

Ю. В. Баймаков

Электролиз в металлургии

Том 1. Электролиз в водных растворах

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Ю11

Ю11 **Ю. В. Баймаков**
Электролиз в металлургии: Том 1. Электролиз в водных растворах / Ю. В. Баймаков – М.: Книга по Требованию, 2023. – 472 с.

ISBN 978-5-458-60528-1

В настоящей книге изложен курс электролиза водных растворов.

В первой части дано краткое введение в техническую электрохимию, посвященное общим вопросам.

Во второй части излагаются теория и практика электрометаллургии. Особое внимание обращено на вопросы электрохимии металлов, энергетики, а также на пути развития электрометаллургии в Советском Союзе.

Книга рассчитана на студентов, инженеров и мастеров, работающих в области металлургии цветных металлов.

ISBN 978-5-458-60528-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПОСВЯЩАЕТСЯ

*ПАМЯТИ ПАВЛА ПАВЛОВИЧА ФЕ-
ДОТЬЕВА — профессора Ленинградского
политехнического института, члена-кор-
респондента Академии наук СССР, учите-
ля, основоположника советской электро-
металлургии, создателя школы советских
инженеров электрометаллургов и элек-
трохимиков.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей книге изложен курс электролиза в водных растворах в том виде, как он был построен в основных чертах в Ленинградском политехническом, а затем в Металлургическом институте в лекциях проф. П. П. Федотьева. Ныне этот курс, дополненный современными данными, читается на металлургическом факультете Ленинградского индустриального института.

Необходимость издания книги, посвященной электролизу водных растворов в металлургии цветных металлов, давно назрела. Существующие книги устарели или недостаточно полны.

Исторические решения XVIII съезда ВКП(б) создают новую эпоху в нашей металлургии и химии. В решениях съезда наравне с намеченным мощным развитием металлургии цветных металлов отмечены также такие важнейшие моменты, как проблема повышения качества металла, бережное расходование энергии и развитие электрохимических методов. Методы электрометаллургии, энергоемкие по своей природе, ныне применяются практически во всех областях цветной металлургии и, конечно, решения съезда, касающиеся качества металла, повышения показателей, искания новых путей, должны оказать существенное влияние и иметь решающее значение.

Переход от социализма к коммунизму неразрывно связан с повышением технической культуры в производстве. Автор, сознавая всю важность поставленных задач, стремится отразить в книге узловые проблемы развития электрометаллургии, обеспечивая наиболее полную теоретическую трактовку вопроса.

Книга разбита на две неравные части.

Вначале дано краткое введение в техническую электрохимию, посвященное общим вопросам электрохимии, ориентироваться в которых электрометаллургу необходимо. Такими вопросами являются: возникновение электродвижущих сил в гальванических элементах и с ними связанные электрохимические реакции, процессы, происходящие, в аккумуляторах, процессы, связанные с электролизом воды и поваренной соли. Кроме того, кратко изложены сорбционные явления и поведение взвесей в электрическом поле.

Во второй части книги излагаются теория и практика электрометаллургии. Особое внимание обращено на вопросы энергетики, а равным образом, учитывая задачи III пятилетнего плана, автор, разбирая основные процессы электрометаллургии, старался ответить на вопрос о путях развития электрометаллургии в Советском Союзе и дать направление,

в котором должна работать творческая мысль стахановцев — рабочих и инженерно-технических работников.

Изложение книги в значительной степени построено на данных ряда работ, выполненных проф. П. П. Федотьевым и сотрудниками кафедры электрометаллургии цветных металлов Ленинградского индустриального института. Коллектив кафедры участвовал в обсуждении книги, поэтому книга практически является плодом коллективного труда названной кафедры.

Приношу благодарность моим товарищам по работе доц. А. И. Журину, редактору настоящей книги, доц. К. И. Баташеву, доц. Г. А. Абрамову и аспирантам Н. Р. Ишмаеву и В. М. Евланникову за их участие.

Ю. В. Баймаков

Часть I

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКУЮ ЭЛЕКТРОХИМИЮ

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Различают два вида электрохимических процессов: 1) сопровождаемые превращением химической энергии в электрическую и 2) потребляющие электрическую энергию и превращающие ее в химическую.

Электрохимические процессы могут протекать как в водных, так и в не водных растворах. К последним относятся процессы в расплавленных средах, охватывающие область металлургии легких металлов, а также процессы, протекающие в органических растворителях, не нашедших еще должного технического применения.

Электрохимические процессы, сопровождаемые превращением химической энергии в электрическую, присущи гальваническим элементам. К категории процессов, потребляющих электрическую энергию, относятся явления электролиза.

Если на электродах, опущенных в раствор соли или кислоты, возникает некоторое напряжение, то, независимо от того, возникло ли оно в результате превращения энергии химических реакций в электрическую, или вследствие присоединения к электродам полюсов какого-либо постороннего источника тока, — в растворе под влиянием возникшего напряжения начнется движение ионов. Под влиянием возникшего напряжения катионы будут двигаться к катоду; анионы — к аноду.

Движение ионов с некоторой скоростью создаст сопротивление, величина которого зависит от количества ионов, их размеров и внутреннего трения раствора. Для преодоления этого сопротивления приходится прилагать некоторое напряжение, именуемое падением напряжения в электролите.

Сопротивление раствора характеризуется величиной сопротивления 1 см^3 раствора и выражается в омах. Эта величина именуется удельным сопротивлением и обозначается буквой ρ . Удельная электропроводность электролита κ является величиной, обратной удельному сопротивлению, и выражается в обратных омах $\frac{1}{\Omega}$. Удельная электропроводность большинства электролитов в водных растворах изменяется по кривой, имеющей максимум при определенной концен-

трации вещества. С повышением концентрации выше известного предела удельная электропроводность падает (рис. 1).

Падение напряжения в электролите равно

$$E = i\rho \frac{l}{S}, \quad (1)$$

где i — сила тока в амперах, l — расстояние между электродами, S — площадь сечения электролита, находящегося между электродами, ρ — удельное сопротивление электролита. Произведение падения напряжения на силу тока определяет количество энергии, потребляемое ванной на преодоление сопротивления электролита. Из выражения (1) видно,

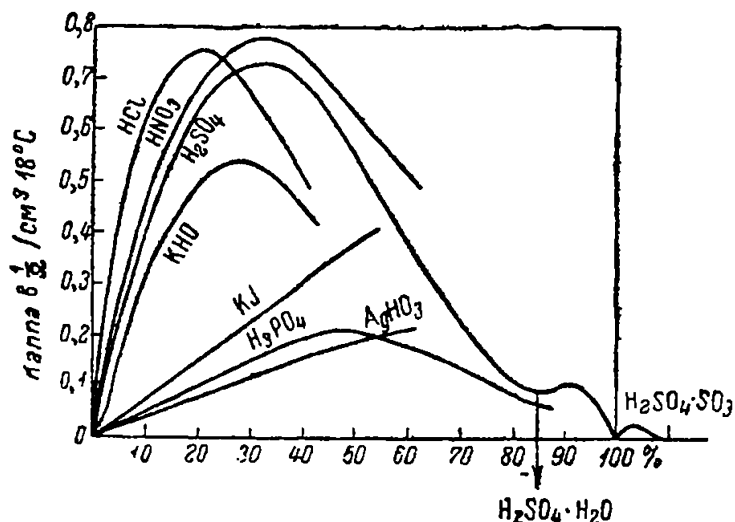


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности некоторых электролитов с изменением концентрации.

что удельное сопротивление электролита ρ влияет прямо-пропорционально на величину падения напряжения и расхода энергии. Поэтому, стремясь вести электрохимические процессы при наименьшем расходе энергии, применяют электролиты, обладающие наименьшим удельным сопротивлением.

Выделение на электродах продуктов электролиза или переход с электродов некоторого количества

вещества в раствор связано с выделением или поглощением некоторого количества химической энергии превращения. При условии обратимости процесса эта энергия равна количеству электрической энергии, полученной от электрохимической реакции или затраченной на ее осуществление, и является произведением количества прошедшего электричества на разность потенциалов на электродах.

По закону Фарадея, количество вещества, выделяющегося или растворяющегося на электродах при прохождении через электролит электрического тока, пропорционально количеству прошедшего электричества.

Весовые количества вещества, выделившегося на электродах при прохождении через электролит одного и того же количества электричества, находятся между собой в том же отношении, как и их химические эквиваленты. При прохождении 96 500 кулонов электричества всегда выделяется или растворяется 1 г-эквивалент вещества; количество электричества 96 500 кулонов, т. е. ампер-секунд, равно $\frac{96\,500}{3600} = 26,79 \sim 26,8$ Ah. В технике предпочтительно пользуются последней величиной.

При прохождении через ячейку 26,8 Аh на катоде может выделяться 1,008 г H₂; $\frac{56,68}{2}$ г Ni; $\frac{74,96}{3}$ г As. На аноде может выделяться 35,46 г Cl₂; 8г O₂ или раствориться $\frac{63,6}{2}$ г Cu; 108 г Ag и пр.

Закон Фарадея справедлив и для случая, когда на электродах не происходит выделения газов или металла, а взамен этого на границе электролит—электрод образуются новые вещества, растворимые в электролите. Например, на аноде, в результате окисления хлористого железа в хлорное FeCl₂ → FeCl₃ (переход Fe^{II} в Fe^{III}), при прохождении 26,8 Аh образуется 162,23 г FeCl₃. На катоде возможны реакции восстановления. Например, при восстановлении SnCl₄ в SnCl₂ олово из четырехвалентного переходит в двухвалентное; при прохождении 26,8 Аh в растворе образуется $\frac{189,44}{2}$ г хлористого олова.

Закон Фарадея распространяется и на процессы, сопровождаемые превращением химической энергии в электрическую. Например, от элемента Даниэля при растворении $\frac{65,38}{2}$ г Zn на одном электроде и осаждении $\frac{63,57}{2}$ г Cu на другом можно получить 26,8 Аh.

Согласно закона Фарадея 26,8 Аh выделяют 1 г-экв. вещества, но необязательно, чтобы 1 г-экв. состоял только из одного вещества. Одновременно может выделяться несколько веществ. Например, при выделении цинка на катоде одновременно выделяется некоторое количество водорода. В этом случае 1 г-экв. вещества может складываться, например, из 0,85 г-экв. цинка и 0,15 г-экв. водорода. В рассматриваемом примере, поскольку речь идет о получении только цинка, выделение водорода будет рассматриваться как бесполезный процесс, идущий с затратой энергии; на 1 фарадей выделится всего 0,85 г-экв. цинка. Отношение количества практически полученного вещества к количеству вещества, которое должно быть получено по закону Фарадея, называют коэффициентом использования тока, или выходом по току. Эта величина часто выражается в процентах и обозначается через η

$$\eta = \frac{P}{qI\tau} \cdot 100,$$

где P —количество выделенного вещества в граммах, I —сила тока в амперах, τ —время в часах, а q —количество вещества в граммах, выделяемое 1 Аh по закону Фарадея.

Значения q для различных элементов приведены в таблице 1.

Некоторые электролизеры могут быть поставлены в такие условия, при которых отсутствуют побочные процессы и количество выделяемого вещества в точности соответствует теоретическому. Они могут служить приборами для измерения количества прошедшего электричества и определения выходов по току в других электролизерах. Такие электролизеры именуются кулонометрами. Кулонометры бывают: газовые, ртутные, серебряные, медные; последние являются простейшими.

Таблица 1

Элемент	Валентность	Атомный вес	Количество вещества в граммах, выделяемое 1 Ah	Элемент	Валентность	Атомный вес	Количество вещества в граммах, выделяемое 1 Ah
Бром . .	1	79,92	2,980	Олово	{ 2	119,00	2,218
Висмут . .	3	208,0	2,585	Паладий	{ 4	106,7	1,109
Водород . .	1	1,008	0,03758	Платина	{ 4	195,0	0,9947
Железо . .	{ 2	55,85	1,042	Ртуть	{ 1	200,0	7,458
	{ 3		0,696		{ 2		3,729
Золото . .	{ 1	197,2	7,353	Свинец	{ 2	207,1	3,862
	{ 3		2,451	Селен	{ 2	79,2	1,477
Иридий . .	4	193,1	1,800	Серебро	{ 1	107,9	4,025
Иод . .	1	126,93	4,73	Сурьма	{ 3	120,2	1,494
Кадмий . .	2	112,41	2,096	Сера	{ 2	32,07	0,598
Кислород	2	16,00	0,2983	Теллур	{ 2	127,5	2,377
Кобальт . .	2	58,97	1,100	Хлор	{ 1	35,46	1,322
Марганец . .	2	54,93	1,025	Хром	{ 3	52,00	0,6462
Мышьяк . .	3	74,96	0,932		{ 6		0,3231
Медь . .	{ 1	63,57	2,371	Цинк	{ 2	65,37	1,219
	{ 2		1,185				

Как упоминалось выше, электрохимический процесс связан с превращением электрической энергии в химическую, или наоборот — превращением химической энергии в электрическую.

Количество энергии, затрачиваемое на выделение или растворение 1 г-экв. вещества, равно произведению 1 фарадея электричества на электродный потенциал этого превращения.

По формуле Нернста, потенциал металла или водорода, возникающий на границе электрод — электролит, определяется выражением

$$e = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}, \quad (2)$$

где P — упругость растворения, p — осмотическое давление его ионов.

Отношение $\frac{P}{p}$ определяет энергетический потенциал, характерный для отдельных металлов. Если $P < p$ — потенциал имеет положительный знак, если $P > p$ — отрицательный. Отношение $\frac{P}{p}$ изменяется также с изменением концентрации ионов металла в электролите. Для сравнения потенциалов различных металлов между собою принято пользоваться потенциалом металла, возникающим в растворе, в котором концентрация его ионов равна 1 г-ион на 1 л. Этот потенциал называется нормальным потенциалом, обозначим его через e_0 . Потенциал металла при любой концентрации может быть выражен суммой величин нормального потенциала и поправкой на концентрацию

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \quad (3)$$

причем e_0 может иметь как положительное, так и отрицательное значение. При измерении потенциалов за исходную величину принимают нормальный потенциал водорода, измеряемый на электродах из губчатой платины, в растворе H_2SO_4 , содержащей один грамм-ион водорода в 1 л воды, при давлении водорода 760 мм рт. ст. Значение этого потенциала приравнивается нулю. Нормальные потенциалы металлов располагаются по своим значениям в ряд потенциалов, приведенный в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что потенциалы металлов имеют в отношении потенциала водорода знак плюс или минус.

Металлы, нормальные потенциалы коих имеют знак плюс, называются электроположительными или благородными. Металлы, нормальные потенциалы коих отрицательны в отношении потенциала водорода, именуются электроотрицательными, или неблагородными. Водород на губчатой платине имеет нулевой потенциал. При выделении водорода на всех других металлах его потенциал электроотрицательнее и зависит не только от природы самого металла, но и от физического состояния его поверхности. Величина добавочного потенциала водорода на металле называется его перенапряжением и достигает на некоторых металлах больших значений. Например, на ртути перенапряжение водорода достигает $-0,8$ V.

Чем электроположительнее металл в электрохимическом смысле этого слова, тем положительнее его потенциал.

Более электроотрицательные металлы вытесняют более электроположительные, освобождая при этом свободную энергию химической реакции вытеснения:

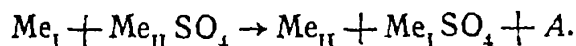


Таблица 2

Нормальные потенциалы при $18^\circ C$ в вольтах

К а т и о н ы		
Li \rightarrow Li $^+$	—2,959	Tl \rightarrow Tl $^+$ —0,3387
K \rightarrow K $^+$	—2,952	Co \rightarrow Co $^{++}$ —0,268
Ca \rightarrow Ca $^{++}$	—2,924	Ni \rightarrow Ni $^{++}$ —0,231
Na \rightarrow Na $^+$	—2,714	Sn \rightarrow Sn $^{++}$ —0,136
Mg \rightarrow Mg $^{++}$	—1,866	Pb \rightarrow Pb $^{++}$ —0,122
Al \rightarrow Al $^{+++}$	—1,69	H $_2$ \rightarrow 2H $^+$ —0,000
Mn \rightarrow Mn $^{++}$	—1,10	Cu \rightarrow Cu $^{++}$ +0,344
Zn \rightarrow Zn $^{++}$	—0,758	Ag \rightarrow Ag $^+$ +0,79
Cr \rightarrow Cr $^{++}$	—0,56	Hg \rightarrow Hg $^{++}$ +0,90
Ga \rightarrow Ga $^{++}$	—0,52	Au \rightarrow Au $^{+++}$ +1,36
Fe \rightarrow Fe $^{++}$	—0,4402	Au \rightarrow Au $^+$ +1,50
Cd \rightarrow Cd $^{++}$	—0,395	
А н и о н ы		
2J $^-$ \rightarrow J $_2$	+0,54	2F $^-$ \rightarrow F $_2$ +2,85
2Br $^-$ \rightarrow Br $_2$	+1,06	2OH $^-$ \rightarrow O $_2$ (H \cdot H $_2$ SO $_4$) +1,23
2Cl $^-$ \rightarrow Cl $_2$	+1,6	2OH $^-$ \rightarrow O $_2$ (H \cdot OH $^-$) +0,40

Так например, медь вытесняет серебро из растворов его солей, железо и цинк вытесняют олово или медь и пр. Освобождаемая свободная энергия при вытеснении 1 г-экв. равна произведению разности потенциалов обоих металлов при данной концентрации на Фарадеевскую константу.

Потенциал перехода металлоидов (F, Cl, Br, J, O) из аниона в молекулярное состояние выражается той же формулой (2) Нернста, только знаки перед формулой обратные. Нормальные потенциалы перехода металлоидов из анионов в молекулярное состояние приведены в таблице 2.

В отличие от металлов, металлоиды, имеющие наиболее электроположительный потенциал, вытесняют из растворов менее электроположительные.

У электродов могут иметь место не только реакции выделения или растворения вещества, но и реакции, связанные с возрастанием валентности ионов или, наоборот — с потерей валентности — реакции восстановления или окисления.

Например: $\text{Sn} + 2\ominus \rightarrow \text{Sn}^{++}$ на катоде; $\text{Fe}^{++} - \ominus \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ на аноде.

Свободная энергия перехода 1 г-экв. вещества из одной валентности в другую равна произведению 1 F на потенциал, отвечающий электрохимической реакции, происходящей на границе электролит — электрод. В этом случае электрод не участвует в реакции, как, например, участвует металлический анод в процессе его растворения. Электрод играет роль передатчика электронов и является индифферентным, нерастворимым электродом. К числу таких электродов относятся платина, уголь, графит и др.

Электродный потенциал восстановительной или окислительной реакции складывается из нормального потенциала и поправки на концентрацию. Например, потенциал окисления двувалентного железа в трехвалентное будет выражен:

$$e_{\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}} = e_{0 \text{ Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} \quad (4)$$

Нормальный потенциал восстановительной или окислительной реакции соответствует потенциалу в растворе, содержащем исходное и конечное вещества в концентрациях, равных одному грамм-атому каждое.

Потенциалы некоторых восстановительно-окислительных реакций приведены в таблице 3.

Пользуясь данными нормальных потенциалов, приведенными в таблицах 2 и 3, и зная концентрацию ионов в растворе, можно вычислить потенциал металла или восстановительно-окислительной реакции для заданной концентрации.

Подставив в формулу (2) или (3) соответствующие значения R и F и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, вместо выражения $\frac{RT}{F} \ln$ получим:

$$\frac{8,316 \cdot 2,3026}{96\,500} T \lg = 0,000198 T \lg. \quad (5)$$