



Интыкбаев А.М.

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К. И. Сатпаева

А.М. Интыкбаев

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Раздел: примеры и задачи

Учебное пособие

Алматы 2011

УДК 66.0:378(075.8)

ББК 35.35я73

И73

И73 Интыкбаев А. М. Электрохимические и электротермические производства химической технологии. Раздел: примеры и задачи: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2011– 139 с.

Ил. 10. Библиогр – 10 назв.

В учебном пособии дается систематизированное изложение вопросов, отражающих современное состояние в развитии электрохимического и электротермического производства химической технологии.

Рассматриваются в краткой форме теоретические основы процессов электрохимии, механизмы протекающих на электродах реакций и некоторые технологические схемы описываемых производств. В каждом разделе учебного пособия изложены примеры расчетов и даны аналогичные задачи с ответами для самостоятельного решения.

Предназначено для студентов, бакалавров, обучающихся по специальности 050720 – «Химическая технология неорганических веществ», а также может быть полезно для бакалавров специальностей металлургического и ядерно-химического направлений.

УДК 66.01378(075.8)

ББК 35.35я73

Рецензенты: Р.М. Чернякова, д-р тех. наук, проф. ин-т химии
им. А. Б. Бектурова

В.И. Капралова, д-р тех. наук, проф. ин-т химии
им. А. Б. Бектурова

Р.А. Казова, д-р тех. наук, проф.

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2011 г.

ISBN 978-601-228-293-1

© А.М. Интыкбаев, 2011

© КазНТУ, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Электрохимические и электротермические производства химической технологии» включает ряд разделов, в которых рассматриваются процессы электролиза водных растворов и расплавов, осуществляемых для выделения металлов, получения отдельных химических продуктов (хлора, водорода), а также основы производства источников электрической энергии. В этом курсе изучаются теоретические основы получения и рафинирования металлов электролизом, но поскольку электрохимия является теоретической основой не только получения металлов и других элементов, а также проведение других электрохимических процессов, что многие вопросы являются общими.

В начале XIX в. в результате первых исследований стало ясно, что путем электролиза можно получать вещества, которые в некоторых случаях с трудом производятся обычными химическими методами.

Первые электрохимические заводы для рафинирования меди были построены в 70-х годах XIX в. Возникли заводы для электролитического получения алюминия и хлорноватокислых солей, введены в эксплуатацию заводы для получения хлора, щелочи и металлического натрия, а затем для электролиза воды.

В настоящее время электролиз водных растворов солей, электролиз расплавов, производство аккумуляторов и гальванических батарей представляют одну из крупных отраслей промышленности – электрохимическую промышленность.

Большая роль принадлежит химическим источникам тока. Достаточно отметить, что весь автомобильный парк оснащен электрическими аккумуляторами, позволяющими осуществлять запуск двигателя внутреннего сгорания без затраты физических усилий водителя.

Большое будущее принадлежит электротермической промышленности при решении проблемы комплексного использования минерального сырья. Вследствие относительного истощения залежей концентрированных руд в настоящее время начинают разрабатываться более бедные месторождения, которые содержат в соизмеримых количествах несколько ценных элементов.

Однако курс электрохимии читается не только как чисто теоретическая наука, но и связан с процессами, и поэтому задачей данного учебного пособия является ознакомление студентов с процессами превращения химической энергии в электрическую и возможными путями использования электролиза для получения металлов и различных химических продуктов. Для этого в учебник включены примеры расчетов, при котором значительное внимание уделено не только техническим расчетам получения металлов, отдельных химических продуктов, но и теоретическим основам электрохимии и электротермии.

Электрохимия и электротермия нашли широкое применение не только в производстве химической технологии, но и в цветной металлургии при электрометаллургических процессах.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ТЕРМИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАСЧЕТАХ

Электрохимия изучает как процессы превращения химической энергии в электрическую (гальванические элементы), так и превращение электрической энергии в химическую (электролиз растворов и расплавов с целью получения и рафинирования металлов). Электрохимия как наука изучает процессы, протекающие на границе двух проводящих фаз, чаще всего на границе металл-электролит. Электрохимические реакции на этой границе протекают с участием ионов и электронов. Однако в ряде случаев при протекании химических процессов также происходит восстановление и окисление, т. е. ионный обмен, который происходит в объеме раствора. В отличие от этого электрохимические процессы происходят на границе раздела фаз и строго разделяют участки, где происходит окисление или восстановление. Различают проводники первого рода, в которых электрический ток переносится электронами. К ним относятся металлические и угольные материалы.

В проводниках второго рода ток переносится ионами. К ним относятся водные растворы кислот, щелочей, водных и расплавленных солей, шлаки. Как известно, указанные соединения хорошо диссоциируют на ионы, чем обуславливают электрическую проводимость раствора или расплава в жидком состоянии.

Электролиз – это электрохимическое окисление или восстановление веществ на электродах за счет приложения постоянного электрического тока. В результате электролиза на одном из электродов идет процесс окисления, а на другом – восстановление.

Электрод, на котором идет процесс восстановления, называют катодом, а электрод, на котором идет окисление – анодом. В этом случае к катоду при наложении электрического тока движутся положительно заряженные частицы – катионы, которые разряжаются на нем, соответственно на аноде разряжаются отрицательно заряженные частицы – анионы.

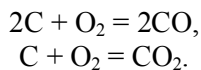
Всякое электрохимическое устройство представляет собой как минимум два электрода, погруженные в раствор электролита или в расплав электролита.

Электроды – это проводники, обладающие электронной проводимостью и контактирующие с раствором электролита. С помощью электродов осуществляют подвод (или отвод) электроэнергии от электрохимического устройства. В зависимости от проводимого процесса электроды имеют различное назначение. В химических источниках тока материал электрода, как правило, принимают участие в токообразующей реакции, растворяясь или изменяя свой химический состав. При получении химических продуктов в большинстве случаев электроды в реакции не участвуют, а служат только для подведения электричества к границе электрод-электролит, где протекает электрохимическая реакция. В гальванотехнике и гидрометаллургии на отрицательно заряженном электроде-катоде приходит выделение металла. В этих процессах, как правило, используются растворимые аноды, металл которых обогащает раствор ионами того металла, который выделяется на катоде.

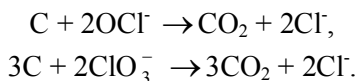
Нерастворимые аноды

Широкое применение в электрохимической промышленности нашли нерастворимые аноды из углеродсодержащих материалов – искусственный графит. Он заменил угольные аноды, которые использовались в ряде процессов в первом этапе развития электрохимических процессов. В дальнейшем по мере расширения технологии производства цветных металлов электрохимическим способом развивалась технология изготовления графитовых анодов, которые хорошо подвергаются механической обработке.

Как известно, в процессе эксплуатации графитовые аноды подвергаются как химическому, так и механическому износу. Химический износ вызван взаимодействием углерода с выделяющимся при электролизе кислородом



Химический износ также происходит в результате взаимодействия углерода с окислителями, присутствующими в электролите, например, с гипохлоритом, хлоратом, бихроматом и т. д.



Механический износ обусловлен пористостью анодного электрода, при котором нарушается связь между отдельными зернами графита.

Для уменьшения пористости и снижения механического износа, графитовый анод пропитывают растворами льняного масла или олифой. За счет этого происходит перекрытие узких каналов и пор, при этом пористость графитового анода уменьшается более чем на 30 %. [2]

При использовании пропитанных графитовых анодов, например в производстве хлора, механический износ уменьшается в 1,8 – 2,0 раза.

В настоящее время наиболее сложной проблемой в электрохимии является создание нерастворимых анодов, сохраняющих свои свойства в течение длительного времени. Самыми широко применяемыми нерастворимыми анодами в электрохимической промышленности являются углеродсодержащие материалы, искусственный графит.

В некоторых процессах электролиза используют нерастворимые аноды на основе никеля и его оксидов. При анодной поляризации в щелочной среде никель покрывается оксидной пленкой.

В производстве хлора наиболее широкое применение получили оксидно-рутениевые аноды. Эти аноды представляют собой композицию из оксидов титана и рутения, нанесенных на титановую основу. Они получили товарный знак ОРТА (оксидно-рутениевые титановые аноды). Эти аноды обладают высокой электрохимической активностью и коррозионной стойкостью в хлоридных растворах.

Растворимые аноды

Растворимые аноды широко используются в гальванотехнике и гидрометаллургии. Электролиз с растворимыми анодами позволяет получать некоторые окислители и другие соединения. Например, для электросинтеза соединений марганца и хрома используют аноды из сплавов марганца с железом (ферромарганец) и сплавов хрома с железом (феррохром).

Отличие нерастворимых анодов от растворимых заключается в том, что в первом случае к анодам предъявляются требования сохранять пассивные свойства в областях потенциалов, при которых протекает процесс электрохимического окисления, то растворимые аноды наоборот, не должны пассивироваться и выбор условий электролиза проводят с учетом поддержания анода в активном состоянии. Поведение анода представляет большой интерес для электрометаллургии цветных металлов.

В этом случае в качестве растворимого анода используют многокомпонентные сплавы. При электролитическом рафинировании металла, в качестве растворимого анода используется черновой металл – сплав основного металла и примесей, последние могут образовывать между собой различные фазы. Наиболее распространенными фазами являются – твердые растворы, химические и интерметаллические соединения. При электролитическом рафинировании металла, потенциал анода будет определяться наиболее электроотрицательным элементом, который и растворяется, переходя в электролит в виде ионов, а положительные элементы не растворяются и выпадают в осадок – шлам.

Электрохимическое рафинирование металлов проводят для того, чтобы на катоде получить металл высокой чистоты. Так, например, при электролитическом рафинировании меди, на катоде получается медь высокой чистоты, и одновременно извлекаются благородные металлы (Pt, Au, Ag).

В этом случае растворимым анодом является «черновая» медь, содержащая 90–96 % Cu и остальные примеси (Pb, Zn, Fe, As, Sb, Pt, Au, Ag).

Из указанных примесей: платина, серебро и золото имеет более электроположительный потенциал, чем медь и при электролизе не переходят в электролит, а переходят в осадок – шлам.

Катодные материалы

Катодный материал, как правило, не подвергается электрохимической коррозии, поэтому перечень материалов, используемых для изготовления катодов, весьма обширен.

Важной характеристикой материала катода является перенапряжение водорода, от величины которого катодные материалы делятся на группы с высоким перенапряжением (ртуть, свинец, цинк, олово, кадмий) и с низким перенапряжением (серебро, железо, медь, никель). В тех случаях, когда катодный процесс используется для выделения водорода, например, при электролизе воды, получения хлора и хлорсодержащих окислителей целесообразно применять катоды с низким перенапряжением водорода, т. к. при этом максимально снижается расход электроэнергии в процессе электролиза.

Для катодов из благородных металлов перенапряжение водорода имеет наиболее низкое значение, поэтому при электролизе обычно используют катоды из стали.

С целью снижения перенапряжения водорода на стали, возможно, нанесение на ее поверхность микроколичества благородных металлов или введением различных солей этих металлов в католит. Однако эффект от введения добавок непродолжителен и не нашел применения в практике.

Несмотря на то, что материал катода не подвергается электролитической коррозии, срок службы катодов ограничен. В процессе работы, особенно при высоких плотностях тока, на поверхности катода интенсивно откладывается слой губчатого металла, к которому затруднен доступ электрохимического активного вещества. Кроме того, некоторые электродные материалы (титан, никель, хром) при работе в качестве катода поглощают водород, приобретая хрупкость. Поэтому в процессе работы катоды должны подвергаться периодическому осмотру и чистке.

Общий срок службы катодов может составлять несколько лет.

Электролиты

Известно, что существуют два различных механизма прохождения электрического тока через проводники.

В качестве электрического тока могут быть электроны и ионы. Электронная проводимость присуща металлам и некоторым другим телам. Ионная проводимость присуща многим химическим соединениям, обладающим ионным строением, например, солям в твердом и расплавленном состоянии, а также многим водным растворам [3].

Вещества, которые образуют растворы, обладающие преимущественно ионной проводимостью, называются электролитами.

Важнейшими представителями растворов электролитов являются водные растворы солей, кислот и оснований, т. е. наиболее распространенных неорганических и многих органических соединений.

Для электролитов характерна высокая электропроводность и при прохождении тока через раствор на электродах проходят химические реакции окисления и восстановления, т. е. проходит окислительно-восстановительный процесс. В этом заключается характерное отличие электропроводности электролитов от электропроводности металлических проводников.

Электрический ток протекая по проводнику не вызывает химических изменений, в проводнике по которому течет ток только выделяется тепло. В электролитах же имеют место и выделение тепла, и химические реакции на электродах.

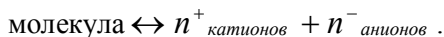
Кроме хорошей электропроводности, электролиты обладают, электролитической диссоциацией, основные положения которой были сформулированы еще в 1887 г. С. Аррениусом. Эта теория смогла качественно объяснить важнейшие свойства растворов электролитов.

Согласно этой теории, молекулы растворенного вещества подвергаются в растворе диссоциации на катионы и анионы. Диссоциация представляет собой своего рода химическую реакцию и подчиняется закону действующих масс. Например, молекула натриевой щелочи в водном растворе диссоциирует следующим образом:



Здесь H^+ изображает положительно заряженный ион (катион) водорода, а заряженный гидроксил OH^- (анион) отрицательно заряженный.

Вообще можно записать уравнение диссоциации



Одним из важнейших понятий классической теории электролитической диссоциации является понятие о степени диссоциации растворенного вещества.

Степенью диссоциации называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, введенных в раствор, т. е. степень диссоциации будет

$$\alpha = \frac{n_1}{n_2},$$

где n_1 – число распавшихся на ионы молекул (молей);

n_2 – общее число молекул (молей).

Степень диссоциации α может изменяться от нуля (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация)

$$0 \leq \alpha \leq 1.$$

Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от концентрации раствора, т. е. от степени разбавления раствора.

Поэтому, силу электролита принято измерять степенью его диссоциации, и большинство электролитов имеет степень диссоциации либо весьма малую, близкую к нулю, либо весьма большую, близкую к единице. Практически не представляет труда отнести тот или иной электролит к категории сильных или слабых. К сильным электролитам относятся почти все соли (за исключением некоторых ZnCl_2 , ZnS_2 , CdCl_2 , CdI_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$), некоторые кислоты (HNO_3 , HCl , HBr , HI) и основания (LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.)

К слабым электролитам относится большинство кислот и оснований.

Электролит – это вещество, придающее раствору способность проводить электрический ток, является важнейшим компонентом любой электрохимической системы (2). В большинстве реакций, протекающих при электролизе неорганических соединений, электролит одновременно является исходным веществом, которое превращается в результате реакций на электродах в целевой продукт. Во многих реакциях электролиза, электролит служит электропроводящей добавкой к раствору вещества, подвергаемого электрохимическому превращению.

Электролизу могут подвергаться не только водные растворы, но и расплавленные соли, шлаки. В этом случае электролиз ведут при температурах выше температуры плавления электролита. При этом металл может быть получен на катодах, как в жидком, так и в твердом состоянии, в зависимости от температуры электролиза. Определяющим параметром электролиза является плотность тока [1]. Различают анодную и катодную плотность тока.

Анодная плотность тока

$$i_a = \frac{I}{S_a}, \quad (1)$$

где S_a – рабочая поверхность анода,

$$\text{соответственно, катодная } -i_k = \frac{I}{S_k}. \quad (2)$$

Плотность тока в электролите

$$i_{cp} = \sqrt{i_a i_k}. \quad (3)$$

Плотность тока имеет размерность: А/см^2 , А/дм^3 , А/м^2 .

Размерность А/см^2 применяется при электролизе расплавленных сред; А/м^2 – при электролизе водных растворов; А/дм^2 – при гальванических покрытиях.

ГЛАВА 2. ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

2.1. Законы Фарадея

В процессах электролиза при расчетах используют законы Фарадея. Связь между количеством выделившегося на электроде вещества и прошедшим количеством электричества выражается законами Фарадея, которые являются основными законами электрохимии.

Первый закон. Количество веществ, выделяемых на электродах, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит.

$$m = K \cdot J \cdot t, \quad (4)$$

где m – количество вещества, г;

K – коэффициент пропорциональности (далее электрохимический эквивалент);

J – сила тока;

t – время электролиза, ч.

Второй закон. Одно и то же количество электричества, прошедшего через электролит, вызывает выделение на электродах одного и того же количества грамм-эквивалентов любого вещества.

Количество граммов вещества, выделяемое в результате прохождения через раствор единицы количества электричества, является электрохимическим эквивалентом.

В качестве единицы количества электричества можно взять 1 кулон = 1 А · с, но эта величина мала, поэтому берут 1 А · ч. Для выделения 1 ч-экв. вещества необходимо затратить 96500 кулонов или 26,8 А·ч.

Эта величина называется Фарадеем, т. е. число Фарадея $F = 96500$ кулонов (Кл) и представляет собой моль (т. е. $6,023 \cdot 10^{23}$) электронов. В общем виде электрохимический эквивалент выражается формулой

$$q = \frac{M}{zF} = \frac{M}{z26,8}, \text{ г/А}\cdot\text{ч}, \quad (5)$$

где M – грамм-молекулярный вес вещества (или атомный вес вещества);

z – число электронов в реакции, которое участвует в электрическом преобразовании одного моля (грамм-атома) вещества.

Количество эквивалентов вещества определяется массой окисленного или восстановленного вещества (m), деленный на грамм-эквивалент данного вещества (m -экв.), т. е. $u = m/m_{\text{экв.}}$ или $q = n \cdot F$.

2.2. Выход тока, энергии и расход энергии

Как правило, при электролизе на электродах выделяется меньше вещества, чем это следует по закону Фарадея. Это может быть обусловлено параллельным протеканием других электрохимических реакций (например, одновременное выделение на катоде цинка и водорода при электролизе сульфата цинка), взаимодействием электродных веществ с электролитом.

Выход тока определяется по формуле

$$B_m = \frac{Q_{\text{факт.}}}{Q_{\text{теор.}}} * 100, \quad (6)$$

где $Q_{\text{факт.}}$ – количество фактически полученного вещества, которое должно получиться по закону Фарадея.

Чаще всего выход тока выражается в процентах и всегда менее 100 %.

Снижение выхода тока зависит от многих факторов, рассмотрим некоторые из них на примерах:

1 Электролиз растворов сульфата цинка с целью получения цинка проходит на электродах из разных металлов, где катодом является алюминий, а анодом – свинец. На алюминиевом катоде наряду с металлическим цинком выделяется водород, что снижает выход тока по цинку.

2 Если рассматривать электролитическое выделение меди из растворов загрязненных солями железа на катоде, кроме процесса осаждения меди, происходит электролитическое восстановление железа из Fe^{3+} до Fe^{2+} , т. е. на этот процесс также тратится определенное количество электричества и выход тока по меди снижается.

3 Рассмотрим электролиз концентрированного раствора поваренной соли с целью получения водорода и хлора. В этом случае у электродов накапливаются ионы Na^+ и OH^- , т. е. в растворе получается щелочь NaOH , которая реагирует с хлором по реакции



В этом случае выход тока по хлору снижается.

4 При электролизе расплавов, например, расплавленного хлорида свинца, магния или алюминия, выделяющийся на катоде металл (свинец, магний, алюминий) при высоких температурах растворяется в электролите по реакции: $\text{Me} + \text{MeCl}_2 \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{MeCl}$.

При этом выход тока для металла падает.

Если выход тока определяет использование количества электричества при электролизе, то выход энергии (ВЭ) определяет использование энергии.

При электролизе металлов, имеющих переменную валентность, выход тока определяется по весу металла, полученного согласно закону Фарадея, который определяется из уравнения

$$a_{\text{теор}} = q \cdot J \cdot t,$$

где q – электрохимический эквивалент металла.

Ожидаемый практический вес получаемого металла определяется из уравнения

$$a_{\text{пр}} = q \cdot J \cdot t \cdot Bm,$$

$$\text{откуда } Bm = \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{теор}}} \cdot 100 \text{ или } Bm = \frac{Q_{\text{факт}}}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

2.3. Выход по энергии

Выход по энергии – это отношение теоретически необходимого количества энергии к практически израсходованной энергии. Выход по энергии выражается в процентах.

$$BЭ = \frac{J_m \cdot V_T \cdot t_T}{J_{np} \cdot V_{np} \cdot t_{np}} \cdot 100 = \frac{Q_T \cdot V_T}{Q_{np} \cdot V_{np}} \cdot 100 = B_m \frac{V_T}{V_{np}}, \quad (7)$$

где Q_T – количество электричества.

На практике берут расход электроэнергии на единицу произведенного продукта, и он может быть определен из уравнения [2]

$$W = \frac{1000}{q} \cdot \frac{U}{B_m}, \quad (8)$$

где W – расход электроэнергии, кВт·ч/т;

q – электрохимический эквивалент, г/(А·ч);

u – напряжение на электролизере, В;

B_m – выход тока, доли единицы.

2.4. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить какой электрический заряд следует пропустить через водный раствор CuSO_4 , чтобы из него выделить 50 г меди, в предположении 100 %-ной эффективности процесса?

Решение. Согласно уравнению $q = u \cdot F$, число эквивалентов меди, которое должно выделиться по условию, равно $n = m/m_{\text{экв}}$, тогда $u = 50/31,77 \text{ г-экв.} = 1,576 \text{ экв.}$

Следовательно, $q = 1,576 \cdot (96500) = 152000 \text{ кл. (кулонов).}$

Пример 2. Определить силу тока, при пропускании которого в течение 1000 с через раствор, содержащий ионы Ag^+ , можно получить из него 5,0 г серебра?

Решение. Полагая, что сила тока при проведении постоянна, получаем по формуле [4]

$$I = \frac{n \cdot F}{t_2 - t_1} = \frac{m \cdot F}{m_{\text{экв}} (t_2 - t_1)} = \frac{5,0 \cdot 96500}{1000 \cdot 107,8} = 4,45 \text{ Кл / сек.}$$

Пример 3. Определить время, необходимое для выделения 10,0 г золота из раствора, содержащего Au^{3+} , при пропускании через него тока силой 0,5 А?

Решение. Из уравнения[4] находим

$$t_2 - t_1 = \frac{n \cdot F}{I} = \frac{\frac{m}{m_{\text{экв}}} \cdot 96500}{0,5} = \frac{\frac{10}{65,7} \cdot 96500}{0,5} = 29400 \text{ с.}$$

Пример 4. При электролизе соли NaCl получено $V=5450$ л электролитической щелочи, содержащей 138 г/л NaOH, при нагрузке (сила тока $I = 22$ кА). Электролиз вели в течение 24 ч. Каково значение выхода тока для щелочи?

Решение:

1) определяем электрохимический эквивалент NaOH по формуле (5)

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{z \cdot F} = \frac{40,0}{1 \cdot 26,8} = 1,49 \text{ г / (А · ч)};$$

2) теоретическое количество NaOH, которое должно было получиться за 24 ч, составит (4)

$$Q_{\text{теор}} = q_{\text{NaOH}} \cdot I \cdot \tau = 1,49 \cdot 22 \cdot 24 \cdot 1000 = 787000 \text{ г} = 787 \text{ кг};$$

3) фактически получено NaOH.

$$Q_{\text{факт.}} = C \cdot V = \frac{138 \cdot 5450}{1000} = 752 \text{ кг};$$

где C – концентрация NaOH;

4) выход тока для щелочи определим по формуле (6)

$$\eta = \frac{Q_{\text{факт.}}}{Q_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{752}{787} \cdot 100 = 95,5\%$$

Пример 5. На биполярном электролизере при производстве гипохлорита натрия по реакции $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO} + \text{H}_2$, состоящей из 22 последовательных ячеек, нагрузкой каждая $J=50\text{А}$, за 10 ч непрерывной работы получено $V_s=960$ л белильного раствора с концентрацией 10,2 г/л. Напряжение на электролизере составляет в среднем 108 В. Найти выход тока для NaClO и удельный расход электроэнергии на 1 кг NaClO .

Решение.

1) определяем электрохимический эквивалент для NaClO и по формуле (5)

$$q_{\text{NaClO}} = \frac{M_{\text{NaClO}}}{z \cdot F} = \frac{74,75}{2 \cdot 26,8} = 1,392 / (\text{А} \cdot \text{ч}),$$

$Z = 2$ электрона, поскольку Cl^{-1} переходит в Cl^{+1} ;

2) теоретическое количество NaClO , которое можно получить с электролизера за 10 ч работы, составит

$$Q_{\text{теор.}} = J \cdot \tau \cdot q_{\text{NaClO}} \cdot n = 50 \cdot 10 \cdot 1,39 \cdot 22 = 15300 \text{ г};$$

3) фактически получено NaClO

$$Q_{\text{факт.}} = U_s \cdot C = 960 \cdot 10,2 = 9790 \text{ г};$$

4) выход тока для NaClO будет

$$\text{Вт} = \frac{Q_{\text{факт.}}}{Q_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{9790}{15300} \cdot 100 = 64\%$$

5) удельный расход энергии определяем по формуле (8)

$$W_q = \frac{JUF}{Q_{\text{факт.}}} = \frac{50 \cdot 108 \cdot 10}{9790} = 5,52 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{кг}.$$

Пример 6. В электролизер непрерывного действия нагрузкой $I = 12$ кА для получения хлората натрия NaClO_3 подается раствор содержащий NaCl 280 г/л, NaClO_3 55 г/л. Концентрация

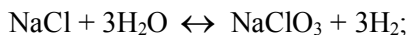
NaClO_3 в выходящем электролите должна составлять около 290 г/л.

Рассчитать:

- а) необходимую скорость подачи раствора в ванну, если выход тока хлората $B_m = 85\%$;
- б) содержание NaCl в электролите, вытекающем из ванны;
- в) удельный расход электроэнергии на 1 т хлората (в растворе), если напряжение на ванне $V = 4,0$ В.

Решение:

- 1) суммарный электрохимический процесс в ванне



- 2) электрохимические эквиваленты компонентов реакции:

$$q_{\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{NaCl}}}{Z \cdot F} = \frac{58,45}{6 \cdot 26,8} = 0,363 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

$$q_{\text{NaClO}_3} = \frac{M_{\text{NaClO}_3}}{Z \cdot F} = \frac{106,45}{6 \cdot 26,8} = 0,662 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{Z \cdot F} = \frac{58,45}{6 \cdot 26,8} = 0,336 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

- 3) часовая производительность ванны на NaClO_3

$$g_{\text{NaClO}_3} = I \cdot \tau \cdot q_{\text{NaClO}_3} \cdot B_m = 12000 \cdot 1 \cdot 0,662 \cdot 0,85 = 6750 \text{ г} / \text{ч};$$

- 4) часовой расход воды на электролиз составит

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = I \cdot \tau \cdot q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot B_m' = 12000 \cdot 1 \cdot 0,336 \cdot 1,0 = 4032 \text{ г} / \text{ч} \approx 4 \text{ кг} / \text{ч}$$

(вода расходуется в эквивалентных количествах на основной и побочный процессы, поэтому $B_m' = 1,0$);

- 5) определим скорость вытекания раствора из ванны. При расчетах для упрощения примем, что объем раствора в ходе процесса уменьшается на объем воды, израсходованный на электролиз.

Обозначим $V_{\text{вых}}$ – скорость вытекания раствора из ванны, тогда увеличение содержания NaClO_3 в растворе будет

$$\Delta g_{\text{NaClO}_3} = V_{\text{вых}} (\text{NaClO}_3)_{\text{кон}} - (V_{\text{вых}} + g_{\text{H}_2\text{O}}) (\text{NaClO}_3)_{\text{нач}}$$

$$6750 = V_{\text{вых}} 290 - (V_{\text{нач}} + 4) \cdot 55$$

Решая уравнение, получаем $V_{\text{вых}} = 27,8$ г/л;

б) необходимая скорость подачи свежего раствора в ванну составит

$$V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} + g_{\text{H}_2\text{O}} = 27,8 + 4,0 = 31,8 \text{ г/л};$$

7) часовой расход NaCl на электролиз

$$g_{\text{NaCl}} = I \cdot \tau \cdot q_{\text{NaCl}} \cdot B_m = 12000 \cdot 1 \cdot 0,363 \cdot 0,85 = 3700 \text{ г/ч};$$

8) концентрация NaCl в выходящем электролите

$$[\text{NaCl}]_{\text{кон}} = \frac{[\text{NaCl}]_{\text{нач}} \cdot V_{\text{вх}} - g_{\text{NaCl}}}{V_{\text{вых}}} = \frac{280 \cdot 31,8 - 3700}{27,8} = 187 \text{ г/л};$$

9) удельный расход электроэнергии

$$W_g = \frac{V}{q_{\text{NaCl}} \cdot B_m} = \frac{4,0 \cdot 1000}{0,662 \cdot 0,85} = 7110 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т} \text{ NaClO}_3.$$

Пример 7. Раствор, выходящий из диафрагменного хлорного электролизера, должен содержать 130 г/л NaOH . Электродная плотность тока в электролизере $D=800 \text{ А/м}^2$; выход тока для щелочи $B_m=95 \%$. Определить с какой скоростью должен вытекать рассол через диафрагменный электролизер.

Решение:

1) количество NaOH , получаемое с 1 м^2 электродной поверхности составит [3]

$$g_{\text{NaOH}} = D \cdot q_{\text{NaOH}} \cdot B_m = 1,49 \cdot 800 \cdot 0,95 = 1133 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час};$$

2) скорость протекания рассола

$$V_{\text{рас}} = \frac{g_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{1133}{130} = 8,71 \text{ л} / \text{м}^2 \cdot \text{час}.$$

2.5. Контрольные задачи

Задача 1. При выполнении опыта на катоде выделилась медь массой 1,5 г за 20 мин при силе тока 4 А. Определить по данным опыта электрохимический эквивалент.

Ответ: $q=1,15 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$.

Задача 2. При серебрении изделий пользовались током силой 5 А в течение 15 мин. Какое количество серебра израсходовано за это время?

Ответ: $m=5 \text{ г}$.

Задача 3. При какой силе тока протекал электролиз в растворе медного купороса, если за 50 мин на катоде выделилось 6 г меди?

Ответ: 6 А.

Задача 4. Каков удельный расход электроэнергии на 1 т 100 % NaOH и на 1 т хлора, производимом в хлорном электролизере, если выход тока для обеих продуктов 95 %, а среднее напряжение на ванне составляет 3,4 В ?

Ответ: $W_{\text{NaOH}}=2400 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$; $W_{\text{Cl}_2}=2700 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$.

Задача 5. Диафрагменный хлорный электролизер, предназначенный для получения едкого калия, работает при нагрузке 10 кА и среднем выходе тока 92 %. Содержание КОН в вытекающем растворе составляет около 180 г/л. Какова должна быть скорость вытекания щелочи из электролизера?

Ответ: 107 л/ч.

Задача 6. Каков удельный расход электроэнергии на 1 т NaOH и на 1 т хлора, производимых в диафрагменном хлорном

электролизере, если выход тока для обоих продуктов равен 95 %. А среднее напряжение на ванне составляет 3,4 В.

Ответ: $W_{NaOH} = 2400$ кВт·ч/т; $W_{Cl_2} = 2700$ кВт·ч/т

Задача 7. Ртуть, поступающая в хлорный ртутный электролизер, содержит 0,02 % металлического натрия, а выходящая из электролизера – около 0,3 %. Какова должны быть скорость циркуляции ртути в электролизере нагрузкой 30 кА? Если катодный выход тока для натрия равен 96 %. Плотность ртути принять 13,5 кг/л.

Ответ: 147 кг/мин; 10,9 л/мин.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Если погрузить два различных твердых тела, обладающих электронной проводимостью, например два металла в раствор электролита, то можно установить наличие разности потенциалов между ними. При соединении этих электродов проводником на внешнее сопротивление, то в этой цепи будет протекать электрический ток. Следовательно, эта система способна проводить электрическую работу, т. е. служит источником электрической энергии. Подобные системы называются химическим источником тока или гальваническим элементом.

В XVIII в. была выдвинута, так называемая, химическая теория ЭДС гальванического элемента и в дальнейшем было обнаружено, что при работе элемента на поверхности электродов протекают химические реакции окисления и восстановления.

Химическая теория правильно указывала источник энергии элемента и была развита в трудах В. Нернста и В. Освальда в конце XIX в.

Химическими источниками тока (ХИТ) называют электротехнические устройства, в которых энергия химической окислительно-восстановительной реакции непосредственно превращается в электрическую энергию [2].

ХИТ, состоящий из одной электрохимической ячейки, представляет собой гальванический элемент. Таким образом, гальванический элемент служит источником электрохимической энергии.

Важной характеристикой ХИТ является его емкость, которая определяется количеством электричества Q . В расчетах емкости ХИТ следует учитывать. Активные вещества в разнополярных электродах закладываются обычно в неэквивалентных количествах. Эта эквивалентность может способствовать различному значению использования активных веществ в электродах, т. е. разные значения K . Поэтому фактическая емкость ХИТ обычно ограничивается емкостью только одного из его электродов, в то время как другой электрод сохраняет еще свою работоспособность и после полного разряда ХИТ.

Емкость ХИТ может снижаться вследствие его саморазряда, который связан с произвольной затратой активных веществ и электролита в период его бездействия. Величину саморазряда – G_q обычно выражают в процентах снижения первоначальной фактической емкости – $Q_{факт}$ за определенный период времени τ бездействия.

3.1. Возникновение скачка потенциала

При изучении гальванического элемента необходимо рассмотреть те явления, которые приводят к возникновению разности потенциалов на границе соприкасающихся фаз.

Ниже мы рассмотрим подробнее возникновение скачка потенциала в тех случаях, которые представляют наибольший интерес для изучения вопроса об ЭДС гальванического элемента.

При соприкосновении двух фаз между ними начинается взаимодействие. Например, твердое тело растворяется в жидкости, при этом процесс идет до наступления равновесия. Если металл, реагируя с раствором, образует ион, который переходит в раствор, то на поверхности металла появится избыток электронов и поверхность металла зарядится отрицательно.

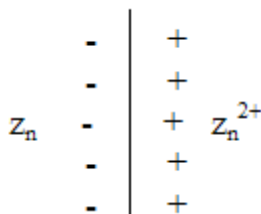
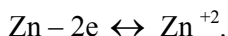


Рис. 1. Двойной электрический слой на границе цинк-раствор

Такой случай наблюдается при погружении цинка в раствор своих ионов, т. е. в раствор сульфата цинка (рис. 1). В этом случае катионы цинка будут притягиваться к электроду, образуя двойной электрический слой, поэтому на границе электрод-электролит возникает электродный потенциал. Образование

двойного электрического слоя приведет к равновесию двух реакций ионизации металла и обратного процесса – разряда иона. Наступает динамическое равновесие



Если погрузить медь в раствор своих ионов, то при определенной концентрации ионов меди в растворе, химический потенциал этих ионов в растворе будет больше, чем химический потенциал меди в металле. В этом случае ионы меди из прилегающей части раствора перейдут в металл, создав на нем положительный заряд. Тогда, у поверхности металла образуется слой отрицательных ионов SO_4^{2-} (рис.2).

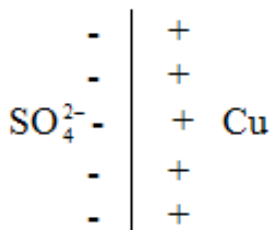
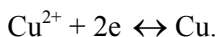


Рис. 2. Двойной электрический слой на границе медь-раствор

В этом случае также образуется двойной электрический слой и устанавливается динамическое равновесие реакции



Разность потенциалов ϕ , возникающая на границе электрод-электролит, называется электродным потенциалом. В настоящее время принято считать, что на границе электрод-электролит двойной электрический слой представляет сложную структуру [3].

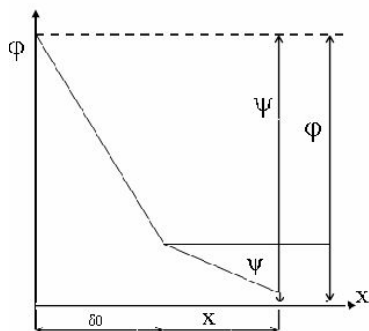


Рис. 3. Изменение потенциала в двойном электрическом слое

Изменение потенциала в двойном электрическом слое может быть графически представлено на рис. 3, из которого видно, что общее падение напряжения (падение потенциала) $\varphi = \Psi + \Psi_I$.

Это объясняется тем, что непосредственно у поверхности электрода (металла) находится основная часть катионов, где реализуется почти весь скачок потенциала Ψ , а дальше идет «размытая» диффузионная часть, где концентрация катионов постепенно падает. Эта часть потенциала меньше и обозначается Ψ_I .

Как отмечалось выше, потенциал, возникающий на границе электрод-электролит, содержащий ионы данного металла при наступившем равновесии называется равновесным (φ_p).

Так как на границе электрод-электролит возникает динамическое равновесие, то можно говорить о скорости окислительного ($V_{ок}$) и восстановительного процессов ($V_{вос}$). Ввиду того, что скорость процесса измеряется числом ионов, переходящих из одной фазы в другую в единицу времени, то можно говорить, что скорость процесса характеризуется плотностью тока I .

Плотность тока I , связанная с постоянно протекающим обменом катионов между металлом и раствором ($Me \leftrightarrow Me^{2+} + 2e$) в период равновесия, называется током обмена. Если металл хорошо реагирует с электролитом, то токи обмена велики.

Электродный потенциал может возникнуть и на границе инертного электрода с раствором. Например, такие металлы как

Pt, Au и другие не могут посылать в раствор свои ионы из-за того, что они имеют плотную кристаллическую структуру. Тогда токи обмена в этом случае очень малы. Однако поверхность этих металлов может адсорбировать молекулы или ионы веществ, находящихся в растворе или газовой фазы, вследствие чего на границе металл-раствор также возникает потенциал.

Потенциал на инертном электроде.

Некоторые благородные металлы, например золото, платина имеют несколько химически прочную кристаллическую решетку, что, будучи погруженными, в растворы, не содержащие их катионы не могут посылать свои ионы в раствор, создавая скачок потенциала.

В таких случаях поверхность электрода (металла) может адсорбировать молекулы, атомы и ионы многих веществ, способных окисляться и восстанавливаться, следовательно, создаются системы, способные находиться в равновесии с растворами.

Если платиновый электрод погрузить в раствор кислоты и продувать его водородом, то пузырьки водорода будут адсорбироваться на поверхности платины, и он превратится в электрод водородный. На поверхности такого электрода будет протекать реакция



Как и в случае обычного металлического электрода, водородный электрод находится в равновесии с раствором катионов водорода только при одном определенном потенциале, зависящем от концентрации катионов. Отклонение потенциала от равновесного значения в отрицательную сторону нарушает равенство $i_a = i_k$ и приводит к неравенству $i_k > i_a$. Это значит, что в таком случае будет проходить восстановление катионов водорода



Отклонение же потенциала в сторону больших положительных значений вызовет постоянное окисление водорода



Аналогично, можно создать кислородный электрод, для этого необходимо продувать кислород



Если систему из двух электродов опустить в растворы электролитов и соединить их между собой, то они образуют гальванический элемент, т. е. на электродах устанавливается динамическое равновесие. Разность установившихся равновесных потенциалов представляет собой электродвижущую силу элемента – ЭДС [1].

$$E = \varphi_p^+ - \varphi_p^-, \quad (12)$$

где φ_p^+ – равновесный потенциал положительного электрода;
 φ_p^- – равновесный потенциал отрицательного потенциала.

Количество электричества Q от ХИТ принято именовать емкостью [4]. Емкость ХИТ значительно снижается вследствие его саморазряда и в период бездействия, ухудшением электрохимической активности электродных веществ.

Величину саморазряда G_q – обычно выражают в процентах снижения первоначальной фактической емкости $Q_{\text{факт}}$ за определенный период t бездействия ХИТ

$$G_q = \frac{Q_{\text{факт.}} - Q \cdot \tau}{Q_{\text{факт.}} \cdot \tau} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где Q – емкость ХИТ после хранения в бездействующем состоянии в течение t (в сутках, месяцах).

3.2. Виды химических источников тока

Химические источники тока (ХИТ) бывают различных типов. Обычно различают обратимые и необратимые источники тока. Если рассматривать гальванический элемент Даниэля: $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 / \text{CuSO}_4 / \text{Cu}$.

То здесь электроды погружены в растворы своих ионов. При работе такого элемента цинковый анод растворяется, а на катоде растворяется ион меди.

Если же в эту систему подать электрический ток извне, присоединив к меди положительный полюс генератора постоянного тока, а цинк – к отрицательному, то медь будет растворяться, а на цинке будет осаждаться цинк и частично водород из раствора.

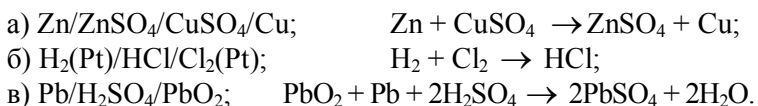
Таким образом, цинковая и медная пластины восстанавливаются, и такой элемент называется обратимым.

Рассмотрим другой химический источник тока



При работе такого элемента цинк растворяется, а водород выделяется на медном электроде. Если же этот элемент включить в сеть постоянного тока, как было выше, то растворяться будет медный электрод, и на цинковом электроде будет выделяться медь из раствора и водород. В этом случае первоначальное положение не восстанавливается. Такой элемент называется необратимым.

Имеется множество обратимых химических источников электрического тока и наиболее распространенными являются химические элементы, при работе которых в них протекает химическая реакция. К этим источникам тока относится, например:



Последняя реакция протекает в свинцовом аккумуляторе.

3.2.1. Концентрационные элементы

Гальванические элементы могут работать не только за счет протекания химических реакций, например, $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$, но и за счет разных концентраций веществ.

Такой вид гальванических элементов может быть образован в случае, когда два электрода из одного и того же материала погружены в растворы одного и того же электролита, но разной концентрации, например, $\text{Cu}^- / \text{CuSO}_4 / \text{CuSO}_4 / \text{Cu}^+$

$$\varphi_1 \quad C_1 \quad C_2 \quad \varphi_2$$

Допустим, что концентрация C_1 меньше C_2 .

В этом случае, левому электроду растворяться будет легче, чем правому, и в этой паре медь будет являться анодом (–), тогда соответственно правый электрод будет катодом (+).

Электродвижущая сила такого гальванического элемента определяется как алгебраическая сумма потенциалов соответствующих электродов

$$E = \varphi_+ - \varphi_- ; \quad E = \varphi_1 - \varphi_2 . \quad (14)$$

Источником электрической энергии в таком элементе является работа, связанная с выравниванием концентраций растворов у электродов.

Если использовать уравнение Нернста, то электродвижущая сила концентрационного элемента будет определяться из уравнения

$$E = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{Z \cdot F} \ln C_2 - \left(\varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{Z \cdot F} \ln C_1 \right) = \frac{RT}{Z \cdot F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (15)$$

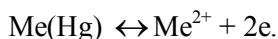
Еще такой тип химического источника тока в литературе называют концентрационным элементом с переносом.

3.2.2. Амальгамные элементы

Указанные ХИТ относятся к концентрационным элементам, которые представляют собой цепь, образованную двумя амальгамами одного и того же металла, но различной концентрации, находящимся в одном и том же растворе соли.

Ртуть, представляет собой металл химически малоактивный, почти не посылающий своих ионов в электролит, и поэтому растворенный в ней металл выполняет окислительно-восстановительные функции в элементе. Кроме того, отличие амальгамного электрода от чистого металла заключается только в том, что активность этого

металла в амальгаме не равна единице, в то время как в чистом металле $a_{Me} = 1$, тогда для равновесия



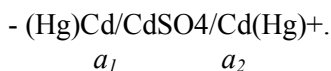
Полная активность металла будет

$$I\!I = \frac{[Me^{2+}]}{a_{Me}}. \quad (16)$$

Потенциал электрода, согласно уравнению Нернста будет

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Me^{2+}]}{a_{Me}}. \quad (17)$$

Рассмотрим в качестве примера цепь, состоящую из двух растворов кадмия в ртути (двух амальгам) различной активности и водного раствора соли кадмия



Потенциал левого электрода будет

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Cd^{2+}]}{a_1}. \quad (18)$$

Потенциал правого электрода

$$\varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Cd^{2+}]}{a_2}. \quad (19)$$

Если потенциал φ_2 более положителен, чем φ_1 , то ЭДС такого элемента составит

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (20)$$

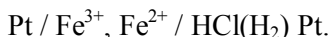
Эта величина будет положительна, если $a_1 > a_2$, следовательно, левый электрод будет иметь более отрицательный потенциал (кадмий будет в нем окисляться, т. е. если концентрация в левом электроде выше, чем в правом. Работы процесса и

ЭДС определяются работой изменения концентраций амальгам. Когда активности кадмия в обеих амальгамах сравниваются ($a_1 = a_2$), ЭДС станет равной нулю.

3.2.3. Окислительно-восстановительные элементы и электроды

Если инертный электрод погрузить в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы данного вещества (например, Fe^{3+} и Fe^{2+}), то на границе электрод-электролит возникает потенциал, называемый окислительно-восстановительным, а сам электрод носит это же название. При сочетании такого электрода с другими происходит окисление или восстановление ионов железа в зависимости оттого, что является ли данный электрод (платиновый) в паре с другим анодом или катодом. Если он является анодом, то на нем происходит окисление, если же катодом, – то восстановление.

Примером такой пары может быть



Здесь платина служит переносчиком электронов.

Равновесный потенциал окислительно-восстановительного электрода определяется по уравнению, например для электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0 \text{ при } C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Fe}^{2+}}$$

Таким образом, нормальным окислительно-восстановительным потенциалом называют потенциал, возникающий на границе инертного электрод-электролита, содержащий разные концентрации восстановительной и окислительной форм вещества.

3.2.4. Аккумуляторы

По существу, любая окислительно-восстановительная реакция, протекающая с участием электролита, может быть проведена так, что ее работа будет отдана в виде электрической. В этих условиях ЭДС такого элемента должна быть достаточно велика и постоянна во время работы и обладать достаточно большим запасом энергии (емкостью). Кроме того, выбранная реакция должна позволить оформить элемент технически удобно (вес, габариты и т. д.).

К перечисленным требованиям удовлетворяют лишь весьма немногие элементы и наиболее распространенными из них являются аккумуляторы. В результате работы элемента окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется и наступит равновесие окислительной и восстановительной форм вещества, в этом случае элемент перестанет работать. Вещества, которые могут в нем растворяться, будут инертны. В некоторых случаях, пропускание постоянного электрического тока в противоположном направлении через отработанный химический элемент может вернуть его в исходное состояние, после чего этот элемент снова сможет работать. Таким образом, зарядка такого элемента энергией и обратная отдача ее могут быть повторены многократно. Практически широко распространены два типа аккумуляторов: свинцовый и железо-никелевый (или кадмиево-никелевый).

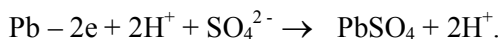
Рассмотрим работу свинцового аккумулятора. В свинцовом аккумуляторе используется реакция окисления свинца ($\text{Pb} - 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$) и восстановление его двуокиси ($\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$).

Электрод, имеющий большее значение отрицательного потенциала, состоит из свинца, второй, имеющий большее значение положительного потенциала, – из двуокиси PbO_2 . Электролитом служит раствор серной кислоты (20 – 30 %), в котором соли двух- и четырехвалентного свинца мало растворимы. Цепь можно схематически изобразить так:

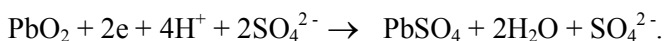


На границе раздела электрод-электролит имеет место химическое взаимодействие.

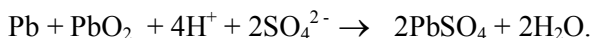
На левом, имеющем большее значение электроотрицательном электроде, будет



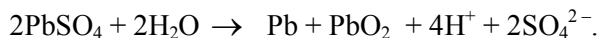
На правом, более положительном



Суммарная реакция в аккумуляторе при его разряде



При пропускании тока через аккумулятор в противоположном направлении на электродах происходят процессы противоположные описанным выше, и общая реакция зарядки может быть изображена как обратная реакция



Необходимо отметить, что PbSO_4 малорастворим и покрывает поверхность свинцового электрода тонким слоем, препятствующим дальнейшему взаимодействию свинца с кислотой. В результате присутствия осадков PbSO_4 , серная кислота оказывается насыщенной катионами Pb^{2+} [2].

Значения потенциалов отрицательного и положительного электродов находятся вне области термодинамической устойчивости воды [3]. Это обуславливает термодинамическую возможность саморазряда электродов. Однако скорость реакции разряда невелика.

Напряжение разомкнутой цепи свинцового аккумулятора совпадает с рассчитанными значениями ЭДС, и при 25 °С оно равно [3]

$$E = 2,046 + \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (21)$$

Из выражения видно, что напряжение свинцового аккумулятора увеличивается с ростом концентрации H_2SO_4 . Однако

применение очень концентрированного H_2SO_4 недопустимо ввиду сильного саморазряда отрицательного электрода и, кроме того, с увеличением концентрации серной кислоты более 30 % растет сопротивление электролита. Электролит современных свинцовых аккумуляторов в заряженном состоянии содержит от 28 до 41 % H_2SO_4 (плотность электролита 1,20 – 1,31 г/см³).

При разряде концентрация серной кислоты уменьшается и в конце разряда составляет от 12 до 24 % (плотность 1,08 – 1,17 г/см³). Следовательно, плотность электролита может служить критерием разряженного или заряженного аккумулятора. При хранении свинцовый аккумулятор теряет около 1 % емкости в сутки. Основная причина саморазряда – коррозия губчатого свинца из-за воздействия вредных примесей в электроде и электролите. К этим примесям относятся металлы с малым перенапряжением выделения водорода (Fe, Cu, As, Sb, Pt и др.). Скорость коррозии свинца возрастает при повышении температуры и концентрации серной кислоты.

Как было отмечено выше, сульфатизация электродов (пластин) аккумулятора проявляется в образовании на электродах плотной белой корки сульфата свинца – аккумулятор не принимает заряд. Причиной является рекристаллизация свинца при хранении аккумулятора в разряженном состоянии. Поэтому рекомендуется аккумулятор не хранить в разряженном состоянии и периодически необходимо его перезаряжать [3].

3.3. Понятие о поляризации электродов

Ранее было показано, что для протекания процесса на электроде необходимо, чтобы заряженная частица (ион) прошла через двойной электрический слой из раствора к электроду, либо в обратном направлении. При этом ион будет испытывать влияние электрического поля двойного слоя, зависящее от строения поля. Следовательно, скорость электродных процессов (кинетики) зависит от этого двойного слоя. Чтобы вызвать изменение в строении двойного слоя (см. рис. 1), можно пропускать электрический ток через поверхность электрода. Если за счет внешнего

источника ЭДС заставить протекать ток через поверхность такого электрода, то будет наблюдаться сравнительно небольшое изменение потенциала. Сдвиг потенциала от равновесного вызовет либо переход ионов металла в раствор, либо восстановление их из раствора, и любой из этих процессов противодействует изменению потенциала. При рассмотрении двойного электрического слоя необходимо заметить, что в глубине раствора (электролита) концентрация анионов равна концентрации катионов. По Нернсту, двойной электрический слой представляет собой слой плоского конденсатора. По современным представлениям (Фрумкин) из-за отталкивания одноименных ионов у электрода имеется плотная часть (ψ) и размытый диффузионный слой (ψ_l), и при этом происходит изменение потенциала (φ) в зависимости от расстояния (x) от электрода (см. рис. 3).

Здесь δ – толщина плотной части, равная радиусу сольватированного иона;

λ – толщина диффузионной части.

Величина δ составляет единицы ангстрем, а величина λ – от ангстрема до 1000 ангстрем.

Концентрация анионов и катионов в электродном слое меняется с расстоянием от электрода (см. рис. 4).

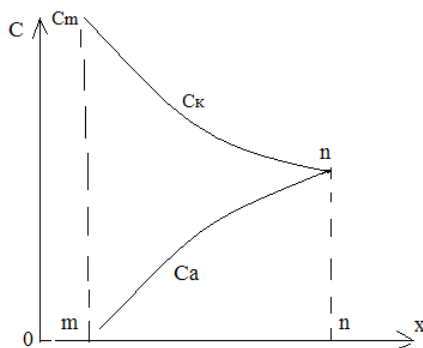


Рис. 4. Изменение концентрации ионов с расстоянием от поверхности электрода:

C_k – концентрация катионов, C_a – концентрация анионов

Из рисунка видно, что на некотором расстоянии (x) от электрода концентрация (Cu) анионов и катионов равны. Электроды, потенциал которых мало изменятся при прохождении тока, называют неполяризуемыми. Примером неполяризуемых электродов могут служить Hg/Hg^{2+} , Cu/Cu^{2+} и т. д. Общим признаком неполяризуемых электродов является большая скорость электродной реакции, возникающая уже при самых малых сдвигах потенциала от равновесного. Следовательно, электроды, потенциал которых мало меняется при прохождении тока, называется неполяризуемым. В этом случае токи обмена у электрода больше, а поляризация отсутствует или очень мала. Токи обмена – это токи, связанные с растворением или окислением металла при его погружении в раствор.

Если электрические заряды, сообщаемые электроду от внешнего источника тока, не могут расходоваться на протекание электродных реакций, то, оставаясь на электроде, они будут только изменять его потенциал, изменяя соответственно строение двойного слоя. В этих условиях самые малые токи должны вызвать большие смещения потенциала. Подобные электроды называются поляризуемые. Благородные металлы (платина, золото, ртуть) в некоторых водных растворах могут служить примерами поляризуемых электродов.

Известно, что химически инертные благородные металлы практически совершенно не посылают свои ионы в раствор [3], следовательно, процессы $Me \leftrightarrow Me^{2+} + 2e$ не происходят и не могут служить потребителями зарядов.

Вообще, о поляризации говорят тогда когда затрудняются процессы окисления или восстановления ионов. В этом случае, электродной поляризацией называют сдвиг потенциала электрода при прохождении тока по сравнению с равновесным, т. е.

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p.$$

Чем выше плотность тока, тем выше поляризация $\Delta\varphi$.

3.4. Понятие о перенапряжении

Вообще, электродный процесс подчиняется электрохимической кинетике, т. е. прохождению реакции с определенной скоростью, поэтому процессы окисления или восстановления на электроде должны быть достаточно велики. Это вызывает достаточно большой сдвиг потенциала от равновесного (большое перенапряжение). Перенапряжение зависит от плотности тока. Перенапряжение – это дополнительный потенциал ($\Delta\varphi = \eta$) необходимый для протекания процесса электролиза, и его можно будет записать

$$\varphi_i = \varphi_p + \Delta\varphi \quad \text{или} \quad \varphi_i = \varphi_p + \eta.$$

Перенапряжение имеет большое практическое значение при процессах электролиза. Иногда перенапряжение полезно, а иногда оно мешает процессу. Во всех случаях повышенное перенапряжение вызывает повышенный расход энергии.

В этом отношении особый интерес представляет реакция катодного восстановления водорода, протекающая на поверхности некоторых металлов с очень большим перенапряжением, значительно превосходящим перенапряжение многих других электродных реакций.

При электролизе водных растворов возможен совместный разряд ионов водорода и металла на катоде. При этом водород может выделяться с определенным перенапряжением, которое зависит от конкретных задач. Если вести процесс электролиза воды с целью получения водорода, то для электролиза выбирается катод из материала с низким перенапряжением, например, сплав вольфрам-никель, т. к. в этом случае снижается потенциал катода и при этом снижается расход энергии. В данном случае высокое перенапряжение вредно в процессе электролиза.

Рассмотрим пример, когда высокое перенапряжение для выделения водорода полезно. Если проводить процесс электролиза водных растворов, содержащих металлы с электроотрицательным потенциалом (цинк, кадмий и др.) с целью получить эти металлы, то величину перенапряжения можно изменять за

счет плотности тока и температуры. В данном случае, поскольку равновесный потенциал цинка, кадмия и других металлов отрицательнее равновесного потенциала водорода, восстановление цинка, кадмия и других возможно только вследствие высокого перенапряжения восстановления ионов водорода на цинке, кадмии и др. При этом на восстановление водорода расходуется сравнительно небольшое количество электричества, и восстановление указанных металлов становится практически выгодным. Таким образом, высокое перенапряжение для выделения водорода в данном случае полезно.

3.5. Характеристика гальванического элемента

Важными параметрами ХИТ являются удельные характеристики:

удельная емкость ХИТ равна отношению величины фактической емкости к массе или объему ХИТ:

$$Q_q = \frac{Q_{\text{факт.}}}{q} A \cdot \text{ч} / \text{кг}, \quad (22)$$

$$Q_v = \frac{Q_{\text{факт.}}}{V} A \cdot \text{ч} / \text{л}. \quad (23)$$

Удельная энергия ХИТ равняется отношению энергии, отданной им при разряде, к массе или объему ХИТ:

$$W_q = \frac{W}{q}, \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}; \quad (24)$$

$$W_u = \frac{W}{U}, \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{л}. \quad (25)$$

Удельная емкость и энергия ХИТ связаны между собой соотношениями:

$$Wq = Qq \cdot U_{\text{ср}}; \quad (26)$$

$$Wu = Qu \cdot U_{\text{ср}}, \quad (27)$$

где $U_{ср}$ – среднее разрядное напряжение ХИТ, В.

Равновесным потенциалом электрода φ_p называется потенциал неполяризованного (неработающего) электрода, находящегося в обратимом равновесии с электролитом. В прикладных расчетах для определения равновесного потенциала используют уравнение Нернста

$$\varphi_{равн.} = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{восст.}}, \quad (28)$$

где φ_0 – нормальный электродный потенциал (находят по справочным таблицам);

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль. $^{\circ}$ С);

T – температура, К; z – число электронов, участвующих в реакции;

F – число Фарадея, Кл/г-экв;

$a_{ок}$ и $a_{восст.}$ – произведения активностей окисленной и восстановленной форм вещества. Подставляя в уравнение (28) соответствующие значения и переводя натуральный логарифм в десятичный

$$\varphi_{равн.} = \varphi_0 + \frac{0,0002}{z} \lg \frac{a_{ок}}{a_{восст.}}. \quad (29)$$

Напряжение разложения $E_{разл.}$ в электролизных ваннах и ЭДС в ХИТ называют разность равновесных потенциалов системы:

$$\begin{aligned} E_{разл.} &= \varphi_p^+ - \varphi_p^-; \\ E_{хит.} &= \varphi_p^+ - \varphi_p^-. \end{aligned}$$

Значение $E_{разл.}$ может быть использовано при расчетах теоретического удельного расхода электроэнергии $W_{теор.}$ и выхода по энергии B_3 :

$$W_{теор.} = \frac{E_{разл.}}{q}; \quad (30)$$

$$B_{\gamma} = \frac{W_{\text{факт.}}}{W_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{E_{\text{разл.}} \cdot B_m}{V_{\epsilon}}, \quad (31)$$

где q – электрохимический эквивалент;

V_{ϵ} – напряжение на ванне, В;

B_m – выход по току, %.

Фактический удельный расход электроэнергии

$$W_{\text{факт.}} = \frac{V_{\epsilon} \cdot 100}{q \cdot B_m}, \text{ Вт} \cdot \text{ч/г}. \quad (32)$$

Обычно напряжение на работающей ванне V_{ϵ} больше $E_{\text{разл.}}$ на абсолютные величины катодной и анодной поляризации η_k и η_a , значения омических потерь напряжения в электролите, электродах и на контактах внешнего подвода

$$V_{\epsilon} = E_{\text{разр.}} + (\eta_a - \eta_k) + J \cdot R^I + J \cdot R^{II} + \Delta V_{\text{конт.}}, \quad (33)$$

где R^I и R^{II} – омическое сопротивление электролита и электродов. Аналогично выглядит уравнение и для зарядного напряжения ХИТ (аккумулятора).

Разрядное напряжение ХИТ, наоборот, меньше $E_{\text{хит}}$, вернее ЭДС, на те же составляющие, которые указаны в уравнении (21):

$$V_{\text{разр.}} = E - (\eta_- - \eta_+) - J R^I - J R^{II} - \Delta V_{\text{конт.}}. \quad (34)$$

Степень разложения вещества показывает, какая доля данного вещества электролита подверглась электрохимическому превращению за время прохождения процесса

$$K_p = \frac{q_{\text{нач.}} - q_{\text{кон.}}}{q_{\text{нач.}}} \cdot 100\%, \quad (35)$$

где $q_{\text{нач.}}$ и $q_{\text{кон.}}$ – начальное и конечное количество вещества в электролите.

3.5.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Емкость свежезаряженного щелочного аккумулятора равнялась 80,3 А·ч. После месячного бездействия в заряженном состоянии емкость того же аккумулятора составила 63,4 А·ч. Определить саморазряд за месяц.

Решение. Саморазряд определяется по формуле (13)

$$G_d = \frac{Q_\phi - Q\tau}{Q_\phi \cdot \tau} \cdot 100\% = \frac{80,3 - 63,4}{80,3} \cdot 100 = 21,1\%.$$

Пример 2. Батарея свинцовых аккумуляторов заряжалась током 7,4 А в течение 14 ч при среднем напряжении 6,8 В. При разрядке током 8 А батарея отдала свою емкость за 10 ч 30 мин при среднем напряжении 5,98 В. Какова отдача тока и энергии батареи?

Решение.

1) отдача тока определяется формулой

$$\gamma_m = \frac{Q_{np}}{Q_{теор}} \cdot 100\% = \frac{J_p \tau_p}{J_3 \tau_3} \cdot 100 = \frac{8,0 \cdot 10,5}{7,4 \cdot 14} \cdot 100 = 81,1\%;$$

2) отдача энергии определяется по формуле

$$\gamma_\varepsilon = \gamma_\tau \cdot \frac{V'_{cp}}{V_{cp}} = 81,1 \cdot \frac{5,95}{6,8} = 70,9\%.$$

Пример 3. Каково внутреннее сопротивление аккумулятора емкостью 125 А·ч в середине его разряда, если в этот момент его напряжение при 20-тичасовом режиме разряда равно 1,22 В, а при 2-х часовом режиме 1,07 В.

Решение.

1) сила тока разряда при 20-тичасовом режиме

$$I_{20} = \frac{Q}{\tau} = \frac{125}{20} = 6,25 \text{ А}.$$

При 2-х часовом режиме $I_2 = \frac{Q}{\tau} = \frac{125}{2} = 62,5 \text{ А};$

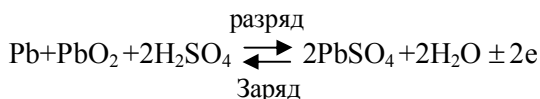
2) внутреннее сопротивление аккумулятора составит

$$R = \frac{V_{20} - V_2}{I_2 - I_{20}} = \frac{1,22 - 1,07}{62,5 - 6,25} = 0,0026 \text{ Ом}.$$

Пример 4. Плотность раствора серной кислоты в заряженном свинцовом аккумуляторе $d_3 = 1,28 \text{ г/см}^3$ (концентрация 36,87 % по массе); в разряженном состоянии $d_p = 1,1 \text{ г/см}^3$ (концентрация 14,35 % по массе). Сколько электролита должно быть залито в полностью разряженный аккумулятор с фактической емкостью $Q_{\text{факт.}} = 120 \text{ А}\cdot\text{ч}$, чтобы изменение плотности электролита в процессе заряда-разряда находилось в указанных пределах, при этом масса электролита в разряженном аккумуляторе составила 1365 г, т. е. $A_1 = 1365 \text{ г}$.

Решение.

1) суммарная электрохимическая реакция в свинцовом аккумуляторе выражается реакцией



Согласно суммарной реакции при прохождении 1 Фарадея (1F) электричества в ходе заряда будет израсходовано 1 моль H_2O и выделится 1 моль H_2SO_4 . Отсюда электрохимические эквиваленты этих веществ составят

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{zF} = \frac{18}{1 \cdot 26,8} = 0,672 \text{ г/(А}\cdot\text{ч)},$$

где F – число Фарадея = 26,8 А·ч.

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{zF} = \frac{98,1}{1 \cdot 26,8} = 3,66 \text{ г/(А}\cdot\text{ч)};$$

2) рассчитаем изменение содержания компонентов в электролите аккумулятора в ходе его разряда, израсходуется воды

$$q_{H_2O} = q_{H_2O} Q_{факт.} = 0,672 \cdot 120 = 80,5 \text{ г}$$

выделиться серной кислоты

$$q_{H_2SO_4} = q_{H_2SO_4} Q_{факт.} = 3,66 \cdot 120 = 440 \text{ г};$$

3) количество H_2SO_4 в электролите разряженного аккумулятора будет

$$G_{H_2SO_4} = A_1 \cdot \frac{85,65}{100} = 1365 \cdot 0,1435 = 195,87 \text{ г},$$

воды

$$G_{H_2O} = A_1 \cdot \frac{85,65}{100} = 1365 \cdot 0,8565 = 1169,1 \text{ г};$$

4) объем электролита разряженного аккумулятора будет

$$V_p = \frac{A_i}{d_p} = \frac{1365}{1,1} = 1240 \text{ мл};$$

5) масса электролита заряженного аккумулятора

$$A_2 = A_1 - q_{H_2O} + q_{H_2SO_4} = 1365 - 80,5 + 440 = 1724,5 \text{ г}.$$

Объем электролита заряженного аккумулятора

$$V_3 = \frac{A_2}{d_3} = \frac{1721,5}{1,28} = 1346 \text{ мл};$$

6) определим коэффициент использования серной кислоты, рассчитываемый, как отношение количества кислоты, участвующей в электрохимическом процессе, к общему количеству кислоты в электролите заряженного аккумулятора

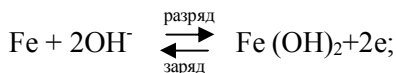
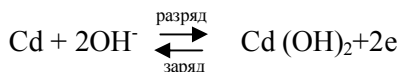
$$K_{\text{эф}} = \frac{q_{H_2SO_4}}{A_1 0,1425 + q_{H_2SO_4}} \cdot 100 = \frac{440}{1365 \cdot 0,1425 + 440} \cdot 100 = 69,2 \%$$

Пример 5. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора с Cd-Fe активной массой, содержащей 38,8 % Cd и 39,2 % Fe должен иметь разрядную емкость 2,5 А·ч. Какова навеска

активной массы на электрод, если при таком составе коэффициент использования $K_{исп.Cd} = 60 \%$, а $K_{исп.Fe} = 31 \%$. Какова доля каждого металла в токообразовании?

Решение

1) токообразующие реакции в электроде:



2) электрохимические эквиваленты активных веществ (в пересчете на металл):

$$q_{Cd} = \frac{A_{Cd}}{zF} = \frac{112.4}{2 \cdot 26,8} = 2,1 \text{ г/(А·ч)};$$

$$q_{Fe} = \frac{A_{Fe}}{z \cdot F} = \frac{56.85}{2 \cdot 26,8} = 1,04 \text{ г/(А·ч)};$$

3) определяем удельную емкость активных веществ:

а) теоретические значения σ для отдельных компонентов

$$\sigma_{Cd} = \frac{1}{q_{Cd}} = \frac{1}{2,10} = 0,476 \text{ А·ч/г};$$

$$\sigma_{Fe} = \frac{1}{q_{Fe}} = \frac{1}{1,04} = 0,96 \text{ А·ч/г};$$

б) фактическая величина σ для смеси составит

$$\begin{aligned} \Sigma \leq \sigma_m &= \Delta \Sigma_{Cd} + \Delta \Sigma_{Fe} = \Sigma_{Cd} \cdot P_{Cd} \cdot K_{bck}^{Cd} + \Sigma_{Fe} \cdot P_{Fe} \cdot K_{bck}^{Fe} = \\ &= 0,476 \cdot 0,388 \cdot 0,6 + 0,96 \cdot 0,332 \cdot 0,31 = 0,111 + 0,117 = 0,228 \text{ А·ч/г}, \end{aligned}$$

где $\Delta \Sigma$ – удельная емкость компонента в смеси в расчете на 1 г активной массы;

P – доля электродного компонента в массе;

4) необходимая навеска активной массы на электрод

$$q = \frac{Q_{раз}}{\sigma_{см}} = \frac{2.5}{0,228} = 10,95 \text{ Г};$$

5) доля участия электродных компонентов в токообразующем процессе

$$\Delta Cd = \frac{\Delta \sigma Cd}{\sigma_{см}} = \frac{0,111}{0,228} = 0,487$$

$$\Delta Fe = 1 - \Delta Cd = 1 - 0,487 = 0,513.$$

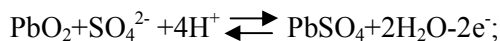
Пример 6. Рассчитать ЭДС свинцового аккумулятора $\text{Pd} | \text{H}_2 \text{ SO}_4 | \text{PbO}_2$ по значениям равновесных потенциалов его электродов при $+25^\circ \text{C}$ и плотности раствора: а) $1,2 \text{ г/см}^3$; б) $1,12 \text{ г/см}^3$.

Решение.

1) электродная реакция на отрицательном электроде



На положительном электроде



2) определим ЭДС аккумулятора (ХИТ) по формулам (14) и (17);

$$E = \varphi_+ - \varphi_-; \varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ок]}{[восст.]}$$

По данным [4] нормальный электродный потенциал $\varphi_+^0 = +1,67 \text{ В}$ для $\text{PbO} + \text{SO}_4^{2-}$, а для $\varphi_-^0 = -0,35 \text{ В}$ для реакции $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$, тогда можно записать по формуле (17):

$$\varphi_+ = 1,67 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2};$$

$$\varphi_- = -0,35 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}, \quad \text{тогда}$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 2,02 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{SO_4}^2 \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2} - \frac{0,059 \cdot 2}{2} \lg \frac{a_{SO_4} \cdot a_{H^+}^2}{a_{H_2O}}.$$

Так как $a_{SO_4}^{2-} \cdot a_{H^+}^2 = a_{H_2SO_4}$ для реакции $H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$

$$\text{получим } E = 2,02 + 0,059 \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}.$$

(По данным Орлова В.А., Малогабаритные источники тока. – М: Госиздат., 1965. При плотности H_2SO_4 $d=1,2$ г/см², моляльность ее составляет 3,84 и коэффициент активности $\gamma = 0,166$; при плотности раствора $d=1,12^2$ /см², моляльность составляет 2,1 и коэффициент активности $\gamma=0,125$. Активность воды в этих растворах равна $a_{H_2O} = 0,790$ и $0,907$ соответственно) тогда при $d_{H_2SO_4}=1,2$

$$E_1 = 2,02 + 0,059 \lg \frac{3,84 \cdot 0,166}{0,790} = 2,015 \text{ В},$$

при $d_{H_2SO_4} = 1,12$

$$E_2 = 2,02 + 0,059 \lg \frac{2,1 \cdot 0,125}{0,907} = 1,988 \text{ В}.$$

3.5.2. Контрольные задачи

Задача 1. Окисно-никелевый электрод аккумулятора 16,2 г активной массы. В составе активной массы 47,2 % Ni. Коэффициент использования активного вещества при разряде 63 %. Какой разрядной емкостью обладает электрод?

Ответ: 2,8 А·ч.

Задача 2. Гарантийный максимум саморазряда свинцового аккумулятора составляет 21 % в месяц. Какой минимальной емкостью может обладать свинцовый аккумулятор с фактической емкостью 84 А·ч после месяца бездействия в заряженном состоянии ?

Ответ: 66,4 А·ч.

Задача 3. Железный электрод щелочного аккумулятора содержит 22,8 г активной массы. В ее состав входит 69,3 % железа; коэффициент использования железа при разряде электрода равен 23 %. Определить разрядную емкость?

Ответ: 3,49 А·ч.

Задача 4. Отрицательная паста для электродов свинцового аккумулятора имеет состав: 100 кг свинцового порошка (60 % окисленного до PbO), 13 л воды, 5 л H₂SO₄ (плотность 1,32 г/см³). Какое количество пасты должно быть заложено в отрицательные электроды, чтобы они имели емкость 140 А · ч (Кисл. свинца = 65 %).

Ответ: 1073 г.

Задача 5. В свинцово-цинковом элементе Pb/H₂SO₄/ PbO₂ электролитом служит 30 %-ный раствор H₂SO₄ (467 г/л H₂SO₄). Рассчитать необходимый объем электролита для элемента емкостью 8,5 А· ч, если коэффициент использования H₂SO₄ при разряде 44 %. Суммарная элементная реакция $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 151,4 мл.

Задача 6. Определить расчетную ЭДС полностью заряженного серебряно-кадмиевого аккумулятора, исходя из значений потенциалов его электродов. Электрохимическая схема полностью заряженного аккумулятора: Cd/10 н KOH/AqO. Определяющая реакция на серебряном электроде $2\text{AqO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Aq}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$

На кадмиевом электроде



Ответ: E=1,379 В.

3.6. Термодинамика гальванического элемента

В прикладных расчетах важную роль играют три термодинамические функции – термодинамический потенциал Гиббса *G*

или называемый свободной энергией при постоянном давлении, энтальпия H и энтропия S_p . Поскольку на границе электрод-электролит возникает равновесный потенциал, то на этой границе совершается электрическая работа, равная $A = z \cdot F \cdot E$. А изменение термодинамического потенциала равно максимально полезной работе, т. е. $\Delta G = -A_{max}$. Следовательно, значение величины A_{max} позволяет рассчитать ЭДС, т. е.

$$A_{max} = -\Delta G = z \cdot F \cdot E. \quad (36)$$

Пусть в элементе вида А/электролит/В протекает реакция $aA + bB \rightarrow cC + dD \pm z \cdot e$, где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты, тогда

$$\Delta G = (c\Delta G_C + d\Delta G_D) - (a\Delta G_A + b\Delta G_B);$$

$$E = -4.18 \frac{\Delta G}{z \cdot 96500} = -\frac{\Delta G}{z \cdot 23060}, \quad (37)$$

где ΔG – выражено в калориях на a молей вещества А Е-вольтах

$$\frac{F}{4.18} = 23060 \text{ через } F_m.$$

Изменение энтальпии ΔH при реакции численно равно тепловому эффекту реакции при постоянном давлении – Q_m (взятому с обратным знаком)

$$\Delta H = -Q_m. \quad (38)$$

Зная энтальпии отдельных соединений, участвующих в электрохимической реакции, можно рассчитать ее тепловой эффект

$$\Delta H = \sum \Delta H - \sum \Delta H_{нач}. \quad (39)$$

Критерием, позволяющим судить о направлении термодинамических процессов в изолированных системах, является энтропия S_p [5].

$$G = H - TS_p, \quad (40)$$

$$\text{Но } \Delta S_p = z \cdot F \cdot \frac{dE}{dT}, \quad (41)$$

т. е., зная ΔS , при электрохимической реакции, можно определить температурный коэффициент ЭДС электрохимической системы (и наоборот):

$$-z \cdot F_T \cdot E = \Delta H - z \cdot F_T \cdot \frac{dE}{dT}, \text{ разделив обе части, имеем}$$

$$E = -\frac{\Delta H}{z \cdot F_T} + T \frac{dE}{dT}.$$

Количество тепла Q_m , выделяющееся при прохождении электрического тока (джоулево тепло) определяется

$$Q_m = 0,239 J \cdot V \cdot t \text{ кал}, \quad (42)$$

где J – сила тока, А;

V – напряжение, В;

t – время, если t выразить в часах, то уравнение примет вид

$$Q_m = 0,239 \cdot 3600 \cdot J \cdot V \cdot t = 860 \cdot J \cdot V \cdot t \text{ кал} = 0,860 \cdot J \cdot V \cdot t \text{ ккал}.$$

Уравнение теплового баланса можно видоизменить, введя понятие так называемого теплового напряжения разложения E_m [7]

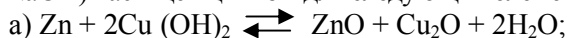
$$E_m = \frac{Q_m}{23,06 \cdot z} = -\frac{\Delta H}{23,06 \cdot Z} B. \quad (43)$$

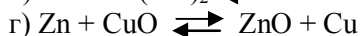
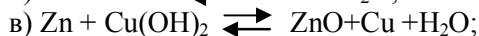
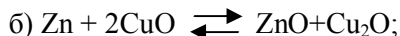
Тепловое напряжение разложения включает в себя как действительную величину напряжения разложения так поправку на температурный коэффициент

$$E_T = E_m - T \frac{dE}{dT}. \quad (44)$$

3.6.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить с помощью термодинамического расчета ЭДС медно-окисного элемента, электролит которого (5 N NaOH) насыщен цинком для следующих элементарных реакций:





Решение. Проводим расчет через изменение термодинамического потенциала Гиббса, т. е.

$$E = -\frac{\Delta G}{zF_T} \div \Delta G = \sum \Delta G_{\text{кон}} - \sum \Delta G_{\text{нач.}}$$

Изменение термодинамического потенциала Гиббса по данным [4] составляет:

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta G &= \Delta G_{\text{ZnO}} + \Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}} + 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{Zn}} - 2\Delta G_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = - \\ &= -76,05 - 34,98 - 2 \cdot 56,69 + 0 + 2 \cdot 85,3 = -53,81 \text{ ккал}; \end{aligned}$$

$$E_a = -\frac{-53810}{2 \cdot 23060} = 1,17 \text{ В};$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta G &= \Delta G_{\text{ZnO}} + \Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{Zn}} - 2\Delta G_{\text{CuO}} = - \\ &= -76,05 - 34,98 + 0 + 2 \cdot 30,4 = -50,23 \text{ ккал}; \end{aligned}$$

$$E_b = \frac{50230}{2 \cdot 23060} = 1,09 \text{ В};$$

в) для реакции $\Delta G_v = -47,44$ ккал;

$$E_v = \frac{47440}{2 \cdot 23060} = 1,03 \text{ В};$$

г) для реакции $\Delta G_g = -45,65$ ккал;

$$E_g = \frac{45650}{2 \cdot 23060} = 0,99 \text{ В}.$$

Пример 2. Рассчитать изменение при $+25^\circ\text{C}$ термодинамических функций ΔG , ΔH и ΔS для реакции $\text{Zn} + \text{HqO} \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Hq}$ по табличным величинам компонентов реакции.

Решение. Изменение термодинамических функций, рассчитанные по табличным величинам [4], составит:

$$\Delta G = \Delta G_{ZnO} + \Delta GHg - \Delta G_{Zn} - \Delta G_{HgO} = - \\ = - 76,05 + 0 - 0 + 13,99 = -62,06 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H = \Delta H_{ZnO} + \Delta H_{Hg} - \Delta H_{Zn} - \Delta H_{HgO} = - \\ = - 83,17 + 0 - 0 + 21,68 = -61,49 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_s = \Delta S_{ZnO} + \Delta SHg - \Delta SZn - \Delta S_{HgO} = \\ = 10,5 + 18,5 - 9,95 - 17,2 = 1,85 \text{ ккал/ (моль } ^\circ\text{C)}$$

Пример 3. Рассчитать изменение термодинамических функций при 25°C ΔG , ΔH и ΔS для реакции $\text{Zn} + \text{HgO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$, если известно ЭДС элемента $E = 1,353 \text{ В}$ и температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT} = + 0,04 \text{ мВ/}^\circ\text{C}$

Решение. Изменение термодинамических функций определяем по формуле (36)

$$\Delta G = - z \cdot F_T \cdot E = \frac{- 2 \cdot 23060 \cdot 1.353}{1000} = -62,4 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S = z \cdot F_T \cdot \frac{dE}{dT} = \frac{2 \cdot 23060 \cdot 0.04}{1000} = 1.845 \text{ ккал/моль}^\circ\text{C по}$$

формуле (41);

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = - 62.4 + 298 \cdot \frac{1.845}{1000} = -61,81 \text{ ккал/моль.}$$

По формуле (40).

Пример 4. Какое количество тепла выделится за 10 мин разряда 15-тиэлементной батареи $\text{Mg} / \text{NaCl} / \text{AgCl}$, разряжающийся током 0,80 А, если среднеразрядное напряжение V_p на один элемент батареи составляет 1,35 В? При разряде 60 % прореагировавшего магния (P_1) расходуется на собственно электрохимический процесс $\text{Mg} + 2\text{AgCl} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{Ag}$ 40 % (P_2), на химическое взаимодействие с электроном $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2$.

Решение:

1) изменение энтальпии при реакции электрохимического процесса (38)

$$\Delta H_1 = \Delta H_{MgCl_2} - \Delta H' + 2\Delta H_{Ag} - \Delta H_{Mg} - 2\Delta H_{AgCl_2} = -$$

$$= -153,4 + 34,0 + 0 - 0 + 2 + 30,36 = -126,68 \text{ кДж/моль}$$

где $\Delta H'$ – изменение энтальпии при растворении энтальпии металлов равны 0;

2) тепловое напряжение разложения при электрохимической реакции определяется по формуле (43)

$$E_T = -\frac{\Delta H_1}{Z \cdot F_T} = \frac{126680}{2 \cdot 23060} = 2,75 \text{ В};$$

3) изменение энтальпии при реакции коррозии магния (39)

$$\Delta H_2 = \Delta H_{MgO} + \Delta H_{H_2} - \Delta H_{Mg} - \Delta H_{H_2O} = -$$

$$= -143,84 + 0 - 0 + 2 + 68,32 = -75,52 \text{ кДж/моль};$$

4) количество тепла, выделившегося за 10 мин разряда, составит: [4]

$$Q_T' = 860 \cdot I \cdot \tau \cdot (E_T - V_p) \cdot u = 860 \cdot 0,8 \cdot \frac{10}{60} \cdot (2,75 - 1,35) \cdot 15 = 2410 \text{ кал},$$

где u – количество элементов в батарее;

5) емкость, отданная элементами батареи при разряде,

$$Q = I \cdot \tau \cdot u = 0,8 \cdot \frac{10}{60} \cdot 15 = 2,0 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

6) количество магния, израсходованного на химическое взаимодействие с электролитом составляет [4]

$$g = \frac{Q}{Z \cdot F} \cdot \frac{P_2}{P_1} = \frac{2,0}{2 \cdot 26,8} \cdot \frac{40}{60} = 0,0249 \text{ г} \cdot \text{атом};$$

7) количество тепла, выделяющегося в батарее при реакции магния с электролитом,

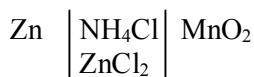
$$Q_T'' = -\Delta H_2 \cdot g = 75520 \cdot 0,0249 = 1880 \text{ кал};$$

8) суммарное количество, выделившегося при разряде тепла, составит

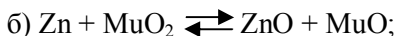
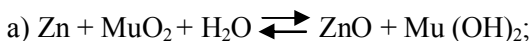
$$Q_T = Q_T' + Q_T'' = 2410 + 1880 = 4290 \text{ кал.}$$

3.6.2. Контрольные задачи

Задача 1. Определить термодинамическим расчетом ЭДС в сухом марганцево-цинковом элементе

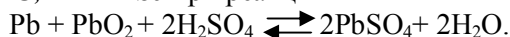


В следующих электрохимических реакциях:



Ответ: $E_a = 1,17 \text{ В}$; $E_b = 1,115 \text{ В}$; $E_v = 0,891 \text{ В}$; $E_z = 1,415 \text{ В}$.

Задача 2. Рассчитать изменение термодинамических функций ΔG , ΔH и ΔS при реакции



По электрохимическим параметрам свинцового аккумулятора $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$, в котором протекает эта реакция, ЭДС аккумулятора равна 2,04 В; $dE/dT = 1,36 \text{ мВ}/^\circ\text{C}$.

Ответ: $\Delta G = -93,54 \text{ ккал/моль}$; $\Delta H = -75,7 \text{ ккал/моль}$;

$\Delta S = 61,84 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Задача 3. Рассчитать изменение термодинамических функций ΔG , ΔH и ΔS при реакции $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

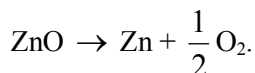
По электрохимическим параметрам свинцового аккумулятора $\text{Pb} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PbO}_2$, в котором протекает эта реакция, ЭДС аккумулятора равна 2,04 В; $\frac{dE}{dT} = 1,36 \text{ мВ} / ^\circ \text{C}$.

Ответ: $\Delta G = -94,1$ ккал/моль; $\Delta H = -75,4$ ккал/моль;
 $\Delta S = 62,7$ кал/моль·град.

Задача 4. Какое количество тепла выделится за 10 мин заряда и током 10 А в одиночно-цинковом аккумуляторе:

а) на первой зарядной ступени при среднем рабочем напряжении $U_{cp} = 1,65$ В; суммарная реакция на этой ступени $\text{ZnO} + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O}$;

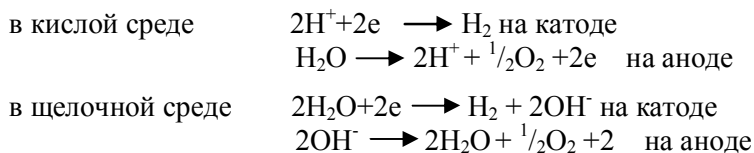
б) после полного заряда положительного и недозаряда отрицательного электрода аккумулятора, при $U_{cp} = 2,08$ В; суммарная реакция



Ответ: а) $Q_T = 7,17$ ккал; б) $Q_T = 40,2$ ккал.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В настоящее время электролизом водных растворов получают различные щелочи, хлор, водород и другие компоненты. В промышленности для получения водорода и кислорода электролизу подвергают водные растворы щелочей – NaOH или KOH [2]. При этом процессы на электродах могут быть выражены в виде следующих уравнений:



В качестве анодов при электролизе водных щелочных растворов обычно используют сталь, на которую электрохимически наносят никелевое покрытие, которое сохраняет достаточную коррозионную устойчивость в щелочных растворах. В качестве катодов используют обычную сталь. Электродные плотности тока при электролитическом разложении воды колеблется в широких пределах в зависимости от конструкции электролизера и составляет обычно 0,4–0,6 кА/м². Однако успехи в области создания усовершенствованных электролизеров с электродами, обеспечивающими быстрый отвод газов (водорода и кислорода), повышение температуры электролита позволили повысить плотности тока до 2,5–3,7 кА/м².

Электролизер для получения водорода и кислорода работает обычно при атмосферном давлении или с небольшим избыточным давлением. Они состоят из 20 до 160 ячеек и рассчитаны на линейную нагрузку 7,5–11 кА. Ячейки скреплены в единую фильтр-прессную конструкцию. Газы из ячеек поступают в водородный и кислородный сборные каналы, далее газы поступают в холодильники. Производительность электролизера, состоящего из 160 ячеек, при нагрузке 7,5 кА составляет 500 м³/ч водорода и 250 м³/ч кислорода. Электролизер работает при температуре 90–95 °С.

Большое значение имеет состав растворов щелочей и для его приготовления используют дистиллированную или обессоленную воду. Электропроводность такой воды не должна превышать 10^{-4} см/м.

Содержание железа в воде допускается не выше 1 мг/л, хлоридов – 2 мг/л, сухого остатка – 3 мг/л. В процессе электролиза происходит накопление в электролите примесей – карбонатов, хлоридов, сульфатов, силикатов, а также железа, образующихся в результате разряджения деталей электролизера и диафрагмы. Посторонние анионы накапливаются в растворе, не участвуют в электрохимических процессах за исключением ионов хлора, которые могут вызвать депассивацию анода. Накопление карбонатов, образующихся в результате поглощения диоксида углерода из окружающей среды, допускается до значений, при которых существенно не уменьшается электропроводность раствора. Ионы железа, присутствующие в электролите, разряженные на катоде с образованием железной губки. Толщина губки в процессе электролиза увеличивается и достигает диафрагмы, вызывая ее металлизацию, вследствие чего на анодной стороне начинается выделяться водород.

На электролиз водных растворов большое влияние оказывает температура раствора. Так, при температуре растворов щелочей не превышающих 100°C , зависимость напряжения на электролизере от температуры выражается следующим уравнением:

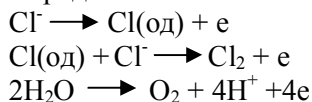
$$U_t = U_{75^{\circ}\text{C}} \cdot [1 - 0,0025 \cdot (t - 75)].$$

4.1. Электрохимическое производство хлора, щелочи и водорода

Производство хлора, щелочи и водорода относится к числу самых крупных электрохимических производств. Подавляющее большинство хлора получают электрохимическим методом – электролизом водных растворов хлорида натрия, суммарная реакция $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$.

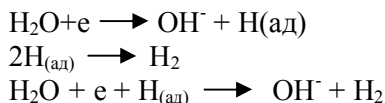
Одновременно с хлором образуется соответствующее количество едкого натра (каустической соды) и водорода. При электролизере получают два продукта – хлор и каустическая сода.

На аноде при всех видах электрохимического способа производства хлора могут протекать две реакции – выделение хлора и кислорода



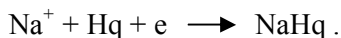
Выход хлора по току определяется соотношением тока, расходуемым на выделение хлора и кислорода.

На твердых катодах при электролизе растворов хлоридов щелочных металлов протекают реакции электрохимического выделения водорода



С целью снижения напряжения на электролизере стремятся уменьшить потенциал выделения водорода. В качестве твердого катода используют сталь.

На жидком катоде (ртуть), используемом в производстве хлора, протекает иная электрохимическая реакция. На ртутном катоде возможен разряд ионов натрия с образованием сплава натрия с ртутью – амальгамы:



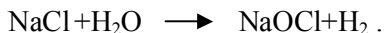
В настоящее время производство хлора, щелочи и водорода по методу электролиза с твердым катодом с фильтрующей диафрагмой оснащены электролизерами с металлическими анодами.

Катоды изготавливают из малоуглеродистой стали. Плотность тока зависит от природы материала анода. Так, при использовании графитовых анодов, плотность тока 1–1,5 кА/м². Максимальная концентрация хлорида натрия в исходном рассоле 300–315 г/л. Степень разложения хлорида должны составлять

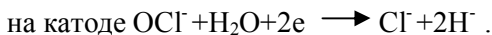
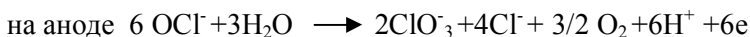
45–55 %, подвергать исходный раствор более глубокому электролизу нецелесообразно, т. к. при этом возрастает концентрация щелочи в катодном пространстве и невозможно предотвратить ее проникновение в анодное пространство. Особенностью получения хлора является широкое применение металлических анодов, оснащенных электродами ОРТА. В связи с этим усиливается тенденция к повышению электродных плотностей тока до 3 кА/м² в диафрагменных электролизерах и до 10–14 кА/м² в электролизерах с ртутным катодом.

4.2. Электросинтез гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия (NaOCl) является сильным окислителем, и получают его электролизом водного раствора хлорида натрия без диафрагмы. Суммарная реакция образования гипохлорита натрия в электролизере



Побочными реакциями являются:



При производстве гипохлорита натрия, анодом является материал ОРТА. Выход гипохлорита по току 98 %. Плотность тока составляет 1,5–2 кА/м², электролизу подвергают раствор NaCl, содержащий 50–100 г/л NaCl, pH ~ 7,0.

Рассматривая электросинтез гипохлорита натрия необходимо отметить технологические параметры: плотность тока; состав электролита и температуру процесса.

Плотность тока зависит от материала анода. Так, при использовании графитовых анодов, электролиз проводят при плотностях тока до 1,4 кА/м². Если же в качестве анодов использовать титано-платиновый, сплав выход гипохлорита натрия по току практически не изменяется до плотности тока 4 кА/м². Следовательно, оптимальной плотностью тока при электролизе

с ОРТА является $1,5 - 2 \text{ кА/м}^2$, т. к. при повышении анодных плотностей тока выход гипохлорита натрия не изменяется.

Состав раствора зависит от концентрации растворов гипохлорита натрия, получаемых в результате электролиза, которая зависит от концентрации исходного хлорида натрия, в этом отношении здесь прослеживается прямая зависимость, чем выше концентрация хлоридов, тем более концентрированным будет получаемый гипохлорит без уменьшения выхода по току. Это объясняется снижением потенциала разряда ионов хлора с ростом их концентрации, что позволяет накапливать в растворе гипохлорит, не опасаясь дальнейшего окисления анионов OCl^- . Поскольку для практического использования пригодны разбавленные растворы гипохлорита, то применять исходные растворы хлорида натрия нецелесообразно. Обычно электролизу подвергают растворы, содержащие 50–100 г/л NaCl , в некоторых случаях – морскую воду. Оптимальное значение pH раствора хлорида близко 7.

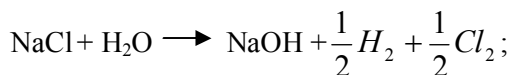
Температура раствора поддерживается в пределах $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Повышение ее снижает выход гипохлорита натрия по току вследствие увеличения доли тока на выделение кислорода. Кроме того, увеличивается скорость побочной реакции образования хлорита натрия.

4.2.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. С хлорного электролизера диафрагменного тока нагрузкой $J = 22 \text{ кА}$ за 24 ч получено $\sqrt{} = 5450 \text{ л}$ электрической щелочи, содержащей 138 г/л NaOH . Каково значение выхода по току для щелочи?

Решение.

1) реакция суммарного электрохимического процесса в ванне



2) электрохимический эквивалент для NaOH определяется по формуле (5)

$$q_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{z \cdot F} = \frac{40.0}{1 \cdot 26,8} = 1,49 \text{ г/(А·ч)};$$

3) теоретическое количество NaOH, которое должно было получиться в ванне за сутки

$$q_{теор.} = q_{NaOH} \cdot J \cdot t = 1,49 \cdot 22 \cdot 24 = 787 \text{ кг};$$

4) фактически получено NaOH

$$q_{факт.} = C \cdot V = \frac{138 \cdot 5470}{1000} = 752 \text{ кг};$$

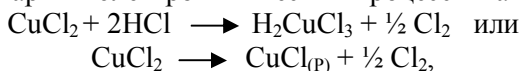
5) выход по току для щелочи определяется по формуле (6)

$$B_m = \frac{q_{факт.}}{q_{теор.}} \cdot 100 = \frac{752}{787} \cdot 100 = 95,5 \text{ } \%$$

Пример 2. Рассчитать по току и удельный расход электроэнергии при получении хлора электролизом солянокислого раствора CuCl_2 , если суточный объем выходящего отработанного электролита (католита) из электролизера нагрузкой $J = 4000 \text{ А}$ составил $\sqrt[3]{3} = 11,2 \text{ м}^3$ с содержанием $\text{Cu}^+ = 28,2 \text{ г/л}$ в расчете на CuCl . Напряжение на ванне $V_3 = 1,85 \text{ В}$.

Решение.

1) суммарный электрохимический процесс в ванне:



т. к. выходы по току для Cl_2 и $\text{CuCl}_{(p)}$ практически одинаковы, то расчет ведем для Cl_2 по имеющимся данным для CuCl ;

2) суточное количество образовавшегося CuCl_2

$$q_{фак} = C \cdot \sqrt[3]{3} = 28,2 \cdot 11,2 = 316 \text{ кг};$$

3) теоретическое количество CuCl , которое должно образоваться

$$q_{теор.} = q_{\text{CuCl}_2} \cdot I \cdot T = \frac{3,7 \cdot 4000 \cdot 24}{1000} = 355,5 \text{ кг},$$

где $q_{CuCl} = \frac{M_{CuCl}}{z \cdot F} = \frac{99}{1 \cdot 26,8} = 3,7 \text{ г/ (А·ч)}$;

4) выход тока

$$B_T = \frac{316}{355,5} \cdot 100 = 89,0 \text{ \%};$$

5) удельный расход электроэнергии определяется по формуле (8)

$$W_q = \frac{V_э}{q_{Cl_2} \cdot B_T} = \frac{1,85 \cdot 1000}{1,325 \cdot 0,89} = 1570 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т } Cl_2.$$

Пример 3. На биполярном электролизе для производства гипохлорита натрия $NaClO$, состоящем из 22 ячеек, нагрузкой каждая $J = 50 \text{ А}$, за 10 ч работы получено $U_э = 960 \text{ л}$ раствора $NaClO$ с концентрацией 10,2 г/л. Исходный раствор содержит $NaCl$ 180 г/л. Напряжение на электролизере составляет в среднем $V = 108 \text{ В}$.

Решить:

- а) выход тока для $NaClO$;
- б) удельный расход электроэнергии на 1 кг $NaClO$;
- в) удельный расход $NaCl$.

Решение.

- 1) основной электрохимический процесс
 $NaCl + H_2O \rightarrow NaOCl + H_2$;
- 2) электрохимические эквиваленты основных компонентов

$$q_{NaCl} = \frac{M_{NaCl}}{z \cdot F} = \frac{58,45}{2 \cdot 26,8} = 1,09 \text{ г/ (А·ч)};$$

$$q_{NaClO} = \frac{M_{NaCl}}{z \cdot F} = \frac{74,45}{2 \cdot 26,8} = 1,39 \text{ г/ (А·ч)};$$

- 3) теоретическое количество $NaClO$ за 10 ч работы

$$q_{теор.} = J \cdot t \cdot q_{NaClO} \cdot n = 50 \cdot 10 \cdot 1,39 \cdot 22 = 15300 \text{ г};$$

4) фактически получено NaClO

$$q_{\text{факт}} = [\text{NaClO}] \cdot \nu_3 = 10.2 \cdot 960 = 9790 \text{ г};$$

5) выход тока составляет (6)

$$B_r = \frac{q_{\text{факт.}}}{q_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{9790}{15300} \cdot 100 = 64,0 \text{ \%};$$

6) удельный расход электроэнергии определяется по формуле (8)

$$Wq = \frac{Jvt}{q_{\text{факт.}}} = \frac{50 \cdot 108 \cdot 10}{9790} = 5,52 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{кг};$$

7) удельный расход NaCl на 1 кг NaClO

где, C -концентрация NaCl в растворе

$$W_{\text{NaCl}} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot C}{q_{\text{факт.}}} = \frac{960 \cdot 0,180}{9,79} = 17,7 \text{ кг/кг } \text{NaClO}.$$

Пример 4. Перманганат калия KMnO_4 получают электролизом щелочного раствора K_2MnO_4 путем окисления иона MnO_4^{2-} на нерастворимых анодах. Анодный выход тока Вт для KMnO_4 при таком процессе около 50 %.

Какое количество электролизеров с нагрузкой $J = 1400 \text{ А}$ необходимо установить в цехе с годовой производительностью $q_{\text{ц}} = 2000 \text{ т}$ KMnO_4 , если потери KMnO_4 при его кристаллизации 5 % ($K = 0,95$), а машинное время работы ванн 0,9?

Решение.

1) суммарная реакция основного электрохимического процесса в ванне



2) электрохимический эквивалент KMnO_4

$$q_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{z \cdot F} = \frac{158}{1 \cdot 26,8} = 5,9 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

3) готовая производительность одного электролизера с учетом выхода тока, машинного времени работы f и потерь KMnO_4 при кристаллизации составляет

$$q_3 = J \cdot t \cdot q \cdot Bm \cdot K \cdot f = \frac{1,4 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 5,9 \cdot 0,5 \cdot 0,95 \cdot 0,9}{1000} = 31,0 \text{ т};$$

4) необходимое количество ванн в цехе

$$u = \frac{q_u}{q_3} = \frac{2000}{31,0} = 64,5 \approx 66 \text{ ванн}$$

(устанавливается обычно четное число ванн из-за удобства расположения их в серию).

Пример 5. Каковы значения теоретического расхода электроэнергии на 1 т едкого натра и на 1 т хлора при диафрагменном способе электролизе хлорида натрия, если теоретическое напряжение E водного раствора NaCl равно 2,18 В?

Решение. 1) Суммарная реакция процесса



2) электрохимические эквиваленты продуктов реакции:

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{z \cdot F} = \frac{40}{1 \cdot 26,8} = 1,49 \text{ г/ (А·ч)};$$

$$q_{\text{Cl}_2} = \frac{M_{\text{Cl}_2}}{z \cdot F} = \frac{35}{1 \cdot 26,8} = 1,325 \text{ г/ (А·ч)};$$

3) для значений теоретического расхода электроэнергии выход тока принимаем равным 100 %:

$$W_{\text{NaOH}} = \frac{E}{q_{\text{NaOH}}} = \frac{2,18 \cdot 1000}{1,49} = 1462 \text{ кВт·ч/т};$$

$$W_{\text{Cl}_2} = \frac{E}{q_{\text{Cl}_2}} = \frac{2,18 \cdot 1000}{1,325} = 1645 \text{ кВт·ч/т}.$$

Пример 6. Рассчитать по термодинамическим данным теоретическое напряжение разложения водного раствора NaCl при 90 °С для электрохимического процесса в диафрагменном хлорном электролизере:

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$. Температурный коэффициент ЭДС для электрохимической системы равен 0,0004 В/°С.

Решение. 1) Изменение энтальпии при реакции

$$\Delta H_{298} = (\Delta H_{\text{NaCl}} - \Delta H^I) + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_{\text{NaOH}} + \Delta H^{II}) - \frac{1}{2} H_{\text{Cl}_2} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{H}_2} = (-98,2 + 0,46) - 68,3(-102,0 - 10,3) - 0 - 0 = -53,74 \text{ ккал/моль},$$

где ΔH^I и ΔH^{II} – изменение энтальпии при растворении NaCl и NaOH [4, с.307];

2) из уравнения Гиббса-Гельмгольца находим напряжение разложения

$$E_{363} = -\frac{\Delta H_{298}}{z \cdot F_T} + T \frac{dE}{dT} = \frac{53,74}{1 \cdot 23,06} - 363 \cdot 0,0004 = 2,185 \text{ В}.$$

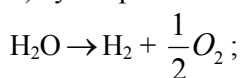
Пример 7. Нагрузка на ванну для электролиза воды, состоящую из 180 последовательных ячеек, составляет 10 кА. Напряжение на ванну около 385 А. Чистота получаемого водорода $P_{\text{H}_2} = 99,9 \%$ (без учета паров воды), кислорода 99,7 %. Выход тока – 96,5 %. Рассчитать: а) объем насыщенных водяными парами газов, получаемых с ванны за 1 ч (при 760 мм. рт. ст. и 20 °С, т. е. нормальных условиях);

б) удельный расход электроэнергии на 1 м³ Н₂ (для приведенного объема);

в) мощность, потребляемая электролизером.

Решение:

1) суммарный электрохимический процесс в ванне



2) электрохимические эквиваленты для продуктов электролиза

$$q_{H_2} = \frac{22400}{2 \cdot 26,8} = 418 \text{ мл} / A \cdot ч = 0,418 \text{ м}^3 / \kappa A \cdot ч,$$

где 22,4 – объем газа при нормальных условиях

$$q_{O_2} = \frac{22400}{4 \cdot 26,8} = 209 \text{ мл} / A \cdot ч = 0,209 \text{ м}^3 / \kappa A \cdot ч;$$

3) объем водорода, получаемого за 1 ч с ванны, составит

$$V_0 = q_{H_2} \cdot I \cdot \tau \cdot u \cdot B_m = 0,418 \cdot 10 \cdot 1 \cdot 180 \cdot 0,965 = 726 \text{ м}^3,$$

где u – количество электрохимических ячеек в ванне;

4) объем O_2 , получаемого за 1 ч с ванны (при н. у.)

$$V_{O_2}' = q_{O_2} \cdot I \cdot \tau \cdot u \cdot B_m = 0,209 \cdot 10 \cdot 1 \cdot 180 \cdot 0,965 = 726 \text{ м}^3;$$

5) удельный расход электроэнергии на 1 м³ H_2

$$W_g = \frac{I \cdot V \cdot t}{V_0} = \frac{10 \cdot 385 \cdot 1}{726} = 5,30 \text{ кВт} \cdot ч / \text{м}^3;$$

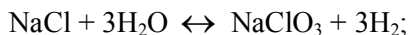
6) мощность, потребляемая электролизером

$$N = I \cdot V = 10 \cdot 385 = 3850 \text{ кВт}.$$

Пример 8. Для получения хлората натрия $NaClO_3$ в электролизер нагрузкой $I=12$ А подается раствор, содержащий $NaCl$ – 280 г/л; $NaClO_3$ – 55 г/л. Концентрация $NaClO_3$ в выходящем электролите должна составлять – 290 г/л. Рассчитать: а) необходимую скорость подачи раствора в ванну, если выход тока хлората $B_m = 85$ %; б) содержание $NaCl$ в электролите, вытекающим из ванны; в) удельный расход электроэнергии на 1 т хлората (в растворе), если напряжение на ванне $V = 4,0$ В.

Решение:

1) суммарный электрохимический процесс в ванне



2) электрохимические эквиваленты компонентов реакции: определяется по формуле (5)

$$q_{NaCl} = \frac{M_{NaCl}}{Z \cdot F} = \frac{58,45}{6 \cdot 26,8} = 0,363 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

$$q_{NaClO_3} = \frac{M_{NaClO_3}}{Z \cdot F} = \frac{106,45}{6 \cdot 26,8} = 0,662 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

$$q_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{Z \cdot F} = \frac{58,45}{6 \cdot 26,8} = 0,336 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

3) часовая производительность ванны на $NaClO_3$

$$g_{NaClO_3} = I \cdot \tau \cdot q_{NaClO_3} \cdot B_m = 12000 \cdot 1 \cdot 0,662 \cdot 0,85 = 6750 \text{ г} / \text{ч};$$

4) часовой расход воды на электролиз составит

$$g_{H_2O} = I \cdot \tau \cdot q_{H_2O} \cdot B'_m = 12000 \cdot 1 \cdot 0,336 \cdot 1,0 = 4030 \text{ г} / \text{ч} \approx 4 \text{ кг} / \text{ч},$$

(вода расходуется в эквивалентных количествах на основной и побочный процессы, поэтому $B'_m = 1,0$);

5) определим скорость вытекания раствора из ванны.

При расчетах примем для упрощения, что объем раствора в ходе процесса уменьшается на объем воды, израсходованный на электролиз.

Обозначим $V_{вых}$ – скорость вытекания раствора из ванны, тогда увеличение содержания $NaClO_3$ в растворе будет:

$$\Delta g_{NaClO_3} = V_{вых} (NaClO_3)_{кон} - (V_{вых} + g_{H_2O}) (NaClO_3)_{нач}$$

$$6750 = V_{вых} 290 - (V_{нач} + 4) \cdot 55$$

Решая уравнение, получаем $V_{вых} = 27,8 \text{ г/л}$;

6) необходимая скорость подачи свежего раствора в ванну составит

$$V_{вх} = V_{вых} + g_{H_2O} = 27,8 + 4,0 = 31,8 \text{ г/л};$$

7) часовой расход NaCl на электролиз

$$g_{NaCl} = I \cdot \tau \cdot q_{NaCl} \cdot B_m = 12000 \cdot 1 \cdot 0,363 \cdot 0,85 = 3700 \text{ г/ч};$$

8) удельный расход электроэнергии

$$W_g = \frac{V}{q_{NaCl} \cdot B_m} = \frac{4,0 \cdot 1000}{0,662 \cdot 0,85} = 7110 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т NaClO}_3.$$

Пример 9. Щелока, выходящие из диафрагменного электролизера, должны содержать 130 г/л NaOH. Электродная плотность тока в электролизере $D = 800 \text{ А/м}^2$; выход тока для щелочи $B_t = 95 \%$. С какой скоростью должен протекать рассол через диафрагму электролизера?

Решение: 1) количество NaOH, получаемое с 1 м^2 электродной поверхности, примерно равно поверхности диафрагмы, тогда количество NaOH будет

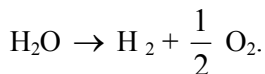
$$g_{NaOH} = q_{NaOH} \cdot D \cdot B_m = 1,49 \cdot 800 \cdot 0,95 = 1133 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч},$$

где q_{NaOH} – электрохимический эквивалент NaOH;

2) следовательно, скорость протекания рассола будет

$$v_{pac} = \frac{g_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{1133}{130} = 8,71 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}.$$

Пример 10. Рассчитать, основываясь на термодинамических данных, теоретическое напряжение электрохимического разложения воды при $+80^\circ\text{C}$ и 1 атм.



Решение: 1) Изменение термодинамического потенциала Гиббса при реакции составляет [4]

$$\Delta G_{298} = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{\text{O}_2} = -56,62 \text{ ккал/моль};$$

2) напряжение разложения при $+25^\circ\text{C}$ определяется по формуле (37)

$$E_{298} = -\frac{\Delta G_{298}}{z \cdot F} = \frac{56,62}{2 \cdot 23,06} = 1,23 \text{ В};$$

3) напряжение разложения при температуре Т определяется по формуле (44)

$$E_m = E_{298} + \Delta T \frac{dE}{dT}, \text{ но т. к.}$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{э}}}{z \cdot F}, \text{ то}$$

$$E_m = E_{298} + \frac{\Delta S_{\text{э}}}{z \cdot F} \cdot \Delta T;$$

4) изменение энтропии при реакции составит

$$\Delta S_{\text{э}} = S_{\text{H}_2\text{O}} - \left(S_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2} \right) = 16,7 - \left(31,2 + \frac{1}{2} \cdot 49,0 \right) = -39,0 \text{ кал/моль} \cdot ^\circ\text{C};$$

5) напряжение разложения при 353 К будет

$$E_{353} = 1,23 - \frac{39,0}{2 \cdot 23060} \cdot (80 - 25) = 1,183 \text{ В}.$$

Пример 11. При получении надсерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ электролизом раствора серной кислоты применен каскад из 27 последовательно соединенных ванн нагрузкой $I = 1000 \text{ А}$. Свежий электролит, поступающий первоначально в катодное отделение верхней ванны каскада, содержащий $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{кат}} = 510 \text{ г/л}$. Католит, последовательно прошедший все ванны каскада, используется затем в качестве анолита. Какова должна быть скорость циркуляции католита (и анолита), если концентрация $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в вытекающем анолите должна составлять 250 г/л , а выход тока для персульфата $\text{В}_\text{т} = 76 \%$.

Решение:

1) суммарный электрохимический процесс в ваннах



2) электрохимические эквиваленты компонентов реакции определяем по формуле (5)

$$q_{H_2S_2O_8} = \frac{M_{H_2S_2O_8}}{z \cdot F} = \frac{194,1}{2 \cdot 26,8} = 3,62 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

$$q_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{z \cdot F} = \frac{98,1}{1 \cdot 26,8} = 3,66 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч}$$

3) количество $H_2S_2O_8$, образующееся за 1 ч в каскаде

$$g = I \cdot \tau \cdot q_{H_2S_2O_8} \cdot n \cdot \eta = 1000 \cdot 1 \cdot 3,62 \cdot 27 \cdot 0,76 = 74300 \text{ г} ;$$

4) необходимая скорость циркуляции составит

$$U = \frac{g}{[H_2S_2O_8]} = \frac{74300}{250} = 297 \text{ л} / \text{ч} .$$

4.2.2. Контрольные задачи

Задача 1. Диафрагменная хлорная ванна нагрузкой 20 кА работает с выходами тока для H_2 около 90 %, для Cl_2 и NaOH в среднем – 95 %. Вытекающие из ванны щелока содержат около 140 г/л NaOH. Какова часовая производительность ванны по H_2 и Cl_2 , и по NaOH? Какой объем щелоков вытекает за 1 ч из ванны?

$$\text{Ответ: } \sqrt{H_2} = 8,27 \text{ м}^3/\text{ч}; \quad q_{H_2} = 0,745 \text{ кг/ч}; \quad \sqrt{Cl_2} = 7,95 \text{ м}^3/\text{ч}; \\ q_{Cl_2} = 25 \text{ кг/ч}; \quad q_{NaOH} = 28,3 \text{ кг/ч}; \quad \sqrt{\text{щелока}} = 202 \text{ л/ч}.$$

Задача 2. Каков удельный расход электроэнергии на 1 т NaOH и на 1 т хлора, производимых в диафрагменном хлорном электролизере, если выход тока для обоих продуктов равен 95 %, а среднее напряжение на ванне составляет 3,4 В?

$$\text{Ответ: } W_{NaOH} = 2400 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}; \quad W_{Cl} = 2700 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}.$$

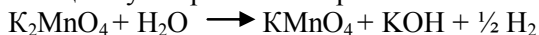
Задача 3. Напряжение разложения водного раствора NaCl в хлорном ртутном электролизере $E_{разл} = 3,22$ В. Найти теоретиче-

ский удельный расход электроэнергии в расчете на 1т NaOH и на 1т хлора?

Ответ: $W_{NaOH} = 2160 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$; $W_{Cl_2} = 2430 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Задача 4. Исходным электролитом в ванне периодического действия для электрохимического получения KMnO_4 из K_2MnO_4 является раствор, содержащий 180 г/л K_2MnO_4 , 150 г/л KOH и некоторое количество KMnO_4 и K_2CO_3 . В процессе электролиза основная масса образующегося KMnO_4 выпадает в виде кристаллов на дне электролизера. Ванна работает при объемной плотности тока 0,9 А/л, выходе тока, равном 50 % и среднем напряжении 2,8 В. Процесс прекращается при снижении содержания K_2MnO_4 до 20 г/л. Рассчитать: а) продолжительность рабочего периода ванны; б) удельный расход электроэнергии на 1т образующегося KMnO_4 ; в) концентрацию KOH в отработанном электролите ванны.

Реакция суммарного электрохимического процесса



Ответ: а) 48,4 час; б) 949 кВт · ч/т; в) 195,5 г/л.

Задача 5. На серии из 30 последовательно соединенных ванн нагрузкой 12 кА каждая, используемых для получения перхлората натрия NaClO_4 анодным окислением хлорита натрия, за сутки работы получено 17,6 м³ раствора, содержащего 920 г/л NaClO_4 . Напряжение на серии около 195 В. Каков выход тока и удельный расход электроэнергии для перхлората натрия.

Ответ: $\eta = 82,2\%$; $Wq = 3470 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Задача 6. Ванна для электролиза воды, состоящая из 180 последовательных ячеек нагрузкой 9000 А, работает при + 80 °С и давлении 1 атм. Средний выход тока равен 96 %, рабочее напряжение на ванне 385 В. Сколько джоулей тепла выделится ежечасно в ванне? Тепловой эффект реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ при + 80 °С равен 67,9 ккал/моль.

Ответ: $1,01 \cdot 10^6 \text{ ккал/моль}$.

Задача 7. Для приготовления раствора гипохлорита натрия NaClO используют электрохимический способ. Электролиз проводим в ванне с биполярными электродами, состоящими из 25 ячеек. Исходный раствор с концентрацией NaCl 107 г/л подается в верхнюю ячейку и последовательно проходит все ячейки. Выходящий раствор содержит 20 г/л NaClO . Нагрузка на ванну 50 А, среднее напряжение 140 В. Выход тока для гипохлорита равен 60 %. Рассчитать: а) необходимую скорость подачи в ванну раствора NaCl ;

б) удельный расход электроэнергии и NaCl на 1 кг NaClO ;

в) написать реакцию основного электрохимического процесса.

Ответ: $V_s = 52,1$ л/ч; $W_g = 6,72$ кВт • ч/кг; $\tau = 5,35$ кг NaCl .

ГЛАВА 5. ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

5.1. Общие сведения

Гидроэлектрометаллургия основана на извлечении соединений металлов из руд и концентратов водными растворами различных реагентов при низких температурах, при этом в раствор переходят полезные компоненты, а пустые породы и некоторые примеси не растворяются, остаются и переходят в осадок. Этот процесс гидрометаллургической переработки исходного сырья (руд и полупродуктов) выгодно отличается от пирометаллургических способов переработки, при которых переплавляется вся масса руды, требуя огромное количество тепловой энергии.

Другим существенным преимуществом гидроэлектрометаллургических методов переработки является то, что они позволяют более полно перерабатывать бедные и полиметаллические руды с отдельным получением всех полезных компонентов, а основного компонента – в виде продукта высокой чистоты. В качестве примера можно привести производство цинка на цинковом заводе, где одновременно с цинком выпускают кадмий, свинец, соли или концентраты меди, кобальта, ряд редких металлов, а также серную кислоту. Исходя из этого, весьма важным моментом является стоимость попутных получаемых продуктов, которая определяет рентабельность гидрометаллургического производства.

Электролитическое извлечение металлов из водных растворов их соединений является во многих случаях завершающей стадией ряда металлургических процессов. Электролиз играет большую роль в производстве таких металлов, как медь, цинк, никель и марганец. Самоизвлечение металлов можно осуществить путем электролитического рафинирования или электроэкстракции.

Электролитическое рафинирование предусматривает анодное растворение загрязненного металла и катодное его осаждение в более чистом виде в том же электролизере.

Электроэкстракция – это извлечение металла в чистом виде на катоде в электролизере с нерастворимыми анодами.

Рафинирование и электроэкстракцию из водных растворов осуществляют с применением как твердых, так и жидких электродов из ртути и ее сплавов (амальгамная металлургия). Закономерности обоих процессов близки между собой.

Гидрометаллургические процессы включают две основные стадии: подготовку электролита и извлечение из него металла.

Подготовка электролита

В растворах рудного выщелачивания содержатся компоненты, отрицательно влияющие на процесс электролиза. После фильтрации и длительного отстоя в растворе (электролита) могут оказаться не только примеси ионов других металлов, но и коллоидные взвеси нейтральных частиц, различные анионы, с которыми в катодный осадок могут посылать сера, углерод, фосфор, и другие неметаллические примеси. Поэтому в ряде случаев в отделении подготовки электролита должна быть предусмотрена возможность очистки раствора от примесей.

В гидрометаллургии нашли применение различные методы разделения компонентов раствора, например, осаждение малорастворимых соединений, вытеснение, экстракция, адсорбция, ионный обмен и электрохимический метод, в качестве примера, можно привести очистку электролита от меди для электролиза цинка методом цементации. Этот способ основан на электрохимической реакции $\text{Cu} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$. Который зависит от своего потенциала и других факторов, характеризующий любой электрохимический процесс. По электрохимическим свойствам цинк относится к металлам, выделяющимся на катоде при сравнительно малом перенапряжении и обладающем высокими токами обмена. Высокое перенапряжение водорода обеспечивает возможность катодного осаждения с высоким выходом тока даже из кислых растворов. Например, сопоставление потенциалов выделения цинка и водорода при 300 A/m^2 показывает, что цинк выделяется преимущественно до начала образования водорода. В электролите, содержащем 1 моль/л ZnSO_4 и 1 моль/л H_2SO_4 имеем при 25°C

$$E_{H^+/H} = 0 + 0,058 \lg 1 - 1,057 = -1,057 B$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + 0,029 \lg 1 - 0,01 = -0,77 B$$

Очистка раствора от примесей служит не только для подготовки электролитов, но и для выделения и последующего использования таких компонентов раствора, как соли меди, кадмия, кобальта и другие ионы меди и кадмия обычно удаляют цементацией цинковой пылью с получением, так называемого, медно-кадмиевого кека. Ионы хлора, попадающие в раствор, как из огарка (например, в виде NaCl), так и из воды обычно удаляются уже в самом начале процесса выщелачивания. Для этого в раствор вводят медную трубку, процесс очистки проходит по реакции $2Cl^- + Cu + Cu^{2+} \rightarrow Cu_2Cl_2$.

5.2. Анодные процессы

Все рассуждения, приведенные выше, относились к реакциям катодного восстановления катионов. Надо отметить, что все закономерности правомерно относятся и к анодным процессам с учетом их характера, при этом необходимо учесть, что на аноде происходит процесс окисления и поляризационные кривые носят зеркальный характер по отношению к катодному процессу (рис. 5.)

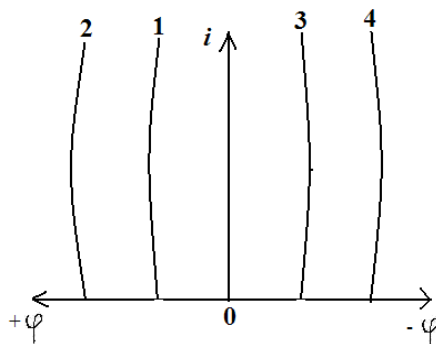


Рис. 5. Общий характер катодных и анодных поляризационных кривых

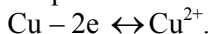
Естественно, чем выше поляризация, тем труднее протекание анодных процессов. Как видно из рис. 5, легче протекает на аноде процесс 1, т. к. для него требуется затратить меньше энергии (кривая 1 требует меньше потенциала, чем кривая 2). Это следует из основных положений кинетики электродных процессов, т. е. о возможности прохождения того или иного процесса можно судить по потенциалу разряда (термодинамическая величина – равновесный потенциал и плюс поляризация). Тогда потенциал разряда для анодных процессов будет

$$\varphi_i = \varphi_p + \eta,$$

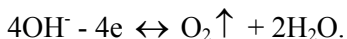
η – дополнительный потенциал за счет электрохимической поляризации анодных процессов.

Различают процессы, идущие на растворимых и нерастворимых анодах и обоих случаях на аноде, проходит процесс окисления.

Если анод растворимый, например медь в растворе, то на медном аноде идет процесс образования катионов

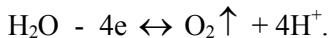


Совершенно по-другому ведут себя нерастворимые аноды, в зависимости в какой среде они находятся (щелочной, нейтральной или кислой). На нерастворимых анодах идут процессы разряда анионов. Так, в щелочной среде на аноде происходит процесс разряда ионов OH^-

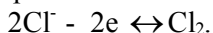


При этом на аноде выделяется кислород.

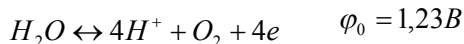
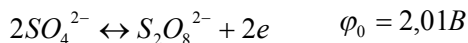
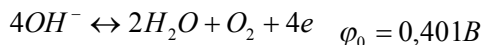
В кислой среде (растворах) из-за пониженной концентрации OH^- на аноде идет разряд молекул воды



На нерастворимом аноде также возможен разряд анионов хлора из хлоридных растворов



Для сравнения ниже приводятся стандартные потенциалы для основных реакций, проходящих на нерастворимых анодах:



Из этого видно, что в щелочных растворах, прежде всего, разряжается ион OH^- , т. к. стандартный потенциал составляет всего лишь $-0,401$ В. Из практики известно, что на аноде процессы разряда протекают в следующем порядке:

I ионы OH^-

II ионы Cl^- , Br^- , I^- , F^-

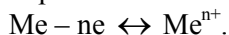
III ионы кислотных остатков NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

IV ионы S-

Из этого ряда видно, что процессы третьей группы протекают при высоких потенциалах, и не идут процессы разряда с образованием элементарной серы.

Необходимо отметить, что в процессах электролиза растворов с целью получения металлов и других компонентов необходимо вкратце рассмотреть анодный процесс с учетом его характеристик. Прежде всего, надо учесть, что на аноде происходит процесс окисления и поляризационные кривые носят зеркальный характер по отношению к катодному процессу.

Различают процессы, идущие на растворимых и нерастворимых анодах, если анод растворимый, то на нем проходит процесс образования катионов.



На нерастворимых анодах идут процессы разряда анионов:

а) в щелочных растворах на аноде идет процесс разряда иона OH^-

$4\text{OH}^- - 4\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. При этом на аноде выделяется кислород;

б) в кислых растворах на аноде идет разряд молекул воды
 $\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

5.3. Пассивность анода

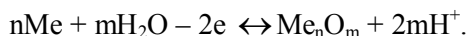
Явление пассивности анода выражается в торможении процессов растворения металлов по достижении определенного потенциала. Например, некоторые металлы плохо растворяются в определенных электролитах и могут пассивироваться, такие как никель, кобальт, марганец, свинец, серебро и др.

Причиной пассивности могут служить:

1) пассивность металла наступает в результате образования на его поверхности фазовой окисной пленки;

2) пассивность обусловлена адсорбцией на поверхности металла кислорода и кислородсодержащих соединений.

В свою очередь, пассивирующий оксид является продуктом анодного процесса, проходящего по реакции



Вероятность и скорость процесса анодного окисления увеличивается при сдвиге потенциала в электроположительную сторону. Наличие оксидных пленок приводит к торможению или прекращению процесса образования катионов. Если анод становится полностью пассивным, то на нем протекают такие же процессы, как на нерастворимом аноде. Для понимания процесса анодной пассивации рассмотрим в качестве примера поведение никелевого электрода при его анодной поляризации в растворе сульфата никеля (рис.6).

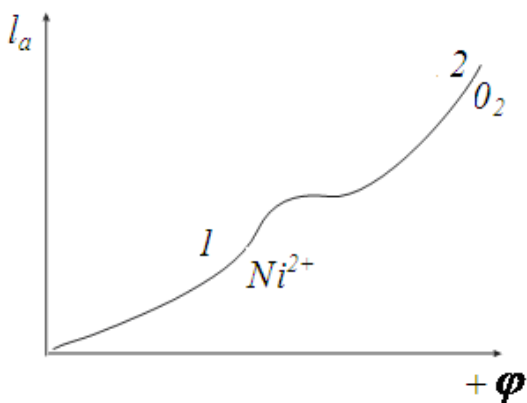
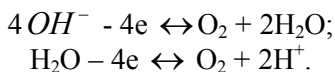


Рис. 6. Изменение потенциала никелевого анода от плотности тока:
 1 – растворение никеля; 2 – пассивация анода, выделение на нем кислорода

При низких плотностях тока i_a идет растворение никеля (кривая 1). Далее при постоянном возрастании плотности тока возрастает концентрация ионов Ni^{2+} у анода и процесс растворения никеля затрудняется. На никеле начинается образование пленки $NiSO_4 \cdot Ni_2O_3$. Далее в местах образования пленки начинается разряд ионов OH^- или молекул воды (участок 2) при этом возможно проходят следующие реакции:



При повышении плотности тока анод покрывается сплошной пленкой и на нем полностью разряжается кислород и анод становится полностью пассивным.

В зависимости от цели, поставленной перед процессом электролиза, пассивность анода может быть полезной или вредной. Например, при электролитическом извлечении цинка, меди из электролитов необходимо иметь нерастворимый анод из свинца, который в этих растворах пассивен.

С другой стороны, при рафинировании никеля необходимо иметь растворимый никелевый анод. В этом случае примеси, находящиеся в никелевом аноде, в процессе электролиза не растворяются и образуют шлам, а никель в виде иона переходит в раствор. В дальнейшем, очищенный раствор никеля подвергают электролитическому выделению никеля на катоде.

Под воздействием анодной поляризации они могут хуже растворяться или вообще перестать растворяться в электролите. Такие металлы могут пассивироваться и не растворяться в определенных электролитах, к ним относятся Ni, Co, Mn, Pb, Ag, Pt и др.

В этих случаях пассивность анода выражается в торможении процессов их растворения по достижению определенного потенциала. Явление анодной пассивности характерно также для железа, хрома, титана, молибдена.

Если анод становится полностью пассивным, то на нем протекают такие же процессы, как на нерастворимом аноде (например, разряд кислорода).

5.4. Анодное растворение сплавов

Использование различных сплавов в качестве анода в электрометаллургии цветных металлов имеет большое значение для их разделения на составляющие металлы. Это обусловлено тем, что сплавы представляют собой многокомпонентные системы. При растворении сплава-анода в раствор переходят ионы металлов или их соединения.

Известно, что компоненты, находящиеся в составе анода, могут образовывать между собой различные фазы: твердые растворы, химические и интерметаллические соединения.

Принцип растворения анода, состоящего из сплава, заключается в том, что потенциал анода определяется наиболее электроотрицательным элементом, который и растворится, а положительные элементы останутся в аноде или выпадут в шлам.

Поэтому, зная значения стандартных потенциалов составляющих аноды-сплавы, можно в первом приближении определить поведение компонентов анода при электролизе.

Рассмотрим наиболее распространенные случаи анодного растворения сплавов.

Если компоненты сплава образуют эвтектическую смесь (рис. 7), то потенциал такого сплава определяется более электроотрицательным компонентом.

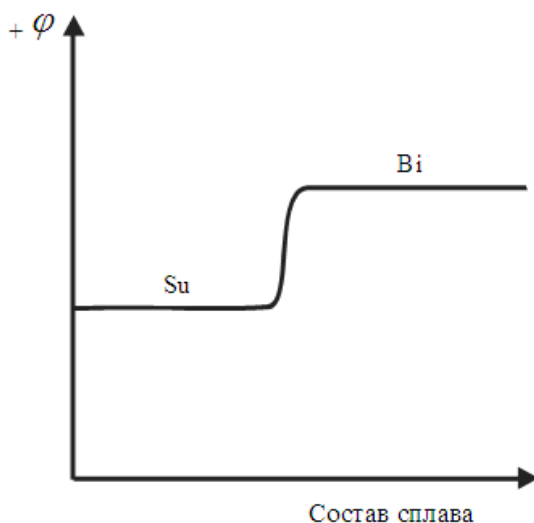


Рис. 7. Зависимость анодного потенциала от состава сплава, случай эвтектики

Если компоненты анода образуют твердый раствор, то потенциал электрода будет находиться между потенциалами наиболее электроотрицательного и наиболее электроположительного металла, причем величина потенциала будет определяться долей каждого элемента в сплаве. В этом случае потенциал меняется от состава в соответствии с рис.8. Разделить такие металлы невозможно.

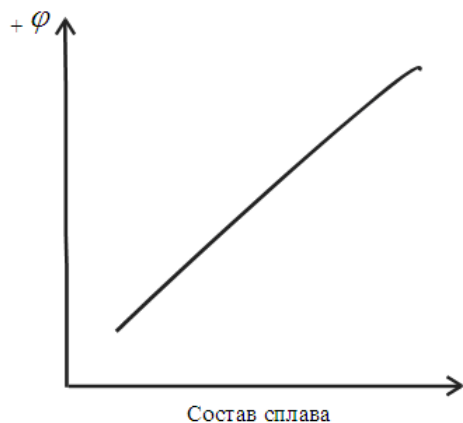


Рис. 8. Зависимость анодного потенциала от состава сплава, случай непрерывного ряда твердых растворов

Если металлы образуют химическое соединение, то вначале растворяется более электроотрицательный металл, затем химическое соединение (рис. 9).

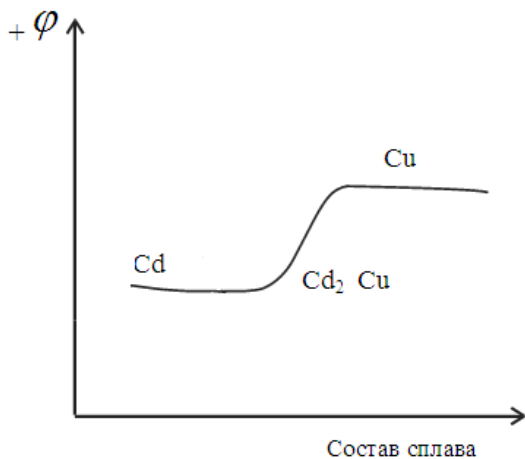


Рис. 9. Изменение анодного потенциала для сплава кадмий-медь, случай химического соединения

Здесь необходимо отметить, что прекращение перехода катионов с анодного сплава в раствор, если поляризация продолжается, должно вызвать резкое изменение потенциала в положительную сторону – заряджение анода. При этом может быть достигнут такой потенциал, при котором окажется возможным окисление каких-либо анионов в растворе.

5.5. Электролитическое рафинирование меди, никеля и других металлов

Электролитическое рафинирование металлов применяется для того, чтобы на катоде получать металлы высокой чистоты. При рафинировании «черновой» меди одновременно извлекаются благородные металлы (золото, серебро, платина). В этом случае анодом является «черновая» медь, получаемая пирометаллургическим методом.

В «черновой» меди находятся примеси-металлы, которые по электрохимическим свойствам можно разделить на 3 группы:

- 1) примеси, потенциалы которых более электроотрицательные, чем у меди (никель, железо, цинк);
- 2) примеси, потенциалы которых близки к меди (мышьяк, сурьма, висмут);
- 3) примеси, с более электроположительным, чем у меди потенциалом (серебро, золото, платиноиды, селен, теллур).

При электролизе первая группа металлов переходит с анода в раствор, поскольку потенциал анода (при электролизе) определяется наиболее электроотрицательным элементом, который и растворяется. Далее при накоплении этих ионов в растворе возможен их разряд на катоде, поэтому на практике содержание металлов-примесей в растворе должно быть не более г/дм^3 : никеля–20, цинка–25, железа–5. Металлы второй группы (мышьяк, сурьма, висмут) очень вредны при электролизе из-за близких потенциалов с медью, поэтому очистку от них надо проводить по возможности глубже при огневом рафинировании меди.

Металлы третьей группы (серебро, золото, платиноиды) являясь более электроположительными, чем медь, не переходят в раствор, а остаются в осадке-шламе.

В дальнейшем шлам перерабатывают для извлечения благородных металлов. Основная реакция на аноде при электролизе



По аналогичной реакции растворяются и другие более электроотрицательные примеси. Обычно на катоде получают медь с содержанием 99,95 – 99,99 %.

Подготовка электролита

В процессе электролитического рафинирования вследствие расхождения значений выхода по току анода и катода электролит обогащается медью.

Переход с анода в раствор избыточного количества меди, а также ионов металлов, не осаждаются на катоде (никеля, цинка, железа) приводит к уменьшению концентрации серной кислоты в растворе.

Поэтому состав электролита в процессе электролиза необходимо корректировать как по содержанию меди, так и по содержанию серной кислоты.

Обычно количество серной кислоты в электролите осуществляют в отделении регенерации. Получающийся избыток меди в электролите удаляют путем электролиза (электроэкстракции) в ваннах с нерастворимыми анодами, либо осаждая из раствора в виде кристаллов медного купороса.

Процесс электролиза

Необходимо отметить, что электролиз меди отличается от электролиза цинка, марганца или никеля тем, что в этом процессе отсутствует выделение водорода, влияющее обычно на выход тока. Высокий выход тока достигается за счет различных концентраций компонентов электролита сульфатных растворов. Однако при выборе концентрации основных компонентов сульфатного электролита исходят из того, что повышение концен-

трации меди способствует получению более чистого металла, но при этом увеличивается опасность кристаллизации медного купороса (при 90 г/л Cu^{2+}).

На электропроводность раствора оказывает влияние накопление в значительных количествах примесей – солей никеля и цинка, обладающей почти одинаковой проводимостью, что и CuSO_4 .

Непременным компонентом сульфатных медных электролитов является ион хлора, который иногда специально вводится для связывания ионов серебра в виде хлорида и снижая содержание сурьмы в получаемой катодной меди. Составы электролитов при рафинировании меди на отдельных заводах различна и зависят от ряда факторов: состав анода, плотность тока и др. Для улучшения циркуляции электролита при рафинировании меди сохранено каскадное расположение ванн и обычно скорость циркуляции принимается равной 0,17 – 0,4 л/А·ч, что соответствует полной замене электролита в ванне за 2 – 9,5 ч [2].

На показатели процесса рафинирования меди большое влияние оказывает состав анода. Рафинировать можно медь различного состава: черновую, конвертерную, после основного рафинирования, сплавы меди с никелем, цинком, кобальтом, оловом и другими металлами, а также штейны с меньшим и большим содержанием серы. Независимо, какая медь подвергается рафинированию, во всех случаях аноды отливают с плечиками для опоры (рис.10).

Современные электролизеры для рафинирования меди изготавливаются из железобетона и футерованы винипластом.

В каждой ванне все аноды и катоды соединены параллельно. Так к анодам подводится шиной, а катодная штанга ванны лежит на плечике анода соседней ванны (рис.1), ванны соединяются в блоки. Аноды из «черновой» меди, а катоды из чистой рафинированной меди. Состав электролита: медь 32–40 г/дм³, серная кислота 170–180 г/дм³. Ниже представлены основные параметры процесса рафинирования меди.

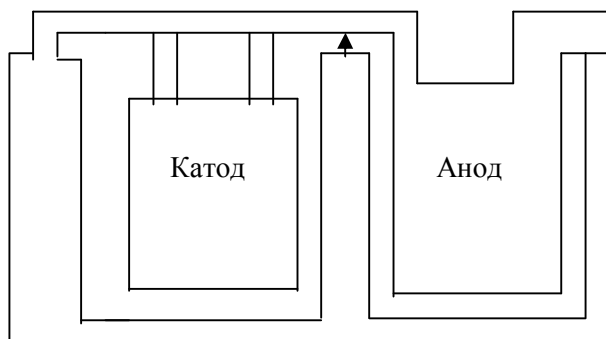
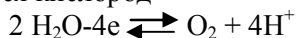


Рис. 10. Поперечный разряд электролизера для рафинирования меди

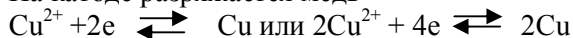
Наименование параметра:	Величина:
- плотность ток, А/м^2	200 – 270
- содержание меди в анодах, %	95 – 98
- температура электролита $^{\circ}\text{C}$	53 – 60
- сила тока на ванну, кА	до 25
- напряжение на ванне, В	0,25– 0,35
- выход тока, %	92 – 96
- расход электроэнергии, кВт·ч/т	200 – 300

5.6. Электроэкстракция меди и цинка

Электролиз водных растворов для извлечения меди проводится со свинцовым нерастворимым анодом, на котором выделяется кислород



На катоде разряжается медь

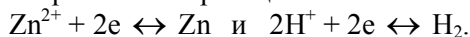


Раствор, идущий на извлечение меди электролизом, должен быть очищен от железа и других примесей с близким потенциалом. Напряжение на ванне из-за выделения кислорода на аноде и поляризации электродов составляет 2–2,5 В. Электролит должен содержать не менее 20 г/дм^3 меди и $25\text{--}35 \text{ г/дм}^3$ свободной

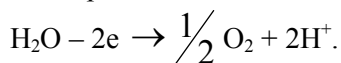
серной кислоты. Выход тока около 85 %, расход электроэнергии 2000–3000 кВт·ч/т меди.

Электроэкстракция цинка

Извлечение цинка из раствора осуществляется путем электролиза сульфата цинка с нерастворимым свинцовым анодом, в качестве которого используется сплав свинца и 1 % серебра. В процессе электролиза в зависимости от потенциалов разряда компонентов электролита на катоде идет процесс разряда ионов цинка, водорода и примесей по реакциям



На аноде происходит процесс выделения кислорода



В результате в растворе повышается концентрация серной кислоты. В состав электролита входят основные компоненты – соответственно сульфат цинка и кислоты. Однако ряд примесей при гидрометаллургической переработке руд и концентратов, переходят в сернокислый раствор и при электролизе цинка могут выделяться на катоде, загрязняя цинк. Поэтому содержание примесей в электролите должно быть ограничено и не должны содержать более, мг/л: меди – 0,25, кадмия – 0,25, железа – 40; кобальта – 2; мышьяка – 0,1; никеля – 0,3; хлора – 300; фтора – 100; марганца – 3–8 г/л.

Для получения гладких, плотных осадков цинка, выделение на катоде меди, кадмия, никеля, кобальта, ведет к коррозии катода, образованию дырчатого цинка и к снижению выхода тока. При наличии в электролите ионов хлора и фтора происходит разрушение свинцового анода и загрязнение катодного цинка свинцом.

При электролизе цинка выделяется большое количество тепла, и чем выше катодная плотность тока, тем больше температура электролита. Поэтому проводят охлаждение электролита в специальных холодильниках или других установках. В этом случае необходима дополнительная циркуляция электролита

между ванными и холодильной установкой, при этом электролиз цинка ведут при температуре 35–42 °С.

При более высоких температурах снижается выход тока в результате снижения перенапряжения для выделения водорода.

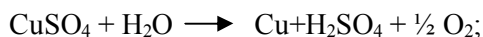
Осаждение цинка на катоде идет в течение суток, а затем проводят его сдирку с алюминиевых катодов. Снятый катодный цинк направляется на переработку.

5.6.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитать количество меди, которое необходимо извлечь за сутки в ваннах регенерации, чтобы поддержать постоянство состава циркулирующего электролита в цехе с $u = 925$ одновременно работающими ваннами рафинирования меди нагрузкой $J = 10$ кА. Катодный выход тока для ванн $B_t = 95$ %. Количество меди, переходящий в раствор из анодов ванн рафинирования на $\Delta = 2$ % превышает количество катодно-осажденной меди. Сколько необходимо установить в цехе ванн регенерации нагрузкой $J = 10$ кА?

Решение.

1) суммарный процесс в ванне регенерации



2) количество избыточной меди, переходящей в электролит ванн рафинирования за сутки определяется по формуле (8)

$$q_1 = J \cdot t \cdot q_{\text{Cu}} \cdot B_t \cdot n \cdot \Delta = \frac{10000 \cdot 24 \cdot 1.185 \cdot 0.95 \cdot 925 \cdot 0.02}{1000} = 5000 \text{ кг};$$

3) количество меди, извлекаемое за сутки в одной ванне регенерации

$$q_2 = J \cdot t \cdot q_{\text{Cu}} \cdot B_t = \frac{10000 \cdot 24 \cdot 1.185 \cdot 0.95}{1000} = 270 \text{ кг};$$

4) необходимое количество ванн регенерации

$$n_1 = \frac{q_1}{q_2} = \frac{5000}{270} = 18,5 \approx 19 \text{ ванн.}$$

Пример 2. Электролитические ванны рафинирования меди нагрузкой $J = 10$ кА эксплуатируются при электродной плотности тока $D = 200$ А/м², $t_s = 50$ °С и катодном выходе тока $B_r = 96$ %. Зеркало поверхности раствора в ванне $S = 4,2$ м²; скорость циркуляции электролита $\sqrt{v} = 20$ л/мин на одну ванну и межэлектродное расстояние $l = 5$ см. Электродная поляризация и падение напряжения в электродах $\Delta V_l = 80$ мВ. Удельное сопротивление электролита $P_{50} = 1,815$ Ом · см. Рассчитать удельный расход электроэнергии и напряжение на электродах ванны рафинирования.

Решение:

1) количество катодной меди, получаемой в ванне за 1 ч определяется по формуле (8)

$$q_1 = J \cdot t \cdot q_{cu} \cdot B_m = \frac{10000 \cdot 1 \cdot 1,815 \cdot 0,96}{1000} = 11,37 \text{ кг/ч;}$$

2) напряжение на электродах ванны рафинирования [4]

$$\begin{aligned} V &= J \cdot R_{om} + \Delta V_l = \frac{1}{S} P \cdot l + \Delta V_l = \\ &= D \cdot P \cdot l + \Delta V_l = \frac{200}{10000} \cdot 1,815 \cdot 5 + 0,08 \approx 0,262 \text{ В;} \end{aligned}$$

3) удельный расход электроэнергии на 1 т меди [4]

$$W_{\partial} = \frac{J \cdot V \cdot t \cdot K}{q_1} = \frac{10000 \cdot 0,262 \cdot 1 \cdot 1,20}{11,37} = 277 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т,}$$

где $K = 1,2$ – коэффициент, учитывающий потери напряжения в контактах, шинопроводах.

Пример 3. «Черновая» медь, подвергающаяся электролитическому рафинированию, содержит 99,15 % меди, 0,16 % ни-

кея, 0,017 % мышьяка и некоторые другие примеси. При анодном растворении такой меди в электролит переходит $K_1 = 75 \%$ примеси никеля и $K_2 = 65 \%$ мышьяка. Объемная плотность тока в ваннах $D_v = 2,8 \text{ А/л}$; объем электролита вне ванн равен 15 % от объема электролита в ваннах ($K = 1,15$). Анодный выход тока $B_r = 96 \%$. После какой продолжительности электролиза будет достигнуто предельное содержание примесей в электролите $[\text{Ni}^{2+}] = 18 \text{ г/л}$ и $[\text{As}^{3+}] = 3 \text{ г/л}$. Какую минимальную долю электролита необходимо выводить из оборота, чтобы не допустить предельного содержания примесей в ходе электролиза?

Решение:

1) объемная плотность тока в расчете на весь объем циркулирующего электролита определяется по формуле [4]

$$D'_v = \frac{D_v}{K} = \frac{2,8}{1,15} = 2,43 \text{ А/л};$$

2) количество меди, анодно растворяющегося за 1 ч в расчете на 1 л циркулирующего электролита по формуле (8)

$$q_{Cu} = D'_v \cdot t \cdot q_{Cu} \cdot B_r = 2,43 \cdot 1 \cdot 1,185 \cdot 0,96 = 2,76 \text{ г/(ч·л)};$$

3) количество никеля, растворяющегося за 1 час в расчете на 1 л электролита [4]

$$q_{Ni} = q_{Cu} \frac{P_{Ni}}{P_{Cu}} K_1 = 2,76 \frac{0,0016}{0,9915} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ г/(ч·л)};$$

4) предельная концентрация никеля в растворе будет достигнута после продолжительности электролиза течение t_{Ni}

$$t_{Ni} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{q_{Ni}} = \frac{18}{3,33 \cdot 10^{-3} \cdot 24} = 225 \text{ сут};$$

5) количество мышьяка, переходящего за 1 ч в раствор в расчете на 1 л электролита

$$q_{As} = q_{Cu} \frac{P_{As}}{P_{Cu}} K_2 = 2,76 \frac{0,00017}{0,9915} \cdot 0,65 = 3,07 \cdot 10^{-4} \text{ г/(ч·л)};$$

б) предельная концентрация мышьяка в растворе будет достигнута через [4]

$$t_{As} = \frac{[As^{3+}]}{q_{As}} = \frac{3}{3.07 \cdot 10^{-4} \cdot 24} = 407 \text{ сут}$$

примесью, определяющей период накопления и вывода примесей в электролите, является никель ($t_{Ni} < t_{As}$). Минимум электролита (объема), выводимого для удаления примесей, будет достигнут при постоянном предельном содержании основной примеси (в данном случае – никеля) в растворе. Поэтому минимальная доля объема электролита, выводимая за сутки из оборота

$$\Delta V_9 = \frac{q_{Ni} \cdot \tau}{[Ni^{2+}]} \cdot 100 = \frac{3,33 \cdot 10^{-3} \cdot 24}{18} \cdot 100 = 0,444 \% \text{ от объема.}$$

Пример 4. Катодное выделение рафинированной меди производится на маточных листах из меди. Какова масса и толщина маточного листа габаритами 860 · 860 мм, если длительность его наращивания составляет одни сутки при катодной плотности тока $D = 200 \text{ А/м}^2$ и выходе тока $B_T = 96 \%$?

Решение:

1) масса получаемого маточного листа (одностороннее наращивание металла)

$$q = J \cdot t \cdot q_{cu} \cdot B_T = D \cdot S \cdot t \cdot q_{cu} \cdot B_T \\ = 200(0,86 \cdot 0,86) \cdot 24 \cdot 1,185 \cdot 0,96 = 4040 \text{ г} = 4,04 \text{ кг};$$

2) толщина маточного листа

$$\delta = \frac{q}{dS} = \frac{4040}{8,9 \cdot (86 \cdot 86)} \cdot 10 = 0,613 \text{ мм},$$

где d – плотность меди.

Пример 5. При извлечении серебра при аффинажной переработке используются аноды из серебряно-медного сплава, содержащего 87,5 % Ag и 12,5 % Cu. Анодно растворяются оба компонента сплава; полезное использование анодного тока

100 %. Толщина анодов $\delta = 15$ мм, плотность сплава $d = 10,1$ г/см³. Анодная плотность тока $D_a = 200$ А/м², аноды работают двусторонне. Скрап (анодный остаток) составляет 15 % от первоначальной массы анодов. Какова продолжительность переработки одной загрузки анодов?

Решение:

1) удельный расход электричества для анодного сплава [2]

$$S_{\text{сил.}} = \frac{1 \cdot P_{\text{Ag}}}{q_{\text{Ag}}} + \frac{1 \cdot P_{\text{Cu}}}{q_{\text{Cu}}} = \frac{1 \cdot 0,875}{4,025} + \frac{1 \cdot 0,125}{1,185} = 0,322 \text{ А} \cdot \text{ч/г};$$

2) электрохимический эквивалент сплава [2]

$$q_{\text{сил.}} = \frac{1}{S_{\text{сил.}}} = \frac{1}{0,322} = 3,11 \text{ г/ (А} \cdot \text{ч)};$$

3) масса растворяющейся части анода составит

$$q = S \cdot \delta \cdot d \cdot p,$$

где $p=0,85$ доля растворяющейся части анода.

4) количество растворенного металла составляет [2]

$$q = J \cdot t \cdot q_{\text{сил.}} \cdot B_{\text{т.}} \quad \text{отсюда}$$

$$S \cdot \delta \cdot d \cdot p = J \cdot t \cdot q_{\text{сил.}} \cdot B_{\text{т.}}$$

Тогда время растворения составит

$$\tau = \frac{\delta' \cdot d \cdot p}{\frac{1}{S} q_{\text{сил.}} \cdot B_{\text{т.}}} = \frac{\delta' \cdot d \cdot p}{D_a \cdot q_{\text{сил.}} \cdot B_{\text{т.}}} = \frac{\frac{1,5}{2} \cdot 10,1 \cdot 0,85}{0,02 \cdot 3,11 \cdot 1,0} = 103,5 \text{ ч.}$$

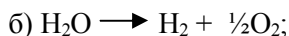
Пример 6. Нейтральный сернокислый электролит, поступающий в ванну получения цинка нагрузкой $J = 12$ кА, содержит $[\text{Zn}^{2+}] = 120$ г/л.

Катодный выход по току $B_{\text{т.}} = 92$ %, считать, что анодный ток полностью расходуется на выделение O_2 .

Каковы нормальные объемы газов, выделяющиеся при электролизе H_2 и O_2 . Рассчитать часовой расход воды, количество образовавшихся за 1 ч цинка и серной кислоты?

Решение:

1) основные электрохимические процессы в ванне



На реакцию а) расходуется согласно условию задачи 92 % тока, а на реакцию б) - 8 %.

2) электрохимические эквиваленты отдельных компонентов реакций определяем по формуле (5)

$$q_{\text{Zn}} = 1,22 \text{ г/ (А·ч)}; \quad q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{z \cdot F} = \frac{18}{2 \cdot 26,8} = 0,336 \text{ г/(А·ч)}$$

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{z \cdot F} = \frac{98,1}{2 \cdot 26,8} = 1,83 \text{ г/(А·ч)}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{22,4}{2 \cdot 26,8} = 0,418 \text{ л/(А·ч)}; \quad q_{\text{O}_2} = \frac{22,4}{4 \cdot 26,8} = 0,209 \text{ л/(А·ч)};$$

3) приведенный к нормальным условиям объем кислорода и водорода, выделяющийся за 1 ч в ванне составит

$$\begin{aligned} \sqrt{V_{\text{O}_2}} &= J \cdot t \cdot q_{\text{O}_2} \cdot B_T = 12000 \cdot 1 \cdot 0,209 \cdot 0,98 = 2510 \text{ л}; \\ \sqrt{V_{\text{H}_2}} &= J \cdot t \cdot q_{\text{H}_2} \cdot B_T = 12000 \cdot 1 \cdot 0,418 \cdot 0,98 = 40 \text{ л}; \end{aligned}$$

4) часовой расход воды на электролиз

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = J \cdot t \cdot q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot B_T = 12000 \cdot 1 \cdot 0,336 \cdot 0,92 = 4030 \text{ л} = 4,03 \text{ кг};$$

5) расход цинка из раствора при электролизе за 1 ч

$$q_{\text{Zn}} = J \cdot t \cdot q_{\text{Zn}} \cdot B_T = 12000 \cdot 1 \cdot 1,22 \cdot 0,92 = 13450 \text{ г};$$

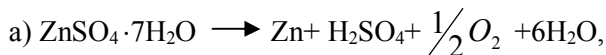
6) количество H_2SO_4 образующееся за 1 ч электролиза

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = J \cdot t \cdot q_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot B_T = 12000 \cdot 1 \cdot 1,83 \cdot 0,92 = 20200 \text{ г}.$$

Пример 7. Рассчитать теоретическое значение напряжения разложения сернокислого раствора ZnSO_4 (с учетом выделения

на катоде только цинка) при 32 °С. Расчет производства по термодинамическим данным.

Решение: Уравнение электрохимической реакции запишем в виде



где $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – кристаллогидрат, величина термодинамического потенциала для этой реакции определяется из формулы (37)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{Zn}} - \Delta G_{\text{ZnSO}_4}^{-1/2} - \Delta G_{\text{O}_2} - 6\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = - \\ &= -611,9 - 0 + 177,34 + + \frac{1}{2} \cdot 0 + 6 \cdot 56,69 = -94,42 \text{ ккал/моль}; \end{aligned}$$

$$E_{\text{разл.}} = - \frac{\Delta G}{z \cdot F_T} = \frac{94,42}{2 \cdot 23,06} = 2,046 \text{ В},$$

где ΔG веществ из [4, стр.307].

Пример 8. При переработке по извлечению серебра используются аноды из серебряно-медного сплава, содержащие 87,5 % Ag и 12,5 % Cu. Анодно растворяются оба компонента сплава: полезное использование анодного тока 100 %. Толщина анодов $\delta = 15$ мм, плотность сплава $= 10,1 \text{ г/см}^3$. Анодная плотность тока $D_a = 200 \text{ А/м}^2$, аноды работают двусторонне. Скрап (Анодный остаток) составляет 15 % от первоначальной массы анодов. Какова продолжительность переработки одной загрузки анодов, если удельный расход электричества для сплава $\sigma_{\text{сил}} = 0,322 \text{ А} \cdot \text{ч/г}$?

Решение:

1) электрохимический эквивалент сплава определяется по формуле (5)

$$q_{\text{сил}} \frac{1}{\sigma_{\text{сил}}} = \frac{1}{0,322} = 3,11 \text{ з/А} \cdot \text{ч};$$

2) масса растворяющейся части анода составит

$$g = S \cdot \delta \cdot d \cdot p,$$

где $p = 0,85$ – доля растворяющейся части анодов.

Количество растворенного металла связано с электрохимическими характеристиками процесса соотношением

$$g = I \cdot \tau \cdot q_{\text{свл}} \cdot B_m [2],$$

отсюда $S \cdot \delta' \cdot d \cdot p = I \cdot \tau \cdot q_{\text{свл}} \cdot B_T$;

3) время растворения анодов составит

$$\tau = \frac{\delta' \cdot d \cdot p}{\frac{I}{S} \cdot q_{\text{свл}} \cdot B_T} = \frac{\delta' \cdot d \cdot p}{D_a \cdot q_{\text{свл}} \cdot B_T} = \frac{1,5}{2} \cdot 1,01 \cdot 0,85 = 103,5 \text{ ч},$$

где δ' – глубина растворения анодов принимается равной половине их толщины, вследствие двухсторонней работы анодов.

Пример 9. При электролитическом получении железного порошка на катоде лабораторной ванны нагрузкой $I = 1,60$ А выделилось за 40 мин процесса $V_t = 110$ мл водорода, насыщенного парами воды (сбор газа над водой $t = +20$ °С, давление $B = 740$ мм.рт.ст.).

Рассчитать выход по току для выделившегося порошка железа (на катоде протекают только два процесса выделения железа и водорода)

Решение: 1) абсолютная влажность воздуха, насыщенного парами воды при $+20$ °С, $W = 17,5$ мм. рт. ст. (В.И. Перельман. Краткий справочник химика. М. 1963)

2) выделившийся водород приводим к нормальным условиям, пользуясь уравнением Менделеева-Клайперона, определяем объем V_0

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot (B - W)}{760 \cdot (273 + t)} = \frac{110 \cdot 273 \cdot (740 - 17,5)}{760 \cdot (273 + 20)} = 97,3 \text{ мл } \text{H}_2;$$

3) количество электричества, затраченного на выделение водорода, составит:

$$Q_1 = \frac{V_0}{q_{H_2}} = \frac{97,5}{418} = 0,233 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

4) общее количество протекшего электричества

$$Q = I \cdot \tau = 1,60 \cdot \frac{40}{60} = 1,066 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

5) выход тока для железного порошка определяется по формуле (6)

$$B_m = \frac{Q - Q_1}{Q} \cdot 100 = \frac{1,066 - 0,233}{1,066} \cdot 100 = 78,1 \text{ \%}.$$

Пример 10. Рассчитать часовое количество тепла, выделяющегося в электролизере нагрузкой $I = 1000 \text{ А}$ для регенерации железохлоридных травильных растворов в производстве печатных плат. Электролизер работает при напряжении $U=6,2 \text{ В}$. 55 % катодного тока расходуется на выделение металлической меди; 45 % на восстановление трехвалентного железа до двухвалентного. На графитовых электродах 85 % анодного тока затрачивается на окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} ; а 15 % тока идет на выделение газообразного хлора.

Решение:

1) суммарные реакции, протекающие в электролизере и соответствующий им выход тока (из условия задачи):



2) тепловые напряжения разложения для реакции: $E_T' = 0,$

т. к. металл

$$\Delta H_\delta = \Delta H_{\text{CuCl}_2} + \Delta H'_{\text{CuCl}_2} = -49,2 - 10,1 = -59,3 \text{ ккал/моль},$$

где $\Delta H'$ – энтальпия растворения, тогда тепловое напряжение по формуле (43)

$$E_T^{II} = \frac{59,3}{2 \cdot 23,06} = 1,285 \text{ В}.$$

Изменение энтальпии в ходе процесса определяем из уравнения (38)

$$\begin{aligned} \Delta \dot{I} &= \Sigma \Delta \dot{I}_{\text{éii}} - \Sigma \Delta \dot{I}_{\text{iâ÷}} = (\Delta \dot{I} + \Delta \dot{I}')_{\text{CuCl}_2} + 2 \cdot (\Delta \dot{I} + \Delta \dot{I}')_{\text{FeCl}_3} - \\ &\quad - \Delta \dot{I}_{\text{Cu}} - 2 \cdot (\Delta \dot{I} + \Delta \dot{I}')_{\text{FeCl}_3} = \\ &= (-49,2 - 10,1) + 2 \cdot (-81,5 - 17,9) - 0 - \\ &\quad - 2 \cdot (-96,8 - 6,4) = -51,7 \text{ кДж/ч}; \end{aligned}$$

$$E_T^{III} = \frac{51,7}{2 \cdot 23,06} = 1,12 \text{ В};$$

3) количество джоулей тепла, выделяемое в электролизере за час составляет [7]

$$\begin{aligned} Q_T &= 0,860 \cdot I \cdot \tau \cdot (V - E_T' \cdot B_T' - E_T^{II} \cdot B_T^{II} - E_T^{III} \cdot B_T^{III}) = \\ &= 0,860 \cdot 1000 \cdot 1 \cdot (6,2 - 0 - 1,285 \cdot 0,15 - 1,12 - 0,40) = 4780 \text{ Дж/ч} \end{aligned}$$

Пример 11. Для гидрометаллургического получения металлического хрома использованы ванны нагрузкой $I = 5000 \text{ А}$ с раствором хромовой кислоты в качестве электролита. Среднее напряжение на ванне $U = 4,5 \text{ В}$. При электролизе 15 % катодного тока расходуется на процесс перехода $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}$, 15 % на процесс $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, 70 % на выделение водорода $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$. 15 % анодного тока идет на реакцию окисления $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$, остальное расходуется на выделение кислорода. Определить количество джоулей тепла, выделяющегося за 1 ч в ванне.

Решение:

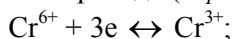
1) суммарная реакция в ванне:

а) выделение металлического хрома

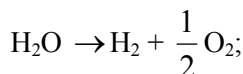


на эту реакцию затрачивается 15 % общего тока ($B_T' = 15 \%$);

б) реакция взаимного перехода ($B_T'' = 15\%$)



в) реакция разложения воды ($B_T''' = 70\%$)



2) изменение энтальпии при этих реакциях определяем по формуле (39)

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta H_1 &= \Delta H_{\text{CrO}_3} + \Delta H' - \Delta H_{\text{Cr}} - 1,5\Delta H_{\text{O}_2} = - \\ &= -136,0 - 2,46 - 0 - 0 = -138,46 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

где $\Delta H'$ – изменение энтальпии при растворении CrO_3 ;

б) $\Delta H_2 = 0$, т. к. реакция не сопровождается какими-либо химическими превращениями;

$$\begin{aligned} \text{в) } \Delta H_3 &= \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2} = - \\ &= -68,32 - 0 - 0 = -68,32 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

3) тепловое напряжение разложения при реакциях определяем из формулы (43)

$$\text{а) } E_T' = -\frac{\Delta H_1}{z \cdot F} = \frac{138,46}{6 \cdot 23,06} \approx 1,0 \text{ В};$$

$$\text{б) } E_T'' = 0;$$

$$\text{в) } E_T''' = \frac{68,32}{2 \cdot 23,06} = 1,48 \text{ В};$$

4) количество тепла, выделяемое за 1 ч в ванне [7]

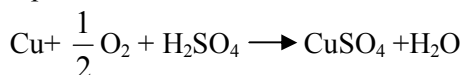
$$\begin{aligned} Q_T &= 0,860 \cdot I \cdot \tau \cdot [(U - E_T') \cdot B_T' + (U - E_T'') \cdot B_T'' + (U - E_T''') \cdot B_T'''] = \\ &= 0,860 \cdot 5000 \cdot 1 \cdot [(4,5 - 1,0) \cdot 0,15 + (4,5 - 0) \cdot 0,15 + (4,5 - 1,48) \cdot 0,7] = \\ &= 14250 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

5.6.2. Контрольные задачи

Задача 1. Последовательная цепь из 968 непрерывно работающих ванн рафинирования меди нагрузкой 9000 А выдача за месяц (30 суток) 7030 т катодной меди. Среднее напряжение в цепи равнялась 282 В. Рассчитать выход тока и удельный расход электроэнергии для рафинирования меди.

Ответ: $V_t = 94,6 \%$; $W_q = 260 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Задача 2. Скорость подачи электролита в ванну рафинирования меди нагрузкой 9000 А составляет 20 л/мин. Состав электролита 130 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 175 г/л H_2SO_4 . Каково изменение состава электролита CuSO_4 и H_2SO_4 при прохождении через ванну, если количество анодной массы, переходящий в раствор, на 2 % превышает количество осажденной меди? Катодный выход тока 95 %. При расчете принять во внимание только один побочный процесс, вызывающий избыточный переход меди в раствор:



Ответ: $\Delta [\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}] = +0,665 \text{ г/л}$; $\Delta [\text{H}_2\text{SO}_4] = -0,261 \text{ г/л}$.

Задача 3. При экстракционном методе электролитического получения меди с нерастворимыми анодами поступающий в ванны раствор имеет состав

$[\text{Cu}^{2+}] = 36,6 \text{ г/л}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 18,6 \text{ г/л}$. Через восемь расположенных ванн, каждая нагрузкой 36000 А, раствор циркулирует со скоростью 380 л/мин. Катодный выход тока 80 %. Среднее напряжение на отдельную ванну 2,3 В.

Рассчитать: а) состав электролита, выходящего из последней ванны каскада; б) удельный расход электроэнергии на 1 т катодной меди. Написать основную электрохимическую реакцию в ванне.

Ответ: $[\text{Cu}^{2+}] = 24,6 \text{ г/л}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 37,1 \text{ г/л}$;

$W_q = 2430 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Задача 4. Ванна рафинирования никеля нагрузкой 9000 А имеет 31 катод; работает при катодной плотности тока 200 А/м^2 и выходе тока около 96 %. Исходный электролит, подаваемый в катодное пространство ванны, содержит 70 г/л Ni^{2+} . Какова минимальная скорость подачи электролита в каждый ящик ванны, исходя: а) концентрация никеля в выходящем католите 30 г/л Ni^{2+} ; скорость миграции ионов $0,0002 \text{ см/с}$.

Ответ: а) $7,62 \text{ л/ч}$; б) $10,45 \text{ л/ч}$.

Задача 5. Среднее напряжение на одиночную ванну рафинирования никеля $2,7 \text{ В}$; потери напряжения в соединительных и главных шинопроводах цеха составляют примерно 3 % от напряжения ванн, выход тока для никеля $\eta = 96 \%$.

Каков удельный расход электроэнергии на 1 т рафинированно никеля?

Ответ: $2650 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Задача 6. Напряжение на ванне получения цинка нагрузкой 9000 А равно $3,40 \text{ В}$. выход по току для цинка составляет 91 % (9 % расходуется на электролиз воды).

Рассчитать исходя из термодинамических данных количество Джоулеа тепла, выделяемого за 1 ч в ванне.

Ответ: 8590 ккал/ч .

Задача 7. Рабочая поверхность одной стороны алюминиевой основы катода электролизера для получения цинка составляет $666 \cdot 980 \text{ мм}$. Продолжительность осаждения цинка 24 ч. Какова масса и средняя толщина полученного цинкового катодного листа, если рабочая плотность тока 500 А/м^2 , а катодный выход тока $\eta = 90 \%$?

Ответ: $q = 8,6 \text{ кг}$; $b = 1,84 \text{ мм}$.

Задача 8. За 35 мин процесса на катоде лабораторного электролизера нагрузкой $2,4 \text{ А}$, залитого цинковым электролитом, выделилось одновременно с цинковым порошком $60,5 \text{ мл}$

водород, собранного над водой при $+24^{\circ}\text{C}$ и 740 мм.рт.ст. Каков выход тока для получения порошка цинка?

Ответ: 91 %.

Задача 9. Катодная плотность тока в ванне электроэкстракции кадмия с неподвижными алюминиевыми катодами 45 A/m^2 . Продолжительность процесса наращивания кадмия на катодном листе 1 сут. Рабочая поверхность одной стороны катода 670 – 980 мм; выход тока 88 %; среднее напряжение на ванне 2,6 В.

Рассчитать:

- а) толщину осажденного на катоде кадмия;
- б) массу одиночного кадмиевого листа;
- в) удельный расход электроэнергии на 1 т катодного металла.

Ответ: а) 0,23 мм; б) 1,31 кг; в) 1410 кВт • ч/т.

ГЛАВА 6. ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

6.1. Общие сведения

Современная гальванотехника включает два основных направления: гальваностегию и гальванопластику.

Гальваностегия – процесс электроосаждения покрытий металлами и сплавами с целью придания поверхности металлов различных физико-химических свойств и для защиты от коррозии.

Гальванопластика – процесс электроосаждения толстых металлических осадков для изготовления и размножения точных копий с различных предметов. Во многих случаях поверхности изделий необходимо придать комплекс свойств. Например, покрытия должны иметь высокую коррозионную стойкость и хорошую электропроводность.

Развитие гальванотехники идет в направлении интенсификации процессов, применение более высоких плотностей тока, использования нестационарного электролиза, создания новых видов покрытий сплавами.

В настоящее время, благодаря использованию ценных свойств индивидуальных металлов, с помощью процесса электроосаждения можно придать сплавом разнообразные свойства.

Например, можно получать электролитические покрытия металлами, которые не выделяются из водных растворов на катоде, к ним относятся вольфрам, молибден, рений и др. Можно получать жаростойкие покрытия сплавами вольфрам-железо, вольфрам-никель, вольфрам-кобальт, молибден- никель и др.

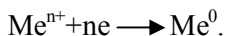
В последние годы успешно развиваются и получают широкое распространение в различных отраслях промышленности гальванопластические методы электроосаждения металлов [2]. Этот процесс стал незаменимым в полиграфии, изготовление печатных схем, вкладышей подшипников, тонких металлических сеток, в копировании художественных изделий и т. д. Несмотря на преимущества гальванотехники, в этой отрасли важной проблемой является замена токсичных электролитов други-

ми растворами, менее опасными для здоровья людей и природной среды.

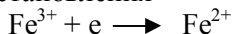
Наряду с этим, получают дальнейшее развитие способы химического восстановления металлов на различных диэлектриках – пластмассе, керамике, что позволяет сократить расходы основных конструкционных металлов. В этой связи возрастает актуальность экономии цветных и драгоценных металлов при электроосаждении покрытий путем разработки новых сплавов, покрытий металлами совместно с бором, фосфором, неметаллическими частицами (композиционные покрытия), а также уменьшения толщины покрытий без снижения их защитно-декоративных свойств.

6.2. Электродные процессы

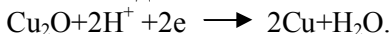
Катодные процессы. В гальванотехнике основной катодной реакцией является осаждение металла в соответствии с уравнением



На катоде также могут проходить и побочные реакции как, например, неполного восстановления



или восстановления оксидных пленок



Электроосаждение металлов ведут как из водных растворов, так и из неводных органических и расплавленных сред.

Анодные процессы. В гальванической ванне, работающей с растворимыми анодами, основной реакцией является ионизация металла



При работе с нерастворимыми анодами основной реакцией является реакция выделения кислорода. Прохождение на анодах тех или иных реакций определяется потенциалом, причем многие анодные реакции протекают одновременно [2].

Например, при хромировании с использованием нерастворимого анода наряду с выделением кислорода на аноде происходит процесс окисления трехвалентного соединения хрома в шестивалентное



6.3. Влияние различных факторов на структуру и свойства металлических покрытий

Механические, физические и коррозионные свойства металлических осадков сильно зависят от условий электроосаждения, состава электролита, плотности тока, температуры процесса, перемешивания электролита и других параметров.

В отличие от гидрометаллургии в гальванотехнике расход электроэнергии не отражается значительно на стоимости покрываемых изделий. Наиболее важно получение плотных, компактных, равномерных осадков с мелкозернистой структурой. Такие осадки обладают меньшей пористостью, лучшей способностью защищать детали от коррозии, повышенной твердостью, износостойкостью и имеют красивый внешний вид.

Для получения металлических осадков требуемого качества в гальванотехнике приходится применять более сложные условия электролиза, чем в гидроэлектрометаллургических процессах. Процесс электрокристаллизации можно разделить на две стадии. К первой относится перенос иона из объема электролита к поверхности электрода и его разряд, к второй – включение иона-атома в кристаллическую решетку и рост кристаллов. Процесс электроосаждения металла часто сопровождается выделением водорода. Распределение тока между реакциями разряда металла и водорода определяется соотношением их концентраций в электролите, а также перенапряжением и выделением металла и водорода. Чем выше кислотность электролита, тем ниже выход тока металлов. Структура и свойства гальванических осадков зависят, главным образом, от плотности тока температуры и перемешивания электролита. С повышением плотности тока возрастает число образующихся кристаллических зароды-

шей, осадки получают мелкокристаллические, плотные, следовательно, структура их улучшается. Однако максимальная плотность тока зависит от состава электролита, pH среды, концентрации соли.

Повышение температуры электролита, так же как и перемешивание его способствует интенсификации процесса электроосаждения металлов. При нагревании электролита возрастают катодный и анодный выходы тока (устраняется пассивирование анодов), увеличивается растворимость солей металлов и электропроводность растворов, улучшается качество осадков.

Влияние состава электролита

Электролиты, используемые для электроосаждения металлов принято условно делить на простые и комплексные.

Известно, что ряд ионов Pb, Sn, Bi, Cd, Cu, Ag и других металлов восстанавливается на катоде из растворов простых солей при сравнительно малой, а некоторые из них (Pb, Sn, Ag) при едва заметной катодной поляризации. Образующиеся осадки этих металлов имеют крупнозернистую структуру. Только в присутствии определенных для данного электролита поверхностно-активных веществ (ПАВ), вызывающие сильное торможение процесса, металлы образуют мелкокристаллическую структуру, мелкозернистые осадки [2].

Большое влияние на структуру осадков оказывает комплексобразование ионов. Примером таких растворов, применяемых для электролитического покрытия металлами, являются растворы цианидов меди, серебра, золота, цинка, кадмия и др. Мелкозернистая структура осадков, получаемая из этих растворов, обычно обусловлена величиной катодной поляризации, которая составляет значительную величину. Это обусловлено теми затруднениями, которые определяются природой комплексных ионов и механизмом их разряда. Одной из причин торможения процесса электроосаждения металлов из комплексных электролитов может служить также явление пассивации поверхности катода, возникающая вследствие взаимодействия электрода с основными компонентами электролита. Естественно концентра-

ция ионов, разряжающихся на катоде, имеет большое значение для осаждения металлов. В концентрированных растворах допустимый верхний предел плотности тока всегда выше, чем в разбавленных, и на структуру осадка плотность тока влияет сравнительно мало. Очень большое разбавление раствора нежелательно, т. к. оно резко снижает выход тока металла и ухудшает качество осадка. Кроме того, при сильном разбавлении электролита водой значительно снижается его электропроводность, что повышает общее напряжение на электролизере и вызывает излишний расход электроэнергии.

Влияние концентрации водородных ионов

Процесс электроосаждения металла часто сопровождается выделением водорода и определяется перенапряжением выделения металла и водорода. Чем выше плотность, тем (при прочих равных условиях) ниже выход тока металла. Электролиз растворов простых солей электроотрицательных металлов с низким перенапряжением выделения водорода (железо, никель) уже при небольших рН в электролите происходит выделение водорода на катоде, вследствие чего выход тока металла падает. Одновременное выделение водорода может приводить также к нарушению условий роста осадков. Кроме того, водород, внедряясь в катодный осадок, повышает внутреннее напряжение, вызывает хрупкость, растрескивание, образование пузырчатых вздутий.

В некоторых случаях водородная хрупкость, вызванная поглощением водорода в процессе нанесения гальванопокрытий настолько велика, что препятствует применению гальванопокрытий.

При электролизе простых солей электроположительных металлов, например, при электроосаждении меди из раствора сульфата меди, большой избыток кислоты в растворе не влияет на выход тока металла, т. к. в этих условиях потенциал восстановления водородных ионов не достигается даже при больших плотностях тока. В данном случае повышенная кислотность рас-

творов необходима, прежде всего, для предупреждения гидролиза солей и увеличения электропроводимости раствора.

Влияние условий электролиза на свойства металлических покрытий

Плотность тока

Свойства и структура гальванических осадков наряду с другими свойствами зависит от ряда параметров процесса электролиза – плотности тока, температуры и перемешивания электролита. Установлено, что при повышении плотности тока возрастает число образующихся кристаллических зародышей, осадки получают мелкокристаллические плотные, следовательно, структура их улучшается. Естественно, чем выше плотность тока, тем больше скорость процесса. Однако для каждого электролита существует предел плотности тока. По достижении, которого качество осадка резко ухудшается и снижается выход тока.

Температура электролита

При повышении температуры увеличивается скорость процесса электроосаждения металла, т. к. температура способствует возрастанию катодного и анодного выхода тока (устраняет пассивирование анодов), увеличивается растворимость солей металлов и электропроводность растворов, улучшается качество осадков. Поэтому электролиты нагревают до 50 – 60 °С.

Перемешивание электролита

При перемешивании электролита происходит выравнивание концентраций в объеме раствора и у электродов, что сопровождается снижением концентрационной поляризации. На катоде осаждаются плотные мелкокристаллические металлические покрытия с более высоким выходом тока. Перемешивание электролита могут проводить путем ультразвуковой обработки растворов. Наложение мощного ультразвукового поля полностью снимает диффузионные ограничения, благодаря чему поляризация снижается, а предел допустимых плотностей тока резко по-

вышается. Под влиянием ультразвуковых волн с катодной поверхности могут удаляться поверхностно- активные вещества, что будет положительно сказываться на структуре осадков.

Подготовка поверхности металлических изделий перед нанесением гальванических покрытий

Для обеспечения прочности сцепления покрытия с основным металлом необходимо создать условия снижения пористости покрытия и улучшения его внешнего вида.

На деталях, поступающих в гальванический цех, всегда имеются различные загрязнения – жировые, оксидные (окалина, ржавчина) и другие отложения.

Эти загрязнения должны быть тщательно удалены, т. к. они препятствуют прочному сцеплению с основным металлом. Если детали плохо очищены, покрытие будет частично или полностью отслаиваться и со временем темнеть.

Увеличение пористости обрабатываемой поверхности металла зависит от наличия на ней царапин, риск, мелких раковин, которые ведут к снижению коррозионной стойкости и ухудшению внешнего вида покрытия. Поэтому к деталям, поступающим в гальванический цех, предъявляются определенные требования, которые предусмотрены в соответствующих ГОСТах. Так, например, шероховатость покрываемой поверхности деталей должна быть не ниже 4 класса прочности.

Для подготовки поверхности изделий перед покрытием применяют механические, химические и электрохимические способы обработки поверхности.

Механическая обработка

К этому виду обработки относятся шлифование, полирование, пескоструйная, гидроабразивная, вибрационная, обработка деталей и др. Механическую обработку проводят в том случае, если наряду с очисткой поверхности от продуктов коррозии необходимо получить поверхность более высокой чистоты. Выбор способа механической обработки определяется состоянием по-

верхности деталей, поступающих в цех, и назначением последующего покрытия.

Химическая и электрохимическая подготовка

Эти способы обработки поверхности включают химические и электрохимические процессы обезжиривания, травления, активации и полирования.

В большинстве случаев подготовку деталей перед покрытием начинают с процесса химического обезжиривания поверхности, т. е. удаление следов минерального масла, смазок, полировочных паст и т. д., которые хорошо растворяются в органических растворителях, щелочных растворах. Обезжиривание осуществляется путем погружения детали в жидкость, струйным способом или обработкой в паровой фазе. Химическое обезжиривание щелочными растворами и моющими средствами быстрее протекает при повышенной температуре ($60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$), т. к. при этом ускоряется реакция омыления, гидролиза и усиливается циркуляция раствора. Продолжительность обезжиривания от 5 до 20 мин в зависимости от характера загрязнений.

Электрохимическое обезжиривание

Этот способ обезжиривания металлов на катоде или аноде в щелочном растворе под действием электрического тока и в зависимости от того каким электродом (катодом или анодом) является изделие, обезжиривание называют анодным или катодным. Процесс обезжиривания ведут при температуре раствора $60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плотности тока $0,2\text{--}1,0\text{ кА/м}^2$. Электрохимическое обезжиривание более эффективно, чем химическое благодаря тому, что выделяющиеся газы (водород и кислород) выполняют роль эмульгаторов, ослабляют связь жировых капель с поверхностью металла и тем самым ускоряют их удаление.

6.3.1. Примеры решения типовых задач [4]

Пример 1. В ванной цинкования, залитой цианистым электролитом, включен медный кулометр. За 20 мин процесса цин-

куемая деталь с рабочей поверхностью $S=1,4 \text{ дм}^2$ увеличилась в массе на $q_{\text{Zn}} = 1,82 \text{ г}$, за это же время на катоде медного кулометра высадилось $2,1 \text{ г}$ меди.

Рассчитать:

- а) выход тока для цинка;
- б) среднюю толщину цинкового покрытия;
- в) среднюю катодную плотность тока в ванне цинкования.

Решение:

1) количество электричества, протекшее через электрическую цепь

$$Q = \frac{g_{\text{Cu}}}{q_{\text{Cu}}} = \frac{2,10}{1,185} = 1,77 \text{ А} \cdot \text{ч},$$

где g_{Cu} – электрохимический эквивалент меди;

2) выход тока для процесса цинкования определяется из формулы (6)

$$\eta_{\text{т}} = \frac{g_{\text{факт.}}}{g_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{g_{\text{Zn}}}{Q \cdot q_{\text{Zn}}} = \frac{1,82 \cdot 100}{1,77 \cdot 1,22} = 84,2 \text{ \%};$$

3) средняя толщина цинкового покрытия ($d_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ г/см}^3$)

$$\delta = \frac{g_{\text{Zn}}}{S \cdot d_{\text{Zn}}} = \frac{1,82}{140 \cdot 7,14} \cdot 10^4 = 18,2 \text{ мкм};$$

4) средняя катодная плотность тока процесса цинкования

$$D_k = \frac{Q}{t \cdot S} = \frac{1,77 \cdot 60}{20 \cdot 1,4} = 3,79 \text{ А/дм}^2.$$

Пример 2. Процесс электролитического никелирования деталей проводится в ванне при катодной плотности $D_k = 4,0 \text{ А/дм}^2$ с выходом тока 96 %. Необходимая толщина слоя никеля на деталях 25 мкм. Напряжение на ванне $U_B = 5,0 \text{ В}$; падение напряжения в шинопроводе равно 10 % от U_B ($K_1 = 1,1$); никелируемая поверхность подвесок составляет 5 % от поверхности завешиваемых на них деталей ($K_2 = 1,05$). Обратимый брак равен примерно 1 % всех никелируемых деталей ($K_3 = 0,99$).

Рассчитать:

а) продолжительность процесса никелирования; удельный расход электроэнергии на 1 м^2 никелируемых изделий.

Решение:

1) продолжительность процесса никелирования

$$T = \frac{\delta \cdot d_{Ni}}{D_k \cdot q_{Ni} \cdot B_T} = \frac{0,0025 \cdot 8,9}{0,04 \cdot 1,095 \cdot 0,96} \cdot 60 = 31,8 \text{ мин};$$

2) удельный расход электроэнергии на 1 м^2 покрытия

$$W_s = \frac{U_e \cdot K_1 \cdot D_k \cdot t \cdot K_2}{K} = \frac{5 \cdot 1,1 \cdot 400 \cdot 31,8 \cdot 1,05}{0,99 \cdot 60 \cdot 1000} = 1,236 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{м}^2.$$

Пример 3. Для меднения деталей в среднекислом электролите использован ток переменной полярности с длительностью катодного периода $t_k = 8 \text{ с}$ и анодного периода $t_a = 2 \text{ с}$; плотность тока катодного периода $D_k = 10 \text{ А/дм}^2$, а плотность тока анодного периода $D_a = 5 \text{ А/дм}^2$. Выход фактического катодного тока для меди $B_T = 99 \%$.

Какова необходимая продолжительность процесса меднения при толщине медного покрытия $\delta = 20 \text{ мкм}$?

Решение:

1) среднерасчетное значение катодной плотности тока

$$D_k = \frac{D_k \cdot t_k - D_a \cdot t_a}{t_k + t_a} = \frac{10 \cdot 8 - 5 \cdot 2}{8 + 2} = 7,0 \text{ г/дм}^2;$$

2) продолжительность процесса меднения

$$\tau = \frac{\delta \cdot d_{Cu}}{D_{cp_k} \cdot q_{Cu} \cdot B^{(k)}_T} = \frac{0,002 \cdot 8,9}{0,070 \cdot 1,185 \cdot 0,99} \cdot 60 = 13 \text{ мин.}$$

Пример 4. Для покрытия мелких деталей кадмием использованы барабанные ванны и цианистый электролит, содержащий 120 г/л общего цианида (в пересчете на NaCN). Толщина кад-

миевого покрытия $\delta = 15$ мкм. Катодный выход тока $\eta_t = 92\%$. Коэффициент увеличения времени электролиза (неравномерность пересыпания деталей) $K = 1,15$. Механические потери раствора $P \approx 130$ мл на 1 м^2 покрытия. Проектные потери цианида на разложение $q_{\text{CN}} = 0,8 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})$ протекшего электричества.

Каков удельный расход цианида на 1 м^2 покрытия и какую долю величины составляют потери цианида на разложение?

Решение:

1) количество кадмия в м^2 покрытия составит [4]

$$Q = \frac{q_{\text{Cd}}}{q_{\text{Cd}} \cdot B_T} \cdot K = \frac{130}{2,10 \cdot 0,92} \cdot 1,15 = 77,4 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

2) удельный расход цианида на 1 м^2 покрытия

$m_{\text{CN}} = p [\text{NaCN}] + q_{\text{CN}} \cdot Q = 0,13 \cdot 120 + 0,8 \cdot 77,4 = 77,6 \text{ г}$, тогда доля расхода цианида на разложение

$$p = \frac{q_{\text{CN}} \cdot Q}{m} \cdot 100 = \frac{0,8 \cdot 77,4}{77,6} \cdot 100 = 79,8\%.$$

Пример 5. При электролитическом никелировании из раствора NiSO_4 подкисленного серной кислотой, потенциал на катоде $\varphi = 0,82 \text{ В}$ при $D_k = 20 \text{ А}/\text{дм}^2$ и $+60^\circ\text{С}$. При выделении водорода на никелевом катоде при том же значении потенциала из раствора MgSO_4 с концентрацией, эквивалентной содержанию NiSO_4 в электролите никелирования и аналогичном значении pH раствора катодная плотность тока составляет $3,8 \text{ А}/\text{дм}^2$.

Каково значение выхода тока, для катодного выделения никеля в процессе никелирования?

Решение:

при эквивалентном режиме плотность тока, затрачивается на выделение H_2 , при никелировании должна быть равной D_k в подкисленном растворе MgSO_4 поэтому выход тока будет равен [4]

$$B_m = \frac{D_k - D'_k}{D_k} \cdot 100 = \frac{20 - 3,8}{20} \cdot 100 = 81 \, \%.$$

Пример 6. Рассчитать величину равновесного потенциала цинкового электрода при $+20^\circ\text{C}$ в сернокислом электролите для цинкования. Компоненты электролита имеют следующие концентрации: $\text{ZnSO}_4 - 1,5 \text{ н}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,3 \text{ н}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,6 \text{ н}$.

Решение: для расчета используем уравнение Нернста [4]

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,762 + \frac{0,058}{2} \lg \gamma [\text{Zn}^{2+}].$$

Находим коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ для раствора ZnSO_4 с ионной силой, равной ионной силе электролита (Я.В. Войнер и др. Технология электрохимических покрытий. «Машиностроение» Л. 1972).

В данном случае общие коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ равны коэффициенту активности ионов цинка $\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0,04$.

По условиям задачи $[\text{Zn}^{2+}] = 0,75 \text{ г-ион/л}$,

$$\text{Тогда } \varphi_{\text{Zn}} = -0,762 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg 0,04 \cdot 0,75 = -0,806 \text{ В},$$

где $\varphi_0 = -0,762$ для цинка.

Пример 7. Рассчитать теоретическое значение напряжения разложения для электролиза процесса хромирования (сернокислый раствор хромового ангидрида CrO_3), пользуясь термодинамическими функциями компонентов электрохимической реакции (не учитывать побочный процесс электрохимического разложения воды).

Решение:

1) реакция суммарного электрохимического процесса



2) изменение термодинамического потенциала Гиббса определяем из формулы (36)

$$\Delta G = \Delta G_{CrO_3 \cdot H_2O} - \Delta G_{Cr} - 1,5G_{O_2} - \Delta G_{H_2O} = - \\ = -178,5 - 0 - 0 + 56,62 = 121,8 \text{ кДж};$$

3) напряжение разложения определяем из формулы (37)

$$E_{разл} = -\frac{\Delta G}{Z \cdot F_T} = \frac{121,81}{6 \cdot 23,06} = 0,88 \text{ В}.$$

Пример 8. В ванну цинкования нагрузкой 80 А одновременно загружено $g=15$ кг деталями с удельной поверхностью $S_{уд}=19,2 \text{ дм}^2/\text{кг}$ каждая.

Какова длительность процесса покрытия для получения цинкового осадка толщиной $\delta = 15$ мкм, если выход тока в таком электролите равен 90 % и необходимое увеличение времени электролиза (для компенсации прочих причин для указанных деталей) составит 15 % ($K = 1,15$).

Решение:

1) поверхность деталей одной загрузки составит

$$S = S_{уд} \cdot g = 288 \text{ дм}^2;$$

2) масса катодного осадка цинка для деталей всей загрузки составит

$$g_{Zn} = S \cdot \delta \cdot d_{Zn} = 28800 \cdot 0,015 \cdot 7,14 = 308 \text{ г},$$

где d_{Zn} – плотность цинка;

3) продолжительность процесса покрытия составит

$$\tau = \frac{g_{Zn}}{I \cdot q_{Zn} \cdot Bm} \cdot K = \frac{308}{80 \cdot 1,22 \cdot 0,9} \cdot 1,15 = 4,04 \text{ ч},$$

где q_{Zn} – электрохимический эквивалент цинка.

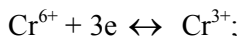
Пример 9. Ванна хромирования нагрузкой 4000 А, электролитом которой является раствор, содержащий 250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4 , работает при катодной плотности тока $D_k = 50 \text{ А/дм}^2$, среднем напряжении $U = 12 \text{ В}$, и выходе тока для

хрома $B_T = 15 \%$. Необходимая толщина слоя хрома на деталях $\delta = 2,0$ мкм. Принимая время на выгрузку и загрузку подвесок с деталями $\tau = 1,7$ мин, рассчитать:

а) количество рабочих циклов ванны в 1 ч;

б) часовую производительность ванны (площадь поверхности хромированных изделий);

в) нормальный объем водорода, выделяющегося в ванне за 1 ч, если 5 % тока ($B_T^{(n)}$) расходуется на процесс катодно-анодного перехода



г) количество CrO_3 , расходующегося в ванне, в расчете на 1 ч ее работы и на 1 м^2 хромового покрытия (механические потери раствора ρ принять равными $0,1 \text{ л/м}^3$);

д) удельный расход электроэнергии на 1 м^2 покрытия.

Решение:

1) время хромирования составит [4]

$$\tau_x = \frac{\delta \cdot d_{Cr}}{Dk \cdot q_{Cr} \cdot B_T} = \frac{0,0002 \cdot 7,0}{0,5 \cdot 0,324 \cdot 0,15} \cdot 60 = 3,46 \text{ мин},$$

где d_{Cr} – плотность хрома;

q_{Cr} – электрохимический эквивалент хрома.

2) продолжительность одного цикла работы ванны

$$\tau_u = \tau_x + \tau_3 = 3,46 + 1,7 = 5,16 \text{ мин};$$

3) количество рабочих циклов составит за час

$$u = \frac{60}{5,16} \approx 11,6;$$

4) поверхность деталей при одновременной загрузки их в ванну

$$S = \frac{I}{Dk} = \frac{4000}{50} = 80 \text{ дм}^2;$$

5) часовая производительность ванны составляет

$$S_B = S \cdot u = 80 \cdot 11,6 = 928 \text{ дм}^2 = 9,28 \text{ м}^2;$$

6) количество электричества, проходящего через ванну за 1 ч

$$Q = I \cdot \tau_x \cdot u = 4000 \cdot \frac{3,46}{60} \cdot 11,6 = 2680 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

7) часовой расход CrO_3 на процесс электролиза

$$g'_{\text{CrO}_3} = Q \cdot q_{\text{CrO}_3} \cdot B_T = 2680 \cdot 0,622 \cdot 0,15 = 250 \text{ г},$$

где $q_{\text{CrO}_3} = \frac{M_{\text{CrO}_3}}{z \cdot F} = \frac{100,0}{6 \cdot 26,8} = 0,622 \text{ г} / \text{А} \cdot \text{ч};$

8) часовой расход CrO_3 за счет потерь электролита

$$g''_{\text{CrO}_3} = \rho \cdot S_B \cdot [\text{CrO}_3] = 0,100 \cdot 9,28 \cdot 250 = 232 \text{ г};$$

9) суммарный часовой расход CrO_3 составит

$$g_{\text{CrO}_3} = g'_{\text{CrO}_3} + g''_{\text{CrO}_3} = 250 + 232 = 482 \text{ г};$$

10) удельный расход хромового ангидрида на 1 м^2 покрытия

$$m_1 = \frac{g_{\text{CrO}_3}}{S_B} = \frac{482}{9,28} = 52 \text{ г} / \text{м}^2;$$

11) удельный расход электроэнергии составит на 1 м^2

$$W_s = D_K \cdot V \cdot \tau_x = \frac{5000}{1000} \cdot 12 \cdot \frac{3,46}{60} = 3,46 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{м}^2.$$

6.3.2. Контрольные задачи

Задача 1. Электролитическое цинкование деталей осуществлялось в течение 22 мин в цианитном электролите при плотности тока $D_K = 3,0 \text{ А/дм}^2$ со средним выходом тока для цинка, равным 85 %. Цинк осаждается на детали поверхностью $2,7 \text{ дм}^2$ за время процесса?

Какова при этом средняя толщина цинкового покрытия?

Ответ: $q = 3,08 \text{ г}; b = 16 \text{ мкм}.$

а) из медно-цианитных ванн при плотности тока $D_K = 3,0 \text{ А/дм}^2$ и выходе тока $B_T = 75 \text{ %};$

б) из серноокислых медных электролитов при $D_K = 3,0 \text{ А/дм}^2$ и $B_T = 99 \text{ %}?$

Ответ: а) 37,9 мин; б) 25 мин.

Задача 2. В ванне хромирования нагрузкой 2500 А использован электролит, содержащий 350 г/л CrO_3 и 3,5 г/л H_2SO_4 . Ванна работает при катодной плотности тока $D_k = 20 \text{ А/дм}^2$ и выходе тока около 16 %. Толщина получаемого слоя хрома 1,5 мкм. Время загрузки и выгрузки подвесок с деталями 2,0 мин. Удельные потери электролита составляет 117 мл на 1 м² покрытия.

Рассчитать удельный расход CrO_3 (на собственно электролиз и механические потери) на 1 м² покрытия, а также часовой расход CrO_3 на ванну.

Ответ: 61,1 г/м²; 566 г/ч.

Задача 3. Кадмиевые аноды толщиной 10 мм эксплуатируются в ванне кадмирования при плотности тока $D_a = 1,5 \text{ А/дм}^2$ (аноды полностью погружены в электролит). Анодный выход тока $V^{(a)}_T = 100 \%$; анодные остатки (скраи) составляют 15 % от первоначальной массы анодов. Какова продолжительность эксплуатации двусторонне работающего анода?

Ответ: 115,5 ч.

Задача 4. При электролитическом кадмировании детали площадью 1,4 дм² за 32 мин процесса получено покрытие толщиной 18 мкм, при этом на катоде выделилось 37,8 л H_2 (объем приведен к нормальным условиям).

Какова величина выхода по току для кадмия?

Какой силы ток был использован при кадмировании детали?

Ответ: $V_T = 92 \%$, $I = 2,11$.

Задача 5. Напряжение между катодными и анодными штангами ванны никелирования нагрузкой 600 А составляет 4,3 В. Какое количество джоулей тепла выделяется за 1 ч в ванне? Для упрощения расчета принять катодный и анодный выходы тока равным 100 %.

Ответ: 2220 ккал/ч.

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД

7.1. Общие сведения

Электролиз расплавленных солей с получением металлов отличается от электролиза водных растворов. К ним относятся:

1) электролиз с получением на катоде жидкого металла (алюминий, магний, натрий, литий);

2) электролиз с применением жидкого катода и образование катодного сплава с последующей отгонкой получаемого металла (калий, кальций);

3) электролиз с получением твердой фазы на катоде (некоторые тугоплавкие металлы). Во всех случаях электролиза на аноде, как правило, образуются газообразные продукты.

Интенсивность процесса электролиза расплавов в 25–100 раз превышает интенсивность электролиза водных растворов [6]. Плотность тока на электродах при получении металлов из расплавленных сред может достигать 100 кА/м^2 , тогда как соответствующая величина в водных растворах не превышает 1 кА/м^2 . Однако к недостаткам процесса электролиза следует отнести большой расход электроэнергии, увеличение капитальных и эксплуатационных затрат на охрану окружающей среды, особенно при электролизе фторидов и хлоридов. В настоящее время электролизом расплавов в промышленных масштабах получают алюминий, магний, литий, натрий, бериллий, кальций, цирконий и др.

Для электролиза расплавов характерна высокая температура процесса. В большинстве случаев необходимые температуры создаются за счет тепла генерируемого в электролизере проходящим током. Это исключает необходимость внешнего подогрева. Электролиз расплавленных сред отличается от электролиза водных растворов физико-химическими свойствами электролитов. Для протекания процесса электролиза необходимо присутствие ионов в электролите. В водных электролитах ионизации способствуют молекулы растворителя. В расплавах ионы образуются в основном в результате возбуждения молекул за счет высокой

температуры. Электролиз расплавленных сред ведут при температурах, несколько превышающих температуру кристаллизации среды. При этих температурах строение расплавов сохраняет некоторое сходство со строением твердых веществ. Следовательно, расплавы солей являются ионизированными жидкостями. Обычно электролиз расплавленных солей проводят в смеси двух и более солей. В этих случаях ионы в расплавах одного знака могут иметь разные размеры и поляризуемость.

Технология электротермических процессов, в основе которых лежат физико-химические превращения, и процессы, которые реализуются при высоких температурах создаваемых электрическим током.

Нагревающее действие электрического тока обусловлено тем, что в проводнике выделяется теплота по формулам [6] $Q=J^2 \cdot R$ или $Q = U^2/R \cdot t$, где J – сила тока, R – сопротивление; t – время; U – напряжение.

Первые исследования в области технического электролиза расплавленных солей были выполнены П.П. Федотьевым, который является основателем Ленинградской школы электрохимиков. Определенный вклад в теорию и практику получения цветных металлов внесли такие ученые, как Ю.В. Баймаков, П.Ф. Антишин и др.

Электролиз расплавов с получением металлов осуществляется различными способами, к ним относятся:

1) электролиз с получением на катоде жидкого металла (алюминий, магний, натрий, литий);

2) электролиз с применением жидкого катода и образованием катодного сплава с последующей отгонкой получаемого металла (калий, кальций);

3) электролиз с получением твердой фазы на катоде (некоторые тугоплавкие металлы – вольфрам, уран).

Расход электроэнергии на производство 1 кг натрия составляет около 14 кВт•ч, алюминия – 17, лития – 40, а редкоземельных элементов (лантан, церий и т. д.) – до 60 кВт•ч, поэтому производство этих металлов следует размещать в районах, имеющих запасы дешевой электроэнергии.

7.2. Физические свойства расплавов

Известно, что взаимодействие твердых фаз при высоких температурах заметно ускоряется, причем, около точки плавления взаимодействие идет достаточно быстро, при этом плавление резко увеличивает скорость взаимодействия. Рассмотрим некоторые физические свойства расплавов, имеющих важное значение при получении различных металлов и других химических соединений при электрической переработке.

а) Вязкость – это внутреннее сопротивление – свойство текучих тел оказывать сопротивление перемещению одной части относительно другой.

Вязкость определяется размерами и формой частиц среды, их тепловым движением, взаимным расположением, силами межчастичного взаимодействия. Роль вязкости в практике эксплуатации высокотемпературных печей очень велика. Для нормального течения химических реакций и движения расплавов в печи необходимо определенное значение вязкости. Она должна быть в пределах 0,3–0,7 Па·с. Например, варка стекла проходит при 10 Па·с. Френкель теоретически вывел формулу вязкости $S = B \cdot \exp(E_f/RT)$, где E_f – энергия активации вязкости течения.

б) Электрическая проводимость расплавов имеет важное значение в электротермических процессах. Она определяет распределение выделяемой мощности в реакционном пространстве печи. Изменение температуры и составов среды можно проводить при регулировании электрической проводимости. Исследования показали, что перенос электричества в расплавах связан с различной проводимостью ионов. Максимальная проводимость (подвижность) обнаружена у иона Ca^{2+} . Фосфор в расплаве перемещается в виде катиона P^{5+} , или в виде комплексных анионов P_2O_5 так же как и силикатные анионы SiO_2 остающиеся неподвижными. Иногда введение малых количеств определенных солей в основной расплав может значительно снизить его вязкость, и тем самым повысить эффективность электрохимического или электротермического процесса.

в) Поверхностное натяжение играет большую роль при электролизе расплавленных солей, поскольку процессы, протекающие на электродах, часто связаны с адсорбцией. Возможность слияния малых капель жидкого металла на катоде и в расплаве зависит от поверхностного натяжения расплава. Степень пропитания футеровки ванн электролитом и смачивание твердого тела жидкостью (расплавом) также связаны с поверхностным натяжением. Оно является причиной так называемого «анодного эффекта» – важного параметра для электролиза расплавов. При повышении температуры поверхностное натяжение уменьшается. Взаимодействие между тремя фазами (твердой, жидкой и газообразной) влияет на протекание процесса электролиза. Так, при уменьшении угла смачивания электрода, пузырьки газа легко отрываются от его поверхности, и электрод легко смачивается расплавом. При увеличении угла смачивания, выделяющийся газ оттесняет электролит от поверхности электрода, образуя на его поверхности газовую оболочку. Плохая проводимость оболочки газа приводит к сильному повышению напряжения и, как следствие, перерасходу электроэнергии или к «анодному эффекту».

7.3. Некоторые специфические явления при электролизе расплавов

Поскольку электролиз расплавов может осуществляться при высоких температурах, выше температуры плавления катодного металла или ниже ее, то в процессе электролиза на аноде имеет место сильное повышение перенапряжения, получившее название «анодного эффекта». В промышленности анодный эффект наблюдается чаще всего в электролизерах для получения алюминия, сущность которого состоит в следующем.

Напряжение на ванне электролизера резко возрастает до 15–30 В и на границе соприкосновения анода с электролитом (расплавом) появляется свечение в виде игольчатых искровых разрядов. В этом случае выделение газообразных продуктов электролиза прекращается, расплав (электролит) плохо смачива-

ет поверхность анода (электрода), возникает так называемый «анодный эффект». Это в свою очередь приводит к оттеснению расплава (электролита) от электрода (несмачиваемость) и, следовательно, к разрыву электрического контакта между анодом и электродом [2].

Каждый расплавленный электролит характеризуется критической плотностью тока, по достижению которого наступает «анодный эффект». Возникновение «анодного эффекта» приводит к ухудшению смачиваемости анода расплавленным электролитом и при этом выделяющиеся на аноде газы задерживаются у поверхности электрода, окружают электрод, создавая «газовый чехол», оттесняют расплав от электрода, что вызывает повышение напряжения в процесс электролиза.

Естественно, при «анодном эффекте» повышается расход электроэнергии. Увеличиваются потери металлов и, соответственно, уменьшаются экономические показатели процесса электролиза расплавов. В это же время «анодный эффект» может служить в качестве контроля работы ванны, а иногда используется для разогрева ванны остывшего электролита (расплава).

7.3.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Серия из $n = 150$ непрерывно работающих алюминиевых электролизеров нагрузкой $J = 145$ А выдала за месяц ($t = 30$ сут) работы $q_{\text{факт}} = 4700$ т металла, содержащего $P_{\text{Al}} = 99,5\%$ Al. Среднее напряжение на серии составляет $U = 695$ В.

Каковы выход тока и удельный расход электроэнергии для получения алюминия?

Решение:

1) суммарный электрохимический процесс



2) электрохимический эквивалент алюминия определяется по формуле (5)

$$q_{Al} = \frac{A \cdot Al}{z \cdot F} = \frac{26,97}{3 \cdot 26,8} = 0,335 \text{ г/(А·ч)}$$

3) количество алюминия, которое теоретически можно получить с серии электролизеров за месяц составит

$$q_{\text{теор}} = J \cdot t \cdot q_{Al} \cdot u = \frac{145 \cdot 24 \cdot 30 \cdot 0,335 \cdot 150}{1000} = 5250 \text{ т;}$$

4) выход тока определяется по формуле (6)

$$\eta = \frac{q_{\text{факт.}} \cdot P_{Al}}{q_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{4700 \cdot 0,995 \cdot 100}{5250} = 89 \%$$

5) удельный расход электроэнергии составляет [4]

$$W_q = \frac{JU t}{q_{\text{факт.}}} = \frac{145 \cdot 695 \cdot 24 \cdot 30}{4700 \cdot 0,995} = 15500 \text{ кВт·ч/т.}$$

Пример 2. Магнийевый электролизер нагрузкой $J=130$ кА работает со средним выходом тока $\eta = 78 \%$ и напряжением на ванне $U=5,5$ В; содержание Mg в полученном металле составляет $\eta_{Mg} = 99,5 \%$. Какое количество магния и хлора может быть получено за месяц (30 сут) с такого электролизера при его непрерывной работе? Каков удельный расход электроэнергии: а) на 1 т Mg; б) на 1 т Cl_2 ?

Решение:

1) основной электрохимический процесс в ванне происходит по реакции



2) электрохимические эквиваленты металлов составляют [4]

$$q_{Mg} = 0,45 \text{ г/(А · ч)}; q_{Cl} = 1,325 \text{ г/(А·ч)};$$

3) месячная производительность электролизера по магнию составляет

$$q_{Mg} = \frac{J t q_{Mg} \eta}{P_{Mg}} = \frac{130(30 \cdot 24) \cdot 0,454 \cdot 0,78}{0,995 \cdot 1000} = 33,3 \text{ т;}$$

4) количество хлора, производимое одной ванной за месяц, будет

$$q_{Cl_2} = J \cdot t \cdot q_{Cl} \cdot Bm = \frac{130 \cdot (24 \cdot 30) \cdot 1,325 \cdot 0,78}{1000} = 96,5 \text{ т};$$

5) удельный расход электроэнергии составит (8)

а) на 1 т Mg

$$W_{Mg} = \frac{U}{q_{Mg} \cdot Bm} = \frac{5,5 \cdot 1000}{0,454} = 15550 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т};$$

б) на 1 т Cl₂

$$W_{Cl_2} = \frac{U}{q_{Cl_2} \cdot B_T} = \frac{5,5 \cdot 1000}{1,325 \cdot 0,78} = 5320 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}.$$

Пример 3. При получении металлического кальция электролизом расплавленного CuCl₂ с использованием принципа «катодного касания» плотность тока составляет $D=40 \text{ А/см}^2$. Электролизер нагрузкой $J = 1200 \text{ А}$ работает с выходом тока $B_T = 50 \%$ при среднем напряжении $U=27 \text{ В}$.

Рассчитать:

а) суточную производительность электролизной ванны при ее непрерывной работе;

б) удельный расход электроэнергии на 1 т получаемого металла;

в) продолжительность наращивания кальциевого катода длиной $L = 500 \text{ мм}$ (при $+ 20^\circ \text{C}$).

Решение:

1) суточная производительность ванны составляет [4]

$$q_{Ca} = J \cdot t \cdot q_{Ca} \cdot Bm = 1,2 \cdot 24 \cdot 0,747 \cdot 0,50 = 10,75 \text{ кг};$$

2) удельный расход электроэнергии на 1 т кальция

$$W_q = U / g_{Ca} \cdot B_T = 27 \cdot 100 / 10,75 \cdot 0,5 = 72300 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т};$$

3) определяем продолжительность наращивания кальциевой «штанги»-катода. Количество кальция за цикл наращивания составляет

$$q_{Ca} = J \cdot t \cdot q_{Ca} \cdot Bm = S \cdot L \cdot d_{Ca}, \text{ отсюда продолжительность составляет}$$

$$t = \frac{L \cdot d_{Cu}}{J \cdot q_{Cu} \cdot Bm} = \frac{L \cdot d_{Cu}}{D \cdot q_{Cu} \cdot B_T} = \frac{50 \cdot 1,55}{40 \cdot 0,47 \cdot 0,50} = 5,2 \text{ ч.}$$

Пример 4. Рассчитать значение теоретического напряжения процесса разложения глиноземно-криолитового расплава, если изменение энтальпии ΔH при 950°C для реакции

$2\text{Al}_{(m)} + 1,5\text{O}_2 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ равно 392,64 ккал, изменение энтропии $\Delta S_3 = -83,6$ ккал/моль.

Решение:

1) определяем термодинамический потенциал энергии Гиббса по формуле (40)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S_3 = -392,64 + \frac{(273 + 950) \cdot 83,6}{1000} = -290,3 \text{ ккал};$$

2) теоретическое напряжение разложения определяем по формуле (37)

$$E_{\text{разл.}} = - \frac{\Delta G}{z \cdot F_T} = \frac{290,3}{6 \cdot 23,06} = 2,1 \text{ В}$$

Пример 5. Рабочее напряжение на внешних шинах магниевого электролизера равно 5,55 В, в т. ч. потери напряжения во внешних шинопроводах и контактах ванны 0,26 В. Изменение энтальпии при реакции составляет

$\text{MgCl}_{2(\text{ж})} \longrightarrow \text{Mg}_{(\text{ж})} + \text{Cl}_2$ равно 142,5 ккал/моль.

Какое количество джоулевого тепла выделяется в электролизере нагрузкой $J = 130$ кА, если выход тока $\eta_t = 80\%$?

Решение:

1) перепад напряжения между катодом и анодом электролизера будет

$$\Delta U = 5,55 - 0,26 = 5,29 \text{ В};$$

2) тепловое напряжение разложения расплава определяется по формуле (37)

$$E_m = - \frac{\Delta H}{z \cdot F_T} = \frac{142,5}{2 \cdot 23,06} = 3,09 \text{ В};$$

3) количество джоулевого тепла, выделяющееся за 1 ч в ванне электролизера, будет

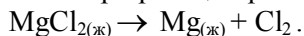
$$Q_m = 0,860 \cdot J \cdot (\Delta U - E_t \cdot B_t) \cdot t = \\ = 0,860 \cdot 130000 \cdot 1 \cdot (5,29 - 3,09 \cdot 0,80) = 315000 \text{ ккал/ч.}$$

Пример 6. В цехе получения металлического натрия годовой производительностью 8 000 т натрия установлены ванны, работающие на хлористом электролите. Какова годовая потребность цеха в технической поваренной соли ($P_{NaCl} = 99,7\% \text{ NaCl}$), если потери соли оставляют 5 % ($K = 1,05$) от ее расхода на сам процесс электролиза?

Решение: Годовая потребность NaCl будет [4]

$$g_{NaCl} = g_{Na} \cdot \frac{M_{NaCl}}{A_{Na}} \cdot \frac{K}{P_{NaCl}} = 8000 \cdot \frac{58,5}{23,0} \cdot \frac{1,05}{0,997} = 21500 \text{ т/г.}$$

Пример 7. Рабочее напряжение на внешних шинах магниевого электролизера равно 5,55 В, в т. ч. потери напряжения во внешних шинпроводах и контактных ваннах 0,26 В. Изменение энтальпии при реакции равно 142,56 ккал/моль.



Какое количество джоулей тепла выделится в электролизере с нагрузкой $I = 130 \text{ кА}$, если выход тока составляет 80 %?

Решение:

1) потери напряжения между катодом и анодом электролизера составляют

$$\Delta V = 5,55 - 0,26 = 5,29 \text{ В} \text{ и определяются по формуле (37);}$$

2) тепловое напряжение разложения расплава

$$E_T = -\frac{\Delta H}{Z \cdot F_T} = \frac{142,56}{2 \cdot 23,06} = 3,09 \text{ В};$$

3) количество тепла, выделяющееся за 1 ч в ванне, будет [4]

$$Q_T = 0,860 \cdot I \cdot (\Delta V_B - E_T \cdot B_m) = 0,860 \cdot 13000 \cdot (5,29 - 3,09 \cdot 0,80) = 315000 \text{ Вт} \cdot \text{ч}.$$

Пример 8. Литиево-кальциевый сплав состава 60 % Ca (P_{Ca}) и 40 % Li (P_{Li}) может быть получен электролизом расплавленного электролита, содержащего 70 % LiCl и 30 % $CaCl_2$. Рассчитать выход тока, если на ванне нагрузкой $I=3000$ А получено за сутки 27,0 кг сплава. Какая доля катодного тока расходуется на выделение отдельных компонентов полученного сплава? Каков удельный расход электроэнергии в расчете на 1 т катодного сплава, если напряжение на ванне 9,0 В, сколько солевого расплава и при каком весовом соотношении LiCl и $CaCl_2$ нужно ежесуточно вводить в ванну для электролиза?

Решение:

1) теоретический удельный расход электричества на единицу массы катодного сплава составит [4]:

$$\delta_{\text{спл}} = \frac{1}{q_{\text{Ca}}} \cdot P_{\text{Ca}} + \frac{1}{q_{\text{Li}}} \cdot P_{\text{Li}} = \frac{1}{0,747} \cdot 0,6 + \frac{1}{0,259} \cdot 0,4 = 2,35 \text{ А} \cdot \text{ч} / \text{кг},$$

где q_{Ca} и q_{Li} – соответственно электрохимический эквивалент

2) электрохимический эквивалент сплава [4]:

$$q_{\text{спл}} = \frac{1}{\delta_{\text{спл}}} = \frac{1}{2,35} = 0,425 \text{ кг} / \text{А} \cdot \text{ч};$$

3) теоретическая суточная производительность составляет:

$$g_{\text{спл}} = I \cdot t \cdot q_{\text{спл}} = 3 \cdot 10^3 \cdot 0,425 = 30,6 \text{ кг};$$

4) выход по току для сплава

$$B_T = \frac{g_{\text{пол}}}{g_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{27,0}{30,6} \cdot 100 = 88,2\%;$$

5) удельный расход электроэнергии на 1 т сплава

$$W_g = \frac{I \cdot U \cdot t}{g_{\text{пол}}} = \frac{3000 \cdot 9,24}{27} = 2400 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{т};$$

6) в полученном за сутки сплаве содержится кальция и лития:

$$g_{\text{сп}} = g_{\text{факт}} \cdot P_{\text{сп}} = 27 \cdot 0,60 = 16,2 \text{ кг};$$

$$g_{\text{Li}} = g_{\text{факт}} - g_{\text{сп}} = 27 - 16,2 = 10,8 \text{ кг};$$

7) для получения кальция и лития затрачено

$$g_{\text{нп}} \cdot \frac{M_{\text{LiCl}_2}}{A_{\text{Cl}}} = 16,2 \cdot \frac{111,0}{40,08} = 44,9 \text{ г CaCl}_2;$$

$$g_{\text{нп}} \cdot \frac{M_{\text{LiCl}}}{A_{\text{Li}}} = 10,8 \cdot \frac{42,4}{6,94} = 66 \text{ г LiCl}_2;$$

8) следовательно, для восполнения расхода на электролиз необходимо ежедневно вводить в ванну солевого расплава

$$g_{\text{распл}} = 44,9 + 66 = 110,9 \text{ кг}$$

При этом расплав должен содержать

$$\frac{44,9}{110,9} \cdot 100 \% = 40,5 \% \text{ CaCl}_2 \text{ и } 59,5 \% \text{ LiCl}_2.$$

7.3.2. Контрольные задачи

Задача 1. За сутки работы магниевое электролизера с нагрузкой 130 кА получено 1120 кг металла, содержащего 99,5 % Mg. Среднее рабочее напряжение на ванне 5,2 В. Рассчитать выход тока и удельный расход электроэнергии?

Ответ: $V_T = 78,7 \%$; $W_q = 14550 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Задача 2. Напряжение разложения для расплава едкого натрия, используемого в качестве электролита при производстве металлического натрия 2,25 В. Чему равен теоретический расход электроэнергии при получении металлического натрия в ваннах с таким электролитом? С каким выходом энергии работает натриевый электролизер, имеющий рабочее напряжение $U = 5,0 \text{ В}$ и выход тока $V_T = 52 \%$?

Ответ: $W_{\text{теор.}} = 2620 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т Na}$; $B_s = 23,4 \%$.

Задача 3. Какое количество тепла выделяется в алюминиевом электролизере нагрузкой 150 кА за период «анодной вспышки» длительностью 6 мин при среднем напряжении на ванне в этот период 35 В? Сумма теплового напряжения разложения электролита и внешних потерь напряжения в ванне равна 2,0 В.

Ответ: $Q_m = 425000$ ккал.

Задача 4. Натриевый электролизер с хлоридно-натриевым электролитом работает под нагрузкой 18 кА при среднем напряжении $U = 6,5$ В и выходе тока 75 %. Теплота реакции $\text{Na}_{(ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}_{(ж)}$ равна 95,6 ккал/моль. Какое количество тепла выделяется за 1 ч в ванне?

Ответ: $Q_m = 52500$ ккал.

Задача 5. С натриевого электролизера нагрузкой 8000 А, залитого расплавом едкого натра, за сутки получено 85 кг металлического натрия при среднем напряжении на ванне 5 В. Рассчитать выход тока и удельный расход электроэнергии для полученного металла.

Ответ: $B_T = 51,5$ %; $W_q = 11300$ кВт · ч/т Na.

ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРА И КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

8.1. Общие сведения

В основе технологии электротермических процессов лежат физико-химические превращения и процессы, реализуемые при высоких температурах, создаваемых электрическим током. Нагревающее действие электрического тока обусловлено выделяющейся в проводнике теплотой

$$Q = J^2 \cdot R \text{ или } Q = U^2/R \cdot t,$$

где J – сила тока, R – сопротивление; t – время; U – напряжение.

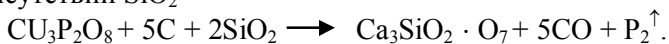
Для проведения электротермического процесса в промышленных условиях используют электрические печи сопротивления, в которых при протекании тока через твердые или жидкие тела электричество превращается в теплоту, теплота в этих печах передается от нагревателя к нагреваемому материалу посредством одного из видов теплопередачи (излучение, конвекция, теплопроводность). Электрические печи прямого нагревания (печи сопротивления) применяют [8]:

- для производства графитовых и угольных изделий, для производства карбида кремния (карборунда); для производства цветных металлов, фосфора и др. Мощность этих печей колеблется в широких пределах от 5 – 60 мВ, и для их питания применяют специальные печные трансформаторы с широким интервалом регулирования вторичного напряжения.

Для процессов производства фосфора, карбида кальция, корунда используют рудотермические печи, в которых электрический нагрев шихты осуществляется частично в результате прохождения электрического тока через шихту, а, частично, вследствие дугового разряда.

8.2. Технология получения фосфора и карбида кальция

Основная часть (90 %) произведенного фосфора перерабатывается на фосфорную кислоту (термическую), которая благодаря высокой чистоте служит сырьем для производства кормовых и пищевых фосфатов, моющих средств, многих фосфорных солей [9]. Восстановление фосфата кальция углеродом возможно в присутствии SiO_2



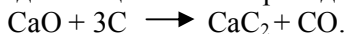
Температура процесса 1320–1420 °C.

Сырьем служат апатитовые и фосфоритовые руды ($\text{Ca}_{10}\cdot\text{P}_6\cdot\text{O}_{24}\cdot\text{F}_2$). Подготовка сырья проходит различные стадии: окискование, термическая обработка при температуре 600 – 800 °C, прокатка. Составление шихиты – это расчет дозировки кокса и кварцита на единицу массы фосфорита. Дозировка кокса ведется исходя из расхода углерода на восстановление P_2O_5 , Fe_2O_3 , CO_2 , H_2O , S.

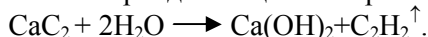
Процесс плавки ведется в трехфазных руднотермических печах с самообжигающимися электродами. Продукт восстановления – фосфор образуется в газовой фазе, поэтому качество фосфора зависит от содержания в ней пыли.

Карбид кальция выплавляется в электропечах, в качестве сырья применяют известь и кокс или антрацит. Мощность печей 60 – 80 м·ВА, они снабжены самотекающими электродами.

Получение карбида кальция в печи проходит по реакции



Важнейшее свойство карбида кальция – это реакция с водой



Карбид кальция восстанавливает хлориды и оксиды щелочных металлов по реакциям:



Для плавки в руднотермической печи известняк обжигают в шахтных печах, затем полученную известь дробят и совместно с высушенным коксом загружают в электротермическую печь, при этом образуется жидкий карбид кальция, который сливают в изложницы.

8.2.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитать потребное количество фосфорита и кварцита для возгонки 1 т фосфора в электрической печи, считая, что модель кислотности шлака $M = 0,8$. Состав фосфорита, %:

$P_2O_5 - 21,05$; $SiO_2 - 19,4$; $CaO - 40,2$;

$MqO - 4,2$; $CO_2 - 3,5$; $Fe_2O_3 - 1,4$.

Состав кварцита, %: $P_2O_5 - 5,0$; $SiO_2 - 80,0$; $CaO - 9,0$;

$MqO - 0,8$; $Fe_2O_3 - 1,8$.

Извлечение фосфора принять $S = 90$ %.

Определение необходимых количеств реагентов при переработке фосфоритовых руд проводим по методике, предложенной Ершовым В.А. и др. [10].

Решение:

1) расход кварцита K на 1 т фосфора (удельный т/т) ориентировочно определяется по формуле [10]

$$K = \frac{2,9 \cdot 10^4}{4} \cdot \frac{M_k \cdot a_2 - a_3}{a_1 b_3 - a_3 b_1 - (a_1 b_2 - a_2 b_1) \cdot M_k} =$$

$$= \frac{2,29 \cdot 10^4}{90} \cdot \frac{0,8 \cdot 44,4 - 19,4}{21,05 \cdot 80 - 5 \cdot 19,4 - 0,8 \cdot (21,05 \cdot 9,8 - 44,4 \cdot 5)} = 2,49,$$

где a_1 – содержание P_2O_5 в фосфорите, %; b_1 – содержание P_2O_5 в кварците. Следовательно, на 1 т фосфора требуется 2,49 т кварцита.

2) расход фосфорита F определяется по формуле [10]

$$F = \frac{2,29 \cdot 10^4}{\eta} \cdot \frac{b_3 - M_k \cdot b_2}{a_1 b_3 - a_3 b_1 - (a_1 b_2 - a_2 b_1) \cdot M_k} =$$

$$= \frac{255(80 - 9,8 \cdot 0,8)}{21,05 \cdot 80 - 5 \cdot 19,4 - 0,8 \cdot 21,05 \cdot 9,8 - 44,4 \cdot 5} =$$

$$= \frac{255 \cdot 79,21}{1637,1} = 12,3 \text{ т}$$

Следовательно, на 1 т фосфора требуется 12,3 т фосфорита.

Пример 2. Рассчитать количество углерода на восстановление CO_2 (при степени восстановления 0,9), учитывая, что расход фосфорита – 9,8 т; кварцита – 2,4 т. Содержание CO_2 в фосфорите – 3,8 %; в кварците – 1,4 %.

Решение: Расход углерода на восстановление CO_2 проходит по реакции

$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ и составит по формуле [10]

$$r_2 = 0,9 \cdot (f_{\text{CO}_2 \text{ ф.}} + K_{\text{CO}_2 \text{ к.}}) \cdot 10^{-2} = 0,245(f \cdot \text{CO}_2 + K \text{ CO}_2) \cdot 10^{-2} = \\ = 0,245(9,8 \cdot 3,8 + 2,4 \cdot 1,4) \cdot 10^{-2} = 0,094 \text{ т.}$$

Пример 3. Определить потребное количество кокса на восстановление 1 т фосфора при потере восстановленного фосфора – 8 %. Расход кварцита 2,8 т; фосфорита – 9,6 т; содержание CO_2 в фосфорите – 3,0 %; в кварците – 1,0 %. Степень восстановления Fe 80 %; содержание Fe_2O_3 в фосфорите 1,6 %; Fe_2O_3 в кварците – 1,4 %.

Решение:

1) расход углерода на восстановление 1 т фосфора составит при потере восстановленного фосфора 8 % (по условию задачи) $\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} \rightarrow \text{P}_2 + 5\text{CO}$

$$r_1 = \frac{1 \cdot 5 \cdot 12}{0,92 \cdot (2 \cdot 31)} = 1,02;$$

2) на восстановление CO_2 (при степени восстановления 0,9) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$; определяем по формуле [10]

$$r_2 = 0,9 \cdot (f_{\text{CO}_2 \text{ ф.}} + K_{\text{CO}_2 \text{ ф.}}) \cdot 10^{-2} = 0,245(f_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}_2}) \cdot 10^{-2} = \\ = 0,245(9,6 \cdot 3,6 + 2,8 \cdot 1,2) \cdot 10^{-2} = 9,3 \cdot 10^{-2};$$

3) на восстановление H_2O (при степени восстановления 0,9) по реакции

$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ по формуле определяем

$$r_3 = 0,9 \cdot (f = 0,9 \cdot (f_{\text{H}_2\text{O ф.}} + K_{\text{H}_2\text{O к.}}) = 0,6(f_{\text{H}_2\text{O ф.}} + K_{\text{H}_2\text{O к.}}) = \\ = 0,6(9,6 \cdot 0,3 + 2,8 \cdot 1,0) \cdot 10^{-2} = 3,4 \cdot 10^{-2};$$

4) на восстановление железа (при степени восстановления 0,8 по условию задачи) определяем по формуле

$$r_4 = 0,18(f_{a4} + K \cdot B_4) \cdot 10^{-2} = 0,18(9,6 \cdot 1,6 + 2,8 \cdot 1,4) \cdot 10^{-2} = 3,48 \cdot 10^{-2};$$

5) определяем содержание активного углерода в коксе, исходя из стандартного содержания углерода в коксе = 85 %, т. е. $C_a = 85$ %, тогда расход кокса на прочие реакции и потери со шлаком принимаем 2 %, поэтому общий расход кокса составит по формуле [10]

$$r = \frac{r_1 + r_2 + r_3 + r_4}{C_4} \cdot 102 = \frac{1,02 + 0,093 + 0,34 + 0,035 \cdot 102}{85} = 1,42 \text{ т.}$$

Следовательно, на восстановление 1 т фосфора требуется 1,42 т кокса.

Пример 4. Определить потери фосфора со шлаком (в %) при электроплавке исходя из следующего химического состава, %.

Фосфорита: $P_2O_5 - 23,9$: $(CaO + MgO) - 45,1$; $SiO_2 - 19,7$;

Кварцита: $P_2O_5 - 5,8$: $(CaO + MgO) - 10,1$; $SiO_2 - 80,9$;

Шлака: $P_2O_5 - 0,94$: $(CaO + MgO) - 47,6$; $SiO_2 - 42,1$.

Модуль кислотности – 0,89.

Решение: Потери со шлаком определяем по формуле [10]

$$\Delta_1 = \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{(a_2 b_3 - a_3 b_2) \cdot 100}{b_3 a_1 - a_3 b_1 + M(b_1 a_3 - b_2 a_1)}$$

где $a_1 - 23,9$;

$b_1 - 5,8$;

$C_1 - 0,94$;

$a_2 - 45,1$;

$b_2 - 10,1$;

$C_2 - 47,16$,

$a_3 - 19,7$;

$b_3 - 80,9$;

тогда

$$\Delta = \frac{0,94}{47,16} \cdot \frac{(45,1 \cdot 80,9 - 19,7 \cdot 10,1) \cdot 100}{80,9 \cdot 23,9 - 19,7 \cdot 5,8 + 0,89 \cdot (5,8 \cdot 45,1 - 10,1 \cdot 23,9)} = 3,74 \text{ %.}$$

8.2.2. Контрольные задачи

Задача 1. Рассчитать потребное количество фосфорита и кварцита для возгонки 1 т фосфора. Модуль кислотности 0,92. Состав фосфорита: % P_2O_5 —18,6; SiO_2 —21,2; CaO —37,0; MqO —3,6; CO_2 —4,2; Fe_2O_3 —1,23. Кварцита, %: P_2O_5 —5,0; SiO_2 —80,0; CaO —8,6; MqO —1,2; Fe_2O_3 —1,6. Степень восстановления фосфора 88 %.

Задача 2. Определить количество кокса, необходимое на восстановление H_2O при степени восстановления 0,9. Расход фосфорита на получение 1 т фосфора—9,8 т; кварцита—3,2 т. Содержание H_2O в фосфорите—0,48 %, в кварците—1,32 %.

Задача 3. Определить потери фосфора со шлаком, принимая состав фосфорита и кварцита стандартными.

Состав шлака, % P_2O_5 —1,1; $(Ca+MqO)$ —46,8; SiO_2 —41.

Модуль кислоты шлака—0,87; η —0,8.

Задача 4. Определить расход кварцита на получение 1 т фосфора. Модуль кислотности—0,9. Степень восстановления фосфора—87 %. Состав фосфорита, % P_2O_5 —18; CaO —40,5; MqO —4,6; $(SiO_2+Al_2O_3)$ —20,4.

Состав кварцита, % P_2O_5 —4,0; CaO —9,0; MqO —0,8; SiO_2 —91,0.

Задача 5. Рассчитать количество углерода на восстановление CO_2 (при степени восстановления 0,9) учитывая, что расход фосфорита—9,8 т, кварцита—2,4 т; содержание CO_2 в фосфорите—3,8 % в кварците—1,4 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

1. *Слуцкий Я.З.* Основы теории электрометаллургических процессов: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 1991. – 105 с.
2. Прикладная электрохимия. /Под ред. *Томилова А.П.* – М.: Химия, 1984. – 423 с.
3. *Скарчелли В.В.* Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1974. – 240 с.
4. *Флеров В.Н.* Сборник задач по прикладной электрохимии. – М.: Высш. шк. 1976. – 309 с.
5. Техническая термодинамика. /Под ред. *Крутова В.И.* – М.: Высш. шк. 1991. – 384 с.
6. *Баймаков Ю.В.* Электролиз расплавленных солей. – М.: Металлургия, 1966. – 285 с.
7. *Левин А.И.* Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургиздат., 1972. – 492 с.
8. Электротермические процессы в химической технологии. /Под ред. *Ершова В.А.* – Л.: Химия, 1984. – 492 с.
9. *Белов В.Н.* Электротермическая переработка фосфоритов Каратау. – Л.: Химия, 1972. – 285 с.
10. *Ершов В.А. и др.* Технология фосфора. – Л.: Химия, 1979. – 440 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1. Основные понятия электрохимии и термины, используемые в расчетах	5
Глава 2. Действие электрического тока.....	13
2.1. Законы Фарадея.....	13
2.2. Выход тока, энергии и расход энергии.....	14
2.3. Выход энергии.....	16
2.4. Примеры решения типовых задач.....	16
2.5. Контрольные задачи.....	21
Глава 3. Химические источники тока.....	23
3.1. Возникновение скачки потенциала.....	24
3.2. Виды химических источников тока.....	28
3.2.1. Концентрационные элементы	29
3.2.2. Амальгамные элементы	30
3.2.3. Окислительно-восстановительные элементы и электроды	32
3.2.4. Аккумуляторы.....	33
3.3. Понятие о поляризации электродов.....	35
3.4. Понятие о перенапряжении.....	38
3.5. Характеристика гальванического элемента	39
3.5.1. Примеры решения типовых задач.....	42
3.5.2. Контрольные задачи.....	47
3.6. Термодинамика гальванического элемента	48
3.6.1. Примеры решения типовых задач	50
3.6.2. Контрольные задачи	54
Глава 4. Электролиз водных растворов.....	56
4.1. Электрохимическое производство хлора, щелочи и водорода.....	57
4.2. Электросинтез гипохлорита натрия.....	59
4.2.1. Примеры решения типовых задач.....	60
4.2.2. Контрольные задачи.....	70
Глава 5. Гидроэлектрометаллургия.....	73
5.1. Общие сведения.....	73
5.2. Анодные процессы.....	75

5.3. Пассивность анода.....	78
5.4. Анодное растворение сплавов.....	80
5.5. Электролитическое рафинирование меди, никеля и других металлов	83
5.6. Электроэкстракция меди и цинка.....	86
5.6.1. Примеры решения типовых задач.....	88
5.6.2. Контрольные задачи.....	99
Глава 6. Гальванотехника.....	102
6.1. Общие сведения.....	102
6.2. Электродные процессы.....	103
6.3. Влияние различных факторов на структуру и свойства металлических покрытий.....	104
6.3.1. Примеры решения типовых задач.....	109
6.3.2. Контрольные задачи.....	116
Глава 7. Электролиз расплавленных сред.....	118
7.1. Общие сведения.....	118
7.2. Физические свойства расплавов.....	120
7.3. Некоторые специфические явления при электролизе расплавов.....	121
7.3.1. Примеры решения типовых задач.....	122
7.3.2. Контрольные задачи.....	128
Глава 8. Электротермические способы получения фосфора и карбида кальция	130
8.1. Общие сведения.....	130
8.2. Технология получения фосфора и карбида кальция...	131
8.2.1. Примеры решения типовых задач.....	132
8.2.2. Контрольные задачи.....	135
Библиографическое описание.....	136

Учебное издание

Интыкбаев Алтынбек Мырзадылович

Электрохимические и электротермические производства
химической технологии

Раздел: примеры и задачи

Учебное пособие

Нач. РО

З.А. Губайдулина

Редактор

Г.М. Дюсенбаева

Компьютерная верстка

А.Н. Оразалиева

Подписано в печать

2011 г.

Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16. Усл. 8.1 п.л. Уч.-изд.л. 8.7.

Тираж 100 экз. Заказ № . Цена договорная.

Издание Казахского национального технического
университета имени К.И. Сатпаева

Информационно-издательский центр

г. Алматы, ул. Ладыгина, 32

ISBN 978-601-228-293-1



9