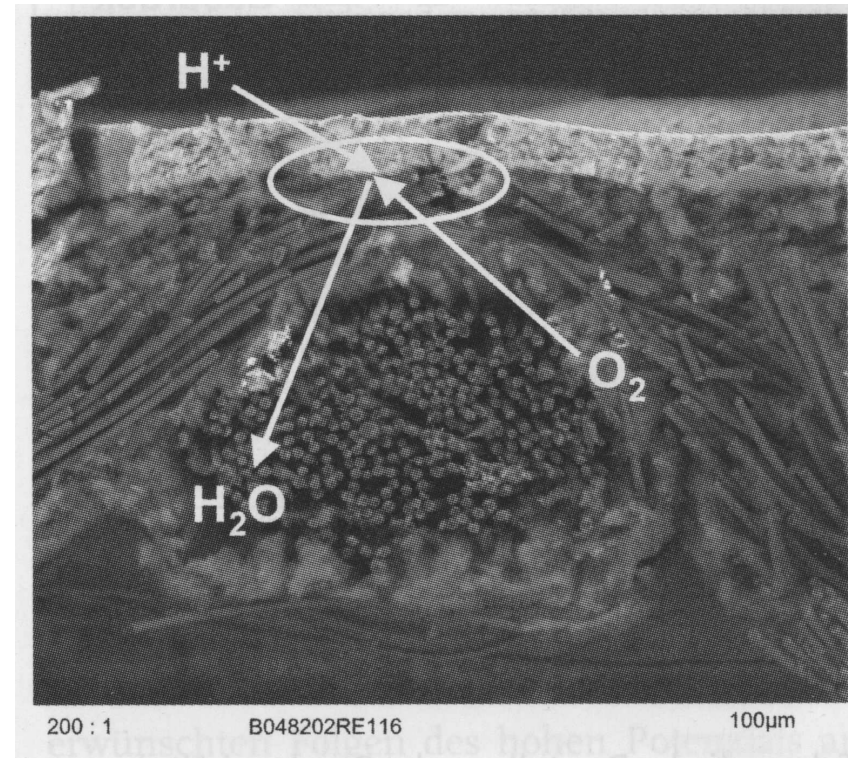
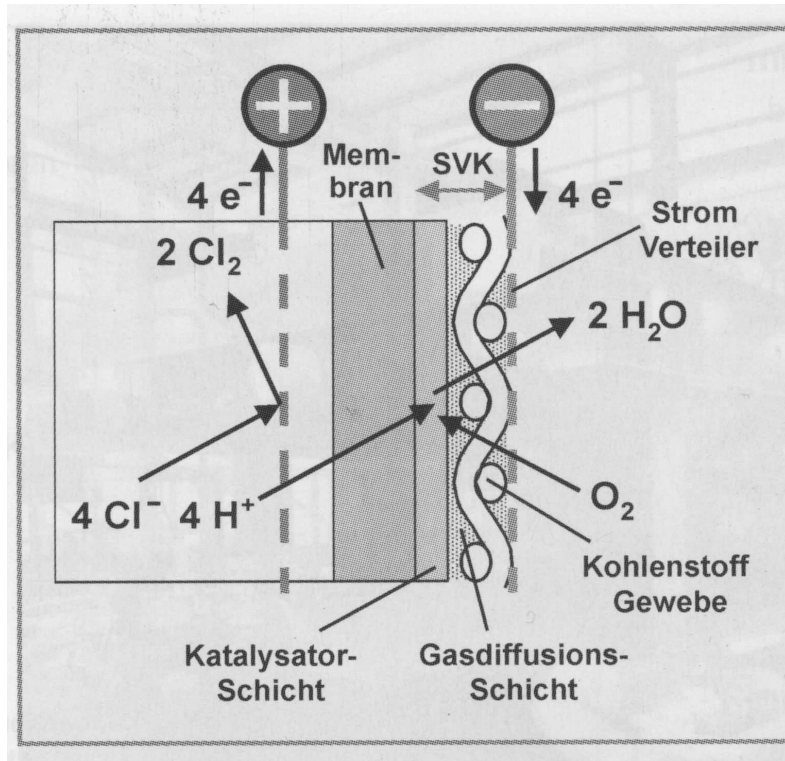


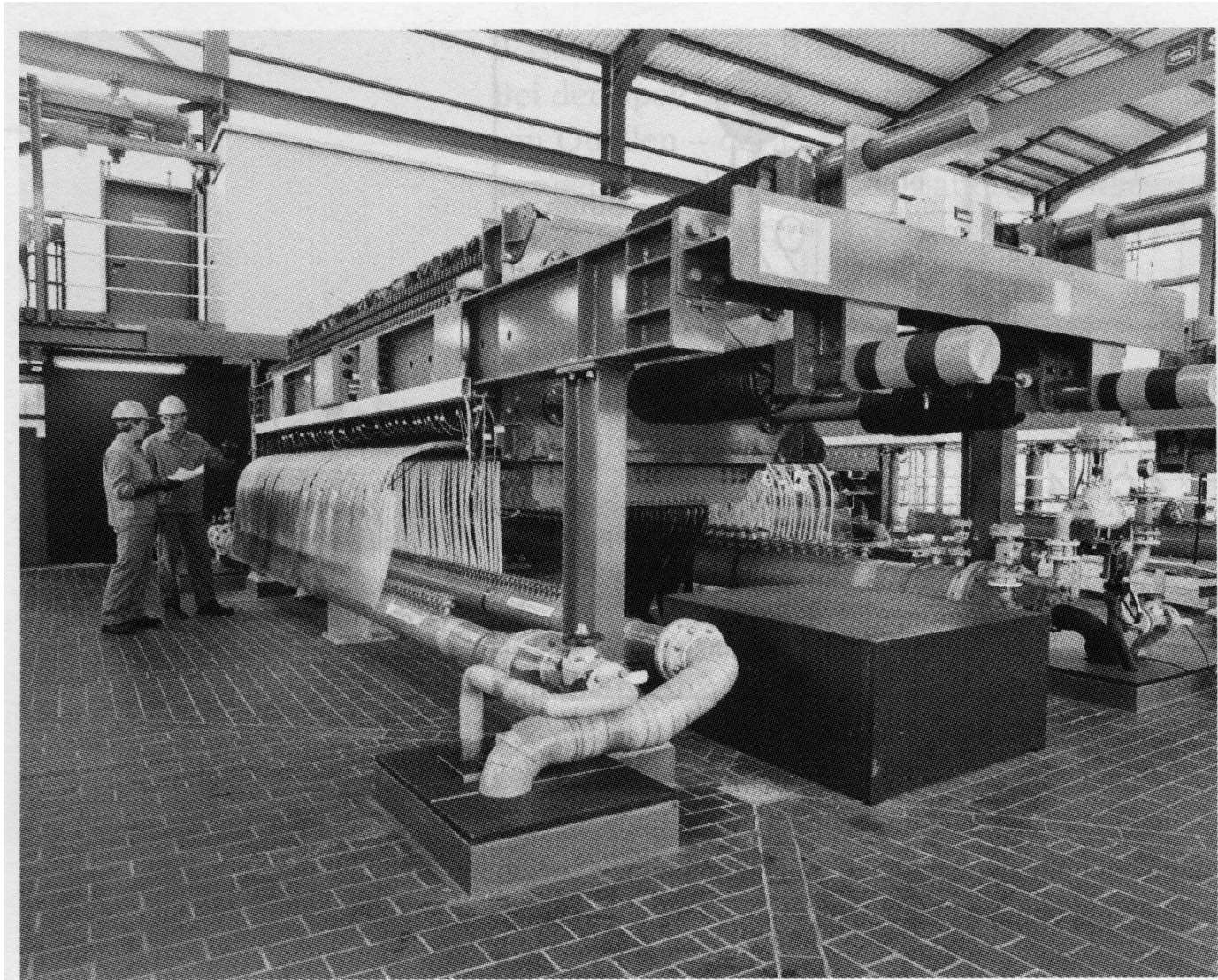
Abb. 4.6: Beispiel einer Zellenkonstruktion in monopolarer Bauweise (Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Membranverfahren)

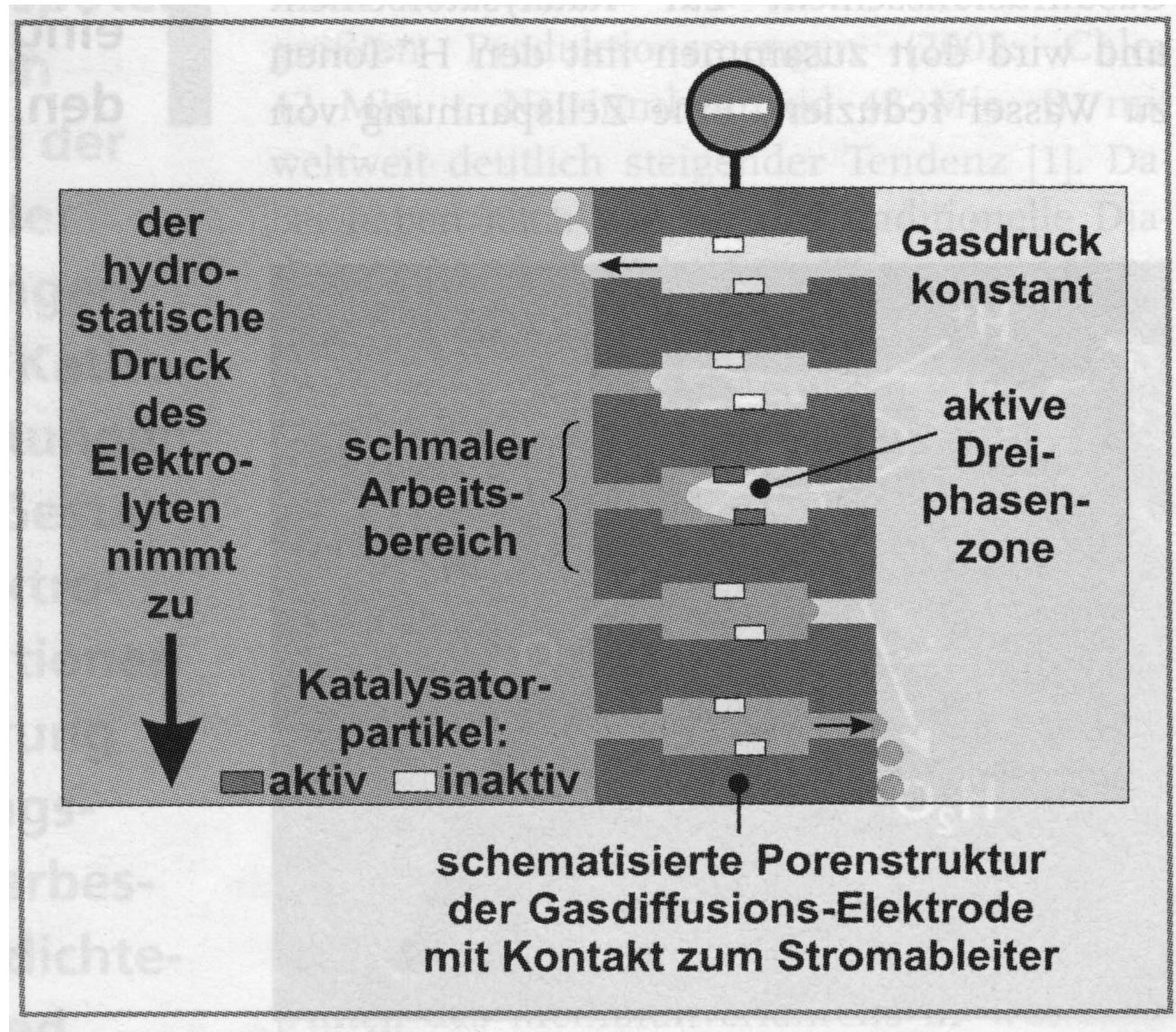


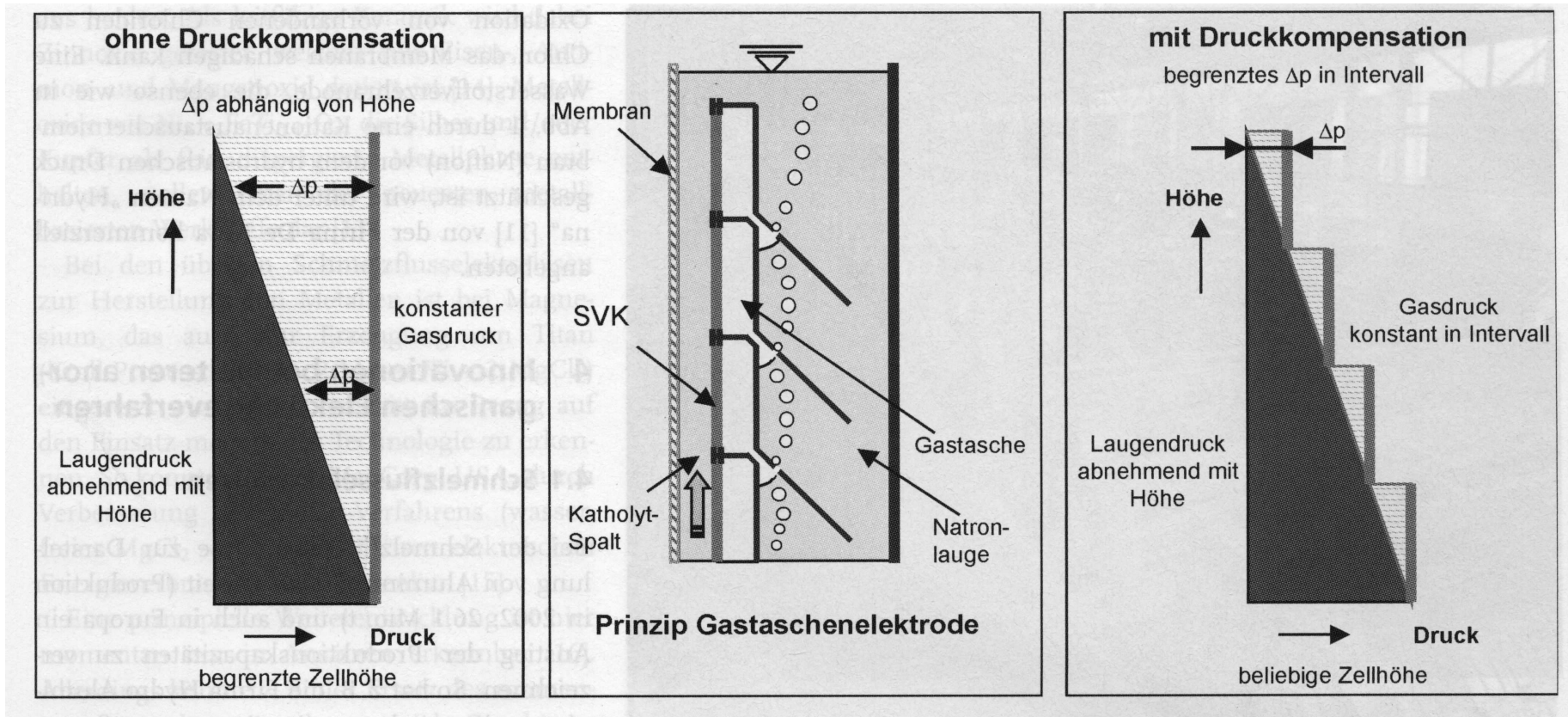


Warum nur HCl und nicht NaCl: Protonen sind stärker solvatisiert, nehmen mehr Wasser durch die Membran mit und halten sie so feucht







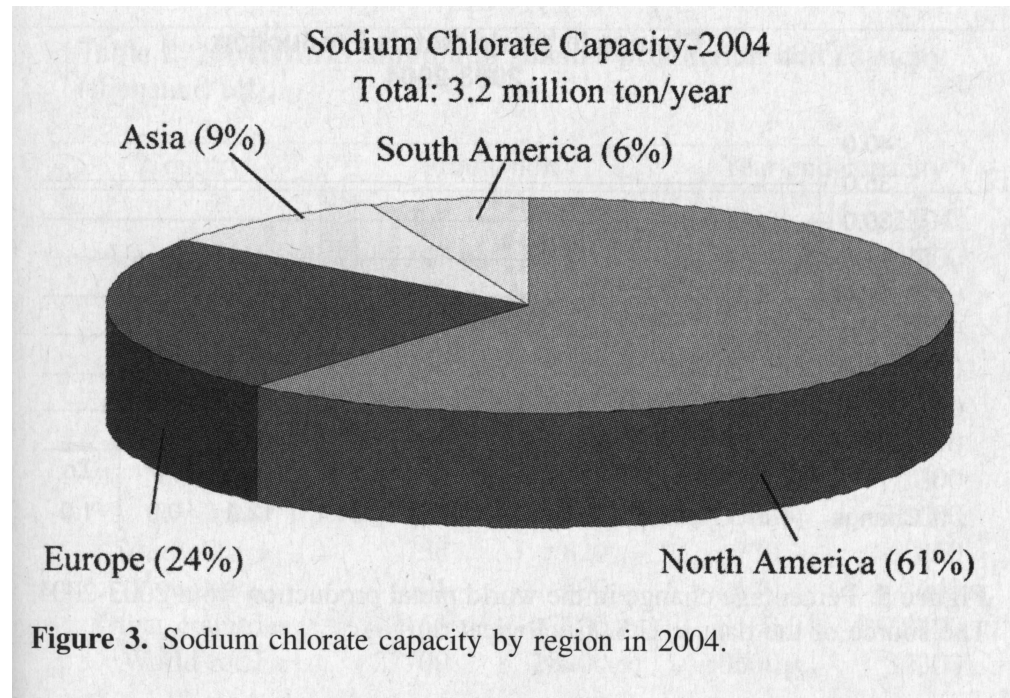


1985 2400 kWh Energie je Tonne NaOH

2005 2000 kWh Energie je Tonne NaOH (bei jeweils 4 kA m⁻²)

Inzwischen statt 4 kA m⁻² 6 kA m⁻², d.h. geringere Investitionskosten





Chloratherstellung

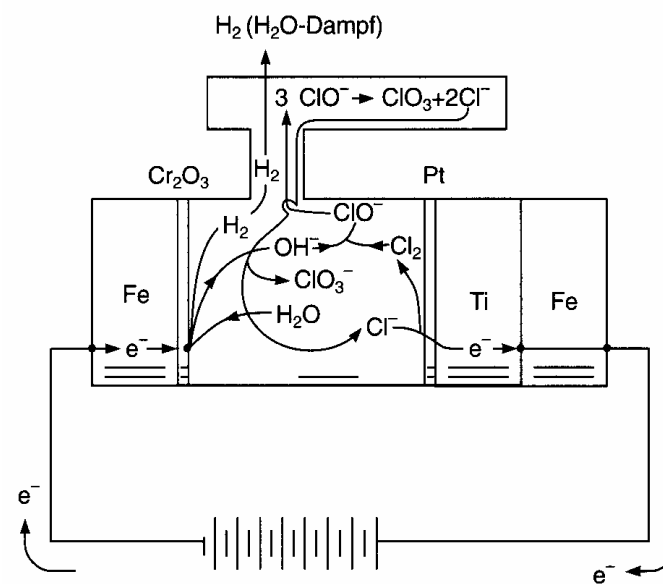
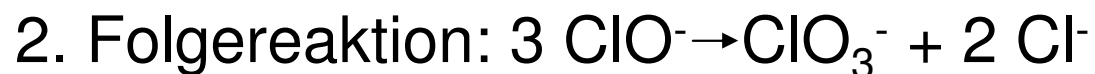
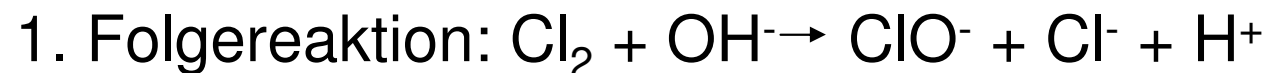
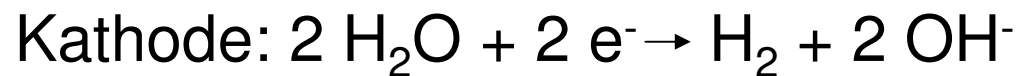
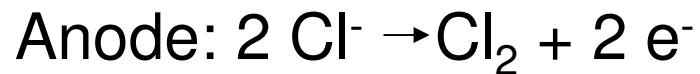


Abb. 4.1 a: Prinzipschema der NaClO_3 -Elektrolyse



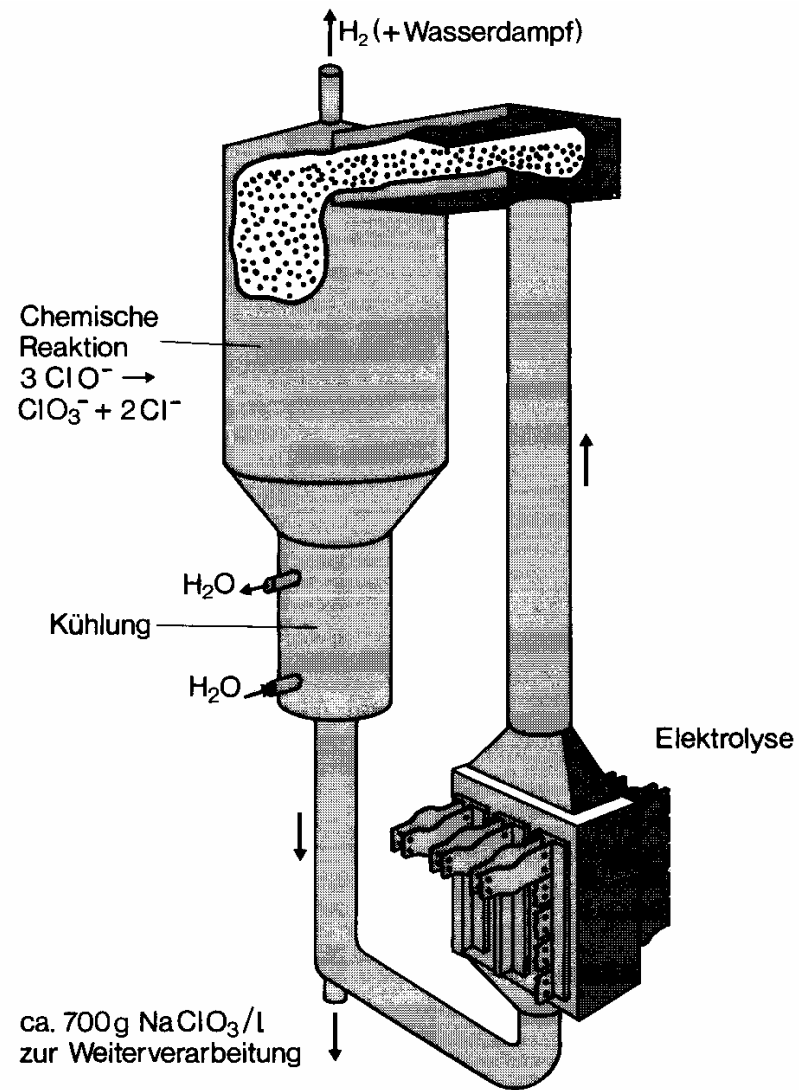
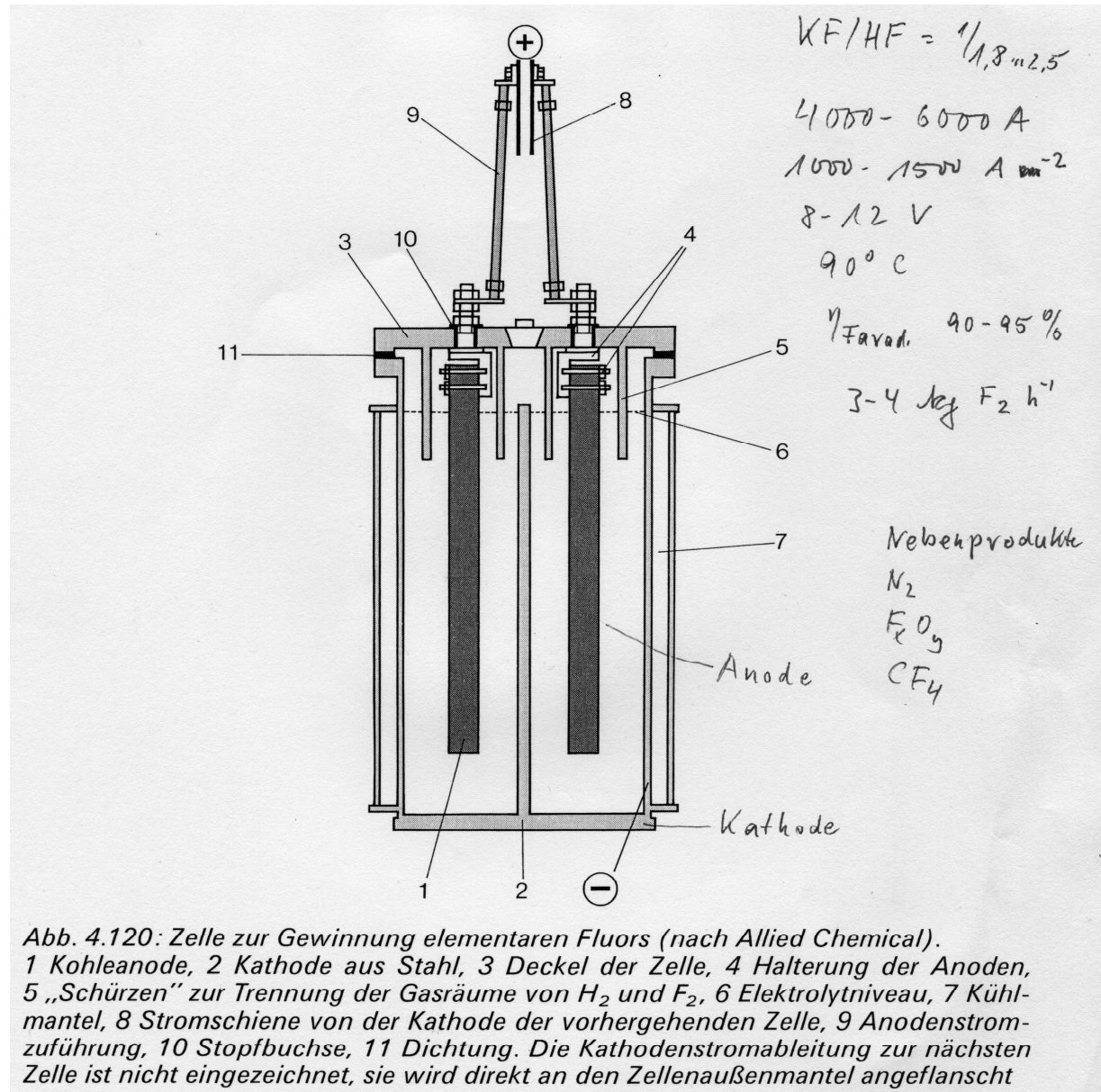


Abb. 4.1 b: Natriumchloratzelle, Reaktorsystem nach Krebs (nach Winnacker-Küchler, 4. Auflage)



1.3 Fluorid-Elektrolyse



1.4 Organische Elektrosynthesen

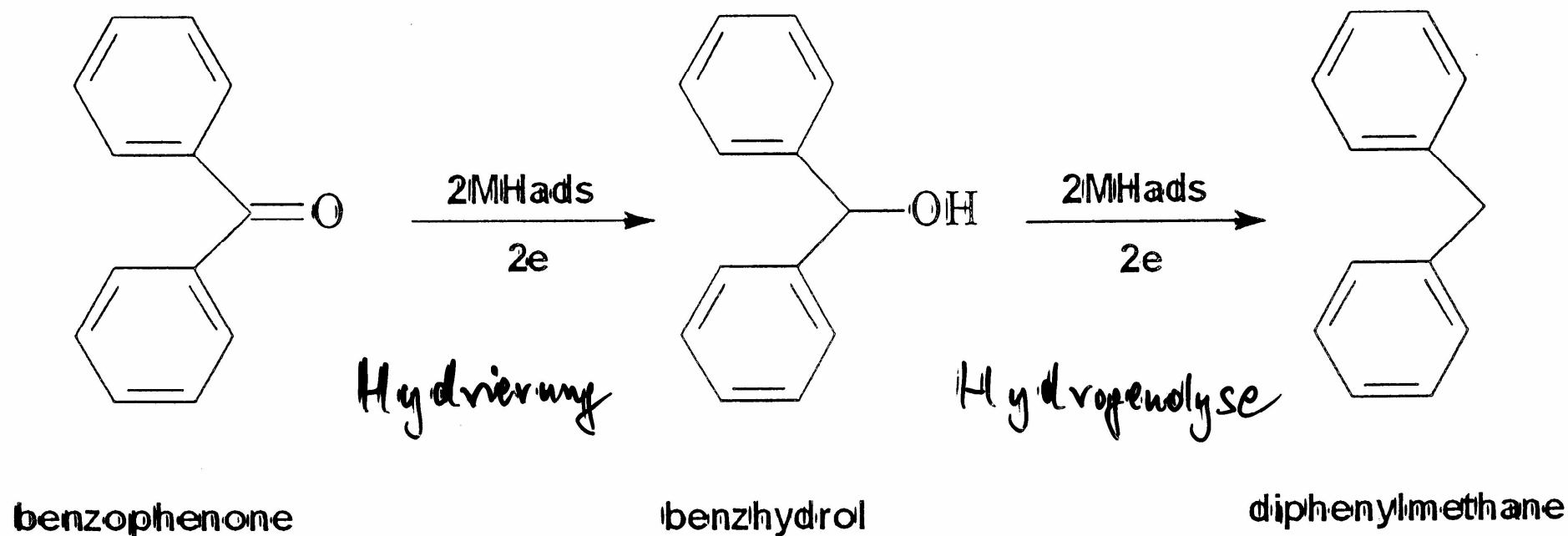


Figure 1. Reaction scheme for benzophenone hydrogenation



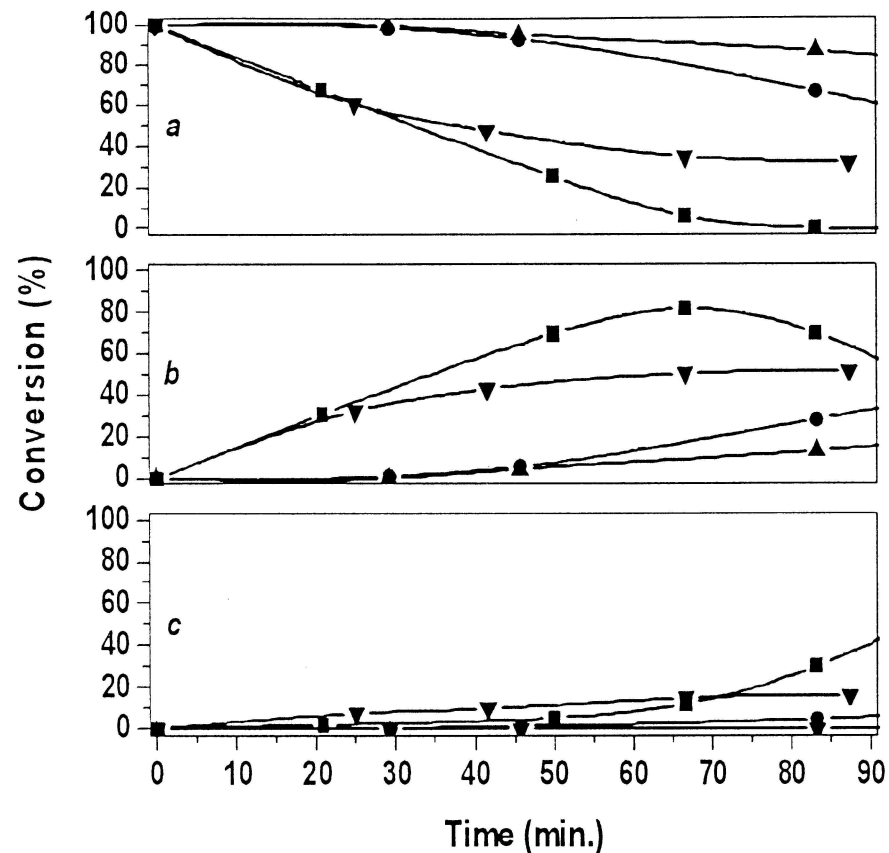


Figure 2. Benzophenone (a) conversion to benzhydrol (b) and diphenylmethane (c) in CH process: (■) 10% Pd/Alumina + acetic acid; (▼) 10% Pd/Alumina + phosphoric acid; (▲) finely divided Pd + acetic acid; (●) finely divided Pd + phosphoric acid.



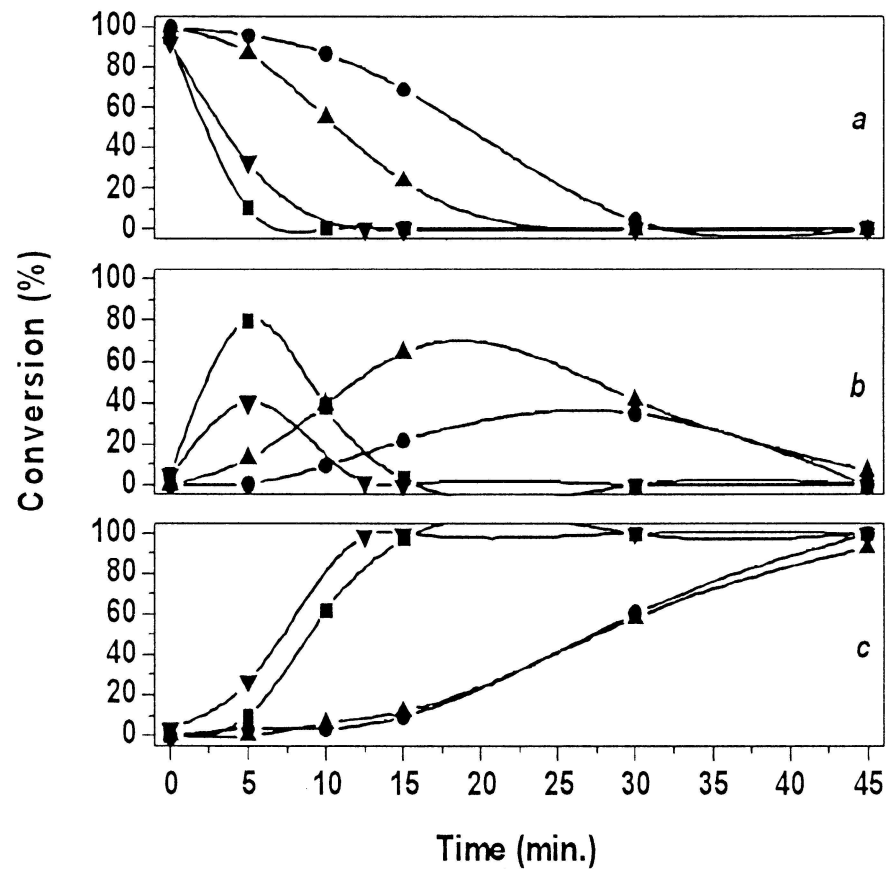


Figure 3. Benzophenone (a) conversion to benzhydrol (b) and diphenylmethane (c) in ECH process: (■) 10% Pd/Alumina + acetic acid; (▼) 10% Pd/Alumina + phosphoric acid; (▲) finely divided Pd + acetic acid; (●) finely divided Pd + phosphoric acid.



Bauweise	Bipolar, Filterpressenprinzip
Anoden-Kathodenfläche	1 m ²
Kathodenmaterial	Blei
Anodenmaterial	Blei/Silberlegierung, auch Graphit
Abstand Anode-Kathode	6 mm
Diaphragma	Ionenaustauschermembran

Die Grunddaten der Elektrolyse sind:

Zellspannung (V)	8 bis 15
Stromdichte (kA/m ²)	3 bis 10
Stromausbeute (%)	90
Materialausbeute (%)	95
Energiebedarf (kWh/kg)	4
Standzeit der Membranen (h)	2000
Anolyt	verdünnte Schwefelsäure
Katholyt	ca. 50% Acrylnitril Tetraethylammoniumsalz der Toluolsulfonsäure, bei- des in wäßriger Lösung
pH-Wert	schwach alkalisch bis sauer, je nach dem verwendeten Kathodenmaterial



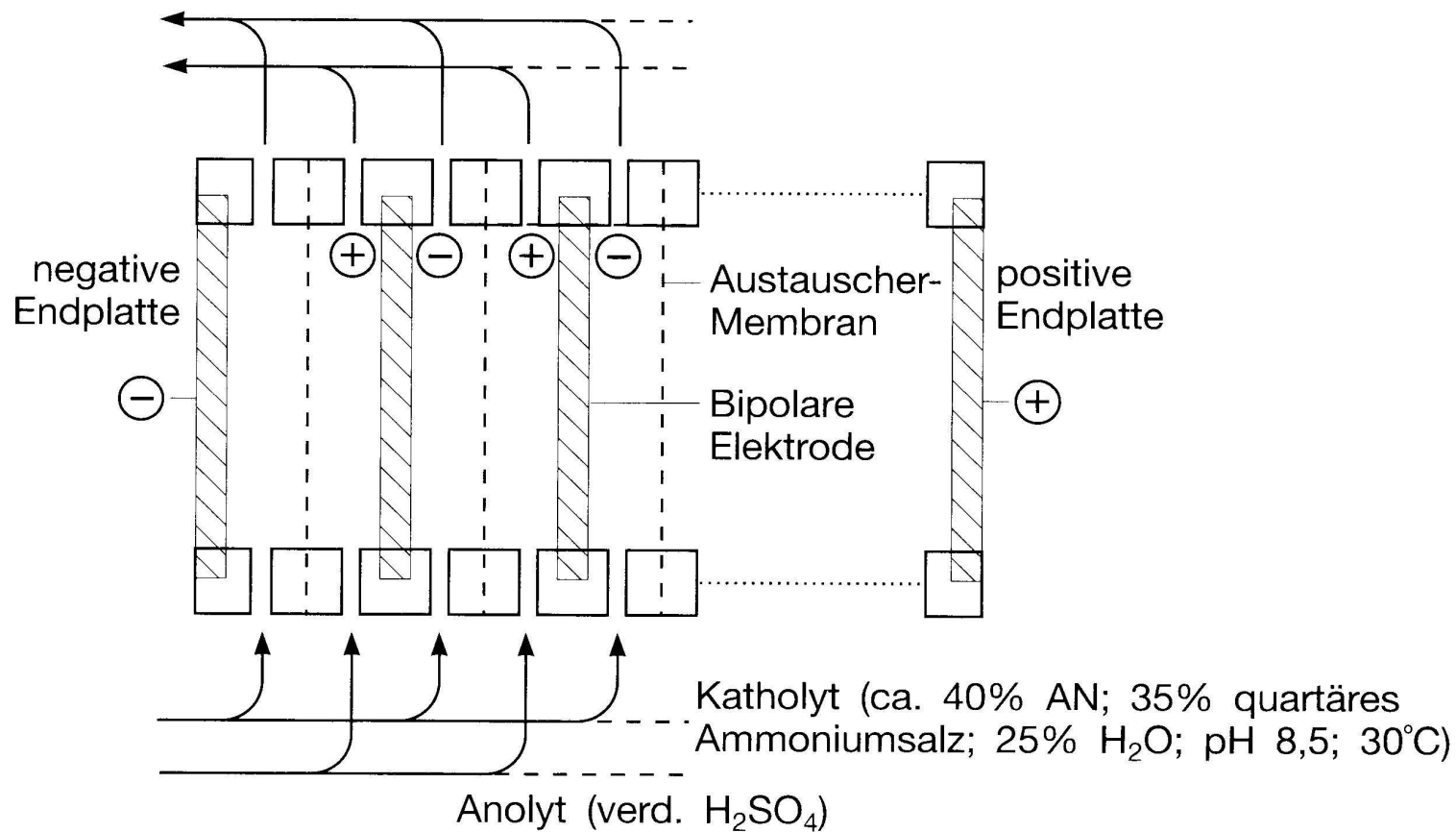


Abb. 4.204: Organische Elektrochemie, Prinzipaufbau einer Elektrolysezelle zur Elektrodimerisierung von Acrylnitril (alte geteilte Zelle)



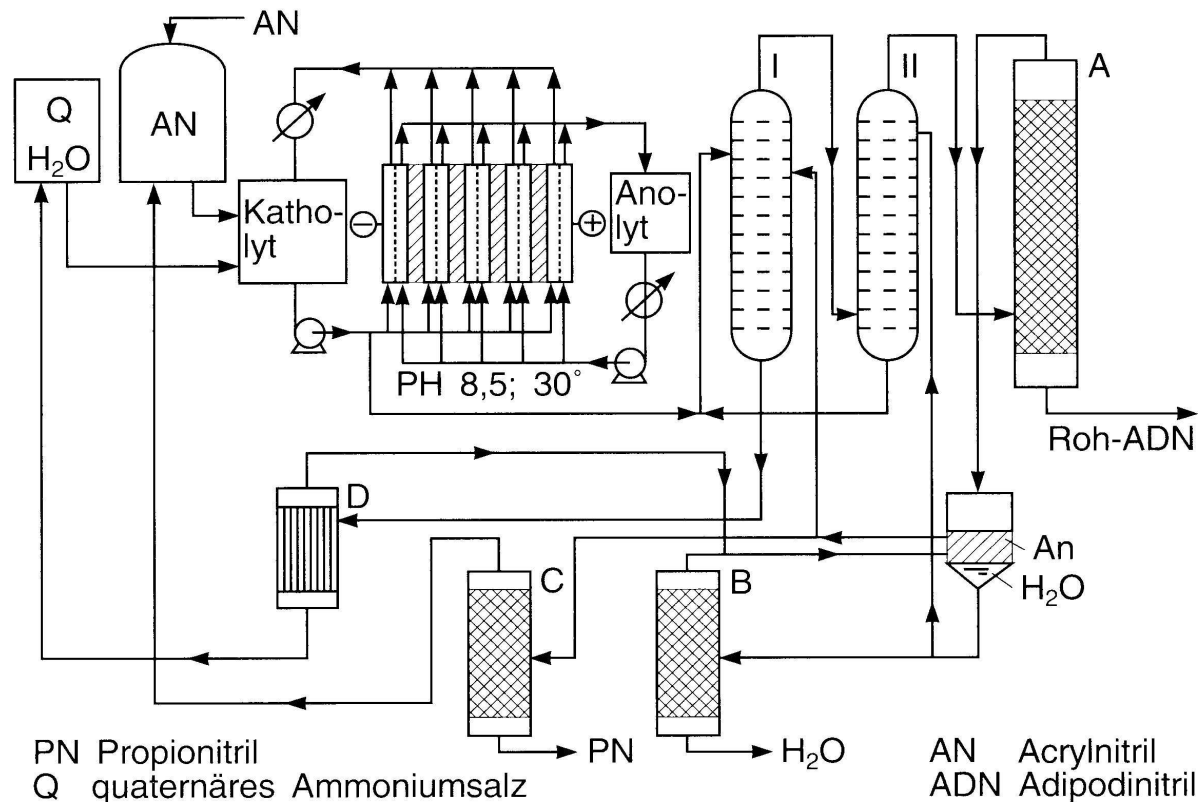


Abb. 4.205: Organische Elektrochemie, Fließschema der Elektrodimerisierung von Acrylnitril (Monsanto, USA).

Betriebsdaten: pH 8,5, Temperatur 30 °C, Anoden- bzw. Kathodenfläche 1 m², Stromdichte 3 kA/m², Zellspannung 8 V.

Q Quaternäres Ammoniumsalz, PN Propionitril, AN Acrylnitril, ADN Adipodinitril, I Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Acrylnitril, II Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Wasser; A Destillation von ADN (Boden) und Leichtsieder, B Wasserdestillation, C Abtrennung von PN, D Aufkonzentrierung der Salzlösung



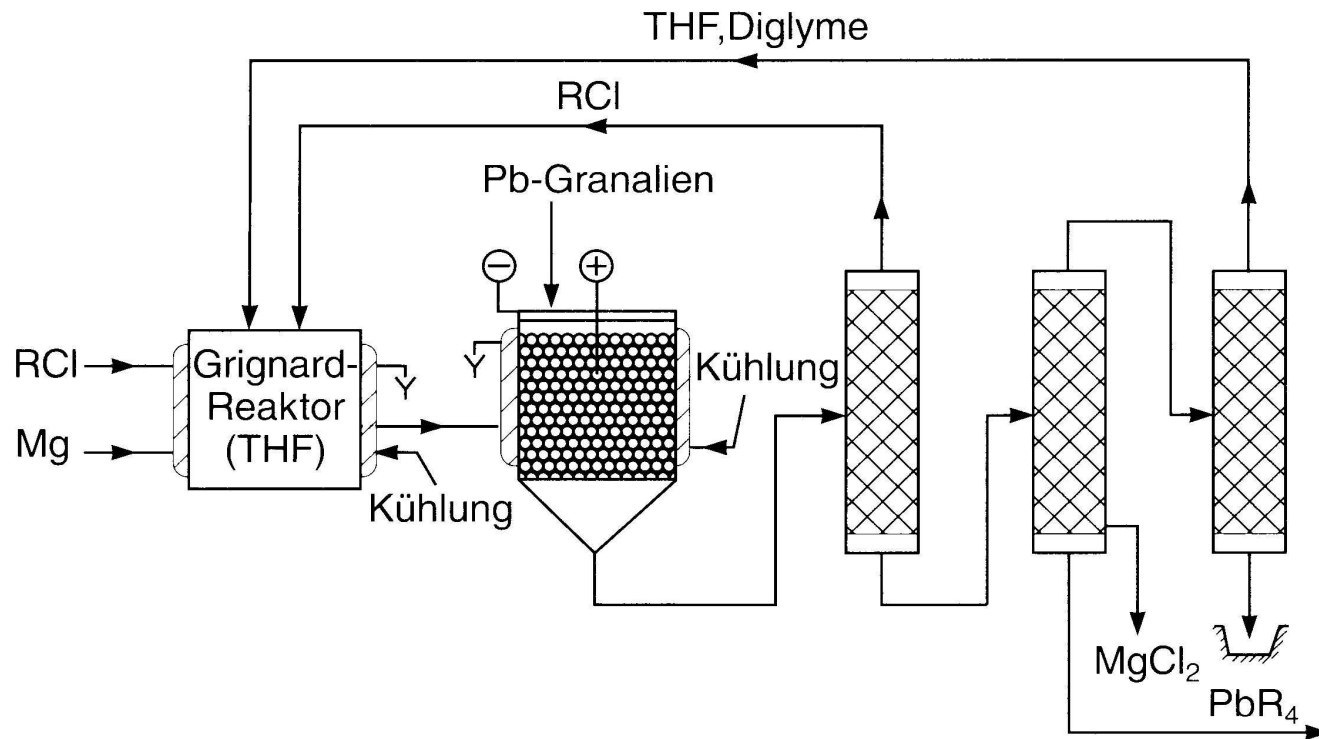
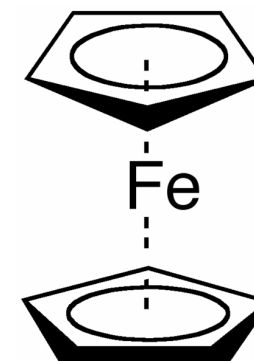
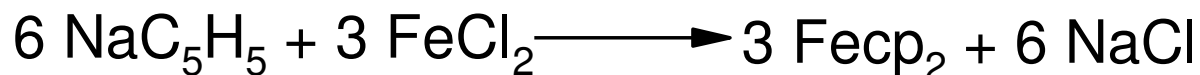
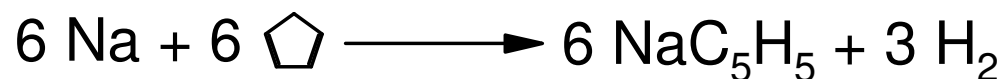
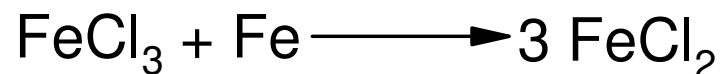


Abb. 4.206: Organische Elektrochemie, Verfahrenfließschema der kontinuierlichen Elektrosynthese von Tetraalkylblei (Nalco, Freeport, USA)

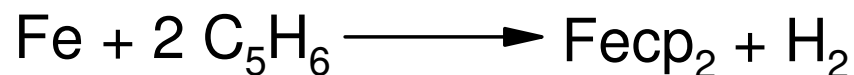


Ferrocensynthese
Klassisch-chemisch



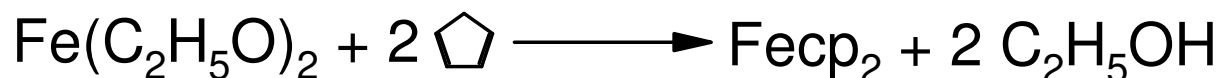
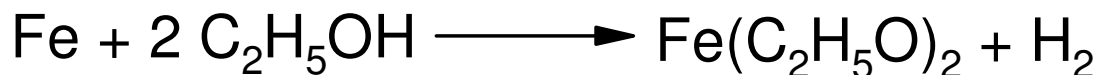
Nachteil: hohe Salzfracht

Elektrochemische Alternative



Nachteil: kathodische Hydrierung des Cyclopentadiens

Umweg über Eisenethanolat



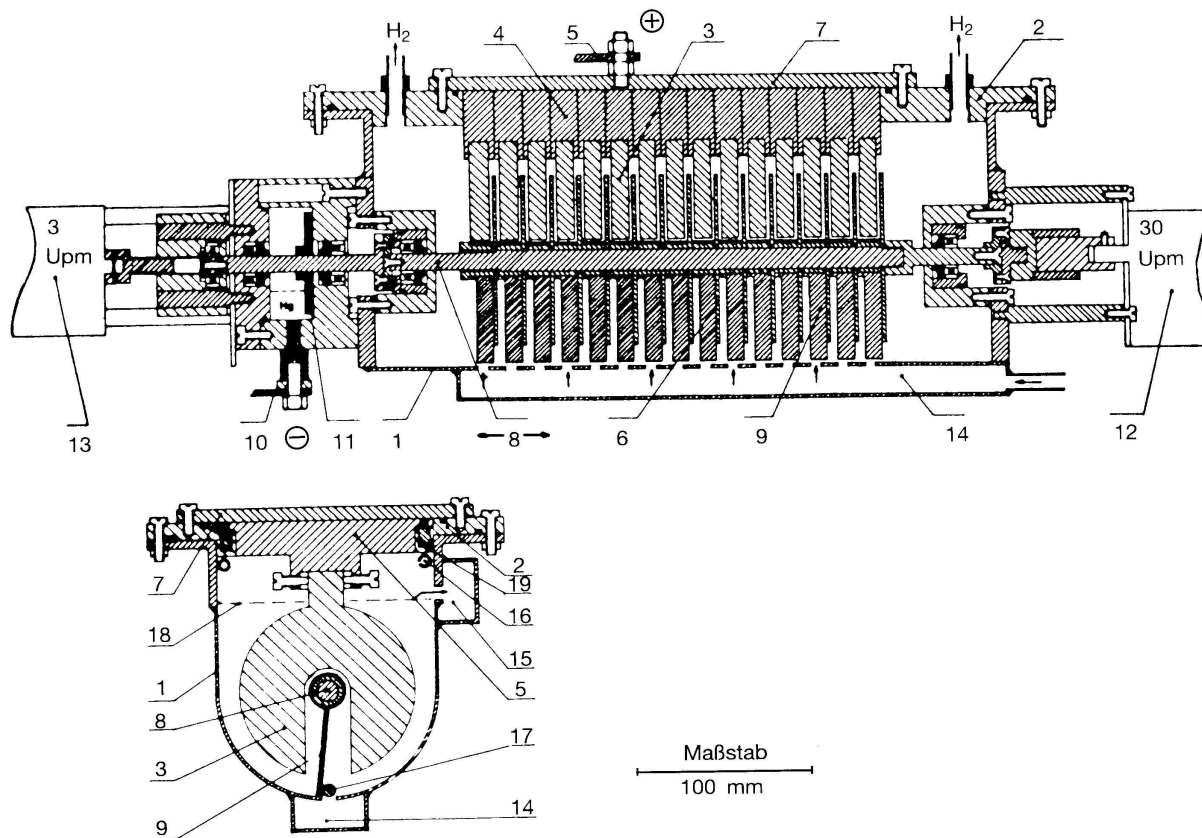


Abb. 4.207: Organische Elektrochemie, Herstellung von Ferrocen.

1 Zellengefäß, 2 Zellendeckel, 3 Anode (Eisen), 4 Kathode aus V2A, 5 Haltevorrichtung für die Anoden, 6 Kathodenscheiben, 7 Druckplatte, 8 Drehachse für die Kathoden, 9 Schaber für die sich drehenden Kathoden, 10 Stromzuführung für die Kathode über die Welle, 11 Stromanschluß der sich drehenden Welle, 12 Motor für die Kathodendrehung, 13 Motor für die Verstellung der Achse, um den Abstand Anode/Kathode wenigstens einseitig klein zu halten, 14 Elektrolytzulauf, 15 Elektrolytablauf, 16 Schutzgaspülung, 17 Gegenlager für den Kathodenschaber, 18 Niveau des Elektrolyten, 19 Druckfedern



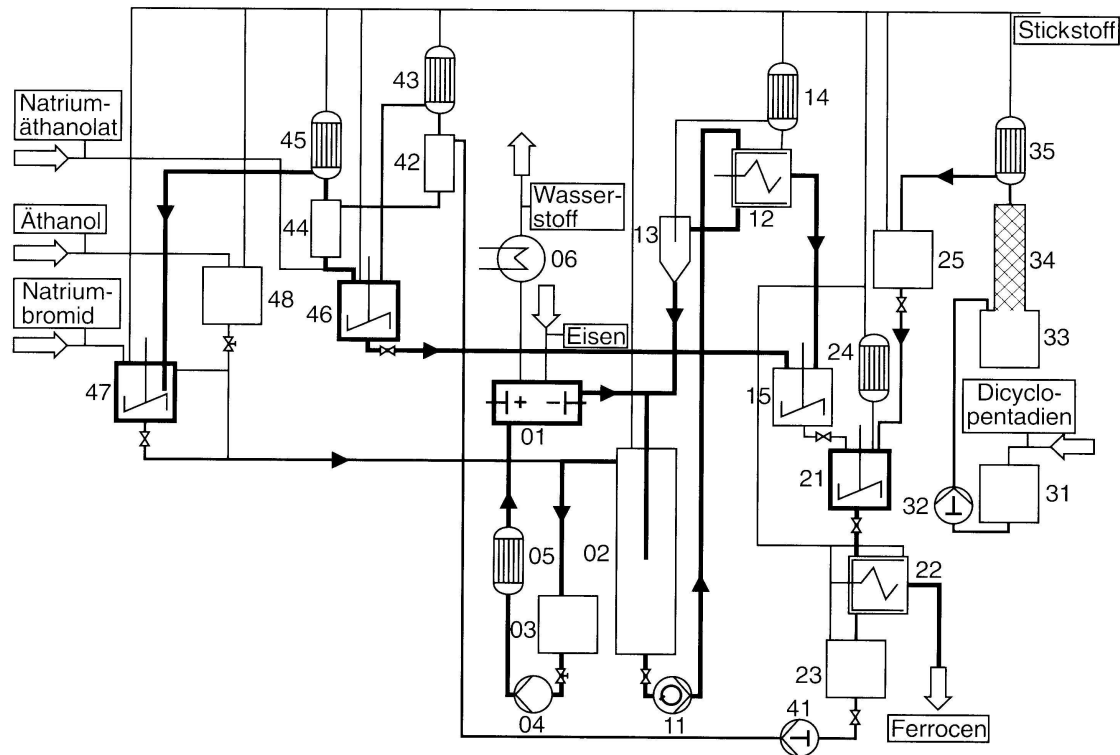


Abb. 4.208: Organische Elektrochemie, Fließschema der Ferrocenherstellung nach dem Zweistufenverfahren.

01 Elektrolysezelle, 02 Ablauf- und Absetzgefäß für den ausreagierten Elektrolyten, 03 Vorratsgefäß für den Elektrolyten, 04 Pumpe, 05 Wärmeaustauscher, 06 Kühler für den abströmenden Wasserstoff, 11 Pumpe für die Eisenethanolatsuspension, 12 Zentrifuge, 13 Rücklauf, 14 Abgaskühler, 15 Auffanggefäß für das abgeschleuderte Eisenethanolat, 21 Reaktion Eisenethanolat-Cyclopentadien, 22 Filtration von Ferrocen, 23 Pumpe für die Mutterlauge von der Ferrocenkristallisation, 24 Wärmetauscher, 25 Vorratsbehälter für Cyclopentadien, 31 Pufferbehälter für Cyclopentadien, 32 Pumpe, 33/34/35 Reinigungsdestillation, 42 Pufferbehälter für den Elektrolytrücklauf, 43 Kühler, 45 Dünnschichtverdampfer, 46 Mischer Natriumethanolat und Rücklaufelektrolyt, 47 Mischer NaBr/Ethanol, 48 Pufferbehälter für Ethanol



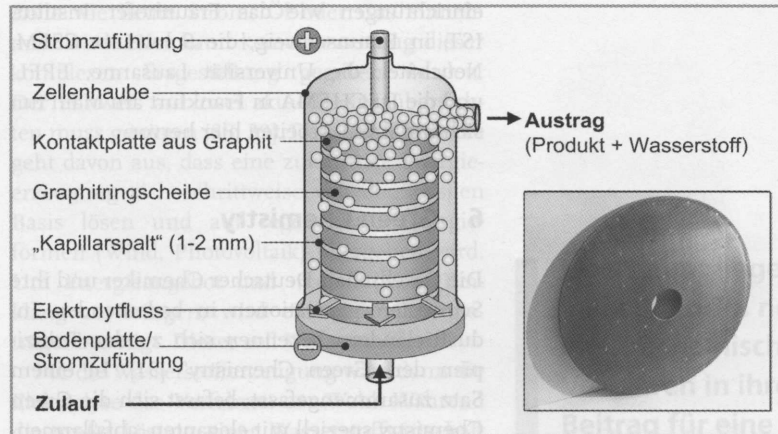


Abbildung 13. Aufbau und Funktion der Plattenstapelzelle der BASF AG.

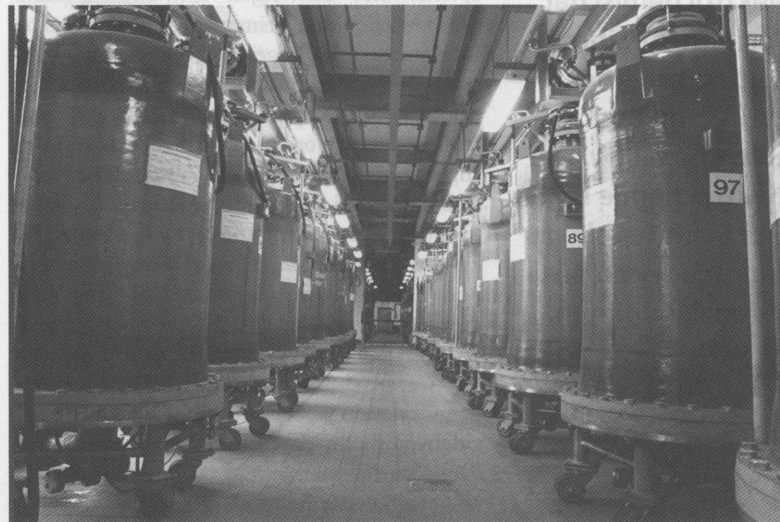
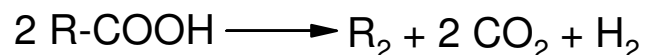


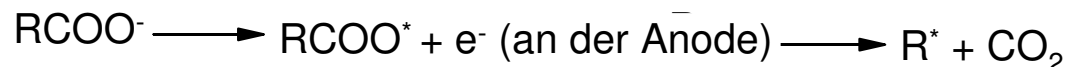
Abbildung 14. Blick in einen Zellaal mit Plattenstapelzellen. Foto BASF AG



Kolbe-Elektrolyse (H. Kolbe, 1848 - 1850): Anodische Decarboxylierung

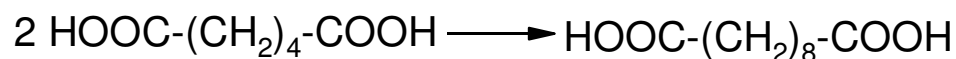


Mechanismus:

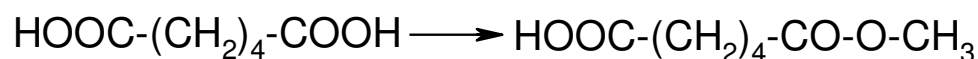


Beispiel:

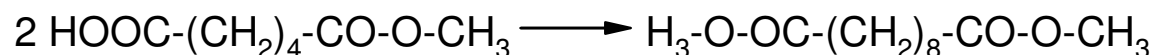
Synthese von Sebacinsäure aus Adipinsäure



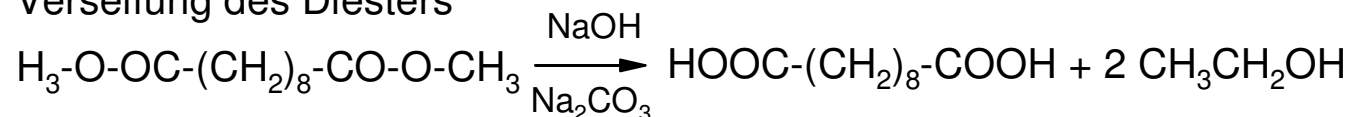
Schutz einer Carboxylgruppe der Adipinsäure durch Veresterung



Kolbe-Elektrolyse des Esters



Verseifung des Diesters

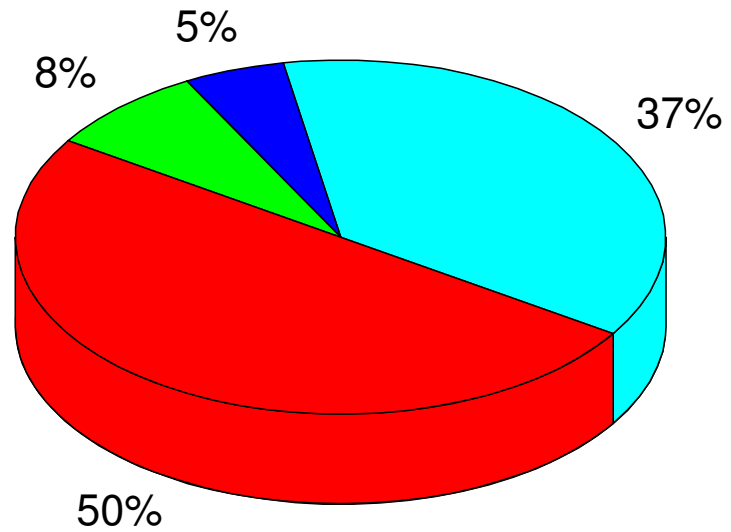
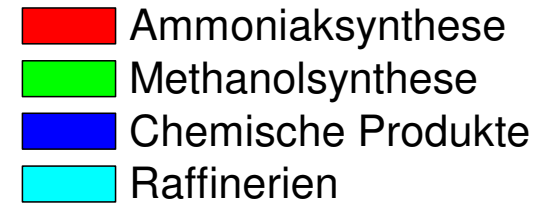
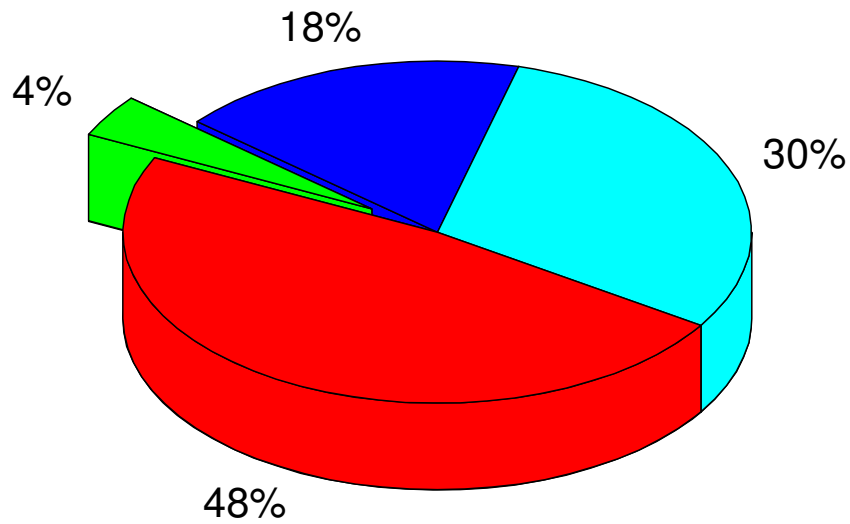


Bereits 1833 hat M. Faraday die Entstehung von Kohlendioxid und einem Kohlenwasserstoff bei der Elektrolyse einer Kaliumacetatlösung berichtet.

für ein experimenteller Beispiel zum Nacharbeiten siehe: <http://www.tu-chemnitz.de/chemie/elchem/elec-org/versuche/v1.pdf>



1.5 Wasserelektrolyse



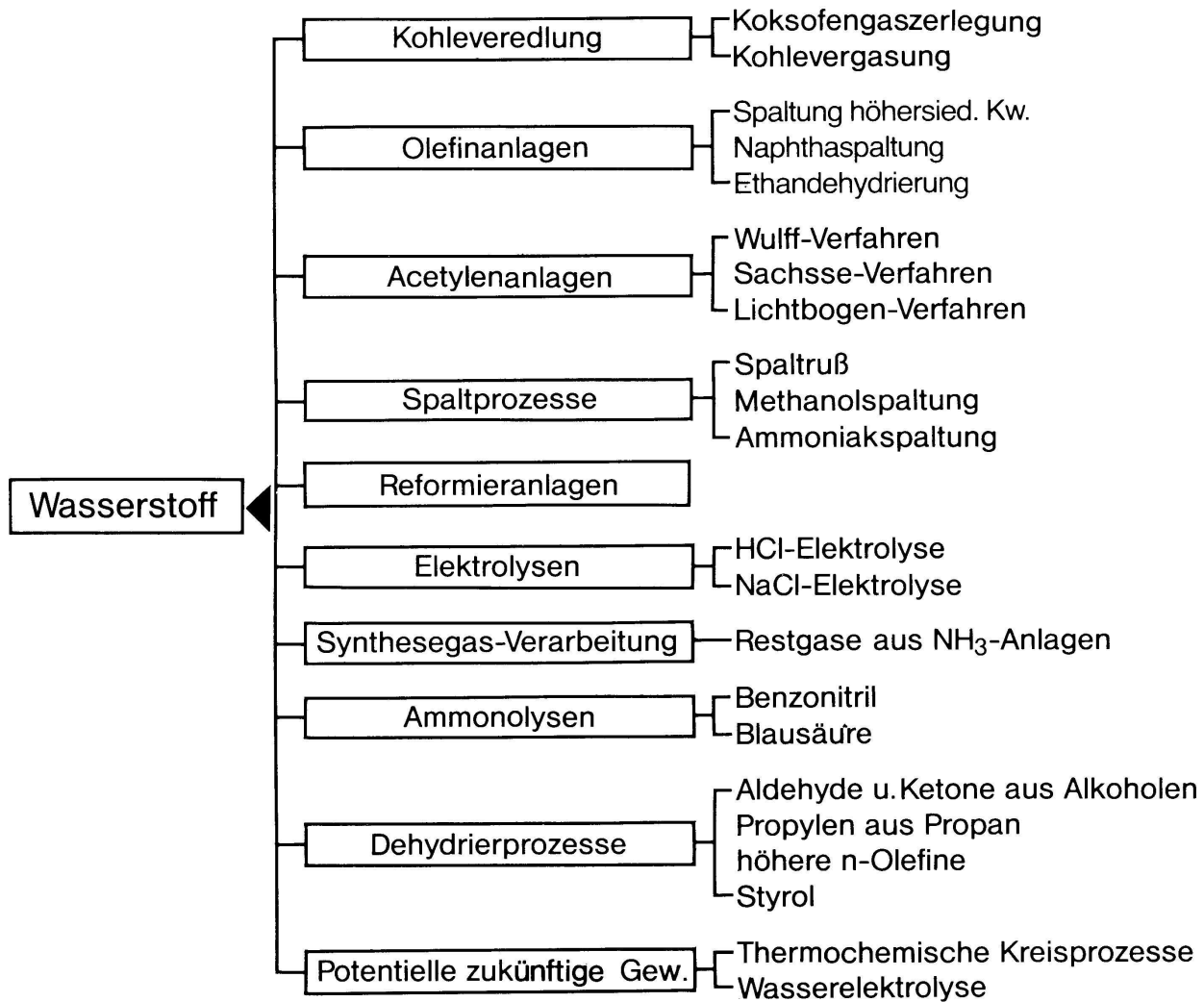
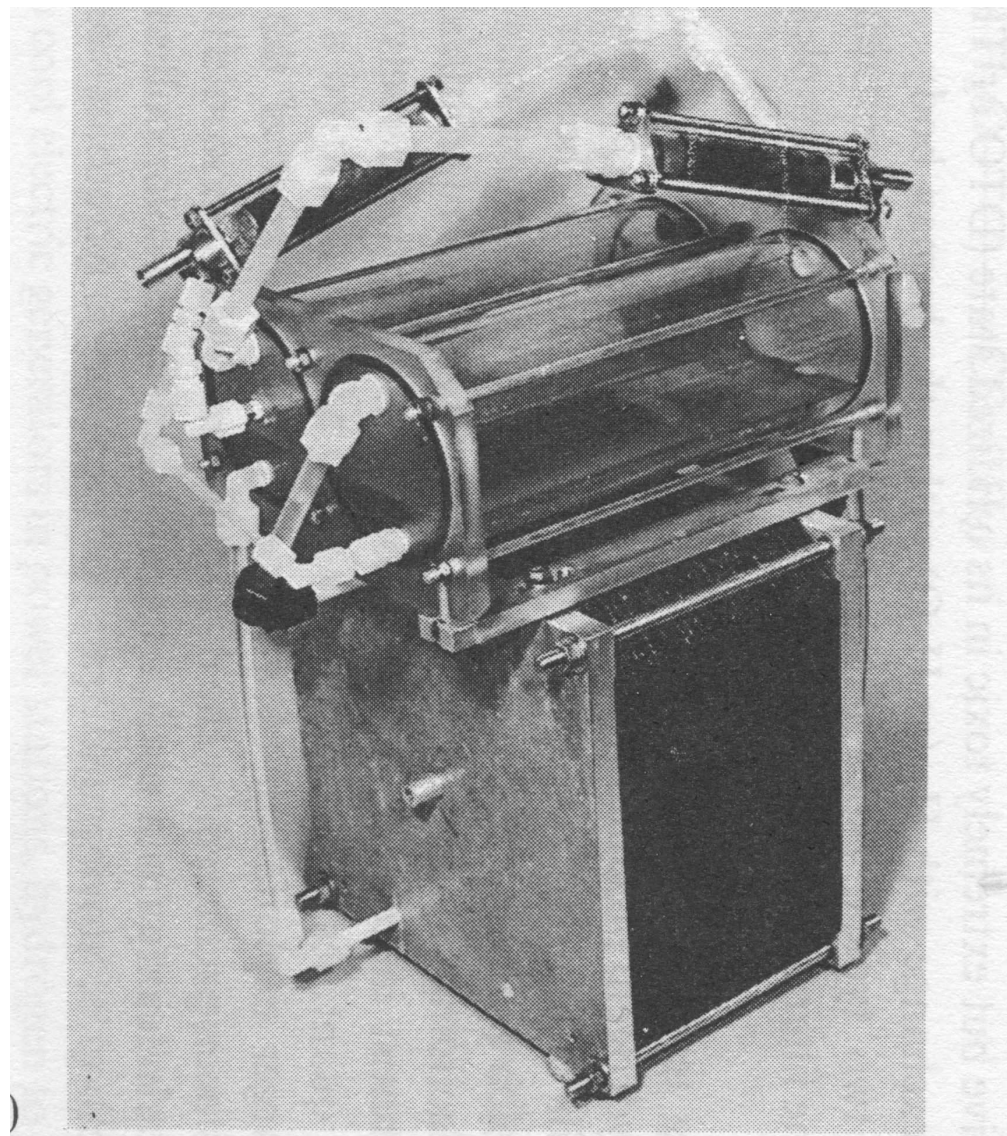
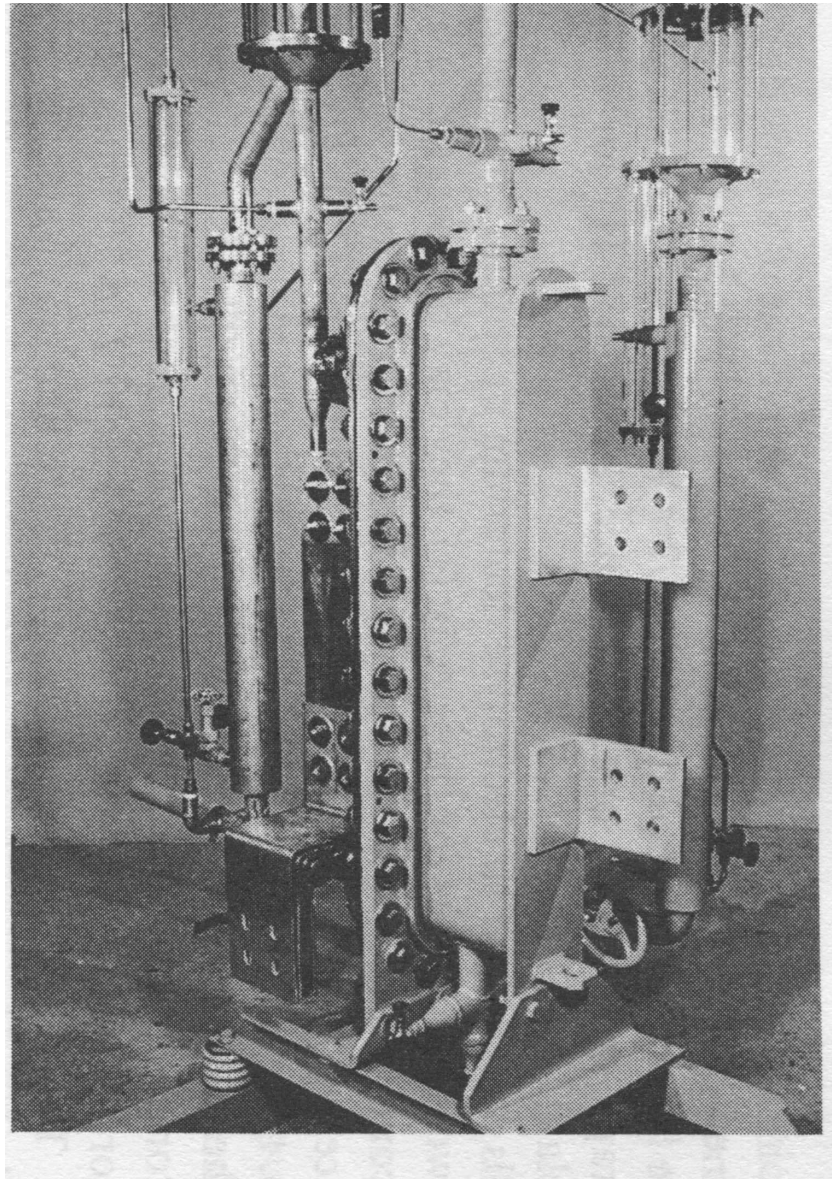


Abb. 4.94: Erzeugungsstruktur von Wasserstoff (nach BAM, Forsch. Ber. 110, 1985)







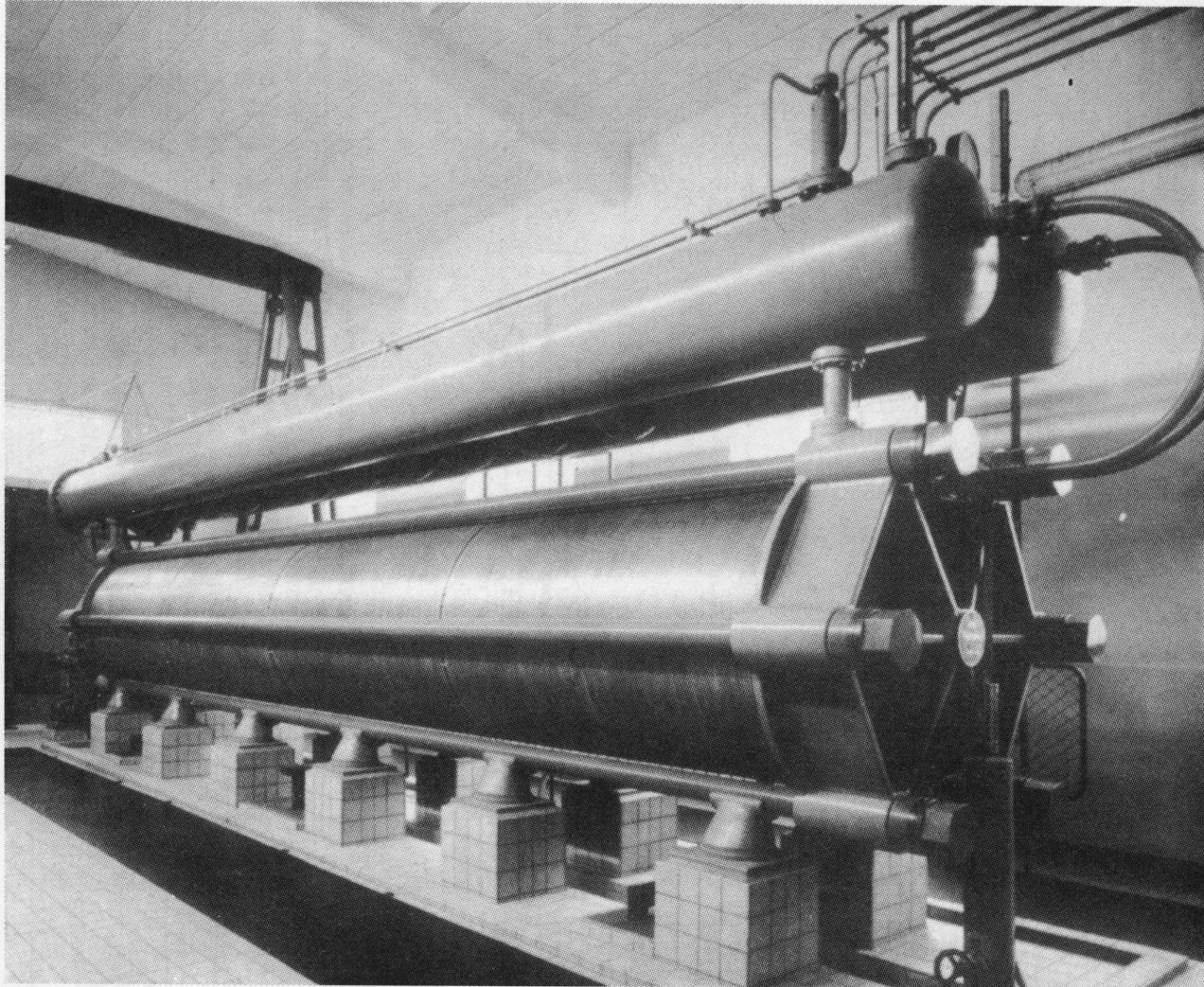


Abb. 4.104: Druckelektrolyseur für die Wasserelektrolyse für 740 m³/h Wasserstoff, Bauart Lurgi



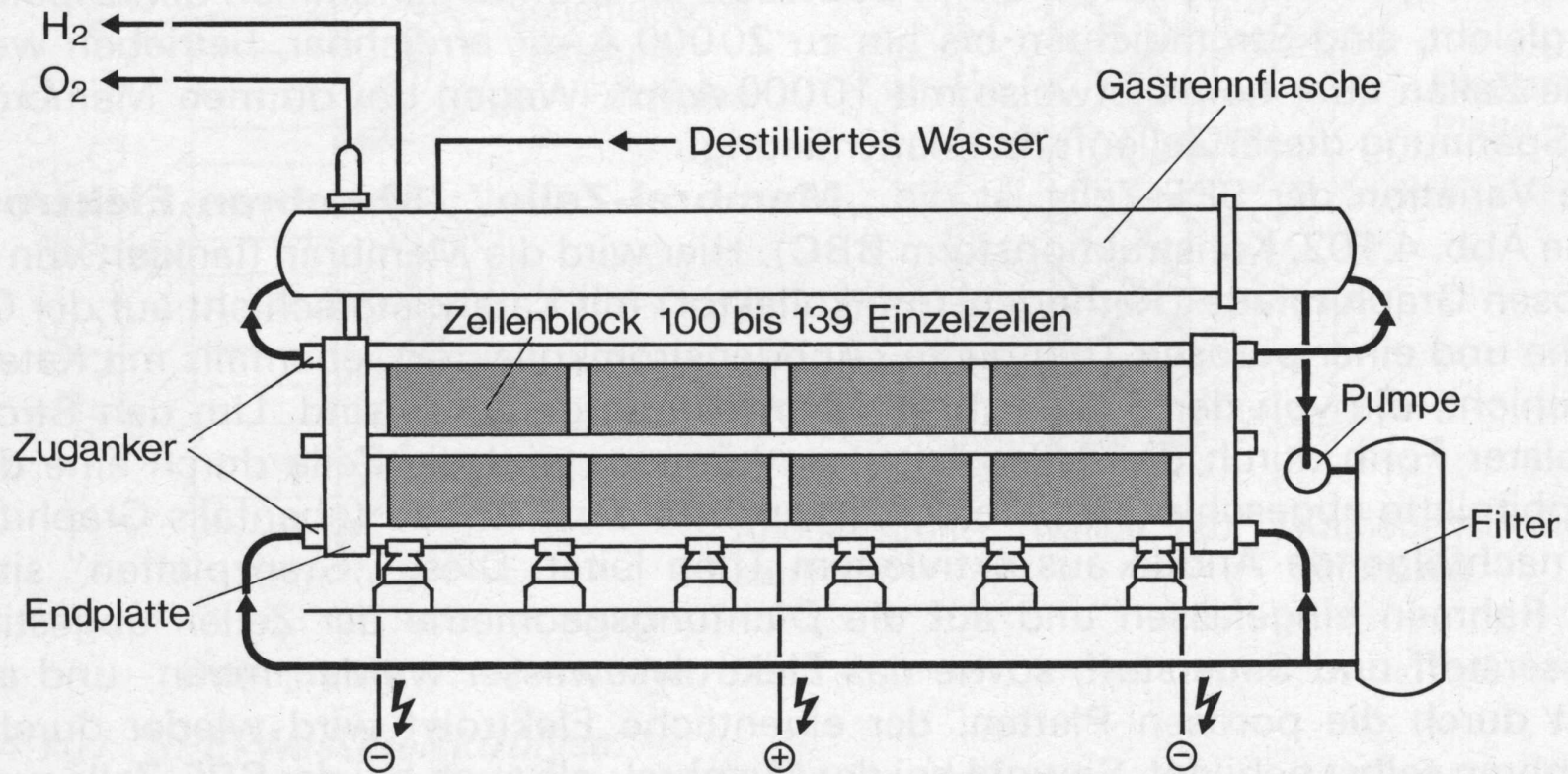
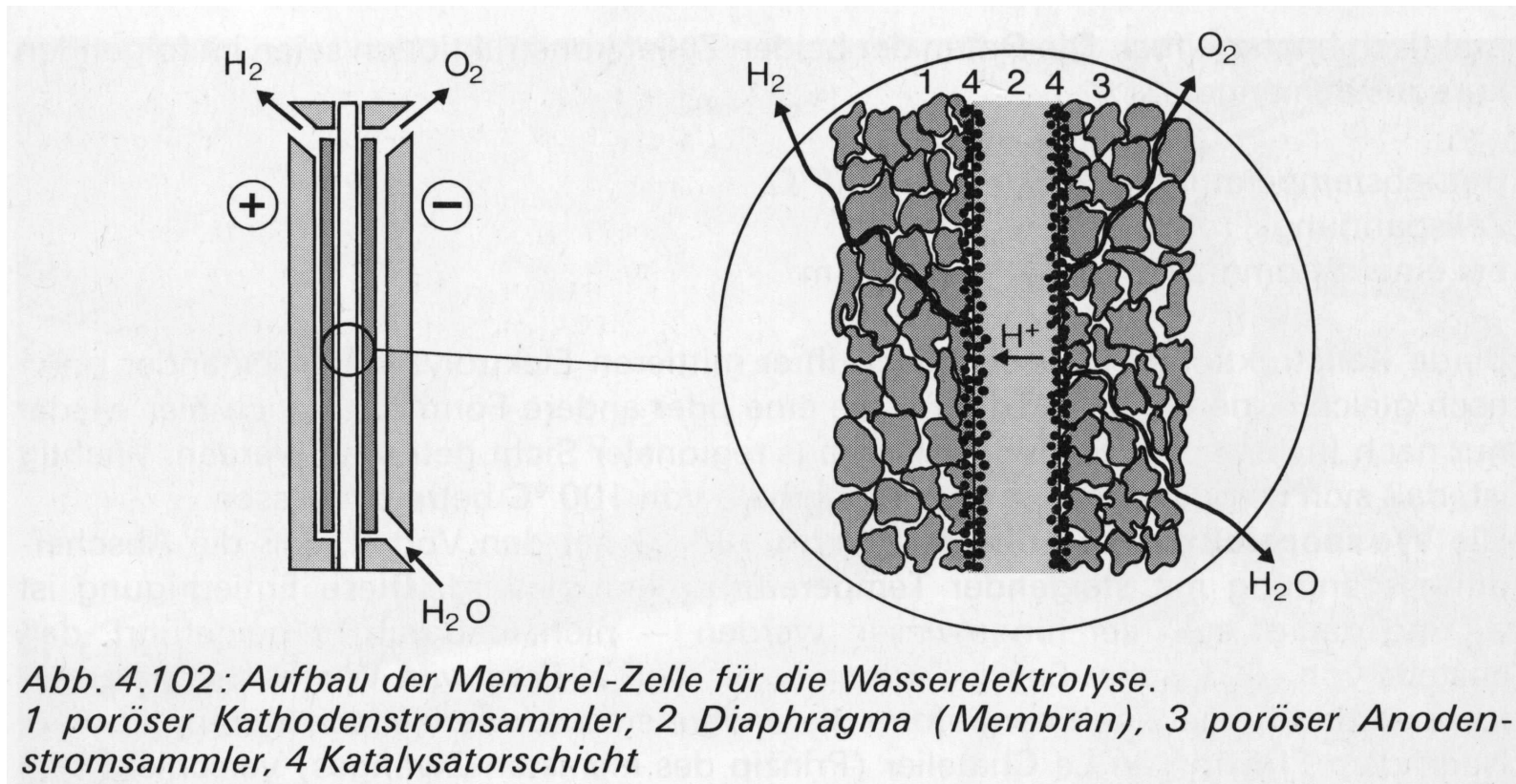
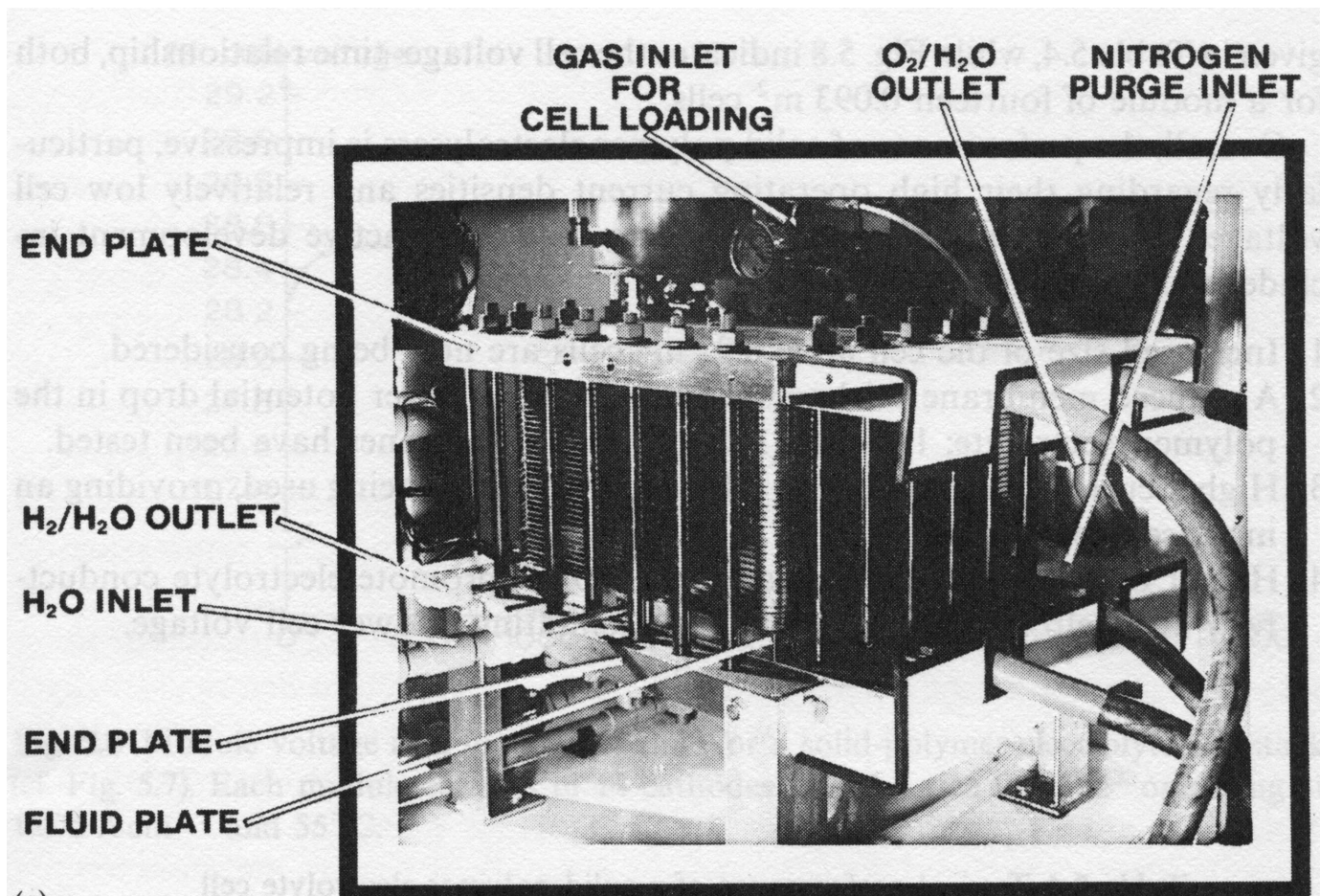


Abb. 4.103: Zeichnung eines Wasserdruck-Elektrolyseurs, Bauart Lurgi. Die Gastrennflasche für Wasserstoff liegt hinter derjenigen für Sauerstoff







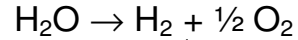
(c)

Fig. 5.7 Solid-polymer electrolyte cells for water electrolysis. (a) Reactions. (b) The cell arrangement. (c) A demonstration electrolyser module which incorporates 34 cells and will generate up to $14 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ of hydrogen. (Courtesy: CJB Developments Ltd.)

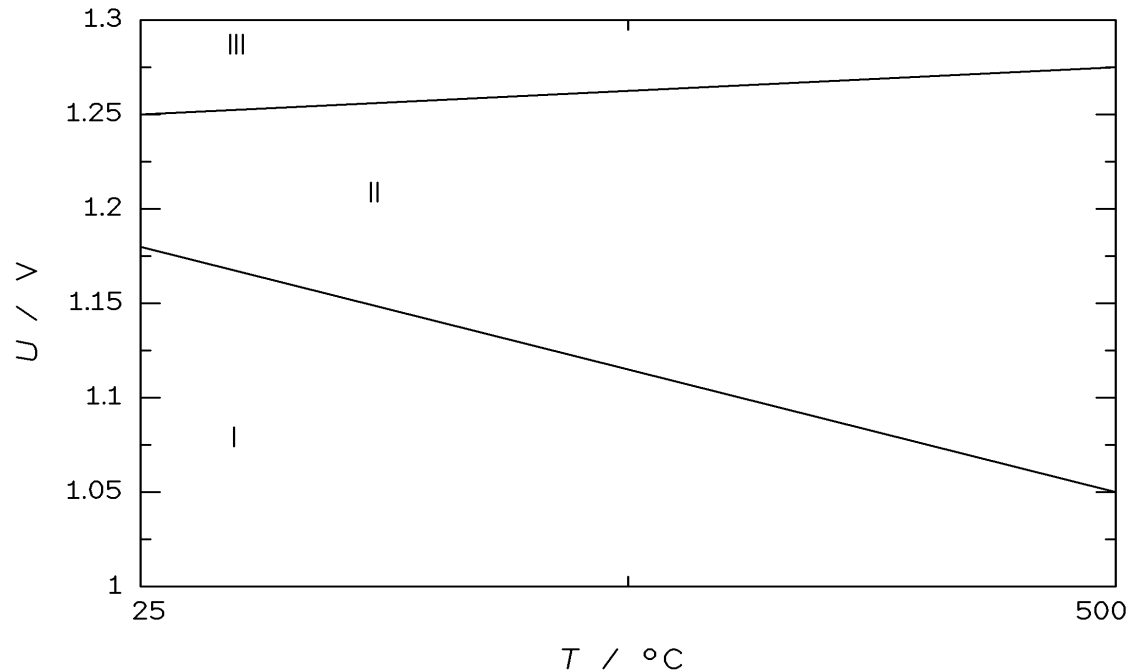


Thermoneutral potential (Thermoneutral voltage) The voltage U given by $U = \frac{\pm\Delta H^0}{nF}$

for an electrochemical reaction (\pm depending on the type of electrochemical reaction: + in case of an electrolysis, – in case of a galvanic cell). For the electrolysis reaction assuming water vapor as reactant



$\Delta G^0 = 228.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^0 = 241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = 45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$ at $T = 298 \text{ K}$ and thus $U = 1.25 \text{ V}$.



Plot of cell voltage (lower line) and thermoneutral voltage (upper line) for the water electrolysis reaction assuming water vapor as reactant. In region I no electrolysis is possible at voltages below the lower line. In region II electrolysis is possible if a voltage above the line is provided and the necessary heat is supplied from the environment. At voltages above the upper line (region III) electrolysis proceeds with additional generation of heat.



1.6 Schmelzflußelektrolysen

Für Gewinnung von Metallen, die unedler als Wasserstoff sind (vgl. Spannungsreihe) und die daher aus wässriger Lösung nicht gewonnen werden können

Nachteile:

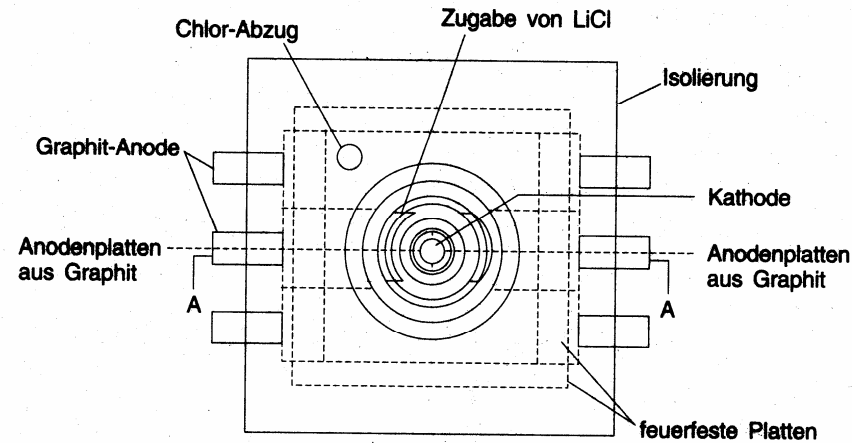
Hoher technischer Aufwand

Erhebliche Energiekosten



Gewinnung von Lithium:
 Elektrolyse einer Schmelze von LiCl/KCl (Eutektikum) bei ca. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer „DEGUSSA-Zelle“

Zersetzungsspannung von LiCl ist kleiner als von KCl



Schnitt A-A

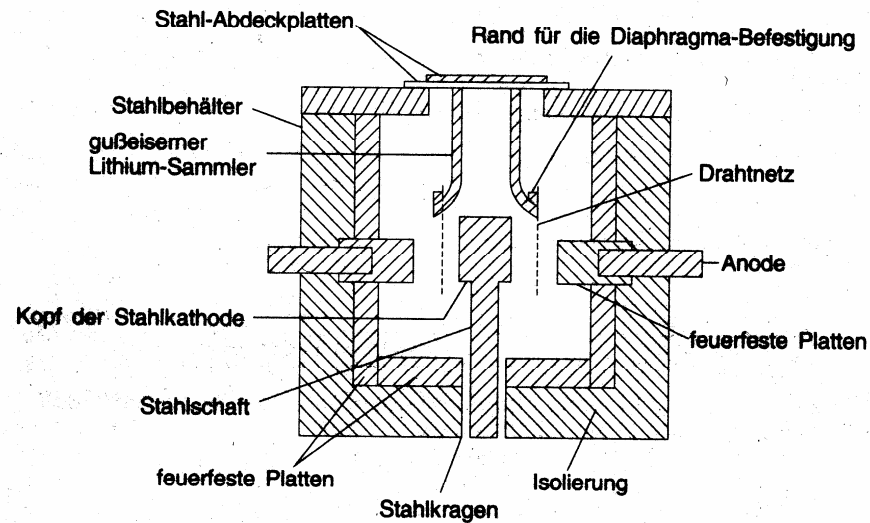


Abb. 4.36: Schmelzfluß-Elektrolysezelle zur Gewinnung von Lithium-Metall aus LiCl der Degussa AG (nach CIT 44, 1972, 4)



Gewinnung und Aufbereitung von LiCl

Zersetzungsspannung von Salzschmelze ist nicht gleich der wässriger Lösung

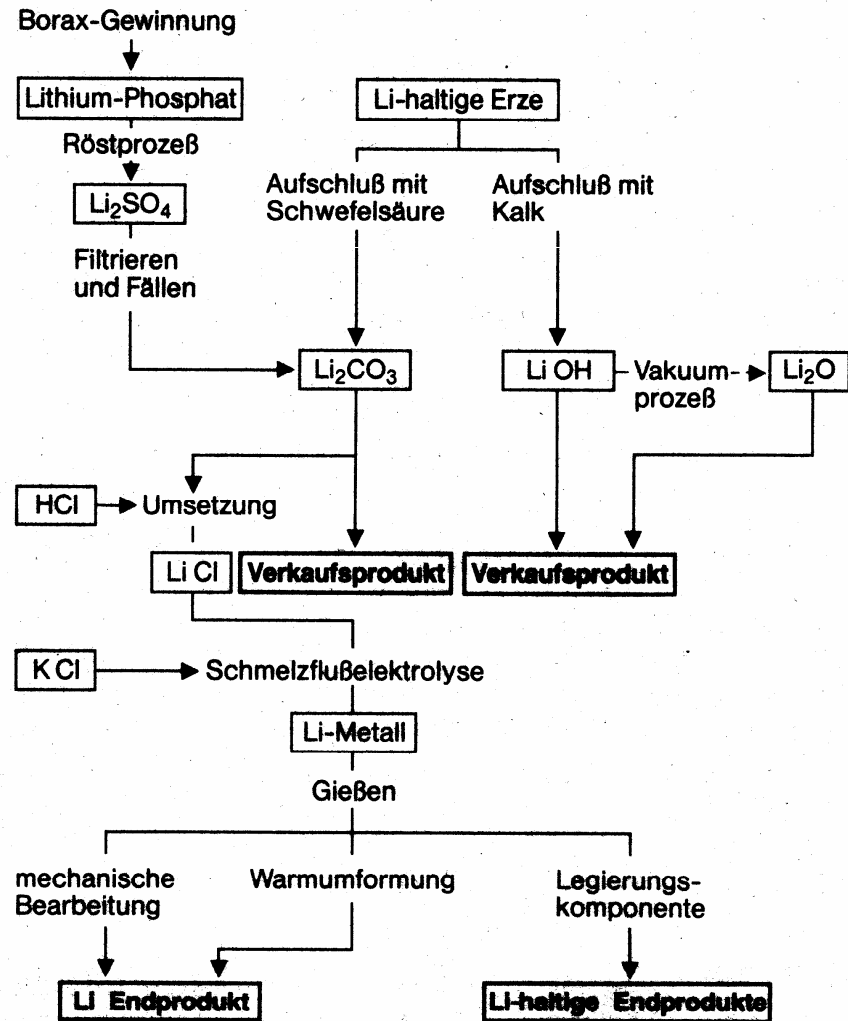


Abb. 4.37: Gewinnung und Aufbereitung der Ausgangsmaterialien zur Schmelzflußelektrolyse von LiCl



Gewinnung von Natrium:
Elektrolyse
(Downs-Verfahren) einer Schmelze von NaCl bei ca. 600 °C in einer „DEGUSSA-Zelle“

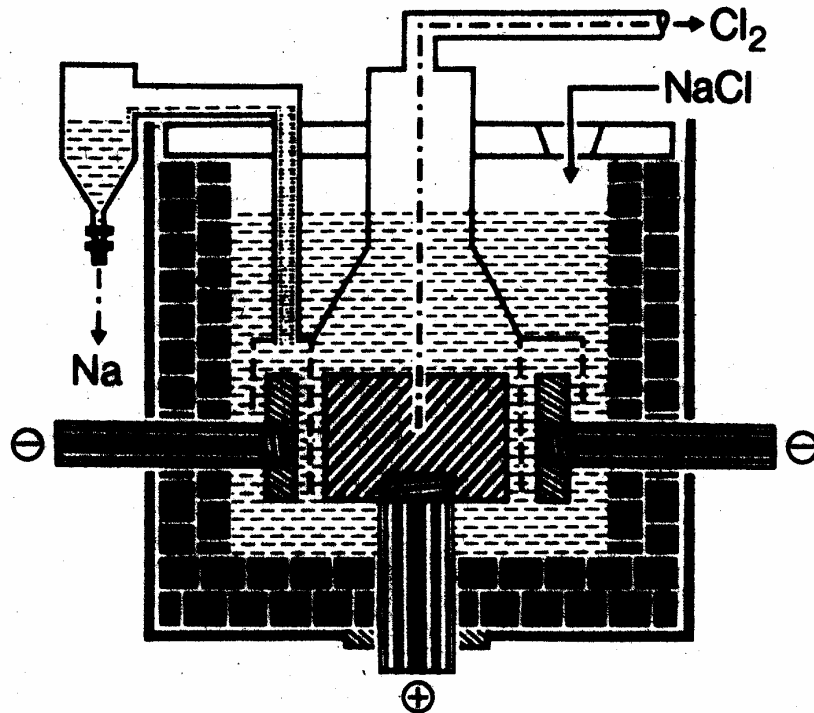


Abb. 4.39: Natrium-Schmelzflußelektrolyse-Zelle (Prinzipische Skizze)



45 kA, 6,5 –
7 V, $\eta = 85 –$
90 %, ca. 10
kWh/kg Na

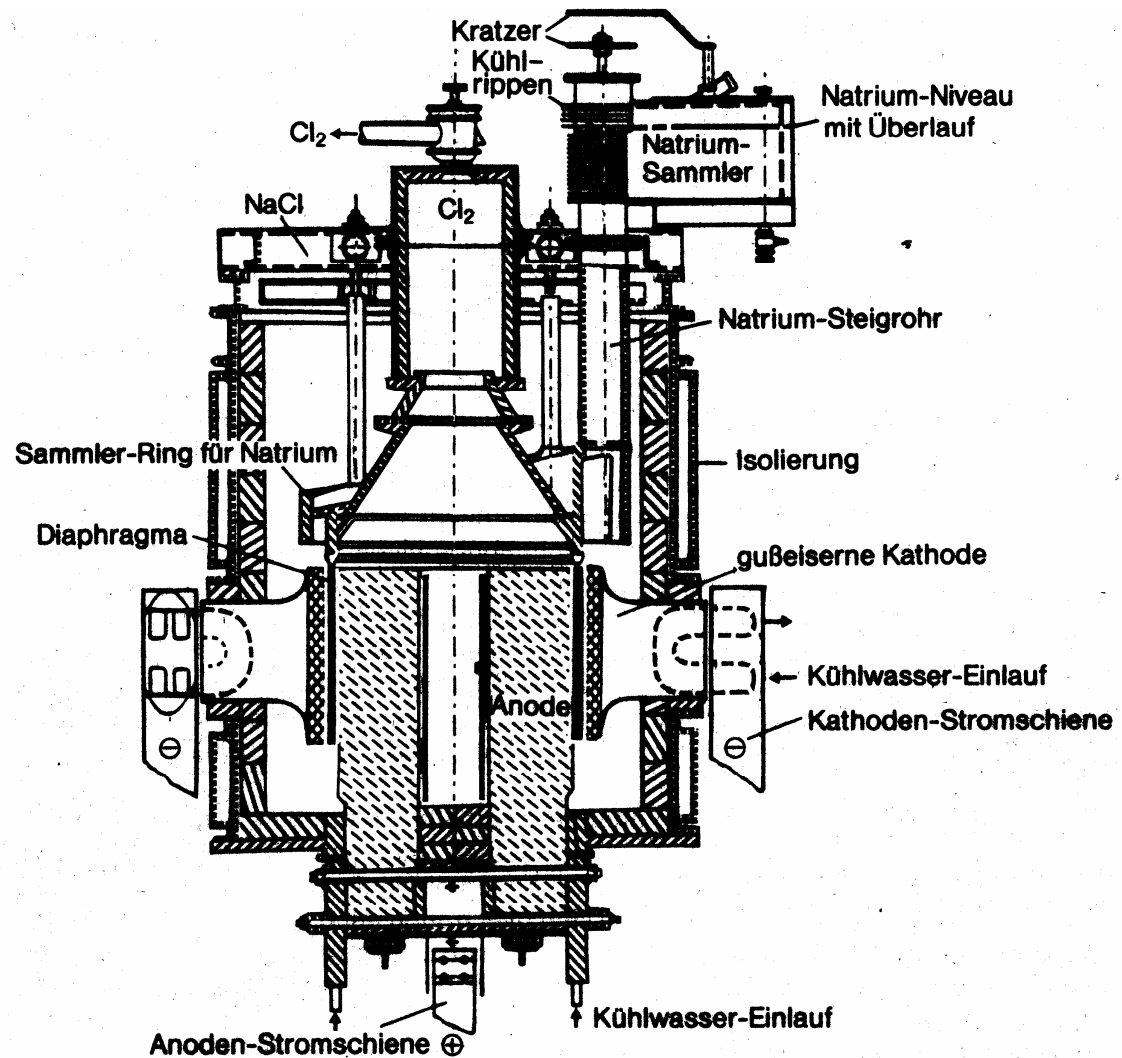
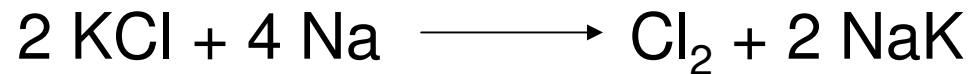


Abb. 4.40: Zelle zur Schmelzfluß-Elektrolyse von Natriumchlorid der Degussa AG (nach CIT, 44, 1972, 4)



Gewinnung von Kalium: Ebenfalls durch Schmelzflußelektrolyse ($SMP_{KCl} = 771 \text{ } ^\circ\text{C}$) möglich, wegen des großen Bedarfs heute bevorzugt durch Umsetzung von KCl mit Na unter Bildung von NaK-Legierung:



Magnesium-Gewinnung:

Schmelzflußelektrolyse von MgCl_2

Problem: $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2 \text{HCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$

$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2 \text{HCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$ mit Cl_2 -Zusatz Gleichgewicht nach links verschieben

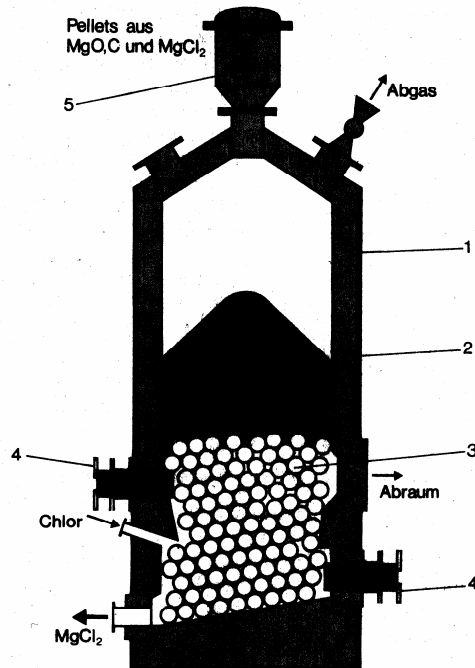


Abb. 4.50: Chlorierungs-ofen der IGI/Norak Hydro zur Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid aus MgO , Kohle und Chlor (nach Winnacker-Küchler, 4. Auflage). 1 Stahlmantel, 2 Mauerwerk, 3 Rieselschicht, 4 Stromanschluß für den Heizstrom, 5 Beschickungsvorrichtung

Elektrolysebedingungen:

ca. $740 \text{ }^\circ\text{C}$, $6,9 \text{ V}$ bei 120 kA ,

$\eta_{\text{En.}} = 40 \%$, $\eta_{\text{Far.}} = 80 \%$, ca. 14 kWh/kg Mg , Mg ist leichter als

die Schmelze aus KCl , NaCl ,

MgCl_2 und schwimmt auf

Magnesium als Metall und als Legierungsbestandteil



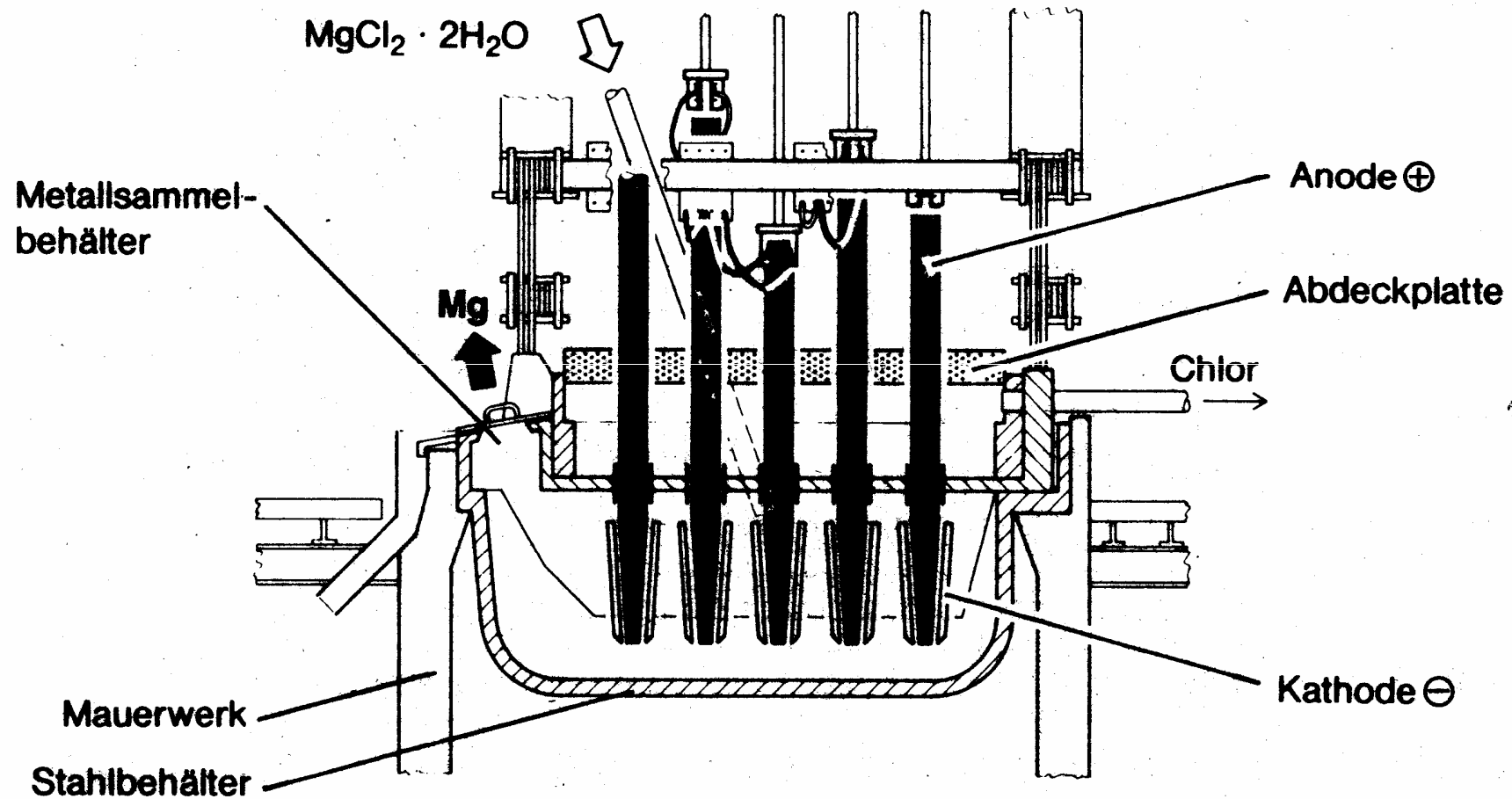
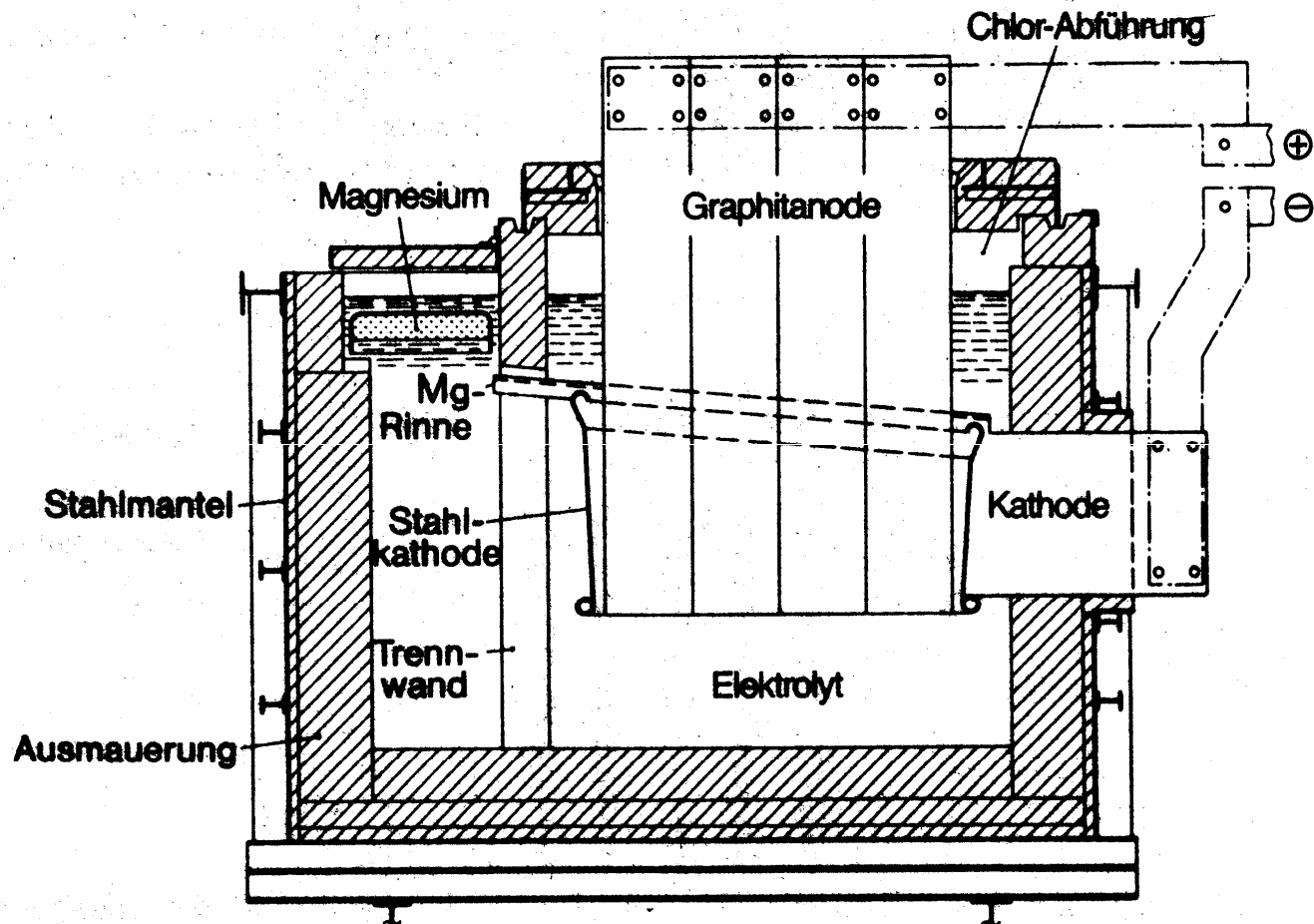


Abb. 4.52: Elektrolysezelle zur Gewinnung von metallischem Magnesium der DOW, USA (nach Winnacker-Küchler, 4. Auflage)

Zum Betrieb mit $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wegen Sauerstoffentwicklung Anodenabtrag





**Abb. 4.54: Elektrolysezelle zur Gewinnung von metallischem Magnesium der ALCAN
(nach Ullmann, 4. Auflage)**



Aluminium-Gewinnung (Smp: 2053 °C)

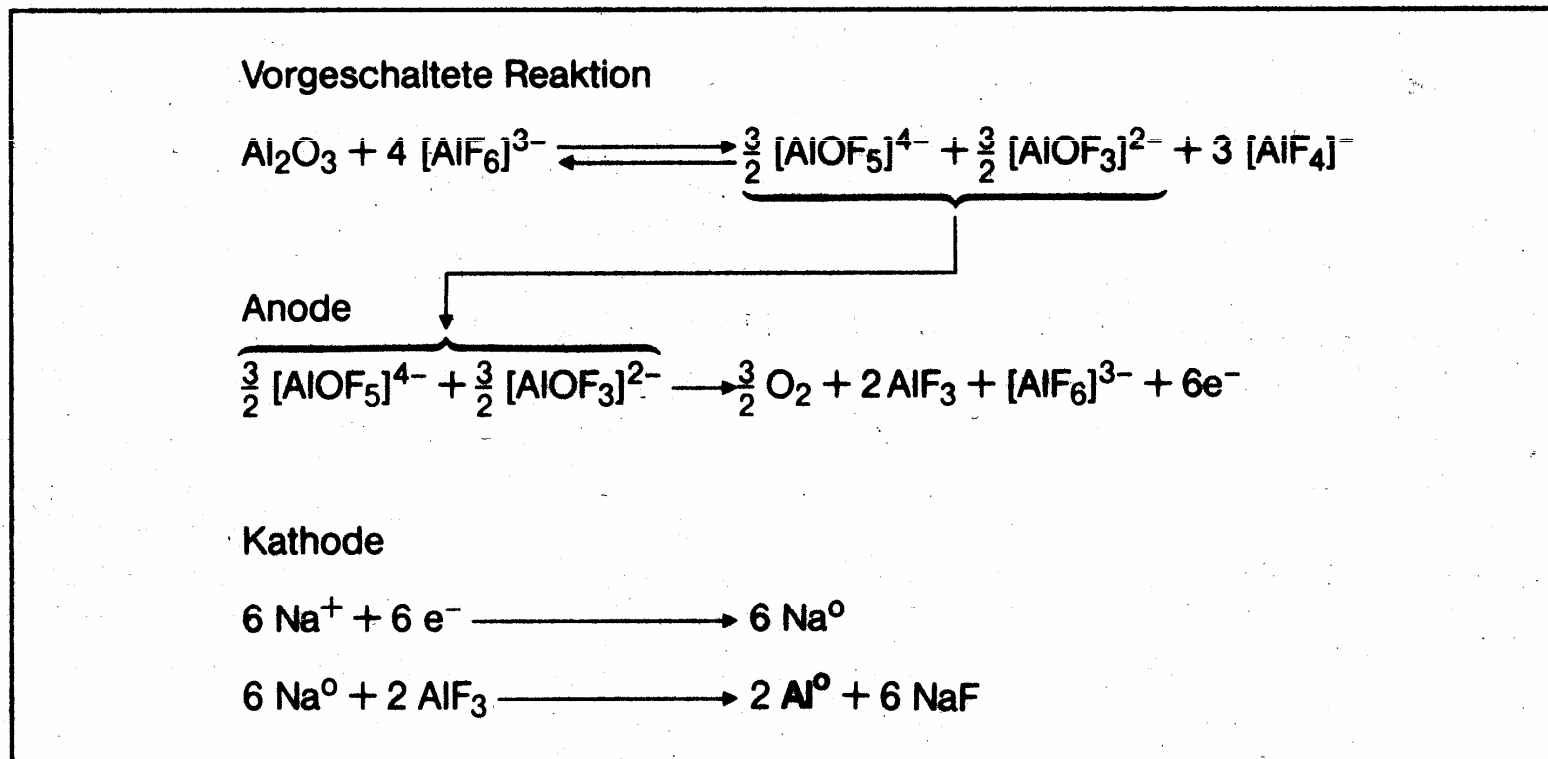


Abb. 4.14: Aluminiumelektrolyse, Anoden- und Kathodenreaktion mit vorgelagerter chemischer Reaktion (nach Winnacker-Küchler, 4. Auflage)



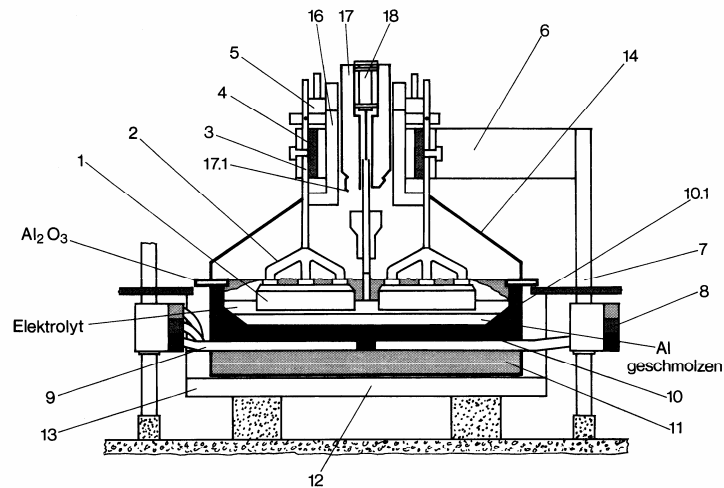
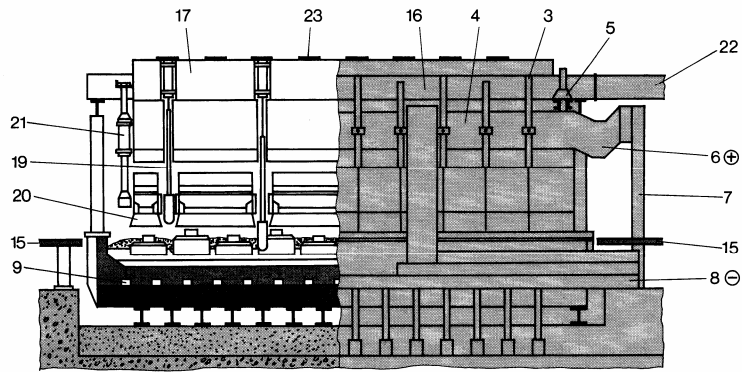


Abb. 4.17: 180-kA-Elektrolysezelle der Aluminium-Schmelzflußelektrolyse mit vorgebrannter Anode und Mittelflassenbedienung durch Krusten-Brechbalken und Punktdosierer des Aluminiumoxids (nach Winnacker-Küchler, 4. Auflage).

1 vorgebrannter Anodenblock, 2 Anodenhalterung aus Stahlguß, 3 Anodenstange aus Aluminium, 4 Aluminiumbalken zur Stromzuführung, 5 Vorrichtung zum Verstellen der Anoden, 6 flexible Stromzuführung zum Anodenbalken, 7 Aluminium-Stromzuführung von der Kathode der vorherigen Zelle, 8 Kathodenbalken aus Aluminium, 9 Stahlschiene zur Kathode, 10 Kohlenstoffboden der Kathode, 10.1 Rand aus Kohlenstoff, 11 Bodenisolierung, 12 Stahlwanne, 13 Versteifungsrahmen, 14 Abnehmbare Aluminiumdeckel, 15 Hallen-Ebene, 16 Gasabsaugung, 17 Aluminiumoxidkasten, 17.1 Austragsklappe für Aluminiumoxid, 18 Preßluftzylinder für den Aluminiumoxid-Punktdosierer, 19 Stößel des Punktdosierers, 20 Krustenbrecher, 21 Druckluftzylinder für den Krustenbrecher, 22 Abgasleitung, 23 Einfüllöffnung für das Aluminiumoxid

4 .. 4,3 V

150 .. 200 kA

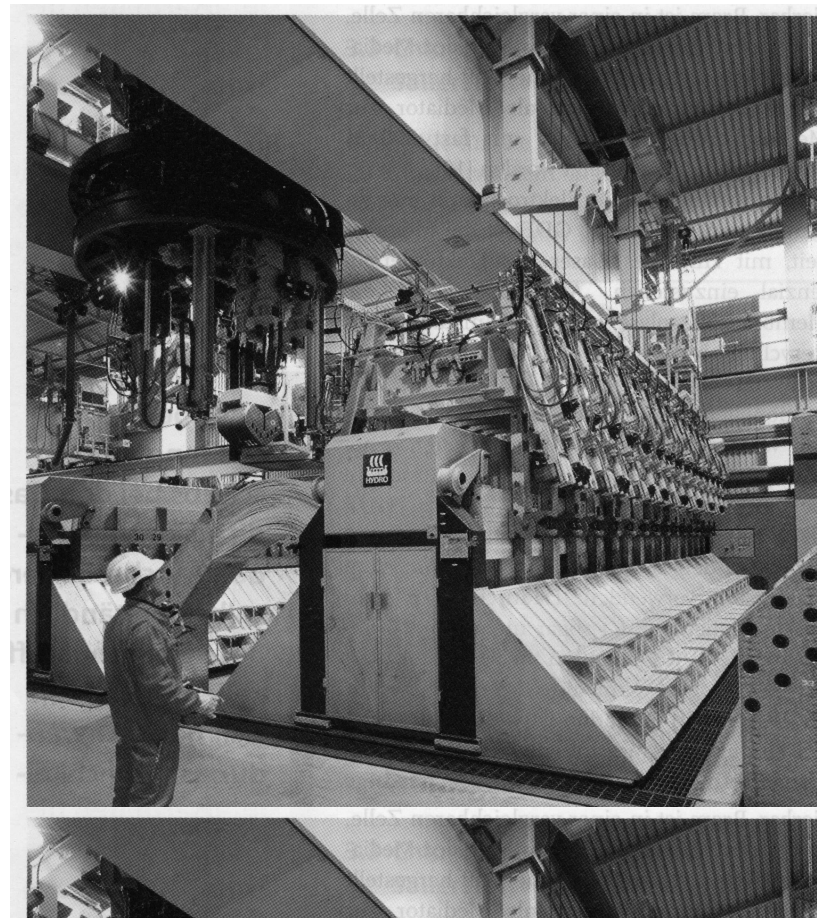
940 .. 970 °C

16 Gew.% Al_2O_3

84 Gew.% Na_3AlF_6

$\eta_{\text{Far.}} = 90 \%$





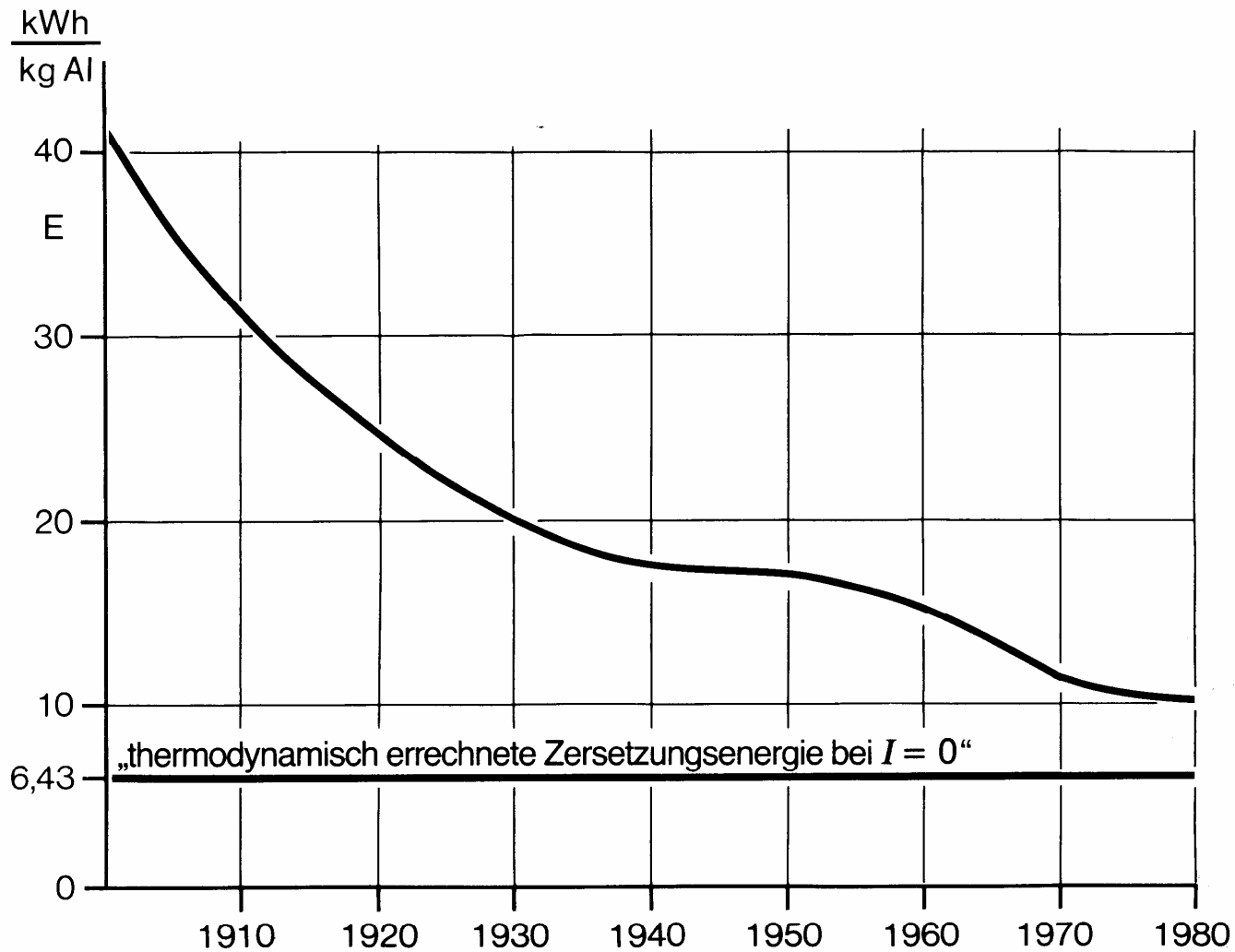


Abb. 4.20: Spezifischer Energieverbrauch in kWh/kg Al bei der Aluminium-Schmelzflußelektrolyse



Zink-Gewinnung:

Klassisch durch „Muffel-Verfahren“ (Destillation von Zink aus Zinkerz-Kohlemischung (reduktive Bedingungen) in keramischen Röhren (Muffeln), Erze können direkt eingesetzt werden, aber schlechte Ausbeute. Alternative: Elektrolytische Gewinnung aus saurer Zinksulfatlösung



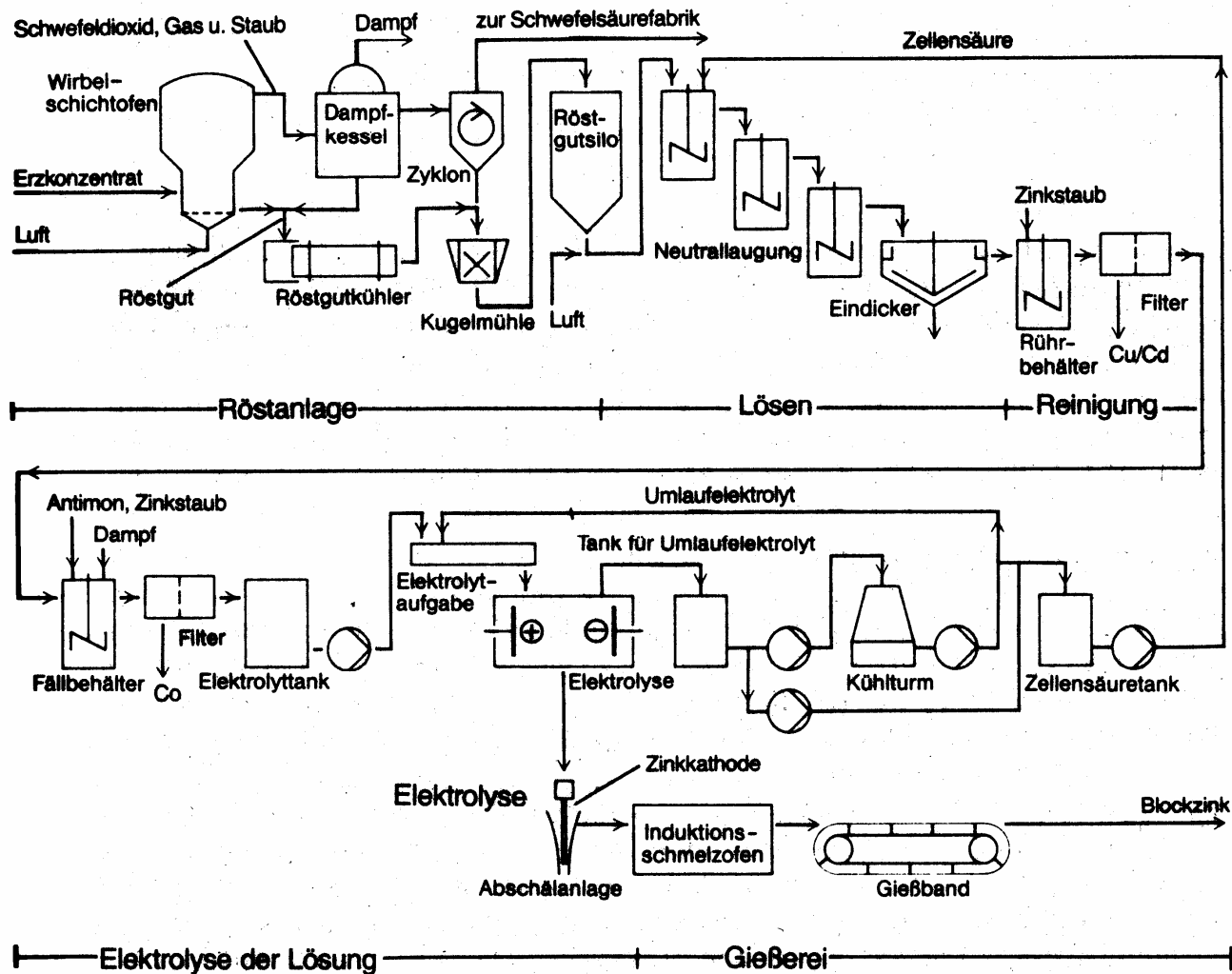


Abb. 4.58: Verfahrensfließbild der Zinkmetall-Gewinnung aus Zinksulfatlösung (nach Winnacker-Küchler, 4. Auflage)



Ein gereinigter Elektrolyt muß folgende Werte unterschreiten:

Arsen	10 mg	(Knospenbildung am Zink)
Antimon	0,3 bis 1 mg	(Knospenbildung am Zink)
Cobalt und Nickel	1 mg	(Wiederauflösung des Zinks)
Germanium	1 mg	(Herabsetzung der H₂-Überspannung)
Eisen	30 mg	(Herabsetzung der H₂-Überspannung)
Cadmium	12 mg	(Verunreinigung des Zinks)
Kupfer	10 mg	(Wiederauflösung des Zinks)
Mangan	330 mg	(Zellenverschlammung)
Chlorid	50 mg	(sonst „klebt“ das Zink an der Al-Kathode)



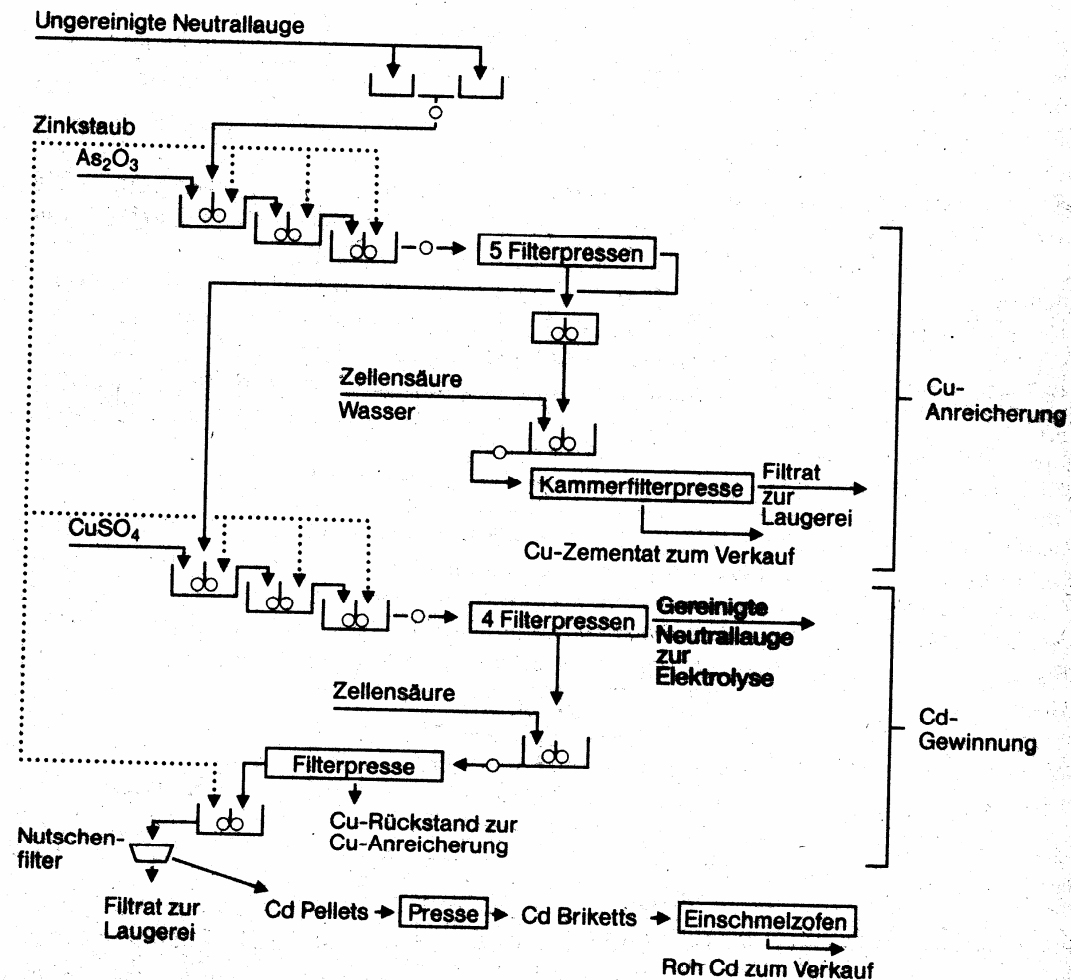


Abb. 4.61: Feinreinigung einer Zinksulfatlösung zum Einsatz in der Zinkelektrolyse, Entfernung der Schwermetalle (nach GDMB, Heft 37, Elektrolyse der Nichteisenmetalle, 1982)



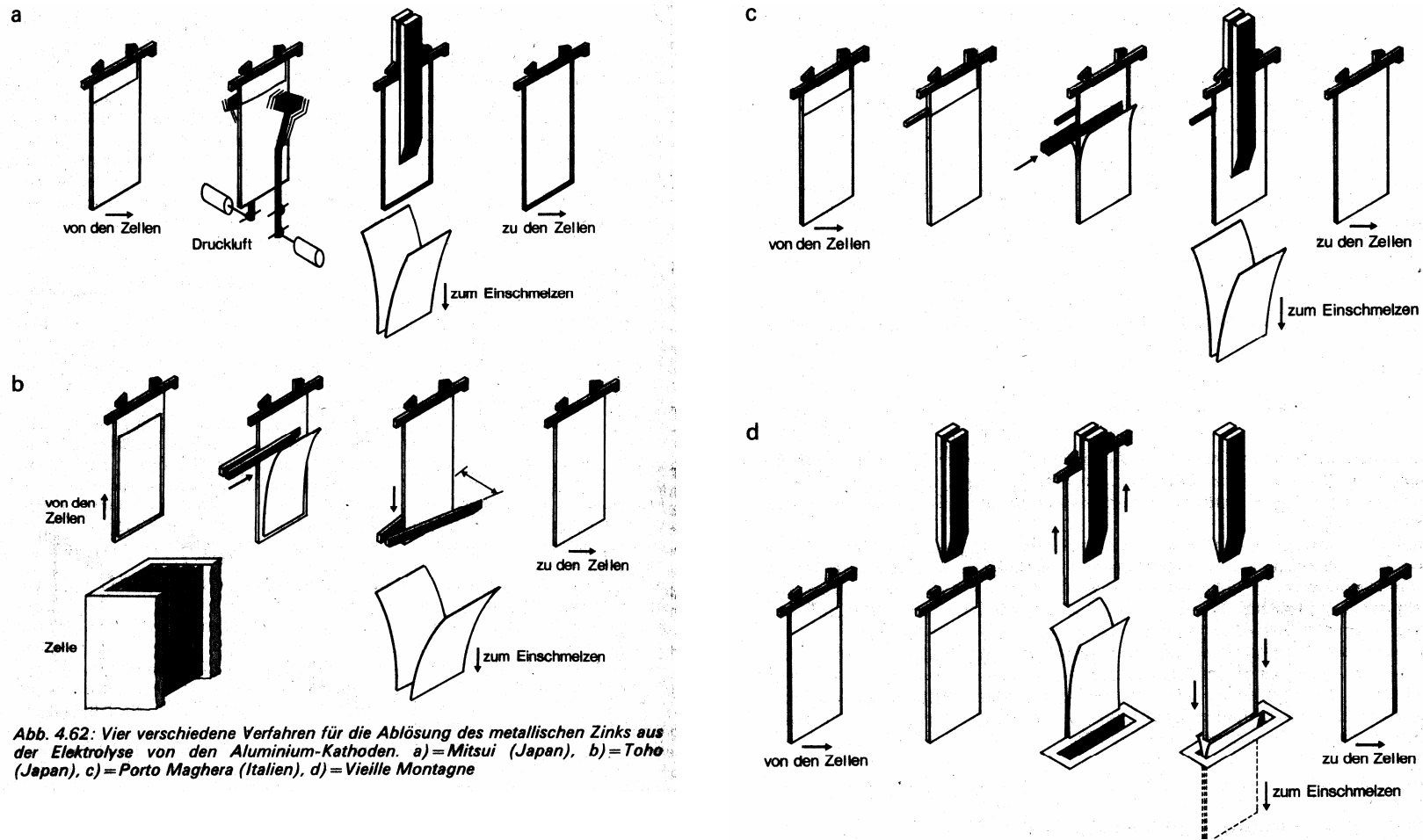


Abb. 4.62: Vier verschiedene Verfahren für die Ablösung des metallischen Zinks aus der Elektrolyse von den Aluminium-Kathoden. a) = Mitsui (Japan), b) = Toho (Japan), c) = Porto Maghera (Italien), d) = Vieille Montagne

Aluminiumkathode, Bleianode, 5700 A/cm^2 , $3,5 \text{ V}$, $\eta_{\text{Far.}} = 90 \%$, 3300 kWh/t Zn



Gewinnung von Kupfer: Rösten von Kupferkies (CuFeS_2) unter Bildung von Eisenoxid und Kupfer (wegen Verunreinigungen „Schwarzkupfer“), Raffinationselektrolyse des Rohkupfers

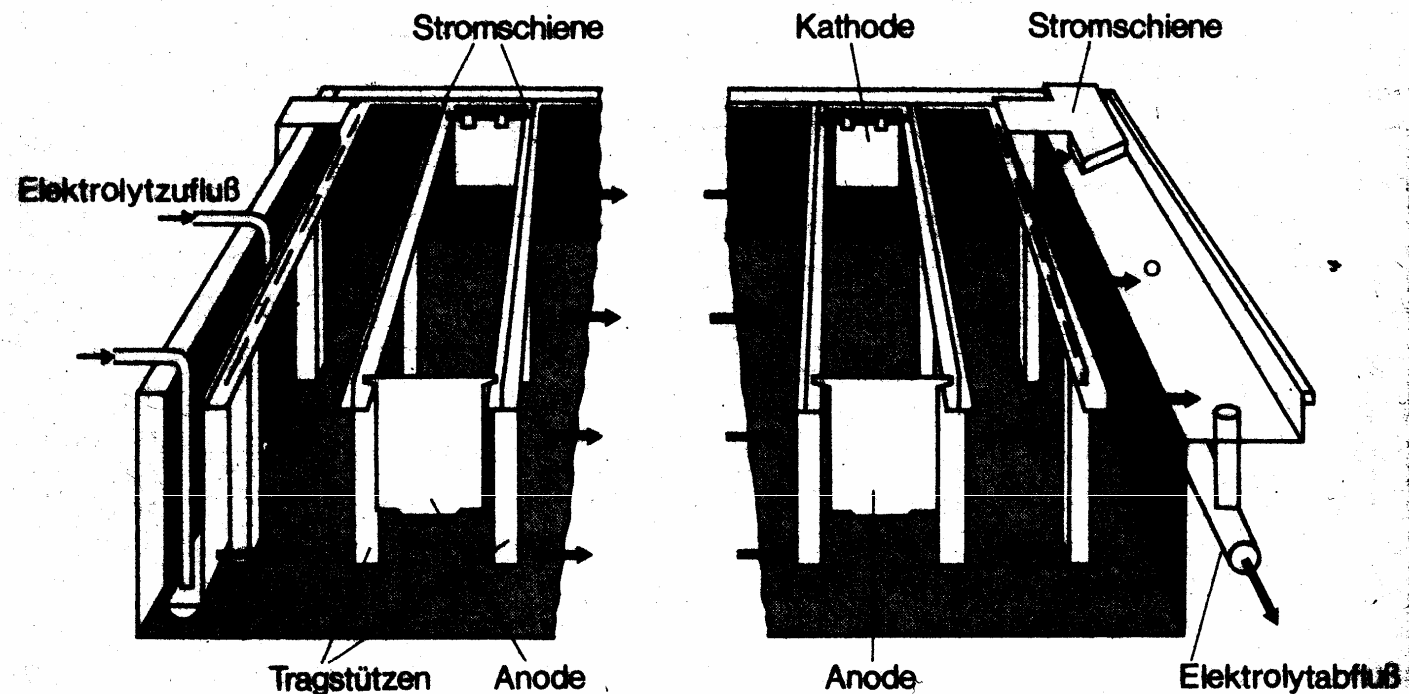


Abb. 4.42: Kupferelektrolyse, Zelle „Jumbotank“ (nach F. Pawlek, Metallhüttenkunde)

Zellspannung 0,28 V, davon an der Kathode 0,08 V, an der Anode 0,03 V, Lösungswiderstand am 0.1 V, Zuleitungen 0,07 V



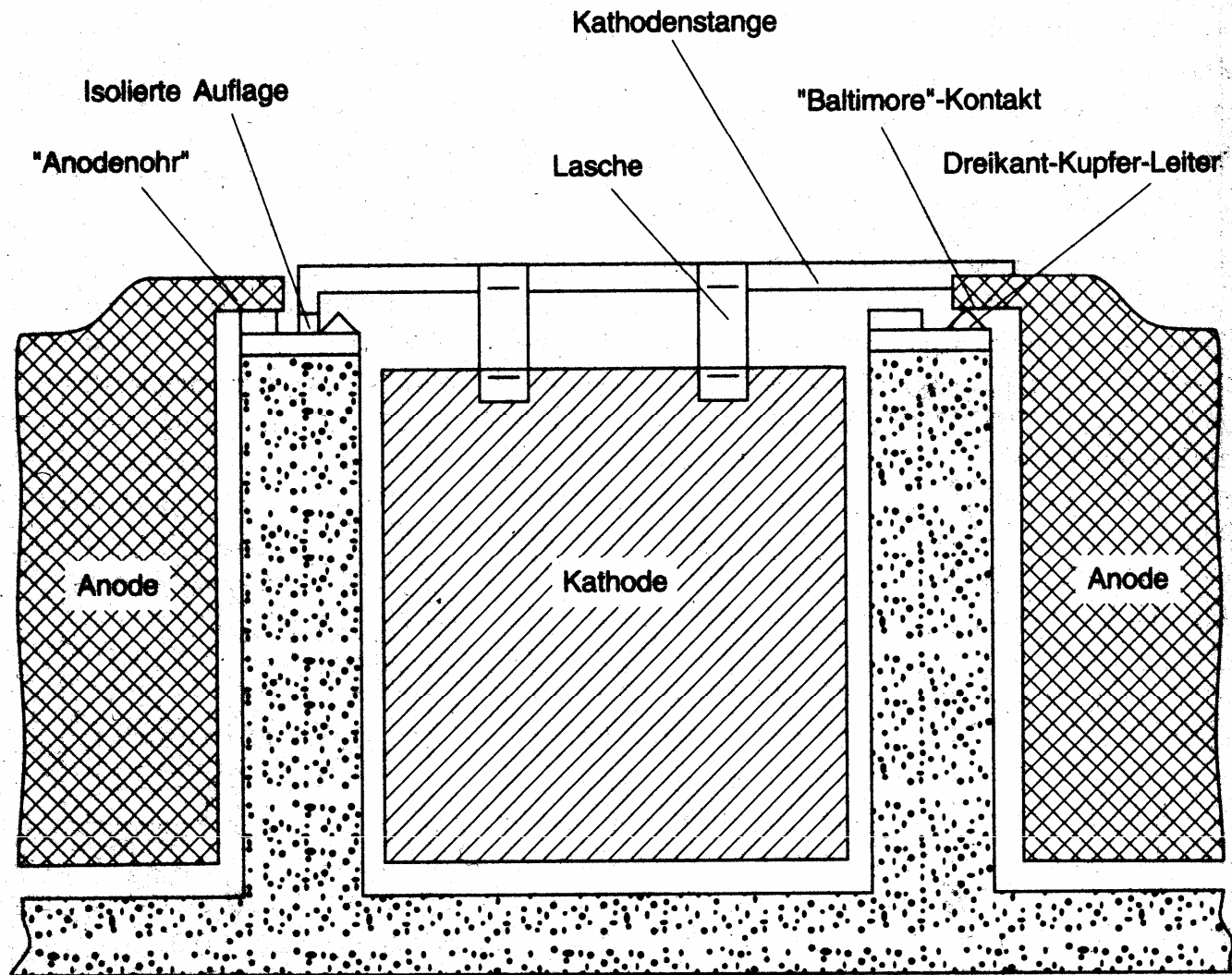


Abb. 4.43: Kupferelektrolyse, Kathoden- und Anoden-Aufhängung (nach F. Pawlek, Metallhüttenkunde)



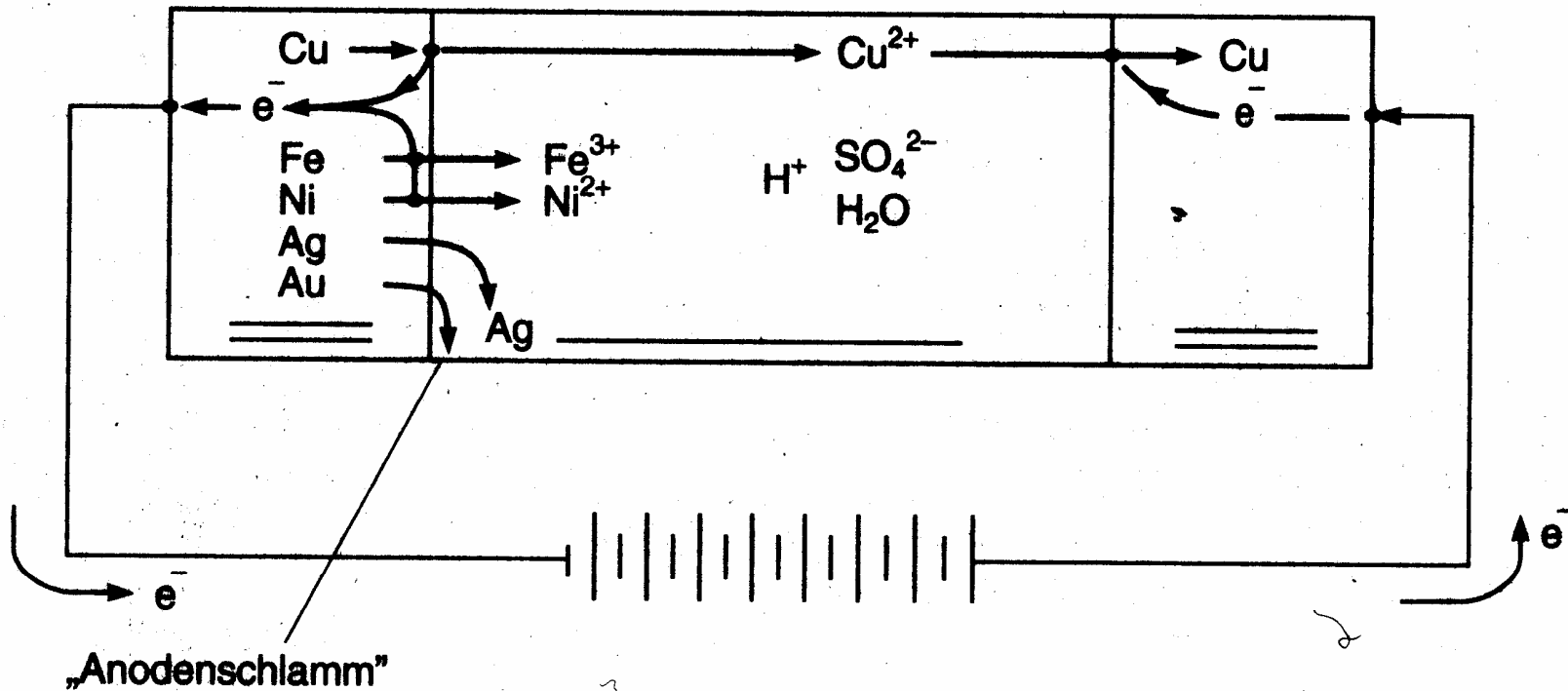


Abb. 4.44: Kastenschema der Kupferraffination

Alternativ: Elektrolyse kupferhaltiger Lösungen mit Bleianode



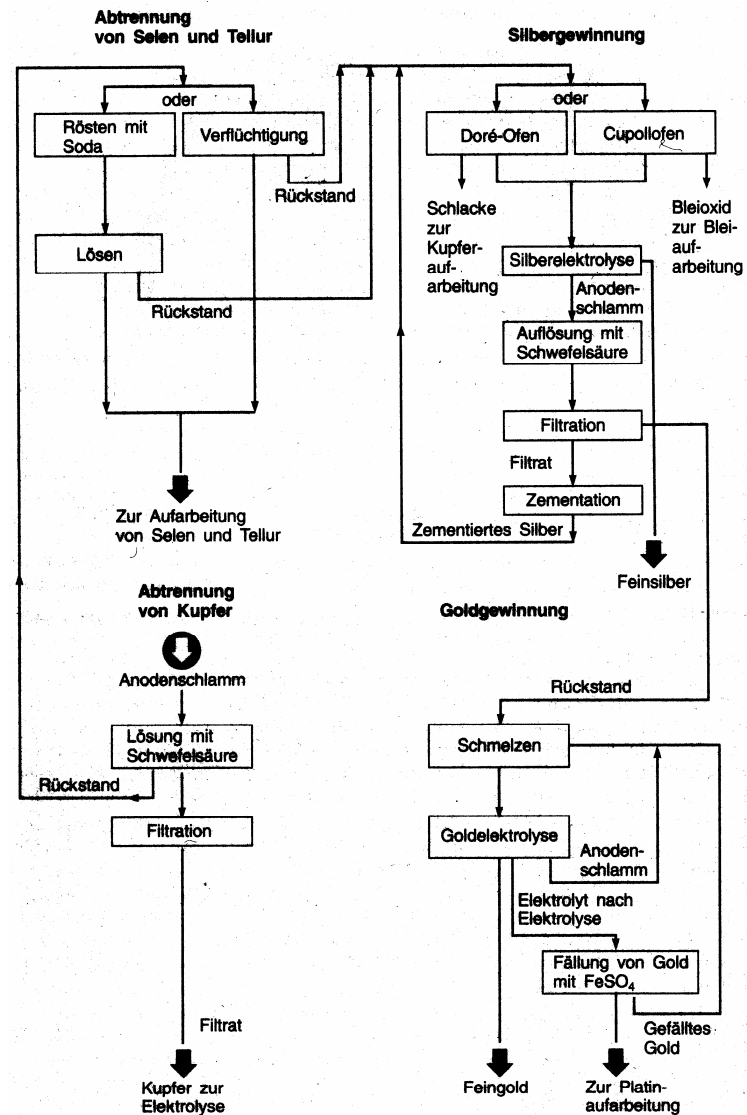


Abb. 4.41: Edelmetallgewinnung aus dem Anodenschlamm der Kupferraffination (nach dem Lurgi-Handbuch 1970)



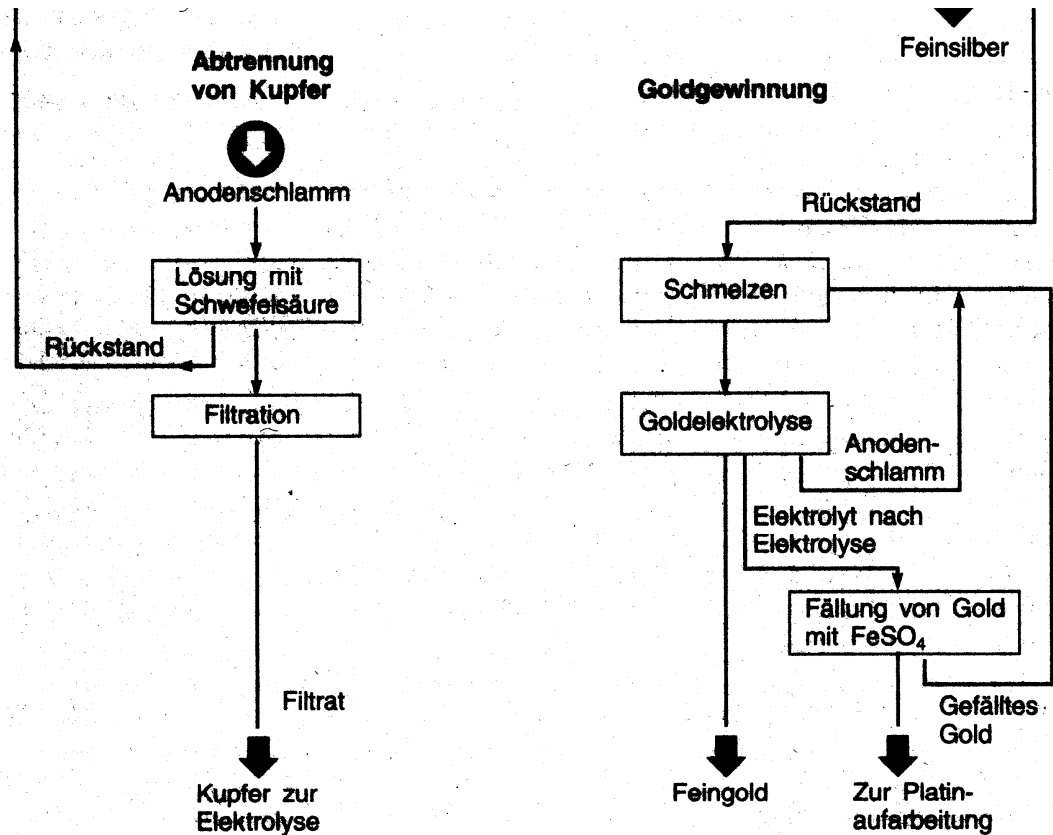
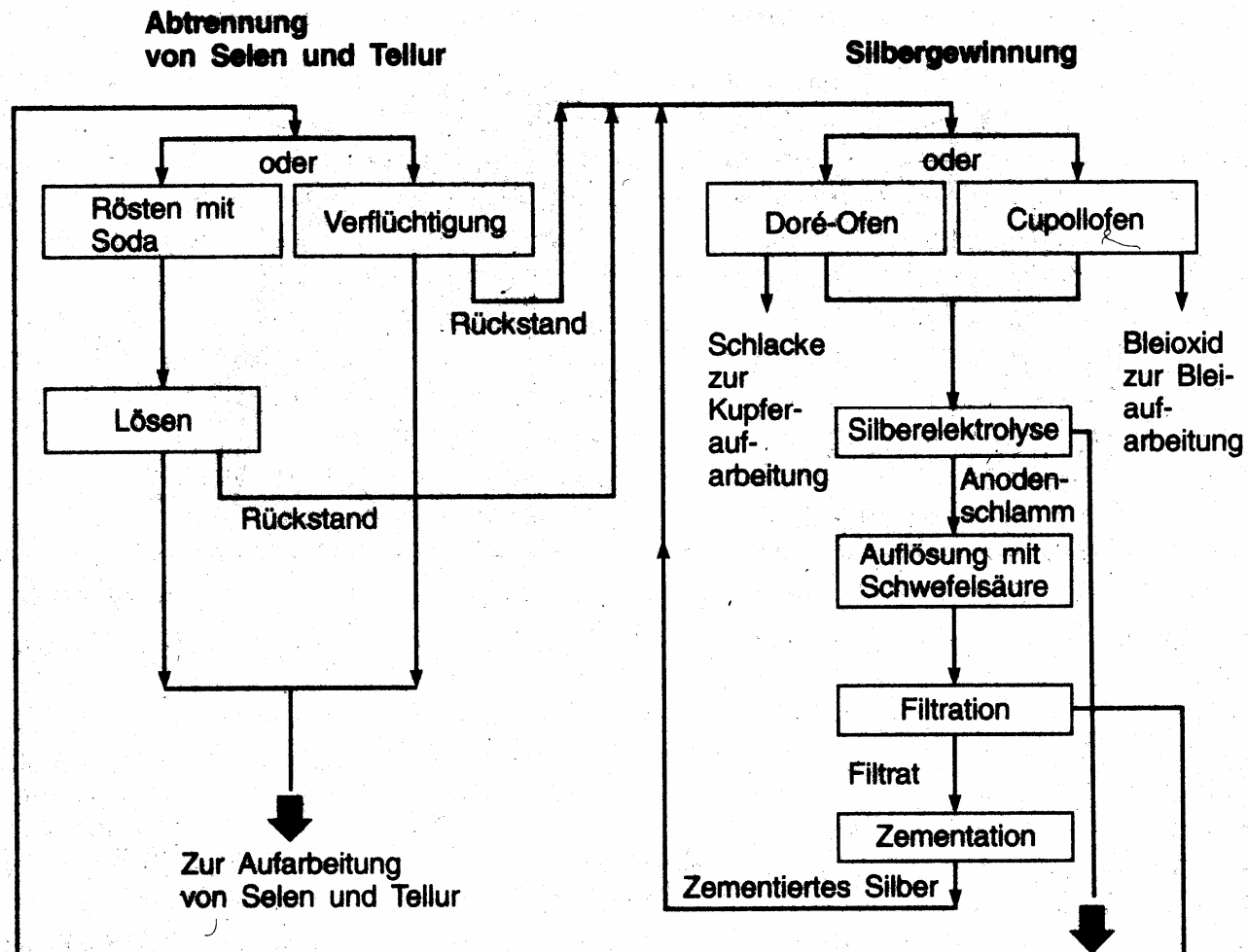


Abb. 4.41: Edelmetallgewinnung aus dem Anodenschlamm der Kupferraffination (nach dem Lurgi-Handbuch 1970)





Silberraffination

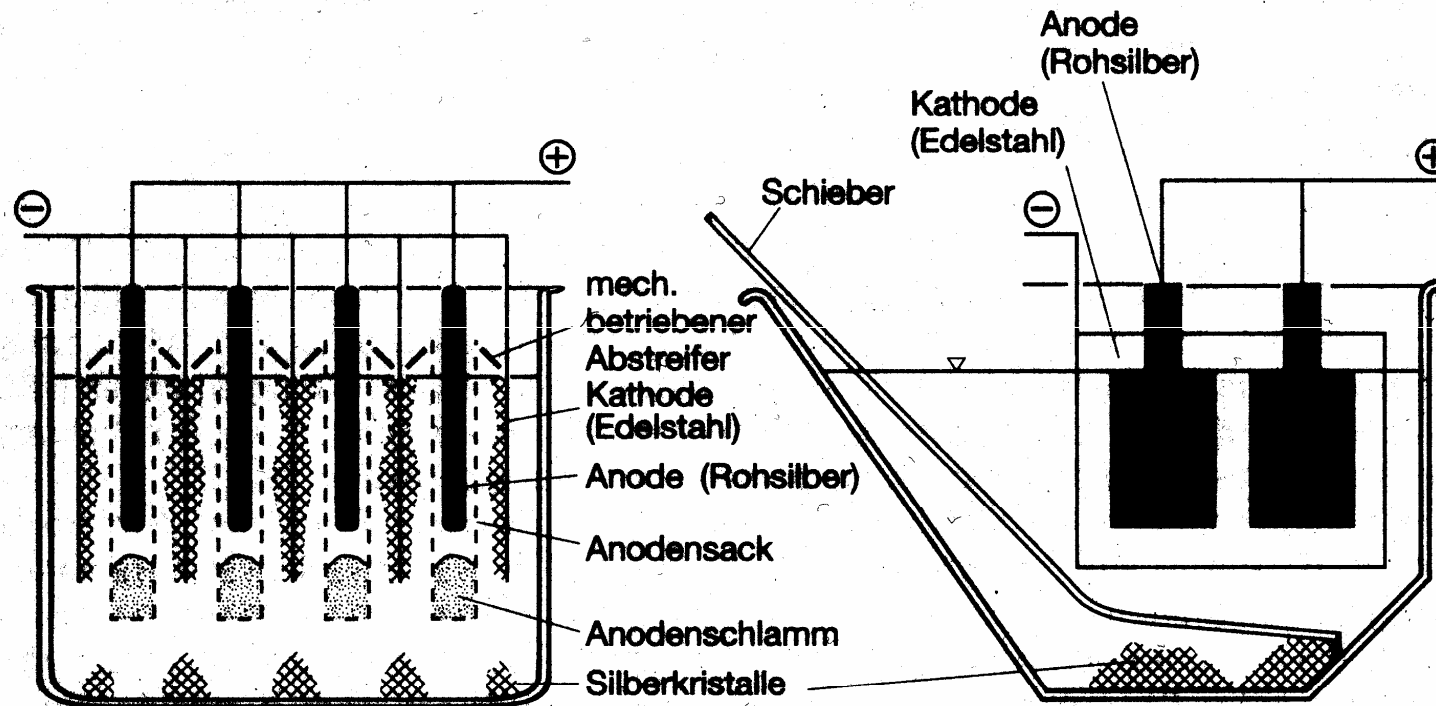


Abb. 4.45: Elektrolyse von Silbernitrat zur Gewinnung metallischen Silbers nach Möbius

Dendritische Abscheidung aus AgNO_3 -Lösung (anders aus AgCN -Lösung)



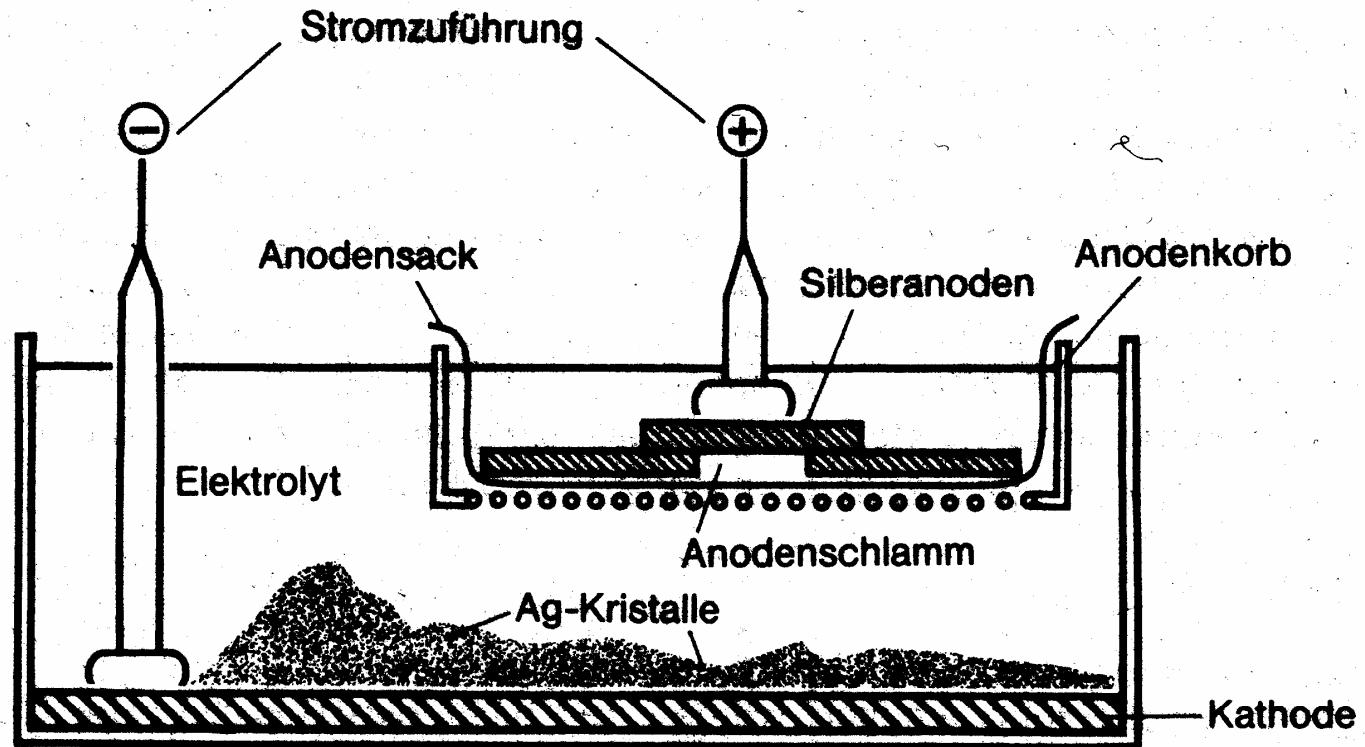


Abb. 4.46: Elektrolyse von Silbernitrat zur Gewinnung metallischen Silbers nach Balbach-Thum



Aufgabenstellung zum Praktikum: Praxis der Elektrochemische Materialwissenschaften

Herstellung eines Polyanilinfilms (PANI) auf einer Goldelektrode mit CV
Elektrochemische Charakterisierung des PANI-Films mit CV
Messung des elektrodenpotentialabhängigen Widerstands
Messung von UV-Vis-Spektren als Funktion des Elektrodenpotentials
Soweit verfügbar: Messung von Resonanz-Raman-Spektren als
Funktion des Elektrodenpotentials



- 2 Galvanische Verfahren
- 2.1 Oberflächenbeschichtung
- 2.2 Galvanoplastik
- 2.3 "Electrochemical Machining"



2.1 Oberflächenbeschichtung

Galvanik: Verkupferung, Vernickelung, Verbleiung, Versilberung etc.

Ziel:

Korrosionsschutz

Oberflächenhärte (Hartverchromung)

Dekoration (Glanzverchromung)

Bindemittel für Schleifpartikel
(Dispersionsschichten, Nickel mit Diamant)

Katalysator



Beispiel Nickel

Nickelsalz (NiSO_4 , NiCl_2 etc.)

Leitsalz (NaCl)

Puffer (Borsäure)

Porenverhütungsmittel (Tenside)

Glanzzusatz (z.B. Butindiol)

Härtezusatz (z.B. Kobaltsalze) Watts Elektrolyt

310 g/l NiSO_4

50 g/l NiCl_2

40 g/l Borsäure

Porenverhütungsmittel (?)

Glanzzusatz (?)

Anode: Nickelmetall in Titankorb,

pH = 3 .. 4, 40 .. 70 °C, 30 .. 100

mA/cm²

Prozeßvariable:

Stromdichte

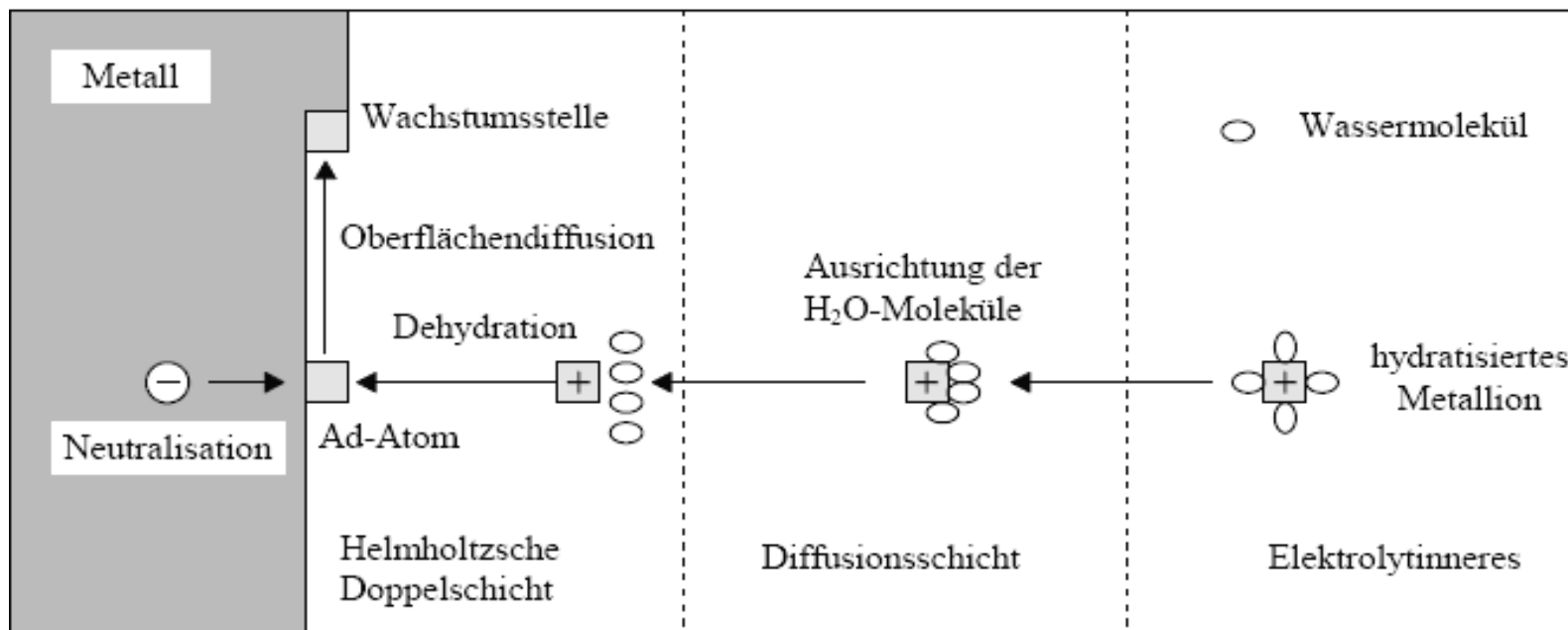
Zusätze

z.B.: Zink und

Thiocyanat gibt

Schwarznickel





Eloxal-Verfahren

Anodische Oxidation von Aluminium
(beschleunigte Form der natürlichen
Oxidbildung an Luft), Modifizierung der
Poren, Verdichtung

Korrosionsschutz

Dekoration



Elektrolyt	Spannung (V)	Stromdichte (A/m ²)	Temperatur (°C)	Farbe der Oxidschicht
Schwefelsäure	bis 70	100–300	30–35	neusilber bis schwarz
Maleinsäure	bis 70	70–300	15–30	gelb über dunkel-
aromatische Sulfonsäuren	120	bis 800	20	bronze bis schwarz
Schwefelsäure				hellbronze bis
Sulfophthalsäure				schwarz



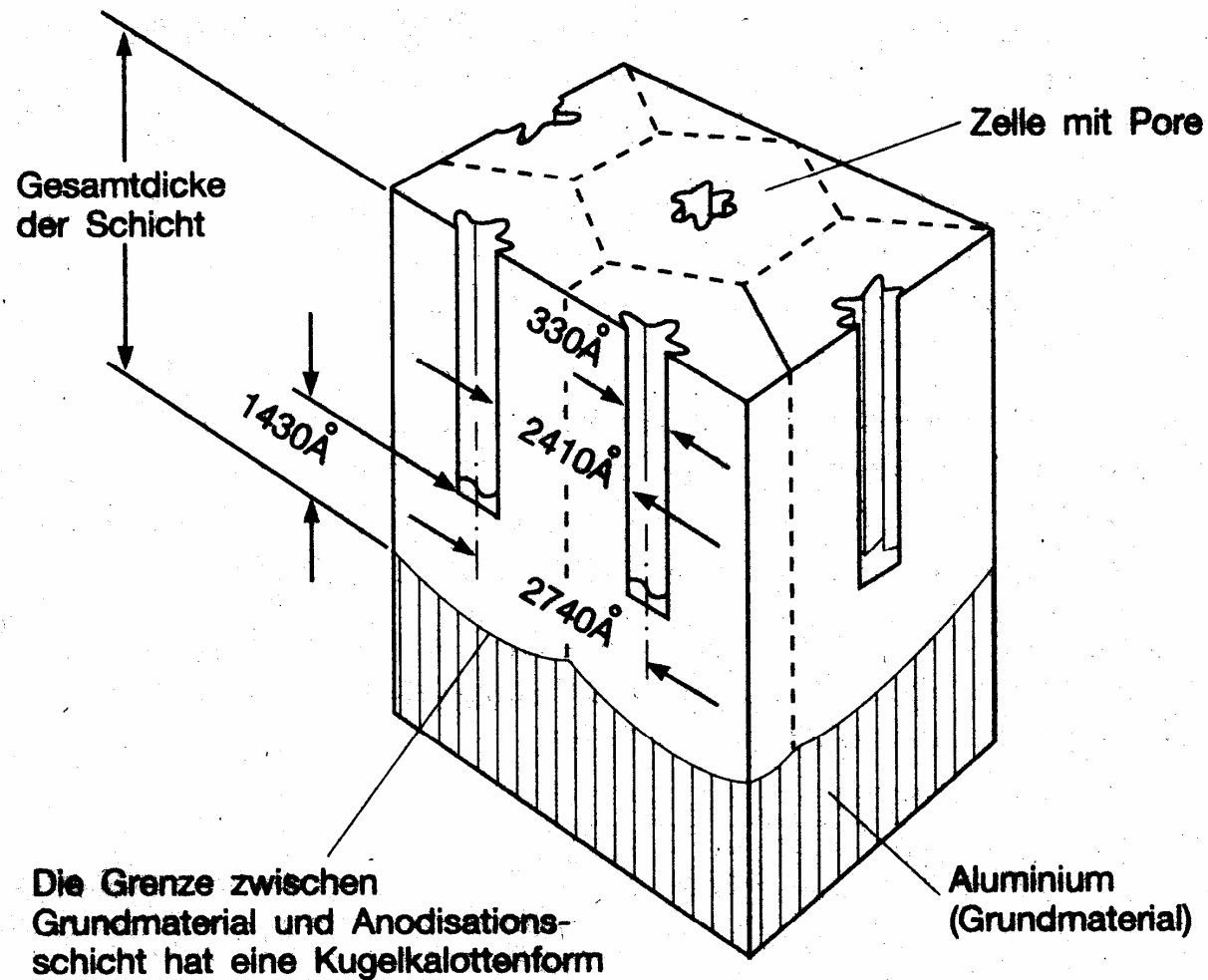


Abb. 5.6: Galvanotechnik, Modell einer Anodisationsschicht auf Aluminium nach Keller, Hunter und Robinson



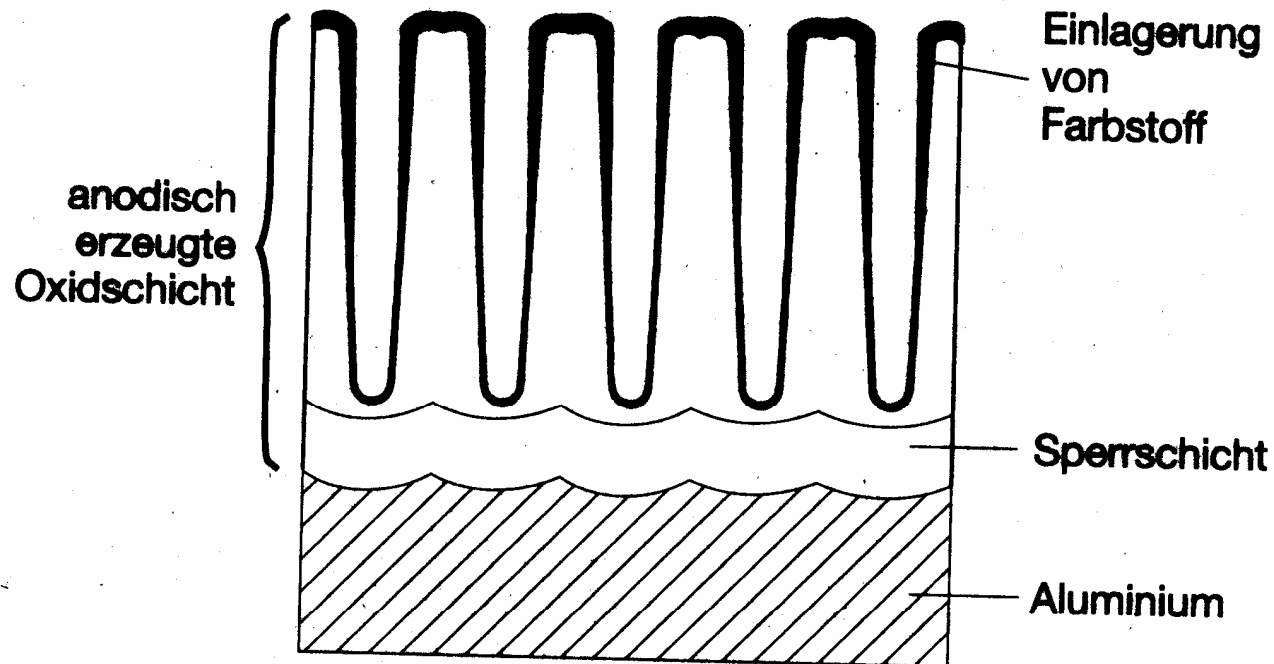
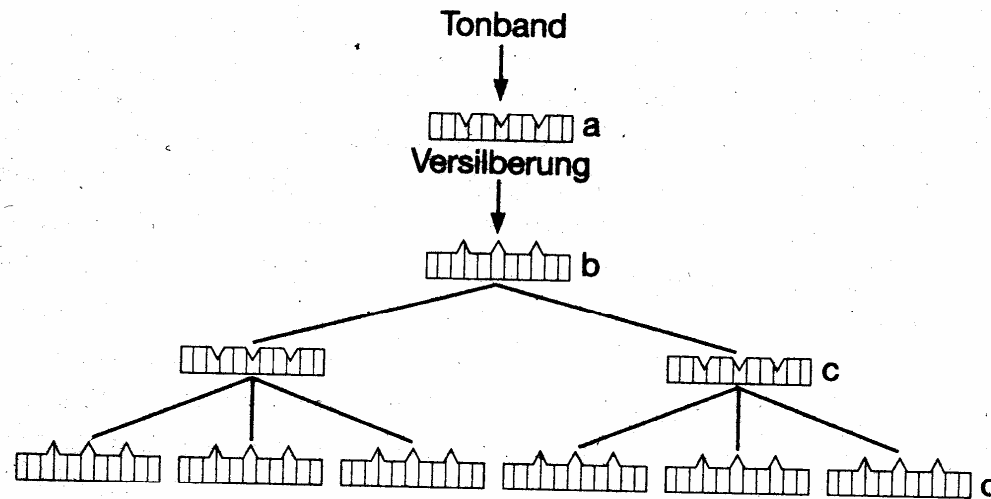


Abb. 5.7: Galvanotechnik, schematische Darstellung einer anodischen Farbschicht auf Aluminium durch Tauchen in eine Farbstofflösung



Herstellung von Schallplatten, CDs, DVDs



(b) Vater

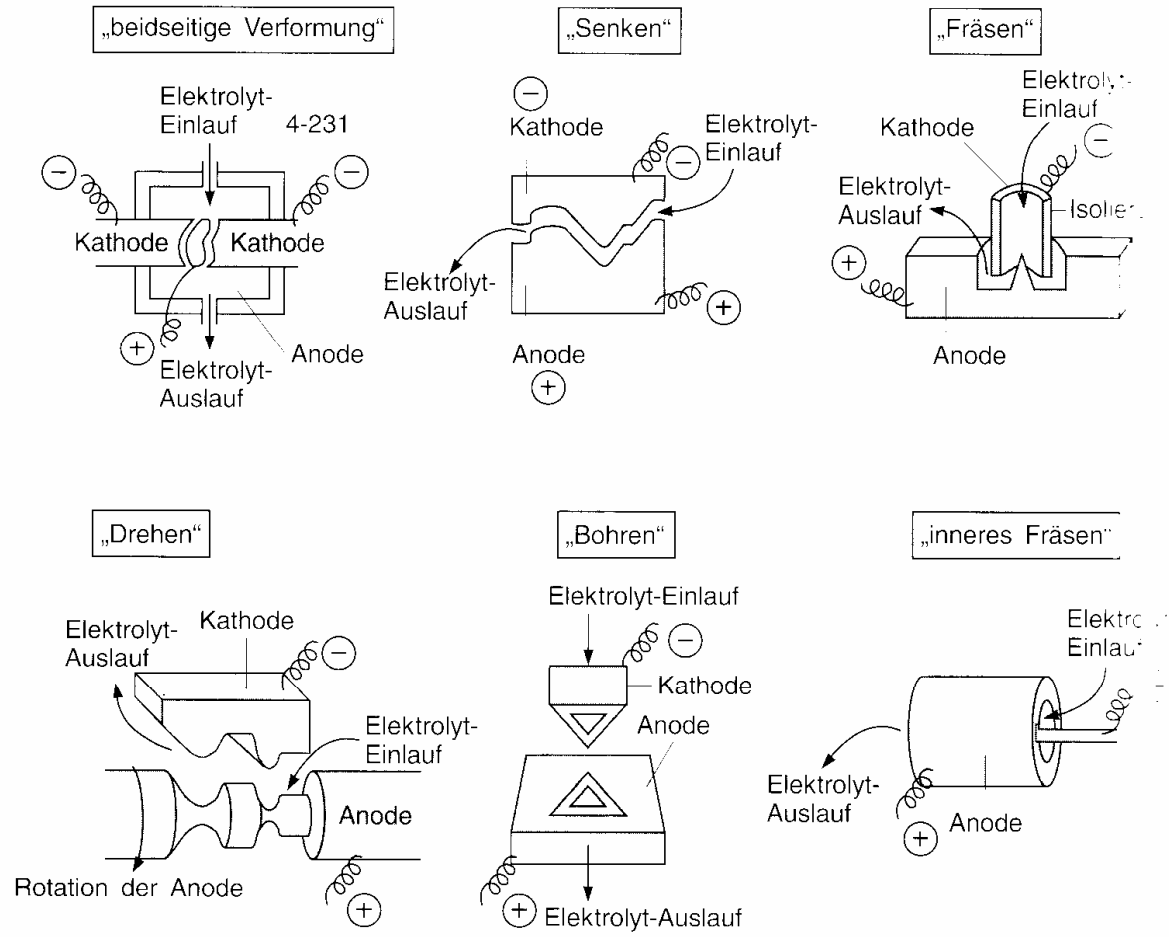
(c) Mutter

(d) Söhne

Abb. 5.10: Galvanotechnik, Herstellungsgang einer Schallplatte oder auch einer Compact-Disk

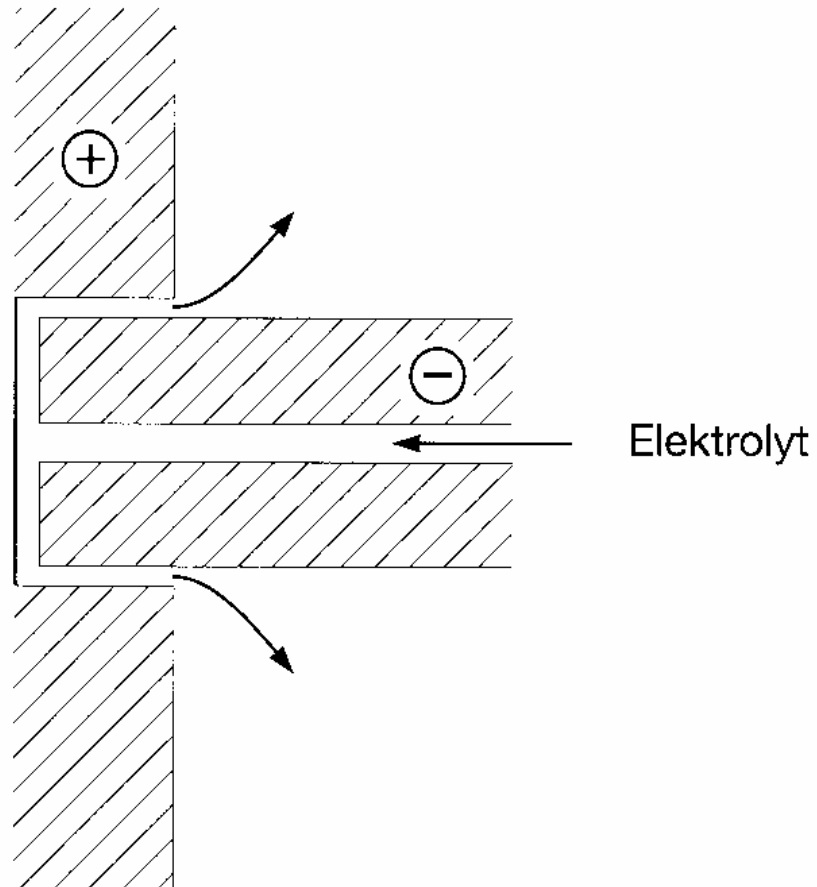


2.3 "Electrochemical Machining"



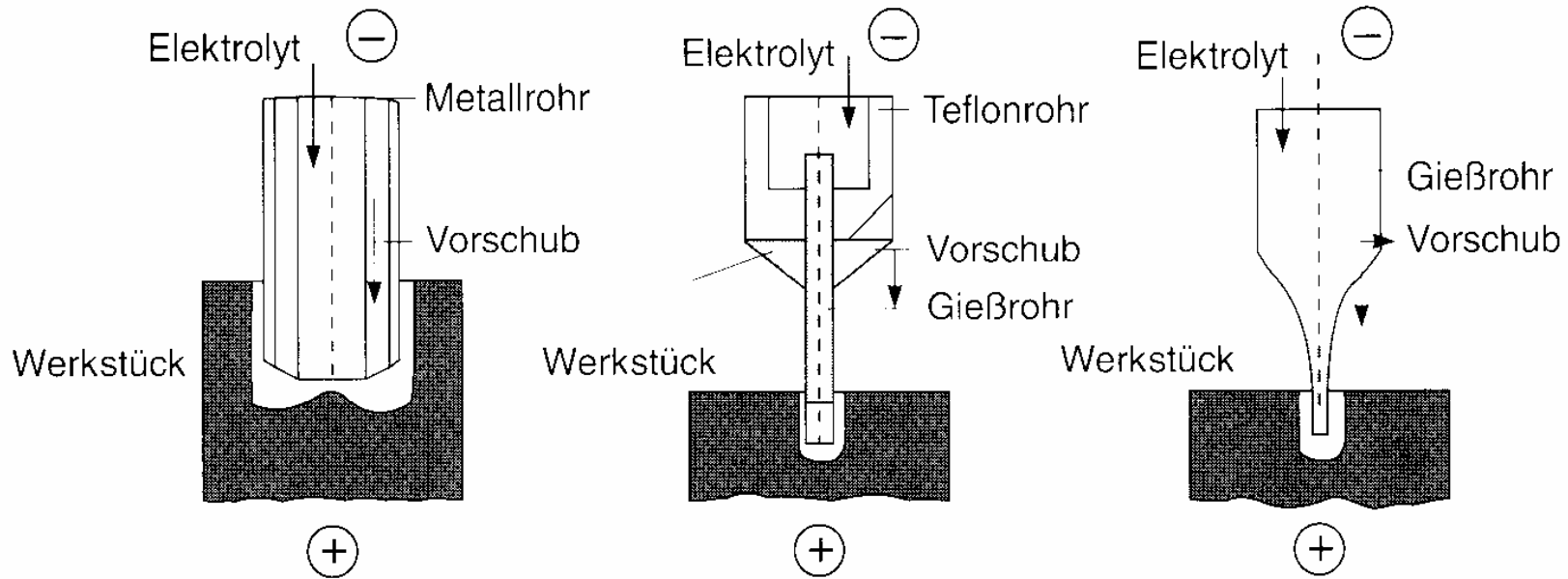
Elektrochemische Metallbearbeitung, Zusammenstellung der verschiedenen Methoden: Beidseitige Verformung, Senken, Fräsen, Drehen, Bohren und Nuten





Prinzipbild des elektrochemischen Bohrens





Elektrochemische Bearbeitungsverfahren, Verschiedene Möglichkeiten des elektrochemischen Bohrens. Das Verfahren des „shaped-tube-electrolytic-machining“ STEM, links entspricht der Abb. 4.241; ECF, Mitte, elektrochemisches Feinbohren; ESD, rechts, electro-stream-drilling



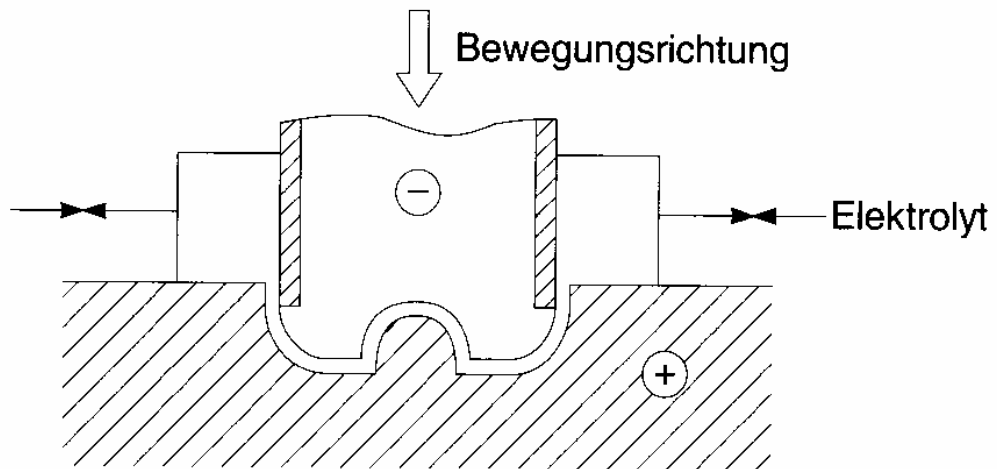
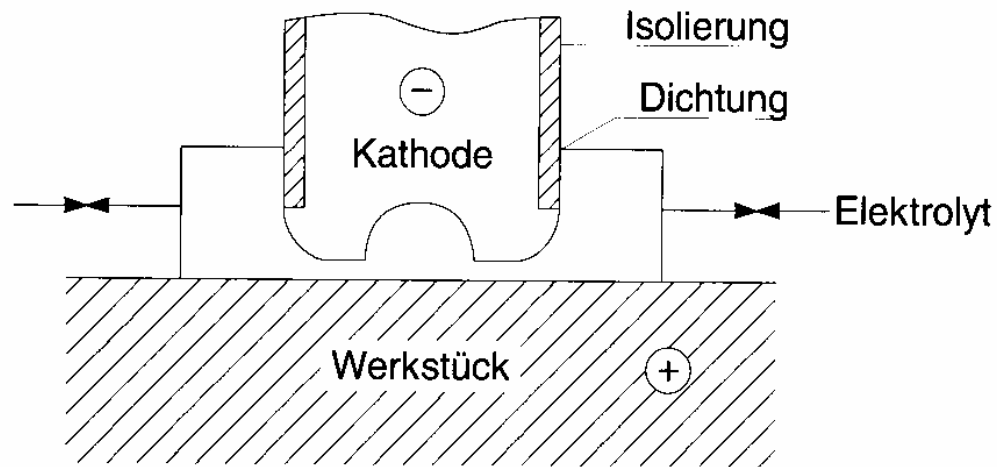
Metall	Elektrolyt	Bemerkungen
Aluminium, Aluminiumlegierungen	100–400 g NaNO ₃ /l	gutes Oberflächenfinish
Kobalt, Kobaltlegierungen	100–600 g NaClO ₃ /l	gutes Oberflächenfinish, gute Formkontrolle
Molybdän	40–100 g NaOH/l	NaOH muß nachgegeben werden
Nickel, Nickellegierungen	100–400 g NaNO ₃ /l	gutes Finish, gute Formkontrolle, aber langsamer Vorschub
	100–600 g NaClO ₃ /l	gutes Finish, gute Formkontrolle, aber langsamer Vorschub



Titan, Titanlegierungen	180 g NaCl/l 60 g NaBr/l 2,5 g NaF/l	gutes Finish, gute Formkontrolle, hoher Vorschub
	100–600 g NaClO ₃ /l	helles Finish, hoher Vorschub bei mehr als 24 V
Wolfram	40–100 g NaOH/l	kontinuierliche NaOH-Zugabe
Stahl, Eisenlegierungen	100–600 g NaClO ₃ /l	gute Formkontrolle, brillantes Oberflächenfinish, hoher Vorschub, Feuerefahr beim Trocknen
	100–400 g NaClO ₃ /l	gute Formkontrolle, brillantes Oberflächenfinish, hoher Vorschub, nur die Feuerefahr ist geringer
	100–400 g NaNO ₃ /l	gute Formkontrolle, langsamerer Vorschub, Oberfläche bleibt rau, Feuerefahr beim Trocknen

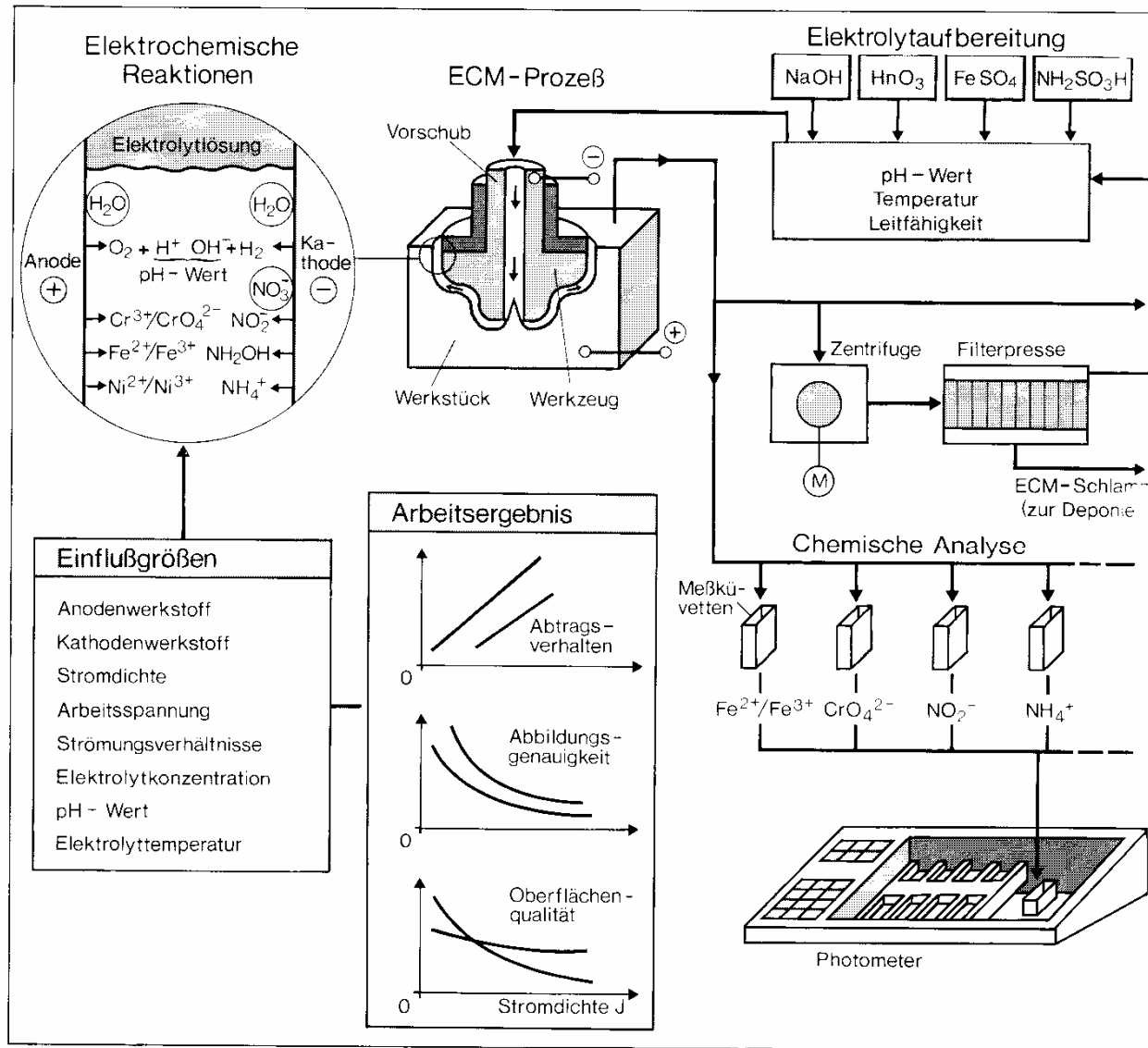






*Elektrochemische
Metallbearbeitung. Prinzip-
schema der elektrochemischen
Abtragung.
Oberes Bild: Vor dem Beginn
der Bearbeitung;
unteres Bild: während des Be-
arbeitungsvorganges*





Elektrochemische Metallbearbeitung, Fließschema einer Anlage



2.4 Elektrophoretische Lackierung, Kathodische Tauchlackierung

Zu lackierendes Werkstück als Anode

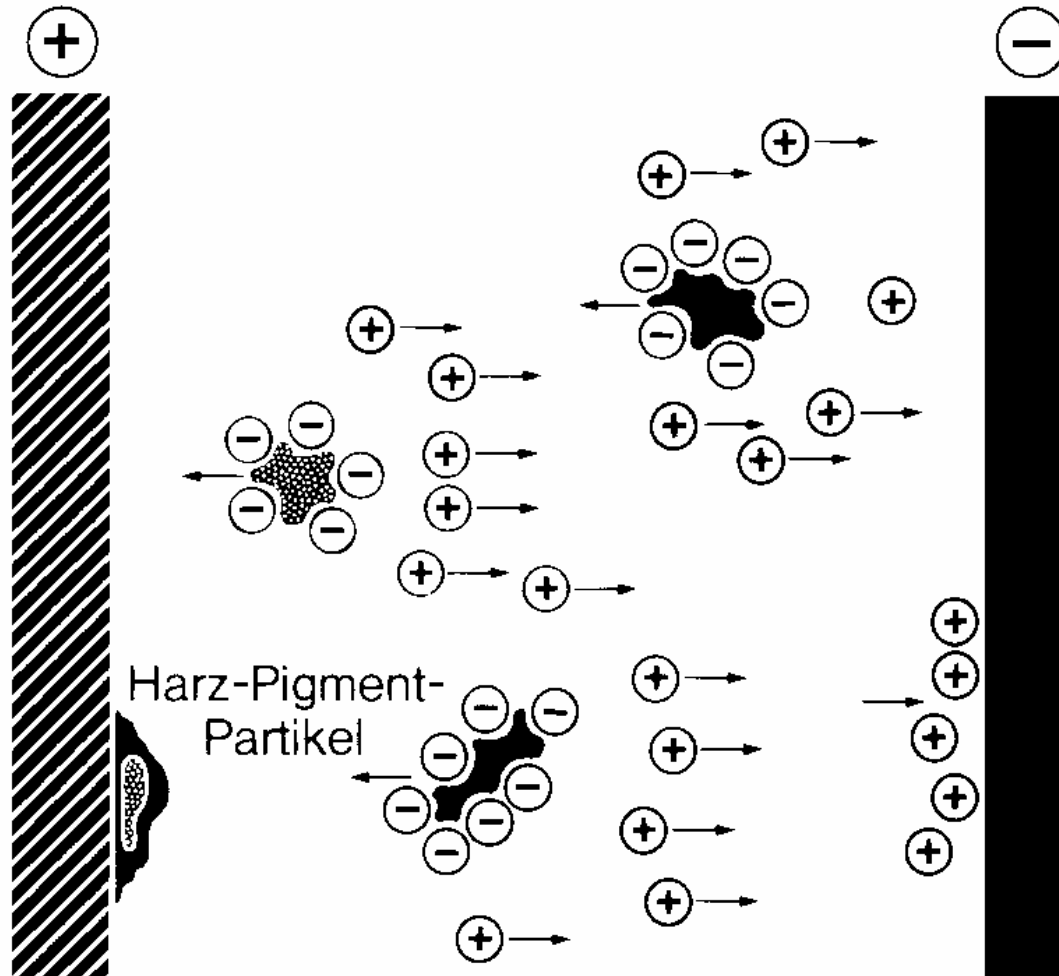


polymere, teilneutralisierte Carbonsäure
wird neutralisiert, koaguliert, bildet Schicht

Probleme: Anodische Decarboxylierung,
Verluste

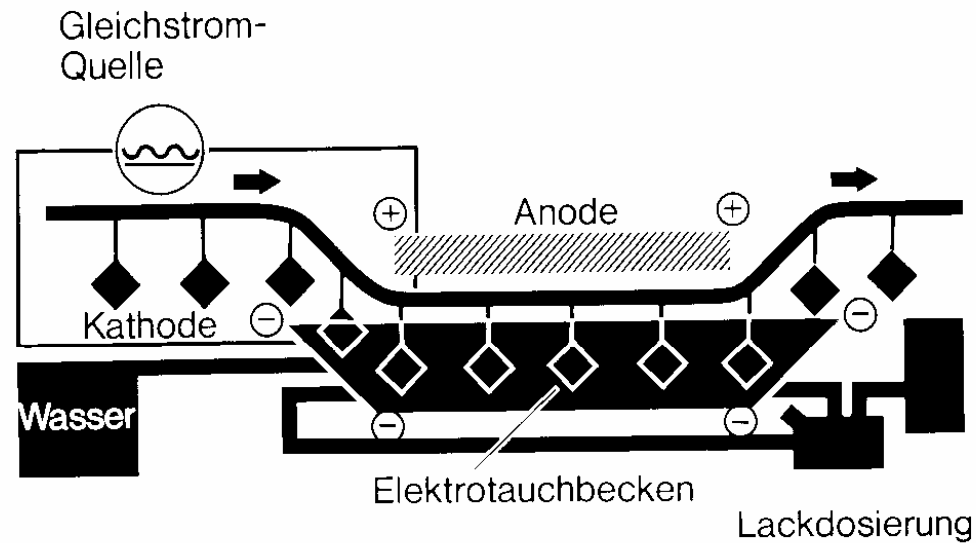
Anodische Eisenauflösung, Eisenionen stören
Lackschichtbildung





Elektrophoretische Lackierung, Prinzipschema





Elektrophoretische Lackierung, anodisches Verfahren, Schemazeichnung des technischen Verfahrens

Kathodische Tauchlackierung, keine Probleme mit anodischer Eisenauflösung, dagegen Probleme mit Wasserstoffentwicklung



Literatur:

E. Zirngiebl:

Einführung in die Angewandte Elektrochemie,
Salle&Sauerländer, Frankfurt&Aarau 1993

