

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. А. Великанова  
Н. П. Иванова  
И. М. Жарский

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

СБОРНИК ЗАДАЧ

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением  
по химико-технологическому образованию  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов учреждений высшего образования  
по специальности 1-48 01 04  
«Технология электрохимических производств»*

Минск 2013

УДК 544.653.1:669.053.4(076.1)

ББК 24.57я73

В27

Рецензенты:

кафедра химии БГУИР (доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой *И. В. Боднарь*);

кандидат химических наук,  
доцент кафедры химии БГАТУ *И. Б. Бутылина*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Великанова, И. А.**

В27 Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия. Сборник задач : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И. А. Великанова, Н. П. Иванова, И. М. Жарский. – Минск : БГТУ, 2013. – 105 с.

ISBN 978-985-530-280-4.

Сборник задач составлен в соответствии с программой курса «Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия» и содержит задачи, решение которых позволяет закрепить теоретический материал. Приведены примеры решения типовых задач по материальным и энергетическим расчетам электрохимических аппаратов.

УДК 544.653.1:669.053.4(076.1)

ББК 24.57я73

ISBN 978-985-530-280-4

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2013

© Великанова И. А., Иванова Н. П.,  
Жарский И. М., 2013

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник задач по дисциплине «Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия» составлен для студентов специальности «Технология электрохимических производств». Решение задач, наряду с лекционным курсом и лабораторным практикумом, способствует лучшему пониманию основных закономерностей протекания электрохимических процессов, применяемых в гидроэлектрометаллургии и электрохимическом синтезе химических продуктов.

В сборнике задач кратко представлены теоретические основы процессов электрорафинирования, электроэкстракции и электрохимического синтеза, приведены необходимые формулы, рассмотрены примеры решения типовых задач на материальный и энергетические балансы электролизеров.

В сборник включены задачи и примеры из учебных пособий по прикладной и теоретической электрохимии. На основе данных патентной и научно-технической литературы по прикладной электрохимии составлены задачи на использование гидроэлектрометаллургических процессов в ресурсо- и энергосберегающих технологиях.

Ко всем задачам даны ответы и необходимые пояснения, что поможет студентам самостоятельно освоить основные разделы курса.

Составленный список использованных и рекомендованных источников позволит студентам при необходимости обратиться к специальной литературе и углубить свои знания по изучаемой дисциплине.

Выполнение практических расчетов по материальному и энергетическим балансам электролизеров как на практических занятиях по дисциплине «Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия», так и во внеаудиторное время при самостоятельном выполнении заданий способствует более углубленному изучению теоретического материала. Сборник задач будет полезен для проведения технологических расчетов электрохимических аппаратов при выполнении курсовой работы по прикладной электрохимии.

---

---

# СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Обозначение	Расшифровка	Единицы измерения
$a_i$	активность $i$ -того компонента	–
$C$	концентрация потенциалопределяющих ионов	моль/дм <sup>3</sup>
$C^0$	начальная концентрация ионов (вещества) в объеме раствора	г/дм <sup>3</sup>
$C^{\text{вых}}$	конечная концентрация ионов, вещества (на выходе из электролизера)	г/дм <sup>3</sup>
$\Delta C$	изменение концентрации ионов (вещества) в растворе	г/дм <sup>3</sup>
$C_S$	концентрация вещества у поверхности электрода	моль/дм <sup>3</sup>
$c$	теплоемкость	Дж/(кг · К)
$D$	коэффициент диффузии	м <sup>2</sup> /с
$d$	плотность раствора	кг/м <sup>3</sup>
$d_{\text{Me}}, d_{\text{спл}}$	плотность металла или сплава	кг/м <sup>3</sup>
$E_{\text{к}}, E_{\text{а}}$	катодный и анодный потенциалы электродов	В
$E^{\text{р}}$	равновесный электродный потенциал	В
$E^{\circ}$	стандартный электродный потенциал	В
$E_{\text{T}}$	тепловое напряжение разложения	В
$F$	число Фарадея, равное 26,8 А · ч/моль (96 500 Кл/моль)	–
$I$	сила тока	А
$i$	плотность тока	А/м <sup>2</sup>
$i_{\text{пр}}$	предельная плотность тока диффузии	А/м <sup>2</sup>
$i_{\text{о}}$	плотность тока обмена	А/м <sup>2</sup>
$K$	машинное время работы ванны	%
$K_{\text{г}}$	коэффициент газонаполнения	–
$K_{\text{разл}}$	степень разложения вещества	%
$L$	длина	м
$l$	межэлектродное расстояние, рабочая длина электрода	м
$m$	масса вещества	кг
$m'$	масса вещества в единицу времени	кг/ч
$M$	молярная масса вещества	г/моль
$N$	число серий электролизеров	–
$n$	число шин	–
$P$	атмосферное давление	Па
$P_i$	парциальное давление газа	Па
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	давление насыщенного водяного пара	Па
$Q_{\text{T}}$	количество теплоты	Дж
$q$	электрохимический эквивалент вещества	г/(А · ч)

$q_V$	электрохимический эквивалент газа	дм <sup>3</sup> /(А · ч)
$R$	универсальная газовая постоянная; 8,314 Дж/(моль · К)	–
$R$	омическое сопротивление электрода, электролита, шин	Ом
$S$	площадь поверхности электрода	м <sup>2</sup>
$T$	температура	К
$t$	температура	°С
$U$	напряжение (падение напряжения) на электролизере	В
$E_p$	напряжение разложения	В
$\Delta U_i$	омическое падение напряжения в электролите, электродах, диафрагме, контактах, шинах	В
$V_0$	объем выделившегося газа, приведенный к нормальным условиям	см <sup>3</sup>
$V_m$	молярный объем газа, равный при н. у. 22,4 дм <sup>3</sup> /моль	–
$V_s$	удельный объем	дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>
$v$	скорость циркуляции раствора	дм <sup>3</sup> /ч
$W_m$	удельный расход электроэнергии при получении химического вещества электролизом	Вт · ч/кг или кВт · ч/т
$\omega$	массовая доля	доли процента
$z$	число моль электронов, участвующих в электрохимической реакции	моль
$\delta$	толщина металла, электрода; диффузионного слоя	м
$\eta_a, \eta_k$	поляризация анода, катода	В
$\eta_{эx}$	электрохимическое перенапряжение	В
$\eta_{диф}$	диффузионное перенапряжение	В
$\nu$	стехиометрический коэффициент, равный числу молей	моль
$\rho$	удельное электросопротивление металла, электролита	Ом · мм <sup>2</sup> /м или Ом · м
$\tau$	время	ч
$\chi_i$	удельная электропроводность компонента, раствора	См/м
$\alpha$	температурный коэффициент сопротивления, электропроводности	–
$\varphi_i$	объемная доля $i$ -того компонента	доли процента или %
Вт	выход по току	доли процента или %
Вв	выход по веществу	доли процента или %
Г	газонаполнение	%

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

## 1.1. Электрохимические процессы в гидроэлектрометаллургии и электрохимическом синтезе

Электрохимические методы широко используются в *электрохимическом синтезе* различных неорганических веществ – кислорода, водорода, хлора, кислородсодержащих соединений хлора, пероксида водорода и надсерной кислоты, диоксида марганца, перманганата калия и др., а также многих органических продуктов – йодоформа, адипонитрила, тетраэтилсвинца, гидрохинона, себациновой кислоты, различных фторорганических веществ.

Электрохимические процессы широко используются и в *гидроэлектрометаллургии* – области металлургии, охватывающей промышленные способы получения металлов и сплавов. Электролитическое извлечение металлов из водных растворов их соединений во многих случаях является завершающей стадией ряда металлургических процессов в производстве меди, цинка, кадмия, никеля, кобальта, марганца, свинца, хрома, олова, висмута, золота, серебра и других металлов.

Гидроэлектрометаллургические процессы делятся на 3 группы:

- 1) электрорафинирование;
- 2) электроэкстракция;
- 3) цементация, или контактное вытеснение металла.

При *электрорафинировании* черновой металл, предварительно полученный пирометаллургическим методом, подвергается электрохимической очистке. Черновой металл является растворимым анодом. Продуктами рафинирования являются катодный металл, компоненты электролита и анодный шлам (нерастворимая часть анода). Составляющие анодного металла распределяются между

---

этими тремя продуктами в соответствии с их потенциалами и скоростями растворения.

*Электроэкстракция* – выделение металла из раствора электрохимическим путем. Руду или концентрат растворяют, затем ведется электролиз с нерастворимыми анодами (в отличие от электрорафинирования).

*Цементация (контактное вытеснение)* – восстановление металла другим, более электроотрицательным металлом или водородом без электролиза.

Гидроэлектрометаллургия находит применение также в ресурсо- и энергосберегающих технологиях, например в электрохимическом извлечении алмазных порошков и цветных металлов из алмазно-металлических композиций, в электрохимической переработке радиоэлектронного лома с извлечением драгоценных металлов – золота, серебра, палладия.

Для восстановления цинкового порошка из отработанных воздушно-цинковых источников тока и регенерации щелочи используются процессы электроэкстракции. В технологической схеме комплексной переработки и утилизации отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов получаемый черновой свинец подвергают рафинированию до марок С1 и С0.

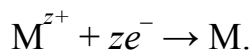
Регенерирование олова из луженой жести осуществляют путем электролитического растворения олова на аноде в щелочном растворе с последующей электроэкстракцией на катоде. Регенерация отработанных железомеднотравильных растворов в производстве печатных плат также производится электрохимическим методом.

В основе электрохимического синтеза и процессов электро-рафинирования и электроэкстракции лежит электролиз.

*Электролиз* – совокупность процессов электрохимического окисления-восстановления, происходящих на погруженных в электролит электродах при прохождении электрического тока. Для осуществления процесса электролиза необходим правильный подбор электролита, параметров электролиза, электродов. При необходимости в процессах гидроэлектрометаллургии и электрохимического синтеза используют диафрагмы и мембраны, выбирают определенные схемы питания ванн электролитом и соединения электролизеров с источниками тока. В качестве электродных материалов используются твердые тела (металлы,

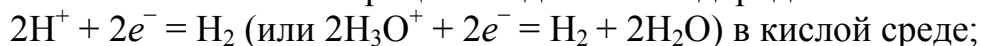
сплавы) и жидкие электроды из ртути и ее сплавов (амальгамы металлов).

В электрометаллургических процессах экстракции и рафинирования на катоде происходит восстановление ионов металла

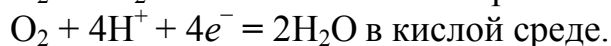


Это основной процесс на катоде.

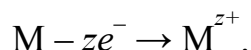
*Побочными катодными процессами* при электролизе водных растворов могут быть: восстановление электроположительных примесей металлов либо процесс выделения водорода:



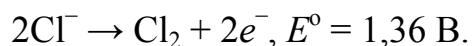
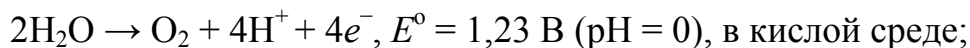
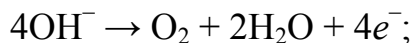
а также восстановление растворенного в электролите молекулярного кислорода  $O_2$ :



На аноде протекает окисление металла в случае *растворимого анода*

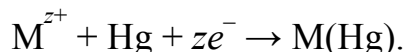


На *нерастворимом аноде* в водных растворах могут протекать следующие процессы:



В электрохимическом синтезе в зависимости от получаемого продукта происходит либо восстановление исходного вещества на катоде, либо его окисление на аноде. В ряде производств используются электролизеры с разделением анодного и катодного пространства с помощью диафрагм.

В случае использования в процессах гидроэлектрометаллургии и электрохимического синтеза жидких электродов из ртути и ее сплавов на катоде образуется сплав металла с ртутью, чем объясняется значительная деполяризация катодного процесса



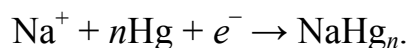


Ртуть в потенциалообразующей реакции не участвует. Потенциал амальгамного электрода зависит только от активности ионов металла в растворе и от активности металла в амальгаме:

$$E^p = E^o + \frac{2,3R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (1)$$

где  $E^o$  – стандартный электродный потенциал, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $z$  – число моль электронов, моль;  $F$  – число Фарадея,  $F = 96\,500$  Кл/моль;  $a_1$  – активность ионов металла в растворе;  $a_2$  – активность ионов металла в амальгаме.

Значительная деполяризация катодного процесса и высокое перенапряжение выделения водорода на ртути позволяют выделять из водных растворов даже такой электроотрицательный металл, как натрий



Стационарный потенциал амальгамы натрия отрицательный и составляет  $-1,84$  В, в то время как  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^o = -2,714$  В.

## 1.2. Материальные расчеты в электрохимических аппаратах

Материальные расчеты в электрохимических аппаратах производятся с целью определения количества получаемых при электролизе основных и побочных продуктов и расходуемого при этом сырья, а также для расчета удельных норм расхода сырья и материалов на получение единицы продукции, для конструктивного расчета электролизера и подбора вспомогательного оборудования, функционирующего в составе химико-технологической схемы. Полученные при составлении балансов данные используются также для проведения технико-экономических расчетов.

Основой для выполнения материальных расчетов является закон сохранения вещества. Особенностью протекающих в электрохимических аппаратах процессов является пространственное разделение процессов окисления на аноде и восстановления на катоде. Поэтому наряду с общим материальным расчетом могут быть проведены расчеты для катодного и анодного пространств отдельно.

Масса восстановленного на катоде или анодно окисленного вещества  $m$  (г), определяется по закону Фарадея:

$$m = q \cdot I \cdot \tau \cdot \text{Вт}, \quad (2)$$

где  $q$  – электрохимический эквивалент вещества, г/(А · ч);  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время процесса, ч; Вт – катодный или анодный выход по току вещества, доли единицы.

Электрохимический эквивалент вещества определяется по формуле

$$q = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F}, \quad (3)$$

где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент, численно равный числу молей, моль;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  $z$  – число моль электронов, моль;  $F$  – число Фарадея,  $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$  (96 500 Кл/моль).

Для двухкомпонентного сплава электрохимический эквивалент определяется по следующей формуле:

$$q_{\text{спл}} = \frac{q_1 \cdot q_2}{q_1 \cdot \omega_1 + q_2 \cdot \omega_2}, \quad (4)$$

где  $\omega_1, \omega_2$  – массовые доли компонентов сплава.

Для многокомпонентного сплава электрохимический эквивалент рассчитывается из формулы

$$\frac{1}{q_{\text{спл}}} = \frac{\omega_1}{q_1} + \frac{\omega_2}{q_2} + \frac{\omega_3}{q_3} + \dots + \frac{\omega_i}{q_i}. \quad (5)$$

Электрохимический эквивалент газа определяется по формуле

$$q_v = \frac{\nu \cdot V_m}{z \cdot F}, \quad (6)$$

где  $V_m$  – молярный объем газа, равный при н. у.  $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ .

Для перевода к нормальным условиям ( $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $T_0 = 273 \text{ К}$ ) объема газа, выделившегося на электродах при температуре  $T$  и давлении  $P$ , воспользуемся уравнением:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P_i \cdot V}{T}, \quad (7)$$

и из которого выражаем  $V_0$ :

$$V_0 = \frac{P_i \cdot V \cdot T_0}{T \cdot P_0}, \quad (8)$$

где  $P_i$  – парциальное давление газа, Па;  $V$  – объем выделившегося газа, м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $V_0$ ,  $P_0$  и  $T_0$  – объем, давление и температура при н. у. соответственно.

Парциальное давление газа, собранного над водным раствором, находится по формуле

$$P_i = P - P_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9)$$

где  $P$  – общее (атмосферное) давление, Па;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – давление насыщенного водяного пара при температуре  $T$ , Па.

В электролизерах для проведения гидроэлектрометаллургических процессов и электрохимического синтеза для снятия диффузионных ограничений по ионам металла часто используют циркуляцию растворов электролитов.

*Изменение концентрации вещества* в ванне  $\Delta C$ , г/дм<sup>3</sup>, связано со скоростью циркуляции:

$$\Delta C = \frac{m'}{V}, \quad (10)$$

где  $m'$  – изменение массы компонента в единицу времени, г/ч;  $V$  – скорость циркуляции, дм<sup>3</sup>/ч.

Для процесса электрорафинирования металлов

$$\Delta m = m_a - m_k, \quad (11)$$

где  $m_a$ ,  $m_k$  – масса анодно растворившегося и катодно восстановленного металла соответственно, г.

Степень участия вещества в электрохимическом процессе в электролизерах характеризуется степенью разложения вещества и выходом по веществу.

*Степень разложения вещества* ( $K_{\text{разл}}$ , %) показывает, какая доля данного компонента электролита подвергалась электрохимическому превращению за время процесса:

$$K_{\text{разл}} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{нач}}} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где  $m_{\text{нач}}$ ,  $m_{\text{кон}}$  – начальная и конечная масса вещества в электролите.

*Выход по веществу* ( $Вв$ , %), равен отношению массы продукта, полученного за время процесса, к той его массе, которую можно

получить при полном превращении всего исходного вещества, введенного в ванну:

$$B_B = \frac{m_1 \cdot q_2}{m_2 \cdot q_1}, \quad (13)$$

где  $m_1$  – масса полученного продукта;  $m_2$  – масса исходного вещества;  $q_1$  и  $q_2$  – электрохимические эквиваленты полученного и исходного вещества соответственно.

В электролизерах с водными растворами могут происходить существенные потери воды не только на электролиз, но и на испарение, унос с газами, унос в вентиляцию. Масса испарившейся воды рассчитывается по формуле

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исп}} = m_{\text{исп}} \cdot S_{\text{эл-та}}, \quad (14)$$

где  $m_{\text{исп}}$  – скорость испарения воды зеркалом электролита за 1 ч, кг/м<sup>2</sup>;  $S_{\text{эл-та}}$  – площадь поверхности электролита (зеркало электролита).

Масса воды с уходящими газами

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\Gamma} = m_{\text{уд}} \cdot V_{\Gamma}, \quad (15)$$

где  $m_{\text{уд}}$  – удельный унос воды газами, кг/м<sup>3</sup>;  $V_{\Gamma}$  – объем, выделяющихся в электролите газов, м<sup>3</sup>.

### 1.3. Расчет баланса напряжения электролизера

Гидроэлектрометаллургические процессы получения металлов и процессы электрохимического синтеза химических продуктов характеризуются затратами электроэнергии, для расчета которых составляется баланс напряжения электрохимического аппарата. Оценка и анализ составляющих баланса напряжения позволяет наметить пути их снижения и, как следствие, уменьшить в некоторых случаях удельные затраты электроэнергии на получение продукции.

Напряжение на электролизере рассчитывается по формуле

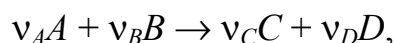
$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{\text{эл-та}} + \Delta U_{\text{диафр}} + \Delta U_{\text{эл-дов}} + \Delta U_{\text{конт}}, \quad (16)$$

где  $E_a^p - E_k^p = E_p$  – напряжение разложения (разность бестоковых потенциалов анода и катода),  $E_p = 0$  для процесса рафинирования;

$\eta_a$ ,  $\eta_k$  – поляризация анода и катода, В;  $\Delta U_{\text{эл-га}}$  – омическое падение напряжения в электролите, В;  $\Delta U_{\text{диафр}}$  – омическое падение напряжения в диафрагме, В;  $\Delta U_{\text{эл-дов}}$  – омическое падение напряжения в электродах, В;  $\Delta U_{\text{конт}}$  – омическое падение напряжения в контактах, В.

Численные значения составляющих баланса напряжения определяются природой и особенностями протекающих на электродах процессов, а также конструктивным исполнением, материалом электродов и геометрией межэлектродного пространства.

Для электрохимической реакции, протекающей по схеме



расчет разности бестоковых или обратимых потенциалов анода и катода (напряжение разложения) можно определить по уравнению

$$E_p = E_a^p - E_k^p = E^0 + \frac{2,3R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}, \quad (17)$$

где  $E^0$  – разность стандартных потенциалов анода и катода, В;  $a_C$ ,  $a_D$ ,  $a_A$ ,  $a_B$  – активности участников электродной реакции.

Для технологических расчетов активности компонентов допускается заменять молярными концентрациями.

Напряжение разложения можно рассчитать по изменению изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) электрохимического процесса:

$$E_p = -\frac{\Delta G}{z \cdot F}, \quad (18)$$

где  $z$  – число моль электронов, участвующих в суммарной электрохимической реакции;  $F$  – число Фарадея.

Напряжение разложения при температуре  $T$  можно рассчитать по формуле

$$E_{pT} = E_{p_{298}} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \cdot \Delta T, \quad (19)$$

где  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$  – температурный коэффициент ЭДС электрохимической системы (В/К), который можно рассчитать по формуле

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{z \cdot F}, \quad (20)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии электрохимической реакции, Дж/К.

Зная  $\Delta S$  и температурный коэффициент ЭДС электрохимической системы, можно рассчитать напряжение разложения:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S ; \quad (21)$$

$$-z \cdot F \cdot E_p = \Delta H - z \cdot F \cdot E \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P ; \quad (22)$$

$$E_p = -\frac{\Delta H}{z \cdot F} + T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P . \quad (23)$$

При протекании электродных реакций под действием постоянного или переменного асимметричного тока наблюдается отклонение потенциалов анода и катода от равновесных значений на величину поляризации. Поляризация анода и катода связана с величиной *перенапряжения* протекающего процесса.

В общем случае перенапряжение реакции может появляться вследствие замедленности перехода заряженных частиц через границу раздела электрод – электролит (электрохимическое перенапряжение  $\eta_{\text{эх}}$ ), из-за различия в концентрации вещества вблизи поверхности электрода по сравнению с объемом электролита, обусловленным замедленностью доставки вещества к поверхности ( $\eta_{\text{диф}}$ ), вследствие затруднений при образовании новой фазы: газовой, кристаллической, адсорбционной или оксидной пленки (фазовое перенапряжение,  $\eta_{\text{ф}}$ ), из-за замедленности химической реакции, предшествующей или последующей за стадией разряда или ионизации (реакционное перенапряжение, перенапряжение химической реакции,  $\eta_{\text{х.р}}$ ). В общем случае каждый вид перенапряжения вносит свой вклад в суммарное изменение потенциалов под током и определяется как

$$\sum \eta = \eta_{\text{эх}} + \eta_{\text{диф}} + \eta_{\text{ф}} + \eta_{\text{х.р}} . \quad (24)$$

Применительно к конкретной реакции часто говорят только о преобладании одного вида перенапряжения, которое и нужно учитывать при составлении баланса напряжения.

Омическое падение напряжения в электролите при плоскопараллельном расположении электродов рассчитывается по формуле

$$\Delta U_{\text{эл-та}} = \rho \cdot \frac{l}{S} \cdot I \cdot K_r = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{l}{S} \cdot i \cdot S \cdot K_r = \frac{i \cdot l \cdot K_r}{\alpha} , \quad (25)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление электролита, Ом · м;  $l$  – межэлектродное расстояние, м;  $S$  – рабочая площадь электрода, м<sup>2</sup>;  $I$  – сила тока, А;  $K_r$  – коэффициент газонаполнения;  $\alpha$  – удельная электропроводность электролита, См/м;  $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

Для процессов получения водорода и кислорода методом электролиза коэффициент газонаполнения рассчитывают из соотношения

$$K_r = \frac{1}{1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2}, \quad (26)$$

где  $\Gamma$  – газонаполнение, т. е. отношение объема пузырьков газа к объему электролита, %.

Газонаполнение зависит от конструкции ЭХА, скорости циркуляции электролита, плотности тока и т. д. Газонаполнение растет с увеличением плотности тока и высоты электрода, а также по мере уменьшения межэлектродного расстояния. Оно зависит также от природы газа и электролита, давления и др. Величина газонаполнения может определяться только экспериментально.

В электролизерах получения водорода коэффициент, учитывающий газонаполнение, изменяется пропорционально плотности тока и составляет 1,16 и 1,48 при плотности тока 1000 и 3000 А/м<sup>2</sup> соответственно, в диафрагменном хлорном электролизере он приближается к двум. В ряде случаев газонаполнением пренебрегают. Определяющим фактором при этом является плотность тока. Ориентировочно считается, что эффект газонаполнения невелик, если при выделении газа плотность тока не превышает 500 А/м<sup>2</sup>. Если образование газа протекает по побочной реакции, то исходят не из общей, а из парциальной плотности тока.

Если плоскопараллельные электроды отличаются по размеру, то в приведенную выше формулу вводят среднее проходное сечение электролита, представляющее собой среднюю геометрическую величину между  $S_1$  и  $S_2$ :

$$S_{cp} = 0,5 \cdot (S_1 + S_2), \quad (27)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – площади поверхностей электродов, м<sup>2</sup>.

При разном соотношении между поверхностями плоскопараллельных электродов рассчитывают среднюю проходную плотность тока:

$$i_{cp} = \sqrt{i_a \cdot i_k}, \quad (28)$$

где  $i_a$ ,  $i_k$  – анодная и катодная плотность тока соответственно, А/м<sup>2</sup>.

---

Падение напряжения в электродах в ряде случаев может достигать значительной величины (например, при использовании угольных или графитовых электродов).

Омическое падение напряжения в электродах прямоугольной формы (рис. 1) рассчитывают по формуле

$$\Delta U_{\text{эл-дов}} = \rho \cdot \frac{l}{S} \cdot \frac{I}{2}, \quad (29)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление металла, Ом · м;  $l$  – длина рабочей части электрода, м;  $S$  – площадь поперечного сечения электродов, м<sup>2</sup>;  $\frac{I}{2}$  – средняя величина тока по высоте электрода, А.

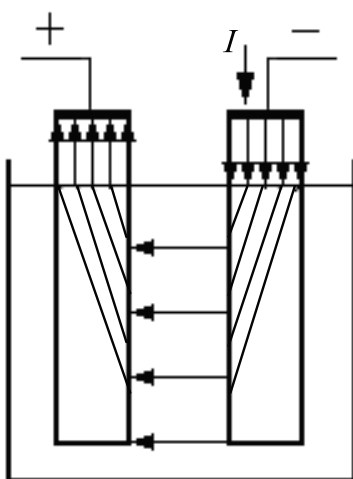


Рис. 1. Модель распределения тока по сечению плоскопараллельных сплошных электродов

Ток по высоте электрода достигает максимального значения в верхней части электрода, прилегающей к ушку. Минимальна величина тока – у нижней кромки электрода. Для упрощения принимают изменение тока прямолинейным, тогда средняя величина тока по высоте электрода составит  $\frac{I}{2}$ .

Падение напряжения в непогруженной в электролит части электрода, а также в биполярном электроде рассчитывают по формуле (28), при этом необходимо исходить из допущения о равномерном распределении тока по сечению электрода. Падение напряжения в растворимых анодах рассчитывается с учетом сокращения сечения от полного до минимального за время электролиза,



причем в формулу (28) подставляют среднее за технологический цикл сечение анода.

При использовании насыпных или кусковых электродов падение напряжения в них не поддается расчету из-за неопределенности переходного сопротивления в местах контактов. В этом случае величину падения напряжения следует брать на основании практических данных.

Удельное сопротивление металлов зависит от температуры:

$$\rho_t = \rho_{18} \cdot [1 + \alpha \cdot (t - 18)], \quad (30)$$

где  $\rho_t$ ,  $\rho_{18}$  – удельное сопротивление металла при температуре  $t$  и  $18^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ом} \cdot \text{м}$ ;  $\alpha$  – температурный коэффициент сопротивления.

Температурная зависимость электропроводимости может быть выражена следующим уравнением:

$$\kappa_{t_2} = \kappa_{t_1} \cdot [1 + \alpha \cdot (t_2 - t_1)], \quad (31)$$

где  $\kappa_{t_2}$ ,  $\kappa_{t_1}$  – удельная электропроводность при температурах  $t_2$  и  $t_1$ ,  $\text{См/м}$ ;  $\alpha$  – температурный коэффициент проводимости, принимающий значение для солей – 0,022; для щелочей – 0,019; для кислот – 0,022.

В многокомпонентных системах расчет электрической проводимости электролита может быть выполнен на основании свойства аддитивности:

$$\kappa_{\text{эл}} = \sum_{i=1}^n \kappa_i, \quad (32)$$

где  $\kappa_i$  – удельная проводимость каждого компонента раствора,  $\text{См/м}$ .

Падение напряжения в диафрагме и контактах часто оценивают экспериментально. Значения  $\Delta U_{\text{диафр}}$  обычно находится в пределе 0,3–0,6 В.

Падение напряжения в диафрагме можно рассчитать также по формуле

$$\Delta U_{\text{диафр}} = R_{\text{диафр}} \cdot I = \rho_{\text{диафр}} \cdot \frac{l}{S} \cdot I = \rho_{\text{диафр}} \cdot l \cdot i, \quad (33)$$

где  $R_{\text{диафр}}$  – сопротивление диафрагмы,  $\text{Ом}$ ;  $I$  – сила тока,  $\text{А}$ ;  $\rho_{\text{диафр}}$  – удельное сопротивление диафрагмы,  $\text{Ом} \cdot \text{м}$ ;  $l$  – толщина диафрагмы,  $\text{м}$ ;  $S$  – площадь диафрагмы,  $\text{м}^2$ ;  $i$  – плотность тока,  $\text{А/м}^2$ .

Падение напряжения в контактах  $\Delta U_{\text{конт}}$  чаще всего также не поддается точному расчету, так как зависит от многих факторов (состояния контактов материала токоведущих элементов, усилия прижима контактируемых поверхностей и т. д.). Поэтому величину падения напряжения в контактах принимают по практическим данным, и она должна составлять не более 0,1–0,2 В. Для электролизных установок большой мощности падение напряжения в контактах составляет не более 1–2% от общего напряжения на электролизере.

Для подвода тока к гальваническим ваннам применяются в основном медные и алюминиевые шины. Шины собирают из отдельных полос длиной 3,5 или 5,5 м и соединяют между собой внахлестку при помощи болтовых накладок. Подвод тока с помощью шин применяется при значениях силы тока более 600 А. При силе тока 150–200 А можно использовать отдельные провода соответствующего сечения. При токе до 600 А применяют набор гибких проводов определенного сечения.

Падение напряжения в шинопроводе ( $\Delta U_{\text{шин}}$ ) определяется по формуле

$$\Delta U_{\text{шин}} = \frac{\rho_t \cdot L \cdot I}{S} = \rho_t \cdot L \cdot i, \quad (34)$$

где  $\rho_t$  – удельное сопротивление металла шины при температуре  $t$ , (Ом · мм<sup>2</sup>)/м;  $L$  – длина шинопровода, м;  $I$  – сила тока, А;  $i$  – проходная плотность тока, А/мм<sup>2</sup>.

Напряжение источника тока, питающего электролизер, определяется по формуле

$$U_{\text{ИТ}} = U + \Delta U_{\text{шин}}, \quad (35)$$

где  $U_{\text{ИТ}}$  – напряжение источника тока, В;  $U$  – напряжение на электролизере, В.

*Удельные энергозатраты*  $W_m$  (Вт · ч/кг или кВт · ч/т) – это затраты на единицу массы получаемого продукта:

$$W_m = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m} = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{q \cdot I \cdot \tau \cdot \text{Вт}} = \frac{U}{q \cdot \text{Вт}}, \quad (36)$$

где  $U$  – напряжение (или падение напряжения) на электролизере, В;  $I$  – сила тока на электролизере, А;  $\tau$  – время электролиза, ч;  $m$  –

масса получаемого продукта, кг или т;  $q$  – электрохимический эквивалент, кг/(А · ч);  $Вт$  – выход по току получаемого продукта, доли единицы.

Из формулы (36) следует, что удельная электроэнергия тем ниже, чем меньше напряжение на электролизере и выше выход по току.

Данные расчета баланса напряжения могут быть сведены в таблице.

**Баланс напряжения электролизера**

Составляющие баланса	Величина составляющей	
	В	%
Разность равновесных потенциалов		
Перенапряжение на катоде		
Перенапряжение на аноде		
Падение напряжение в электролите		
Падение напряжения в электроде		
Падение напряжения в диафрагме		
Падение напряжения в контактах и токоподводящих штангах		
Падение напряжения в шинопроводе		

Несмотря на определенные неточности и допущения при расчете составляющих баланса напряжения, полученные данные позволяют получить достаточно полное представление об ожидаемой величине напряжения на электролизере и о вкладе в него отдельных составляющих.

Как правило, для электрохимических процессов самый весомый вклад в общий баланс напряжения вносит падение напряжения в электролите. Для его снижения в промышленных электролизерах рекомендуется проводить процесс электролиза при повышенных температурах, при минимальном межэлектродном расстоянии и в присутствии в растворе фонового электролита. Перечисленные факторы в значительной степени влияют также на поляризацию электродов, что для процессов электросинтеза позволяет получить заметное снижение удельных затрат электрической энергии.

## 1.4. Тепловые расчеты в электрохимических ваннах

Количество теплоты  $Q_T$ , Дж, выделяющееся в электролизере за счет прохождения через него тока, определяется по следующей формуле:

$$Q_T = I \cdot \tau \cdot \left( U - \sum_{i=1}^n E_T^i \cdot V_{T_i} \right), \quad (37)$$

где  $I$  – сила тока, проходящего через электролизер, А;  $\tau$  – время электролиза, ч;  $U$  – напряжение на электролизере, В;  $E_T^i$  – тепловое напряжение разложения  $i$ -ой электрохимической реакции, В;  $V_{T_i}$  – выход по току  $i$ -ой электрохимической реакции, доли единицы.

Тепловое напряжение разложения  $E_T^i$ , В, рассчитывают по формуле

$$E_T^i = - \frac{\Delta H_i}{z \cdot F}. \quad (38)$$

При расчетах изменения энтальпии электрохимических процессов  $\Delta H_i$ , протекающих в электролизерах, используют формулу

$$\Delta H_i = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \Delta H_{i \text{ нач}} - \sum_{j=1}^n \nu_j \cdot \Delta H_{j \text{ кон}}, \quad (39)$$

где  $\Delta H_{i \text{ нач}}$ ,  $\Delta H_{j \text{ кон}}$  – изменение энтальпии начальных и конечных веществ, кДж/моль;  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – количества начальных и конечных веществ, численно равные стехиометрическим коэффициентам, моль.

Стандартное изменение энтальпии  $\Delta H_T^0$  электрохимического процесса при температуре  $T$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_{p,298}^0 (T - 298), \quad (40)$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – стандартное изменение энтальпии электрохимического процесса при температуре 298 К, Дж;  $\Delta c_{p,298}^0$  – изменение стандартной молярной изобарной теплоемкости, Дж/К, которую определяют по формуле

$$\Delta c_{p,298}^0 = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot c_{p,298,i \text{ нач}}^0 - \sum_{j=1}^n \nu_j \cdot c_{p,298,j \text{ кон}}^0. \quad (41)$$

Связь между количеством теплоты и изменением температуры системы выражается уравнением

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t, \quad (42)$$

из которой можно найти часовой расход охлаждающей воды на ванну ( $m$ ) либо повышение температуры электролита в течение электролиза

$$\Delta t = \frac{Q_{\Gamma} - \Delta Q_{\Gamma}}{m \cdot c}, \quad (43)$$

где  $\Delta Q_{\Gamma}$  – потери теплоты в окружающую среду, Дж;  $m$  – масса электролизера с раствором, кг;  $c$  – средняя теплоемкость электролизера, которую можно рассчитать по формуле, аналогичной (44), если известны массы электродов, электролита, корпуса ванны.

Теплоемкость многокомпонентных растворов  $c_p$ , кДж/(кг · К), вычисляют по формуле

$$c_p = c_1 \cdot \omega_1 + c_2 \cdot \omega_2 + c_3 \cdot \omega_3 + \dots + c_i \cdot \omega_i, \quad (44)$$

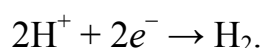
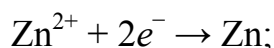
где  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$  – удельная теплоемкость компонентов, кДж/(кг · К);  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_i$  – массовые доли компонентов раствора, доли единицы.

Потери тепла в окружающую среду рассчитываются либо принимаются равными 10–30% от количества выделившейся теплоты.

## 1.5. Примеры решения задач

**Пример 1.** С помощью поляризационных кривых совместного выделения цинка и водорода (рис. 2) при электроэкстракции цинка из сульфатного электролита проанализировать зависимость выхода по току цинка от плотности тока, значения рН или концентрации серной кислоты, концентрации сульфата цинка в растворе.

**Решение.** Катодные процессы при электролизе:



Вследствие малого перенапряжения цинка его поляризационная кривая имеет малый наклон в координатах  $E - i$ , поляризационная

---

кривая водорода – большой наклон (угол наклона примерно равен 0,12 В). Выход по току цинка определяется по формуле

$$\text{ВТ}_j = \frac{i_{\text{Zn}}}{i_{\text{к}}} = \frac{i_{\text{Zn}}}{i_{\text{Zn}} + i_{\text{H}_2}}.$$

С увеличением катодной плотности тока парциальный ток выделения цинка ( $i_{\text{Zn}}$ ) увеличится в большей степени, чем парциальный ток выделения водорода ( $i_{\text{H}_2}$ ); выход по току цинка возрастет.

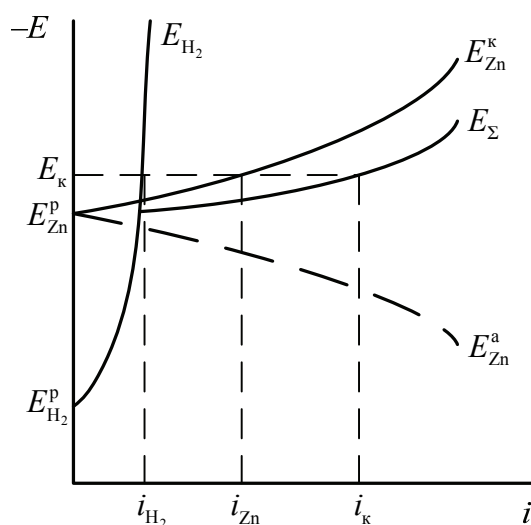


Рис. 2. Поляризационные кривые выделения цинка и водорода:  
 $E_{\text{Zn}}^{\text{к}}$ ,  $E_{\text{Zn}}^{\text{а}}$  – катодная и анодная поляризационные кривые цинка;  
 $E_{\text{H}_2}$  – катодная поляризационная кривая выделения водорода;  
 $E_{\Sigma}$  – суммарная поляризационная кривая;  
 $i_{\Sigma}$  – катодная (суммарная) плотность тока

С увеличением концентрации серной кислоты в растворе (уменьшения значения рН) парциальная поляризационная кривая водорода сместится в электроположительную сторону, что увеличит парциальный ток выделения водорода, следовательно, выход по току цинка уменьшится.

С увеличением концентрации сульфата цинка в растворе парциальная поляризационная кривая выделения цинка сместится в электроположительную сторону, что увеличит парциальный ток его выделения, следовательно, выход по току цинка увеличится.

## 1.6. Задачи

**1.1.** С помощью поляризационных кривых совместного выделения марганца и водорода (рис. 3) при электроэкстракции марганца из сульфатного электролита проанализируйте зависимость выхода по току марганца от плотности тока, значения pH, концентрации сульфата марганца в растворе.

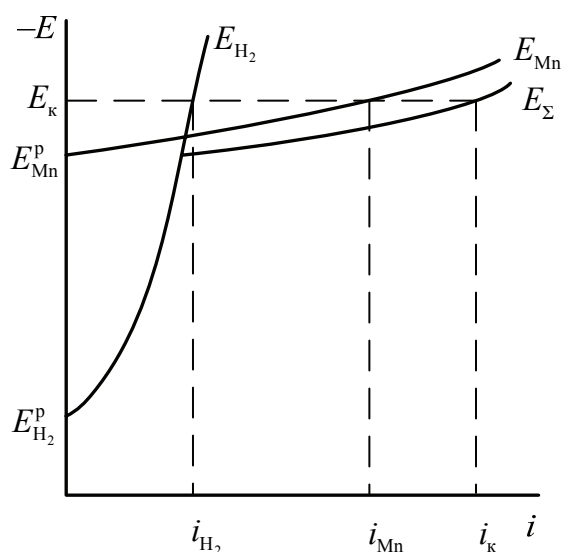


Рис. 3. Поляризационные кривые совместного выделения марганца и водорода

**1.2.** Используя катодные поляризационные кривые (рис. 4, а), объясните, почему катодный выход по току меди не достигает 100%. С чем связано смещение потенциала медного электрода в электроположительную сторону до  $E_{ст}$  в отсутствии внешнего тока? Ответ поясните, рассмотрев процессы, протекающие на меди, в аэрированном кислом сульфатном растворе.

**1.3.** Используя катодные поляризационные кривые (рис. 4), объясните получение меди на катоде в виде компактного осадка и в виде порошка. Что произойдет с выходом по току меди в обоих случаях при увеличении катодной плотности тока?

**1.4.** Анализируя поляризационные кривые получения порошка меди и цинка (рис. 5), объясните, как влияет на выход по току металла увеличение катодной плотности тока, введение перемешивания.

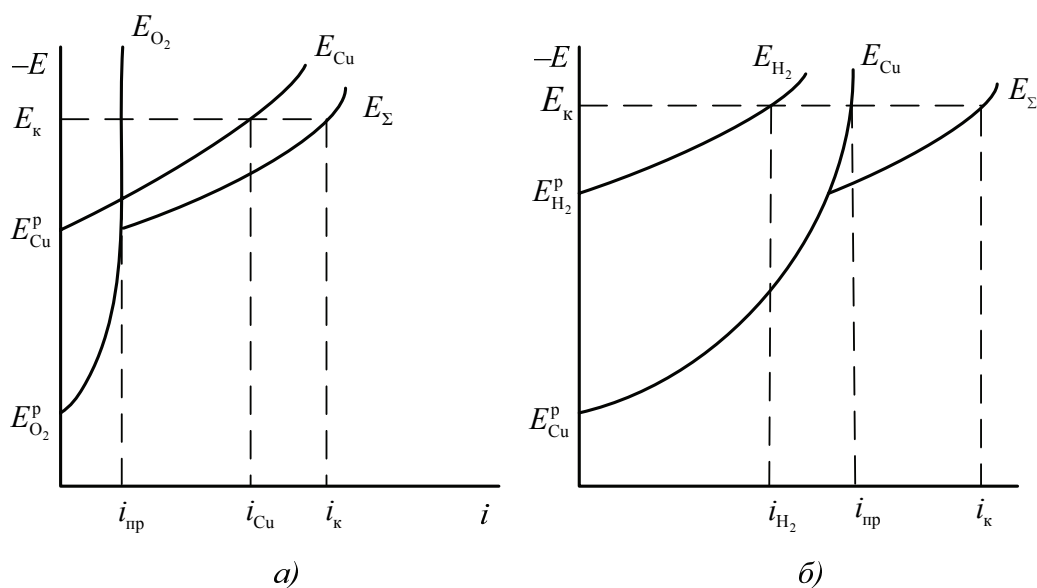


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления меди в виде компактного осадка (а) и порошка (б)

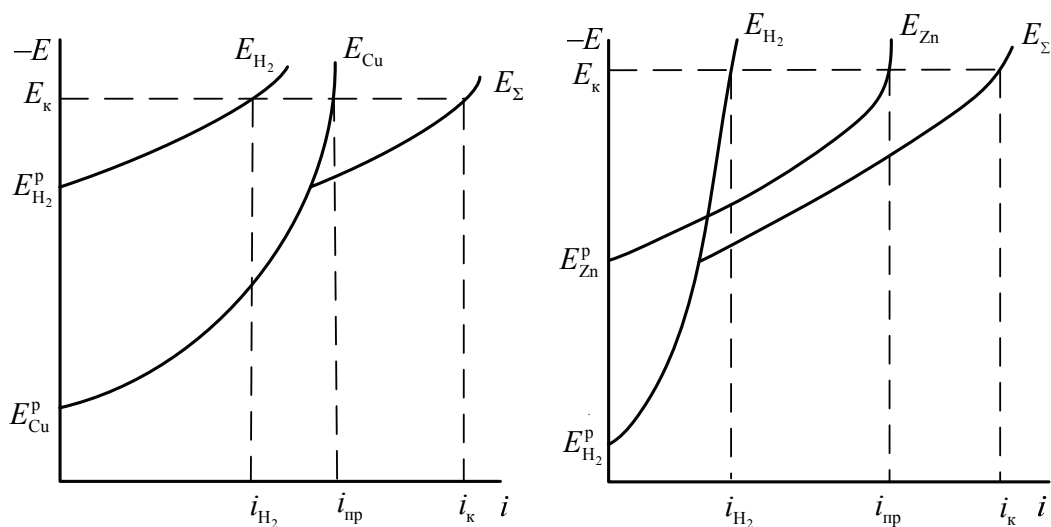


Рис. 5. Поляризационные кривые получения порошка меди и цинка

**1.5.** С помощью поляризационных кривых совместного выделения никеля и водорода при электрорафинировании никеля из сульфатного электролита (рис. 6) проанализируйте зависимость выхода по току никеля от плотности тока, значения рН, концентрации сульфата никеля в растворе. Почему при низких значениях рН выход по току водорода превышает выход по току никеля?



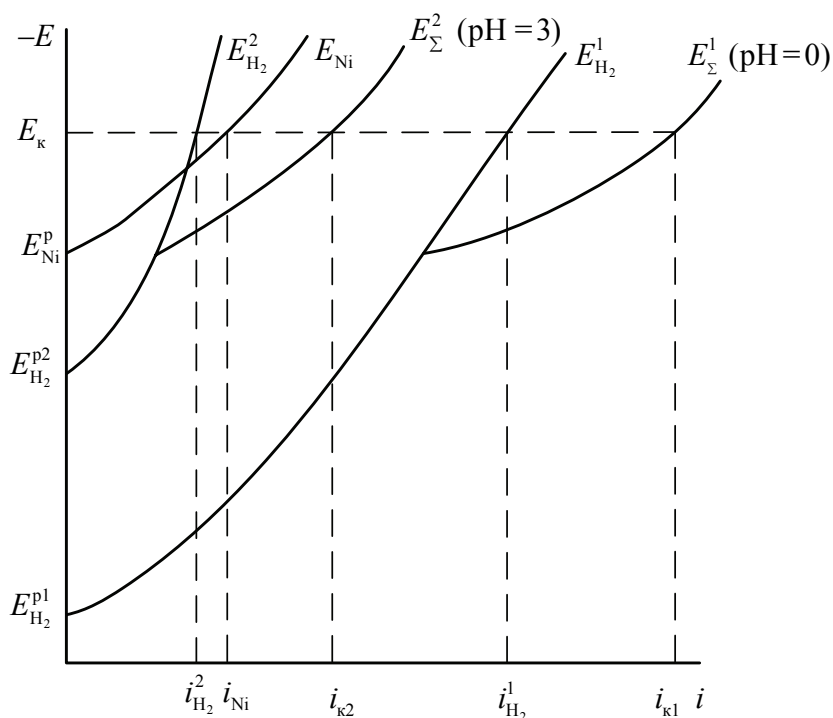


Рис. 6. Поляризационные кривые выделения никеля и водорода в растворе 1 моль/дм<sup>3</sup> NiSO<sub>4</sub> при pH = 0 и pH = 3

**1.6.** С помощью поляризационных кривых совместного выделения водорода и олова из сульфатного электролита (рис. 7) проанализируйте зависимость выхода по току олова от плотности тока, значения pH или концентрации серной кислоты, концентрации сульфата олова в растворе.

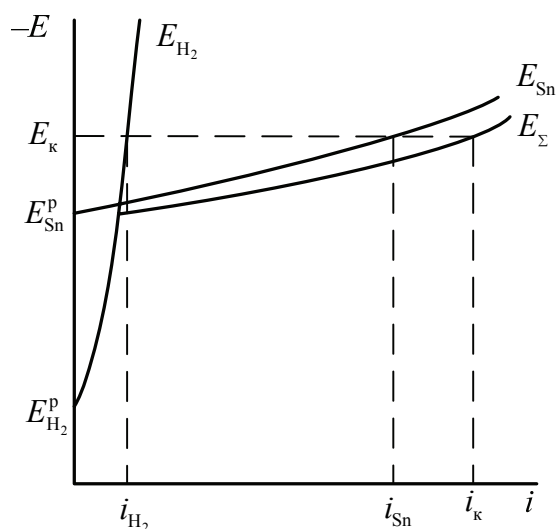


Рис. 7. Поляризационные кривые выделения олова и водорода

**1.7.** Зависит ли теоретическое напряжение разложения воды ( $E_p = E_A^p - E_K^p$ ) от значения pH среды? Ответ подтвердите расчетом теоретического напряжения разложения при температуре 298 К и давлении водорода и кислорода равном 1 атм.

**1.8.** Проведите анализ составляющих баланса напряжения на электролизере получения водорода и предложите пути его снижения путем влияния на отдельные составляющие.

**1.9.** Рассмотрите электрохимическое получение водорода высокотемпературным электролизом воды с использованием твердого электролита на основе оксидной керамики состава  $0,9 \text{ ZrO}_2 + 0,1 \{ \text{CaO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3 \}$  с ионной проводимостью по аниону кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Напишите электродные и суммарную реакцию в электролизере.

**1.10.** Используя поляризационные кривые выделения хлора на разных анодных материалах (рис. 8), обоснуйте выбор материала электрода.

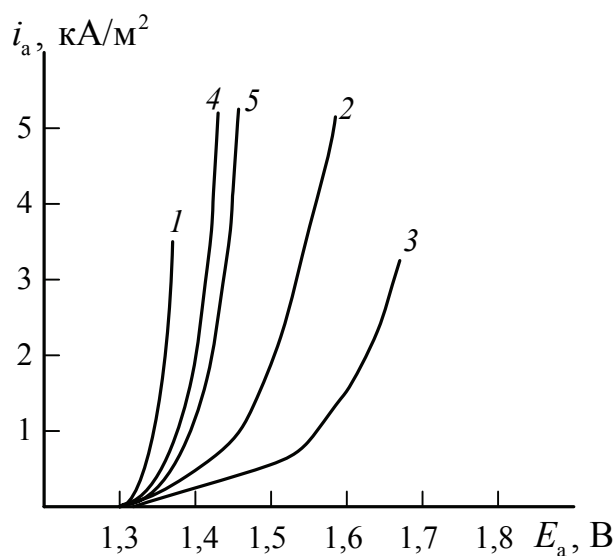


Рис. 8. Поляризационные кривые выделения хлора при 70°C:  
1 – Pt/Pt; 2 – графит при 80°C; 3 – графит при 75°C; 4 – Pt-Ti; 5 – ОРТА

Рассчитайте перенапряжение выделения хлора на различных электродах при анодной плотности тока  $2 \text{ кА/м}^2$ , если концентрация хлорида натрия составляет  $310 \text{ г/дм}^3$ .

## 2. ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

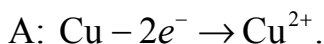
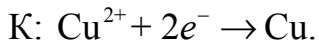
### 2.1. Примеры решения задач

**Пример 1.** Скорость подачи электролита в ванну рафинирования меди нагрузкой 9000 А составляет 20 дм<sup>3</sup>/мин. Состав электролита, г/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O – 130; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 175.

Каково изменение состава электролита по CuSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при прохождении его через ванну, если количество анодной меди, переходящей в раствор, на 2% превышает количество катодно осажденной меди? Катодный выход по току 95%. При расчете принимать во внимание только один побочный процесс, вызывающий избыточный переход меди в раствор, – коррозию медных анодов в присутствии в электролите растворенного молекулярного кислорода.

**Решение.**

1. При электрохимическом рафинировании меди на электродах протекают следующие процессы:



Избыточный переход меди в раствор связан с коррозией медных анодов:



2. Электрохимический эквивалент меди:

$$q_{\text{Cu}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 63,5}{2 \cdot 26,8} = 1,185 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

3. Найдем изменение массы ионов меди в растворе в единицу времени:

$$m' = m'_a - m'_k = q_{\text{Cu}} \cdot I \cdot (V_{\text{Тa}} - V_{\text{Тк}}) = 1,185 \cdot 9000 \cdot 0,02 = 213,30 \text{ г}/\text{ч}.$$

4. Увеличение концентрации ионов меди в растворе за 1 ч составит:

$$\Delta C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m'}{\nu} = \frac{213,30}{20 \cdot 60} = 0,178 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

5. Выполним пересчет  $\Delta C_{\text{Cu}^{2+}}$  на  $\Delta C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$  ( $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 250$  г/моль)

$$\Delta C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{250 \cdot 0,178}{63,5} = 0,700 \text{ г/дм}^3.$$

Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе уменьшается согласно реакции (45).

На растворение 63,5 г Cu тратится 98 г серной кислоты, а на растворение 0,178 г Cu –  $x$  г серной кислоты.

$$x = \frac{0,178 \cdot 98}{63,5} = 0,274 \text{ г.}$$

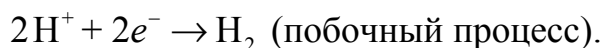
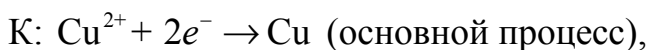
Таким образом, концентрация  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  увеличивается на  $\Delta C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,700$  г/дм<sup>3</sup>, а концентрация серной кислоты уменьшается на  $\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,274$  г/дм<sup>3</sup>.

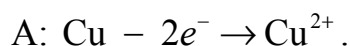
**Пример 2.** Электролизер для получения медного порошка работает при нагрузке 10 кА, электродной плотности тока 2500 А/м<sup>2</sup> и катодном выходе по току 80%. Анодный выход по току 95% (5% – потери на утечки тока, шунтирующие замыкания и т. п.). Среднее напряжение на ванне 1,5 В. Машинное время работы ванны  $K$  составляет 0,90.

Рассчитайте: а) количество ванн, необходимое для цеха годовой производительностью 2000 т медного порошка (принять отход при операциях обработки порошка на сушку, отсев и т. п. 15% от готового продукта); б) удельный расход электроэнергии на 1 т готового порошка; в) срок службы двусторонне работающих медных анодов толщиной 20 мм, если анодный скрап равен 13% от первоначальной массы анодов (равных поверхности катодов); г) состав выходящего электролита, если состав поступающего электролита по ионам меди 12 г/дм<sup>3</sup>, по серной кислоте 130 г/дм<sup>3</sup>, а скорость циркуляции электролита равна 20 дм<sup>3</sup>/мин (объем выходящего электролита считать равным объему подаваемого раствора).

**Решение.**

1. При получении медного порошка электролизом сернокислого раствора протекают следующие процессы:





2. Количество ванн  $N$ , необходимое для годового выпуска медного порошка, найдем из закона Фарадея:

$$m = q \cdot I \cdot \tau \cdot \text{Вт} \cdot N \cdot K.$$

Годовой выпуск медного порошка с учетом потерь составит:

$$m = 1,15 \cdot 2000 = 2300 \text{ т.}$$

Электрохимический эквивалент меди:

$$q = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 63,5}{2 \cdot 26,8} = 1,185 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

$$N = \frac{m}{q \cdot I \cdot \tau \cdot \text{Вт} \cdot K} = \frac{1,15 \cdot 2000 \cdot 10^3}{1,185 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 0,8 \cdot 0,9} = 30,77 \approx \approx 31 \text{ ванна.}$$

3. Удельный расход электроэнергии на 1 т готового порошка с учетом потерь составит:

$$W_m = \frac{1,15U}{q \cdot \text{Вт}} = \frac{1,15 \cdot 1,5}{1,185 \cdot 0,8} = 1819,62 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/т.}$$

4. Для нахождения срока службы двусторонне работающих медных анодов толщиной 20 мм найдем массу анодов:

$$m_a = d \cdot \delta \cdot S = d \cdot \delta \cdot \frac{I}{2i} = 8,9 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10\,000}{2 \cdot 2500} = 365 \text{ кг.}$$

По закону Фарадея масса растворившихся анодов с учетом скрапа (13%) равна:

$$0,87 \cdot m_a = q \cdot I \cdot \tau \cdot \text{Вт}_a.$$

Время работы анодов составит:

$$\tau = \frac{0,87 m_a}{q \cdot I \cdot \text{Вт}_a} = \frac{0,87 \cdot 356 \cdot 10^3}{1,185 \cdot 10^4 \cdot 0,95} = 27,51 \text{ ч.}$$

5. Для определения состава выходящего электролита найдем изменение массы в нем ионов меди за 1 ч:

$$m'_{\text{Cu}^{2+}} = m'_a - m'_k = q \cdot I \cdot (\text{Вт}_a - \text{Вт}_k) = 1,185 \cdot 10^4 \cdot (0,95 - 0,8) = 1777,5 \text{ г/ч.}$$

Увеличение концентрации ионов меди составит:

$$\Delta C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m'_{\text{Cu}^{2+}}}{v} = \frac{1777,5}{20 \cdot 60} = 1,48 \text{ г/дм}^3.$$

Концентрация ионов меди на выходе из ванны:

$$C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{ВЫХ}} = C_0 + \Delta C_{\text{Cu}^{2+}} = 12 + 1,48 = 13,48 \text{ г/дм}^3.$$

На катоде идет расход серной кислоты с  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,15$  (80% выход по току порошка меди, 5% утечки тока).

$$m'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = q_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot I \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2 \cdot 26,8} \cdot 10^4 \cdot 0,15 = 2742,54 \text{ г/ч}.$$

Уменьшение концентрации серной кислоты составит:

$$\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m'_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{v} = \frac{2742,54}{20 \cdot 60} = 2,285 \text{ г/дм}^3.$$

Тогда концентрация серной кислоты на выходе из ванны:

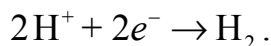
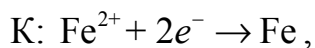
$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{ВЫХ}} = C_0 - \Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 130 - 2,285 = 127,71 \text{ г/дм}^3.$$

**Пример 3.** В лабораторном электролизере нагрузкой 2,80 А, использованном для получения порошка железа, за 70 мин процесса выделилось  $340 \text{ см}^3$  водорода (газ собран над водой при  $20^\circ\text{C}$  и давлении 1000 гПа). Давление водяного пара при температуре  $20^\circ\text{C}$  составляет 23,3 гПа.

Рассчитайте выход по току железа (затратами катодного тока на другие процессы, кроме выделения железа и водорода, пренебречь).

**Решение.**

1. При получении железного порошка из кислого раствора на катоде протекают следующие процессы:



2. Электрохимические эквиваленты железа и водорода составят:

$$q_{\text{Fe}} = \frac{55,847}{2 \cdot 26,8} = 1,042 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

$$q_{\text{H}_2} = \frac{22,4}{2 \cdot 26,8} = 0,418 \text{ дм}^3/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

3. Найдем сначала  $V_{\text{H}_2}$ . Для этого переведем выделившийся объем водорода на нормальные условия (273 К;  $1,013 \cdot 10^5$  Па):

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{(1000 \cdot 10^2 - 23,3 \cdot 10^2) \cdot 0,34 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 293} = 0,305 \text{ дм}^3.$$

4. Из закона Фарадея находим  $V_{\text{H}_2}$ :

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V_0}{q_{\text{H}_2} \cdot I \cdot \tau} = \frac{0,305 \cdot 60}{0,418 \cdot 2,80 \cdot 70} = 0,2234 \text{ или } 22,34\%.$$

Тогда, выход по току порошка железа будет равен:

$$V_{\text{Fe}} = 100 - 22,34 = 77,66\%.$$

**Пример 4.** В гидрометаллургическом цехе установлены четыре последовательные серии электролизеров нагрузкой 9 кА. Длина главного шинопровода (прямого и обратного) у каждой серии составляет в среднем 50 м.

Рассчитайте: а) необходимое количество медных шин сечением  $100 \times 10$  мм для шинопроводов всего цеха при проходной плотности тока  $1,5 \text{ А/мм}^2$ ; б) годовые потери электроэнергии в медных шинопроводах цеха, если средняя температура шин  $40^\circ\text{C}$ ; в) проходную плотность тока в алюминиевых шинопроводах; г) необходимое количество алюминиевых шин сечением  $100 \times 10$  мм для замены медных шинопроводов при условии равной величины потерь напряжения в тех и других шинопроводах (среднюю температуру алюминиевых шин принять  $38^\circ\text{C}$ ).

Удельное электросопротивление при  $18^\circ\text{C}$  меди  $0,0178 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ , алюминия  $0,0294 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ . Температурный коэффициент сопротивления меди  $\alpha_{\text{Cu}} = 0,00445$ ; алюминия  $\alpha_{\text{Al}} = 0,00423$ .

**Решение.**

1. Необходимое количество медных шин сечения  $100 \times 10$  мм найдем, зная проходную плотность тока  $i_{\text{Cu}}$  и токовую нагрузку  $I$ , по формуле

$$i_{\text{Cu}} = \frac{I}{n \cdot S}.$$

Тогда

$$n = \frac{I}{i_{\text{Cu}} \cdot S} = \frac{9000}{1,5 \cdot 100 \cdot 10} = 6.$$

Масса медных шин для 4 серий электролизеров с длиной главного шинопровода  $L = 50$  м:

$$m_{\text{Cu}} = d_{\text{Cu}} \cdot V = d_{\text{Cu}} \cdot n \cdot S \cdot N \cdot L = 8,9 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot (100 \cdot 10) \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 50 = 10\,752 \text{ кг (10,75 т)}.$$

2. Удельное сопротивление металлов шин при температуре шинопроводов рассчитываем по формуле:

$$\rho_t = \rho_{18} \cdot [1 + \alpha(t - 18)],$$

$$\rho_{\text{Cu}}^{40} = 0,0178 \cdot [1 + 0,00445(40 - 18)] = 0,01954 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м},$$

$$\rho_{\text{Al}}^{38} = 0,0294 \cdot [1 + 0,00423(38 - 18)] = 0,0319 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}.$$

Найдем падение напряжения в медном шинопроводе для 4 серий с учетом длины главного шинопровода каждой серии:

$$\Delta U_{\text{Cu}} = R \cdot I = \frac{\rho_{\text{Cu}}^{40} \cdot L \cdot N \cdot I}{S} = \rho_{\text{Cu}}^{40} \cdot L \cdot N \cdot i_{\text{Cu}} = 1,5 \cdot 50 \cdot 4 \cdot 0,01954 = 5,86 \text{ В}.$$

Годовые потери электроэнергии в медных шинопроводах цеха составят:

$$W_{\text{Cu}} = I \cdot \Delta U_{\text{Cu}} \cdot \tau = 9 \cdot 10^3 \cdot 5,86 \cdot 365 \cdot 24 = 462,002 \cdot 10^3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

3. Найдем проходную плотность тока в алюминиевых шинопроводах при условии равной величины потерь напряжения 5,86 В:

$$i_{\text{Al}} = \frac{\Delta U}{R_{\text{Al}} \cdot S} = \frac{\Delta U}{\rho_{\text{Al}}^{38} \cdot L \cdot N} = 0,918 \text{ А/мм}^2.$$

4. Необходимое количество алюминиевых шин сечением  $100 \times 10$  мм составит:

$$n_{\text{Al}} = \frac{I}{i_{\text{Al}} \cdot S} = \frac{9000}{0,918 \cdot 100 \cdot 10} = 9,80 \approx 10.$$

Масса алюминиевых шин для 4 серий электролизеров с длиной главного шинопровода  $L = 50$  м:



$$m_{\text{Al}} = d_{\text{Al}} \cdot V = d_{\text{Al}} \cdot n \cdot S \cdot N \cdot L = 2,7 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot (100 \cdot 10) \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 50 = 5400 \text{ кг (5,4 т)}.$$

**Пример 5.** Охлажденный сернокислый электролит, поступающий в ванну получения цинка нагрузкой 25 кА, содержит начальную концентрацию ионов цинка 55 г/дм<sup>3</sup> и серной кислоты 135 г/дм<sup>3</sup>.

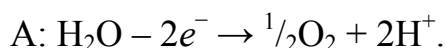
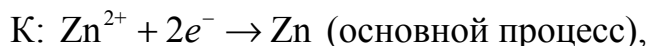
Какова должна быть скорость однокаскадной циркуляции раствора на одну ванну, чтобы вытекающий электролит содержал 45 г/дм<sup>3</sup> ионов цинка?

Определите концентрацию серной кислоты в отработанном электролите. Катодный выход по току цинка равен 92%. Считать, что анодный ток полностью расходуется на выделение кислорода.

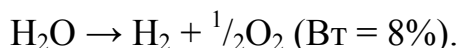
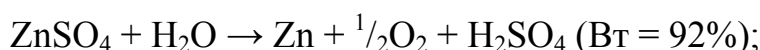
Каковы нормальные объемы газов, выделяющихся при электролизе? Рассчитайте часовой расход воды на ванну при электролизе и испарении, если зеркало раствора в ванне 3,6 м<sup>2</sup>, скорость испарения воды 0,70 кг/м<sup>2</sup>, уходящие газы содержат паров воды 40 г/м<sup>3</sup>. Принять, что объем растворов при электрохимическом превращении  $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  не меняется.

**Решение.**

1. Основные электрохимические процессы в ванне:



Суммарные процессы в ванне:



2. Рассчитаем электрохимические эквиваленты отдельных участников реакций:

$$q_{\text{Zn}} = \frac{\nu \cdot M_{\text{Zn}}}{z \cdot F} = \frac{65,38}{2 \cdot 26,8} = 1,22 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

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

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

$$q_{\text{H}_2} = \frac{\nu \cdot V_m}{z \cdot F} = \frac{22,4}{2 \cdot 26,8} = 0,418 \text{ дм}^3 / (\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{O}_2} = \frac{\nu \cdot V_m}{z \cdot F} = \frac{1/2 \cdot 22,4}{2 \cdot 26,8} = 0,209 \text{ дм}^3 / (\text{А} \cdot \text{ч}).$$

3. Найдем объемы выделяющихся газов за 1 ч в ванне:

$$V_{\text{H}_2} = q_{\text{H}_2} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{H}_2} = 0,418 \cdot 25 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot (1 - 0,92) = 836 \text{ дм}^3;$$

$$V_{\text{O}_2} = q_{\text{O}_2} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{O}_2} = 0,209 \cdot 25 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 1 = 5225 \text{ дм}^3.$$

4. Определим часовой расход воды:

а) на электролиз

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эл-3}} = q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ} = 0,336 \cdot 25 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 1 = 8400 \text{ г} = 8,4 \text{ кг}.$$

б) на испарение

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исп}} = m_{\text{исп}} \cdot S_{\text{эл-та}} = 0,7 \cdot 3,6 = 2,52 \text{ кг}.$$

в) с уходящими газами

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = m_{\text{г}} \cdot V_{\text{г}} = m_{\text{г}} \cdot (V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2}) = 0,04 \cdot (0,836 + 5,225) = 0,242 \text{ кг}.$$

Полный расход воды составит:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эл-3}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исп}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,4 + 2,52 + 0,242 = 11,162 \text{ кг}.$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{11,162}{1} = 11,162 \text{ дм}^3.$$

5. Найдем расход цинка и массу образующейся серной кислоты за 1 ч:

$$m_{\text{Zn}} = q_{\text{Zn}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{Zn}} = 1,22 \cdot 25 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,92 = 28\,060 \text{ г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = q_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,83 \cdot 25 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,92 = 42\,090 \text{ г}.$$

6. Найдем конечный объем электролита через 1 ч электролиза. Принимаем уменьшение объема электролита только за счет расхода воды.

Обозначим объем подаваемого электролита за  $V_{\text{эл-та}}$  и составим материальный баланс по ионам цинка.

$$C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{нач}} \cdot V_{\text{эл-та}} - m_{\text{Zn}} = C_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{кон}} \cdot (V_{\text{эл-та}} - V_{\text{H}_2\text{O}});$$

$$55 \cdot V_{\text{эл-та}} - 28\,060 = 45 \cdot (V_{\text{эл-та}} - 11,162).$$

$$\text{Отсюда } V_{\text{эл-та}} = 2856,229 \text{ дм}^3.$$

Конечный объем электролита

$$V_{\text{эл-та}}^{\text{кон}} = V_{\text{эл-та}} - V_{\text{H}_2\text{O}} = 2856,229 - 11,162 = 2845,067 \text{ дм}^3.$$

7. Концентрация серной кислоты в выходящем электролите:

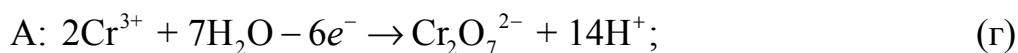
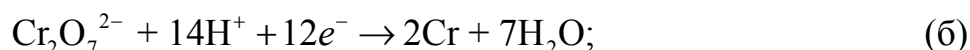
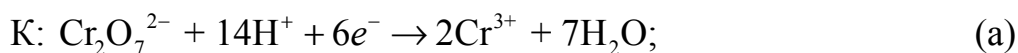
$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{кон}} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{нач}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{эл-та}}^{\text{кон}}} = 135 + \frac{42\,090}{2845,067} = 149,79 \text{ г/дм}^3.$$

**Пример 6.** Для гидрометаллургического получения металлического хрома использованы ванны нагрузкой 5500 А с раствором хромовой кислоты в качестве электролита. Среднее напряжение на ванне составляет 4,7 В. При электролизе 15% катодного тока расходуется на процесс перехода  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}$ , 15% – на процесс  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ , 70% на выделение водорода. 15% анодного тока идет на реакцию окисления  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ , остальное расходуется на выделение кислорода. Температура процесса составляет 25°C.

Какое количество джоулевой теплоты выделяется за 1 ч в ванне? Изменение энтальпии при растворении  $\text{CrO}_3$  равно  $-10,3$  кДж.

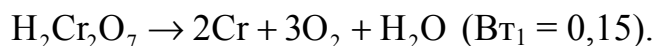
**Решение.**

1. Основные электродные процессы:

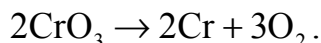


2. Напишем суммарные реакции процессов, протекающих в ванне, и найдем изменение энтальпии этих реакций.

а) Выделение металлического хрома (суммируем реакции (б) и (д)):



С учетом приготовления раствора



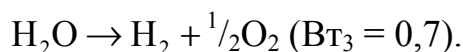
$$\Delta H_{298(1)}^{\circ} = 2\Delta H_{f,298(\text{CrO}_3)}^{\circ} + 2\Delta H_{298}^{\circ} - 2\Delta H_{f,298(\text{Cr})}^{\circ} - 3\Delta H_{f,298(\text{O}_2)}^{\circ};$$

$$\Delta H_{298(1)}^{\circ} = 2 \cdot (-569) - 2 \cdot 10,3 - 0 - 0 = -1158,6 \text{ кДж},$$

где  $\Delta H_{298}^{\circ}$  – изменение энтальпии при растворении  $\text{CrO}_3$ .

б) Суммарная реакция восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (а) и окисления  $\text{Cr}^{3+}$  (г), протекающие с одинаковыми выходами по току  $V_{T_2} = 0,15$ , не сопровождается химическим превращением, поэтому  $\Delta H_{298(2)}^{\circ} = 0$ .

в) Реакция разложения воды (суммируем реакции (в) и (д)):



$$\Delta H_{298(3)}^{\circ} = \Delta H_{f,298(\text{H}_2\text{O})}^{\circ} - \Delta H_{f,298(\text{H}_2)}^{\circ} - \frac{1}{2}\Delta H_{f,298(\text{O}_2)}^{\circ}$$

$$\Delta H_{298(3)}^{\circ} = -285,8 - 0 - \frac{1}{2} \cdot 0 = -285,8 \text{ кДж}.$$

3. Найдем тепловые напряжения разложения по формуле (37):

$$E_{T_1} = -\frac{-1158,6 \cdot 10^3}{12 \cdot 96 \cdot 500} = 1,00 \text{ В};$$

$$E_{T_2} = 0 \text{ В};$$

$$E_{T_3} = -\frac{-285,8 \cdot 10^3}{2 \cdot 96 \cdot 500} = 1,48 \text{ В}.$$

4. Количество теплоты, выделяемое за 1 ч в ванне:

$$Q_T = I \cdot \tau \cdot (U - E_{T_1} \cdot V_{T_1} - E_{T_2} \cdot V_{T_2} - E_{T_3} \cdot V_{T_3})$$

$$Q_T = 5500 \cdot 3600 \cdot (4,7 - 1,0 \cdot 0,15 - 0 - 1,48 \cdot 0,70) \cdot 10^{-3} \approx 6,958 \cdot 10^4 \text{ кДж}.$$

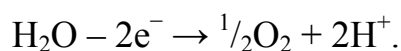
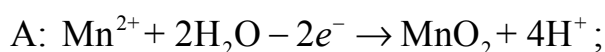
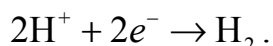
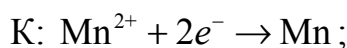
**Пример 7.** Для электролитического получения марганца из карботантных руд использованы электролизеры нагрузкой 4000 А. Обогащенный слабокислый электролит, содержащий 96 г/дм<sup>3</sup>  $\text{MnSO}_4$  и 160 г/дм<sup>3</sup>  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , поступает в катодное пространство, где на титановых катодах осаждается марганец с катодным выходом по току  $V_{T_{\text{Mn}}} = 60\%$ . Обедненный по марганцу электролит протекает через диафрагму в анодное пространство, где на свин-

цово-серебряных анодах выделяется кислород и частично диоксид марганца с выходом по току  $\text{Вт}_{\text{MnO}_2} = 5,5\%$ .

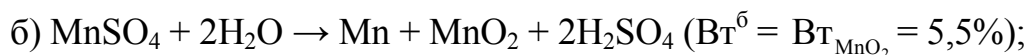
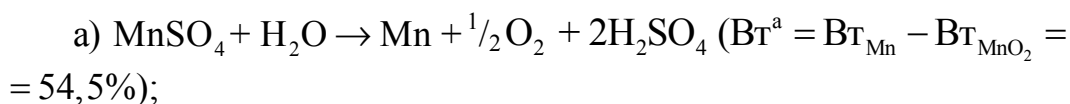
Рассчитайте: а) часовую производительность электролизера по всем продуктам электролиза; б) расход химических веществ при электролизе за 1 ч.

**Решение.**

1. Запишем процессы на электродах в диафрагменном электролизере.



Суммарные реакции в электролизере и их выходы по току:



Так как выход по току марганца в электролизере составляет 60%, то на реакцию (а) приходится:  $\text{Вт}^{\text{а}} = \text{Вт}_{\text{Mn}} - \text{Вт}_{\text{MnO}_2} = 54,5\%$ .

2. Определим электрохимические эквиваленты веществ, участвующих в электрохимических реакциях по формуле

$$q = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F};$$

$$q_{\text{Mn}} = \frac{1 \cdot 54,94}{2 \cdot 26,8} = 1,025 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{MnSO}_4}^{\text{а}} = \frac{1 \cdot 151}{2 \cdot 26,8} = 2,82 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{MnO}_2} = \frac{1 \cdot 86,94}{2 \cdot 26,8} = 1,62 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{а}} = \frac{1 \cdot 98}{2 \cdot 26,8} = 1,83 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{O_2} = \frac{1/2 \cdot 32}{2 \cdot 26,8} = 0,298 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{H_2} = \frac{1 \cdot 2}{2 \cdot 26,8} = 0,0373 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{MnSO_4}^{\bar{6}} = \frac{2 \cdot 151}{2 \cdot 26,8} = 5,64 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{H_2SO_4}^{\bar{6}} = \frac{2 \cdot 98}{2 \cdot 26,8} = 3,66 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{H_2O}^a = q_{H_2O}^B = \frac{1 \cdot 18}{2 \cdot 26,8} = 0,336 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{H_2O}^{\bar{6}} = \frac{2 \cdot 18}{2 \cdot 26,8} = 0,672 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

3. Найдем часовую производительность ванны по всем продуктам электролиза.

$$m_{Mn} = q_{Mn} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{Mn} = 1,025 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,6 = 2460 \text{ г};$$

$$m_{MnO_2} = q_{MnO_2} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{MnO_2} = 1,62 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,055 = 356 \text{ г};$$

$$m_{H_2SO_4} = m_{H_2SO_4}^a + m_{H_2SO_4}^{\bar{6}} = q_{H_2SO_4}^a \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}^a + q_{H_2SO_4}^{\bar{6}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}^{\bar{6}};$$

$$m_{H_2SO_4} = 1,83 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,545 + 3,66 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,055 = 4793,2 \text{ г};$$

$$m_{O_2} = q_{O_2} \cdot I \cdot \tau \cdot (\text{ВТ}^a + \text{ВТ}^{\bar{6}}) = 0,298 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot (0,545 + 0,4) = 1126 \text{ г};$$

$$m_{H_2} = q_{H_2} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{H_2} = 0,0373 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,4 = 59,68 \text{ г}.$$

4. Найдем расход веществ при электролизе за 1 ч.

$$m_{MnSO_4} = m_{MnSO_4}^a + m_{MnSO_4}^{\bar{6}} = q_{MnSO_4}^a \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}^a + q_{MnSO_4}^{\bar{6}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}^{\bar{6}};$$

$$m_{MnSO_4} = 2,82 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,545 + 5,64 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 0,055 = 7388,4 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = m_{H_2O}^a + m_{H_2O}^{\bar{6}} + m_{H_2O}^B = q_{H_2O}^a \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}^a + q_{H_2O}^{\bar{6}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}^{\bar{6}} + q_{H_2O}^B \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}^B;$$

$$m_{H_2O} = 4 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot (0,336 \cdot 0,545 + 0,672 \cdot 0,055 + 0,336 \cdot 0,4) = 1417,92 \text{ г}.$$

**Пример 8.** Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за 1 ч в диафрагменном электролизере для получения марганца для растворов после выщелачивания карбонатных руд токовой нагрузкой 4000 А (см. пример 7) и напряжением на ванне 5,1 В. Температура процесса составляет 25°C. Катодный выход по току марганца на титановых катодах равен 60%, анодный выход по току диоксида марганца на нерастворимых анодах составляет 5,5%. Изменение энтальпии при растворении  $\text{MnSO}_4$  равно  $-57,4$  кДж. Изменение энтальпии при разбавлении серной кислоты до концентрации отработанного электролита составляет  $-77,3$  кДж.

**Решение.**

1. Для протекающих в электролизере суммарных реакций (а), (б) и (в) (см. решение задачи 7) найдем изменение энтальпии.

$$\text{а) } \Delta H_{298(1)}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{MnSO}_4) + \Delta H_{\text{MnSO}_4(\text{раств})}^{\circ} + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Mn}) - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) - (\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{SO}_4) + \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб})}^{\circ});$$

$$\Delta H_{298(1)}^{\circ} = -1066,7 - 57,4 - 285,8 - 0 - 0 - (-814,0 - 77,3) = -518,6 \text{ кДж};$$

$$\text{б) } \Delta H_{298(2)}^{\circ} = 2 \cdot (\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{MnSO}_4) + \Delta H_{\text{MnSO}_4(\text{раств})}^{\circ}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Mn}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{MnO}_2) - 2 \cdot (\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{SO}_4) + \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб})}^{\circ});$$

$$\Delta H_{298(2)}^{\circ} = -2 \cdot 1066,7 - 2 \cdot 57,4 - 2 \cdot 285,8 - 0 + 520,0 - 2 \cdot (-814,0 - 77,3) = -517,2 \text{ кДж};$$

$$\text{в) } \Delta H_{298(3)}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2) - \frac{1}{2} \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) = -285,8 - 0 - 0 = -285,8 \text{ кДж}.$$

2. Тепловое напряжение разложения реакций (а), (б) и (в) составит:

$$E_{T_1} = -\frac{\Delta H_{298(1)}^{\circ}}{z \cdot F} = -\frac{-518,6 \cdot 10^3}{2 \cdot 96\,500} = 2,69 \text{ В};$$

$$E_{T_2} = -\frac{\Delta H_{298(2)}^{\circ}}{z \cdot F} = -\frac{-517,2 \cdot 10^3}{2 \cdot 96\,500} = 2,68 \text{ В};$$

$$E_{T_3} = -\frac{\Delta H_{298(3)}^{\circ}}{z \cdot F} = -\frac{-285,8 \cdot 10^3}{2 \cdot 96\,500} = 1,48 \text{ В}.$$

3. Найдем количество теплоты, выделяемое за 1 ч в электролизере по формуле

$$Q_T = I \cdot \tau \cdot (U - \sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \nu_{T_i});$$

$$Q_T = 4 \cdot 10^3 \cdot 3600 \cdot (5,1 - 2,69 \cdot 0,545 - 2,68 \cdot 0,55 - 1,48 \cdot 0,4) \cdot 10^{-3} = 41\,682,24 \text{ кДж.}$$

**Пример 9.** Для регенерации отработанных железомеднохлоридных травильных растворов в производстве печатных плат используется электрохимический метод. Частично отработанный раствор, содержащий  $295 \text{ г/дм}^3 \text{ FeCl}_3$ ,  $37 \text{ г/дм}^3 \text{ FeCl}_2$ ,  $95 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$  и некоторое количество  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$ , непрерывно пропускается сначала через катодное пространство электролизера с токовой нагрузкой  $1000 \text{ А}$ . При электролизе  $55\%$  катодного тока расходуется на выделение металлической меди;  $45\%$  – на восстановление трехвалентного железа до двухвалентного. Осажденная губчатая медь непрерывно или периодически удаляется с катода. Католит затем протекает в анодное пространство, где на графитовых электродах  $85\%$  анодного тока затрачивается на окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $15\%$  анодного тока идет на выделение хлора. Газообразный хлор непрерывно отсасывается в абсорбер, где окисляет оставшееся в подаваемом после электрохимической регенерации растворе двухвалентное железо.

Электролизер работает при напряжении  $5,2 \text{ В}$  и температуре  $40^\circ\text{C}$  ( $t_s$ ). В этих условиях тепловые потери в окружающую среду, в том числе и за счет испарения воды, составляют  $10\%$  ( $K = 0,1$ ) от прихода теплоты (с расчетом теплоты растворов от  $0^\circ\text{C}$ ). Регенерируемый раствор подают в ванну охлажденным до  $20^\circ\text{C}$  ( $t_p$ ) со скоростью из расчета извлечения меди в количестве  $6 \text{ г/дм}^3$ . Теплоемкость раствора составляет  $3,89 \text{ кДж}/(\text{дм}^3 \cdot \text{К})$ . Электролизер снабжен теплообменником, удаляющим избыточную теплоту. Хладагентом является вода с начальной температурой  $20^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ); конечная температура воды равна  $32^\circ\text{C}$  ( $t_2$ ). Джоулевое тепло, выделяющееся в электролизере за 1 ч за счет протекания электрохимических процессов, составляет  $16\,171,2 \text{ кДж}$  ( $Q_{\text{дж}}$ ).

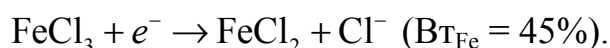
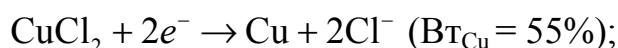
Напишите суммарные реакции в электролизере. Рассчитайте: а) необходимую скорость подачи регенерируемого раствора в электролизер; б) удельный расход электроэнергии на регенерацию  $1 \text{ м}^3$  раствора и на извлечение из него  $1 \text{ т}$  меди; в) часовой объем хлора,



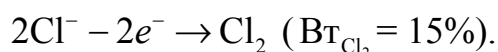
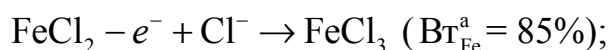
приведенный к нормальным условиям. Составьте тепловой баланс для электролизера регенерации и определите расход охлаждающей воды за 1 ч. Для простоты считать объемы входящего и выходящего растворов и их теплоемкости одинаковыми; потери теплоты с удаляемой катодной медью пренебречь.

**Решение.**

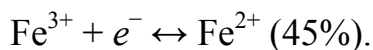
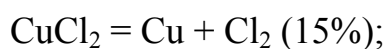
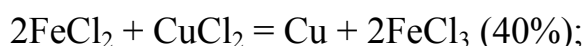
1. Процессы в катодном пространстве:



Процессы в анодном пространстве:



Суммарные реакции в электролизере и соответствующие им выходы по току:



2. Электрохимические эквиваленты:

$$q = \frac{\nu \cdot M_{\text{Cu}}}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 63,5}{2 \cdot 26,8} = 1,185 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{Cl}_2} = \frac{\nu \cdot V_m}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 22,4}{2 \cdot 26,8} = 0,418 \text{ дм}^3/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

3. Масса меди, выделяющаяся за 1 ч:

$$m'_{\text{Cu}} = q_{\text{Cu}} \cdot I \cdot \text{ВТ}_{\text{Cu}} = 1,185 \cdot 1000 \cdot 0,55 = 651,75 \text{ г/ч.}$$

Скорость протекания раствора через электролизер:

$$\nu = \frac{m'_{\text{Cu}}}{\Delta C_{\text{Cu}}} = \frac{651,75}{6} = 108,625 \text{ дм}^3/\text{ч.}$$

Объем хлора, выделяющегося за 1 ч в анодном пространстве:

$$V_{\text{Cl}_2} = q_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = 0,418 \cdot 1000 \cdot 1 \cdot 0,15 = 62,7 \text{ дм}^3.$$

4. Удельный расход электроэнергии:

а) на 1 м<sup>3</sup> регенерируемого раствора

$$W_{p-p} = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{v} = \frac{1000 \cdot 5,2 \cdot 1}{108,625} = 47,87 \text{ (Вт} \cdot \text{ч)/дм}^3 = 47,87 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/м}^3;$$

б) на 1 т извлекаемой меди:

$$W_{Cu} = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m_{Cu}} = \frac{1000 \cdot 5,2 \cdot 1}{651,75 \cdot 10^{-6}} = 7978,52 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/т.}$$

5. Тепловые расчеты в электролизере на 1 ч.

Приход теплоты с раствором за 1 ч:

$$Q_1 = c \cdot v \cdot t_p = 3,89 \cdot 108,625 \cdot 20 = 8451,025 \text{ кДж.}$$

Суммарный приход теплоты в электролизере:

$$Q_T = Q_1 + Q_{дж} = 8451,025 + 16\,171,2 = 24\,622,225 \text{ кДж.}$$

Потери тепла в окружающую среду

$$Q_{пот} = Q_T \cdot K = 24\,622,225 \cdot 0,1 = 2462,22 \text{ кДж.}$$

Количество теплоты, удаляемое с уходящим раствором:

$$Q_{p-p} = c \cdot v \cdot t_3 = 3,89 \cdot 108,625 \cdot 40 = 16\,902,05 \text{ кДж.}$$

Количество теплоты, которое нужно удалить охлаждающей водой:

$$Q_{уд} = Q_T - Q_{пот} - Q_{p-p} = 24\,622,225 - 2462,22 - 16\,902,05 = 5257,955 \text{ кДж.}$$

6. Расход охлаждающей воды за 1 ч:

$$m = \frac{Q_{уд}}{c_{H_2O} \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{5257,955}{4,18 \cdot (32 - 20)} = 104,82 \text{ кг.}$$

## 2.2. Задачи

### Материальные расчеты в электрохимических аппаратах

**2.1.** Медь подвергают электролитическому рафинированию при использовании ее в электротехнической промышленности или в случае, если она после огневого рафинирования содержит большое

количество благородных металлов (золота, серебра, платины и элементов платиновой группы). Примеси, находящиеся в аноде, частично растворяются, частично переходят в шлам, который спускают через отверстие в дне ванны. Шлам используют для дальнейшей обработки, при которой его разделяют на составные части.

В электролизер с нагрузкой 10 кА и сернокислым электролитом состава  $120 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $150 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  завешивают 29 анодов из черновой меди и 30 катодов – чистые тонкие листы электролитной меди толщиной 0,5 мм. Крайние катоды работают с одной стороны. Через 27 дней остаток анодов – скрап (15% от начальной массы анодов) извлекают из ванны и передают на переплавку. Доля неработающей поверхности анодов (ушки) составляет около 5% от всей их площади. Рабочая плотность анодного и катодного тока составляет  $180 \text{ А/м}^2$ . Катоды вынимают через 19 дней. За это время вес каждого из них достигает 90 кг. Электролизом получают медь с содержанием 99,95% Cu. Листы электролитной катодной меди используют для приготовления медных сплавов или переплавляют в слитки, которые прокатывают. Расход анодов с учетом шламообразования и побочных процессов принять равным 1,031 т на 1 т катодной меди.

Рассчитайте: а) катодный выход по току, б) начальную массу и толщину анода. Напишите уравнения всех электрохимических процессов, протекающих в ванне.

**2.2.** Скорость подачи сернокислого электролита в ванну рафинирования меди составляет  $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Состав электролита и режим работы ванны указаны в задаче 2.1.

Каково изменение состава электролита по  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при прохождении его через ванну, если количество анодной меди, переходящей в раствор, на 2% превышает количество катодно осажденной меди? Катодный выход по току 94%. При расчете принимать во внимание только один побочный процесс, вызывающий избыточный переход меди в раствор, – коррозию медных анодов в присутствии растворенного молекулярного кислорода в электролите. Напишите уравнения всех электрохимических процессов, протекающих в ванне.

**2.3.** Скорость циркуляции электролита рафинирования меди через ванну регенерации раствора нагрузкой 9 кА оставляет  $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Состав поступающего электролита указан в задаче 2.1. В ванне регенерации меди используются нерастворимые аноды.

---

Определите концентрацию  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в электролите, выходящем из ванны регенерации. Какой объем кислорода (приведенный к нормальным условиям) выделяется из ванны за 1 ч? Катодный выход по току меди и анодный по кислороду равны 97% (3% составляют утечки тока). Напишите уравнения всех электрохимических процессов, протекающих в ванне.

**2.4.** Раствор после выщелачивания соединений меди из руд поступает на электроэкстракцию. Поступающий в электролизер раствор имеет следующий состав  $\text{Cu}^{2+}$  38 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  19 г/дм<sup>3</sup>. Через каскад из шести последовательно расположенных ванн, каждая нагрузкой 38 кА, раствор циркулирует со скоростью 360 дм<sup>3</sup>/мин. Катодный выход по току меди составляет 80%. Среднее напряжение на отдельную ванну 2,5 В.

Рассчитайте: а) состав электролита, выходящего из последней ванны каскада (объем раствора принять неизменным в ходе процесса); б) удельный расход электроэнергии на 1 т катодной меди. Напишите уравнения всех электрохимических процессов, протекающих в ванне.

**2.5.** В лабораторном электролизере нагрузкой 2,60 А, использованном для получения порошка меди из сернокислого раствора, за 60 мин процесса выделилось 320 см<sup>3</sup> водорода (газ собран над водой при 20°C и давлении 1000 гПа). Давление насыщенных паров воды составляет 23,3 гПа.

Рассчитайте выход по току порошка меди (затратами катодного тока на другие процессы, кроме выделения меди и водорода, пренебречь).

**2.6.** Для получения цинкового порошка был использован электролиз натрий-цинкатного раствора с нерастворимыми анодами при катодной плотности тока 2500 А/м<sup>2</sup>. Электролит в конце электролиза содержит 15 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Zn}^{2+}$ , катодный выход по току 86%; среднее напряжение на ванне 3,8 В.

Рассчитайте скорость подачи свежего цинкатного раствора с 30 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Zn}^{2+}$  в ванну нагрузкой 8,5 кА, чтобы поддерживать постоянство концентрации цинката в электролизере (пренебречь изменением объема электролита и расходом воды на электролиз и испарение). Каков удельный расход электроэнергии на 1 т цинкового порошка? Напишите уравнения всех электрохимических процессов, протекающих в ванне.

**2.7.** За 30 мин электролиза на катоде лабораторного электролизера нагрузкой 2,5 А, залитого цинкатным электролитом, выде-

лилось одновременно с цинковым порошком  $120 \text{ см}^3$  водорода, собранного над водой при  $25^\circ\text{C}$  и  $986 \text{ гПа}$ . Давление насыщенных паров воды составляет  $32 \text{ гПа}$ .

Определите выход по току полученного порошка цинка. Напишите уравнения всех электрохимических процессов, протекающих в ванне.

**2.8.** Предварительно очищенный от механических загрязнений и химически обезжиренный отработанный инструмент на металлической связке, содержащей 51% железа, 9% никеля, 32% меди и 8% олова, был подвергнут электрохимической рекуперации в водном электролите следующего состава,  $\text{г/дм}^3$ : соляная кислота – 35, серная кислота – 60, фторид ионы – 7; аминокислотная кислота – 0,4; препарат ОС-20 – 1,0. При температуре  $50^\circ\text{C}$  и вибрации анодного устройства анодный выход по току составил 225%. Скорость анодного растворения металлической матрицы составляла  $2475 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Медная составляющая связки извлекалась на гладком титановом катоде марки ВТ0 с выходом по току 83%. Среднее напряжение на электролизере составило 4 В. При достижении концентрации ионов железа  $60 \text{ г/дм}^3$  электролит подвергают химической регенерации. Кратность использования электролита составила 30 циклов.

Определите анодную плотность тока и удельный расход электроэнергии на растворение металлической матрицы. Напишите катодные и анодные реакции в электролизере.

**2.9.** Пользуясь условием задачи 2.8, рассчитайте скорость осаждения на катоде меди при плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$  и удельные энергозатраты на 1 кг катодно извлеченной меди. Определите скорость накопления ионов железа в электролите [16].

**2.10.** Предварительно очищенный от механических загрязнений и химически обезжиренный некондиционный инструмент на металлической связке, содержащей 72% кобальта, 8,8% меди, 1,2% олова, 2% гидрида титана, 16% карбида хрома, был подвергнут электрохимической рекуперации в водном электролите следующего состава,  $\text{г/дм}^3$ : сульфат кобальта – 300, борная кислота – 45, хлорид-ионы – 9. Растворение ведут при анодной плотности тока  $400 \text{ А/м}^2$ , температуре  $45^\circ\text{C}$  и вибрации анодного устройства. Анодный выход по току составил 68%. Металлическая составляющая связки извлекалась на гладком титановом катоде марки ВТ0 с выходом по току 92%. Кратность использования электролита – 90 циклов [17].

---

Определите скорость анодного растворения металлической связки и удельный расход электроэнергии на ее растворение. Напишите катодные и анодные реакции в электролизере.

**2.11.** Очищенный от механических загрязнений и химически обезжиренный некондиционный инструмент на бронзовой связке, содержащей 80% меди и 20% олова, был подвергнут электрохимической рекуперации в водном электролите следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: серная кислота – 150, сульфат меди – 50, хлорид-ионы – 7. Растворение ведут при анодной плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup>, температуре 50°C и вибрации анодного устройства. Металлическая составляющая связки извлекалась на гладком титановом катоде марки ВТ0 при катодной плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> с выходом по току 96%. Среднее напряжение на электролизере составляло 3,5 В. Скорость анодного растворения составляла 1864 г/(м<sup>2</sup> · ч). Кратность использования электролита – 100 циклов [18, 19].

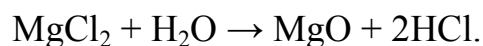
Рассчитайте катодную скорость осаждения бронзы, удельный расход электроэнергии на растворение бронзовой связки и анодный выход по току.

Напишите катодные и анодные реакции в электролизере.

**2.12.** Для устранения избытка меди, переходящей в электролит при рафинировании меди вследствие превышения анодного выхода по току над катодным на 2%, в цеху установлены ванны регенерации электролита с нерастворимыми свинцово-сурьмянистыми анодами. В таких ваннах раствор обедняется медью и обогащается серной кислотой.

Рассчитайте массу меди, которую необходимо извлечь за сутки в ваннах регенерации, чтобы поддержать постоянство состава циркулирующего электролита в цехе с 900 одновременно работающими ваннами рафинирования меди нагрузкой 10 кА. Катодный выход по току в ваннах обоих типов составляет 95%. Сколько необходимо установить в цехе ванн регенерации, работающих при нагрузке 9 кА?

**2.13.** Электролизная ванна для получения магния электролизом расплава должна быть герметичной для предотвращения попадания хлора в атмосферу цеха и влаги воздуха в электролит, так как это может привести к разрушению хлорида магния:



Аноды из графита сечением 100 мм<sup>2</sup>, соединяемые в один ряд, работают 8 месяцев, а срок службы ванны 12 месяцев. Диафрагмы,

---

которые служат для разделения анодного и катодного пространств, изготовляют из огнеупорного материала. Стальные литые катоды могут использоваться до 4 лет. Напряжение на ванне 7 В. Сила тока на современных ваннах достигает 40 кА. Катодный и анодный входы по току составляют 98%; утечки тока – 2%.

Рассчитайте суточную производительность электролизера по магнию и хлору, удельные энергозатраты на тонну получаемого магния. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.14.** Для электролиза оксида алюминия применяют электролизеры с расплавленным электролитом и непрерывным самообжигающимся анодом. Анод снабжен кожухом из алюминиевых листов толщиной 7 мм. Ванна закрывается шторным кожухом. Газы улавливают для извлечения HF.

В кожух анода загружают анодную массу в виде брикетов; по мере опускания и нагрева эта масса расплавляется, переходит в полутвердое состояние. В нижней части, где развиваются высокие температуры, анодная масса спекается в прочный монолит.

На дне ванны собирается жидкий алюминий. По мере накопления алюминий из ванны удаляют вакуумными котлами через трубу, опускаемую в расплавленный алюминий. Часть электролита затвердевает и образует корку. На корку периодически засыпают из бункеров оксид алюминия.

Напряжение при электролизе составляет 4,5 В, сила тока на одну ванну достигает 100 кА. Необходимая температура ванны (950–1000°C) поддерживается сопротивлением электролита, общий расход материалов на 1 т алюминия составляет 1,92–1,98 т глинозема  $Al_2O_3$  и 0,08–0,09 т криолита  $AlF_3 \cdot 3NaF$ .

Механизм электролиза глиноземистых расплавов является очень сложным физико-химическим процессом, в результате которого на катоде происходит разряд ионов алюминия, и он собирается на дне электролизной ванны, а ионы кислорода отдают электроны аноду и соединяются с углеродом, образуя углекислый газ. Полученный алюминий содержит примеси, его подвергают электролитическому рафинированию.

Когда весь глинозем, находящийся в расплаве, восстановится, напряжение на ванне повышается. В этот момент пробивают корку и опускают глинозем в расплавленный электролит.

Рассчитайте суточную производительность электролизера по алюминию и расход электроэнергии на 1 т алюминия. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

---



**2.15.** Катодная плотность тока в ванне электроэкстракции кадмия с алюминиевыми катодами  $50 \text{ А/м}^2$ . Продолжительность процесса наращивания кадмия на катодном листе 24 ч. Рабочая поверхность одной стороны катода  $680 \times 980 \text{ мм}$ , выход по току кадмия 87%; среднее напряжение на ванне 2,8 В.

Рассчитайте: а) толщину осадка кадмия; б) массу одиночного кадмиевого листа; в) удельный расход электроэнергии на 1 т получаемого кадмия. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.16.** При периодическом процессе электроэкстракции кадмия в ванну с нерастворимыми анодами заливается сернокислый раствор сульфата кадмия с содержанием  $120 \text{ г/дм}^3 \text{ Cd}^{2+}$  и  $80 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Объем электролита составляет  $2,2 \text{ м}^3$ . Электролиз ведут до конечной концентрации кадмия  $20 \text{ г/дм}^3$ . Катодный выход по току составляет 90%.

Определите длительность цикла работы кадмиевой ванны нагрузкой 1000 А и концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отработанном растворе (принять неизменным объем раствора на протяжении процесса). Какой объем кислорода выделится за цикл в электролизере? Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.17.** Электролитическое получение металлического марганца проводят в диафрагменном электролизере с нагрузкой 2 кА. Исходный электролит с  $\text{pH} = 6,5$  и начальной концентрацией  $\text{Mn}^{2+} 35 \text{ г/дм}^3$  подается в катодное пространство, при выходе из которого концентрация  $\text{Mn}^{2+}$  уменьшается до  $13 \text{ г/дм}^3$ . Катодная плотность тока составляет  $400 \text{ А/м}^2$ , выход по току марганца – 63%. Напряжение на электролизере составляет 5,0 В.

Рассчитайте: а) суточную производительность ванны по металлическому марганцу; б) среднюю толщину марганца, осажденного за сутки на катодных основах; в) удельный расход электроэнергии на 1 т получаемого марганца; г) необходимую скорость подачи исходного раствора в ванну; д) состав вытекающего анолита по ионам марганца. Для простоты расчета пренебречь изменением объема раствора в процессе электролиза и переносом тока ионами марганца. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.18.** Пользуясь условием задачи 2.17, рассчитайте массу  $\text{MnO}_2$ , образующегося за 30 сут на нерастворимом аноде, если участие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в реакции их анодного окисления составляет 20% от массы катодно осаждающегося марганца. Определите долю



анодного тока, затрачиваемую на образование  $\text{MnO}_2$ , и объем выделяющегося кислорода за 1 ч электролиза. Для простоты расчета пренебречь изменением объема раствора в процессе электролиза и переносом тока ионами марганца. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.19.** Аноды из черновой меди толщиной 10 мм эксплуатируются в ванне рафинирования меди при плотности тока  $250 \text{ А/м}^2$ . Аноды полностью погружены в электролит. Анодный выход по току равен 102%, анодный скрап составляет 15% от первоначальной массы анодов.

Определите продолжительность эксплуатации двусторонне работающего анода.

**2.20.** Аноды из чернового никеля толщиной 12 мм эксплуатируются в ванне рафинирования при плотности тока  $270 \text{ А/м}^2$ . Анодный выход по току составляет 98%, анодный скрап равен 10% от первоначальной массы анодов. Аноды полностью погружены в электролит.

Определите продолжительность эксплуатации двусторонне работающего анода.

**2.21.** В ванне рафинирования железа с использованием сульфатно-хлоридного электролита используются двусторонне работающие аноды с толщиной 10 мм. Аноды полностью погружены в электролит.

Определите анодный выход по току, если при анодной плотности тока  $270 \text{ А/м}^2$  и оставшемся скрапе 12% от первоначальной массы анодов продолжительность их эксплуатации составляет 130 ч.

**2.22.** За 1 ч процесса электроэкстракции цинка с сульфатным электролитом на катоды-матрицы осадилось 25,93 кг цинка. Нагрузка на ванну экстракции составляет 25 кА.

Рассчитайте выход по току цинка и нормальные объемы газов, выделяющихся в ванне за сутки. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.23.** Рассчитайте часовой расход воды в ванне электроэкстракции цинка с сернокислым электролитом, работающую при нагрузке 25 кА с катодным выходом по току 85%. Зеркало раствора в ванне составляет  $3,8 \text{ м}^2$ , скорость испарения воды при рабочих условиях равна  $0,70 \text{ кг/м}^2$ , удельный унос воды с уходящими газами –  $40 \text{ г/м}^3$ .

Определите часовую производительность ванны по цинку. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

---

**2.24.** Охлажденный сернокислый электролит, поступающий в ванну получения цинка нагрузкой 25 кА, содержит начальную концентрацию ионов цинка  $55 \text{ г/дм}^3$  и серной кислоты  $135 \text{ г/дм}^3$ . Катодный выход по току цинка равен 85%. Часовой расход воды на ванну при электролизе, испарении и уносе с газами составляет 11,33 кг.

Какова должна быть скорость однокаскадной циркуляции раствора на одну ванну, чтобы вытекающий электролит содержал  $45 \text{ г/дм}^3$  ионов цинка?

Определите концентрацию серной кислоты в отработанном электролите. Принять, что объем растворов при электрохимическом превращении  $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  не меняется. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.25.** Электрорафинирование свинца проводят с использованием кремнефтористоводородного электролита на основе  $\text{PbSiF}_6$ . Катодная плотность тока составляет  $170 \text{ А/м}^2$ , катодный выход по току – 97%. Среднее напряжение на ванне равно 0,45 В. Нарращивание рафинированного металла проводят на свинцовые маточные листы толщиной 1,0 мм и габаритами  $800 \times 700 \text{ мм}$  в течение 5 сут.

Определите: а) массу и среднюю толщину катодов в конце цикла наращивания; б) удельный расход электроэнергии на 1 т катодного свинца.

**2.26.** Аноды из чернового свинца толщиной 40 мм эксплуатируются в ванне рафинирования свинца с использованием сульфаминового электролита на основе  $\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  при плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$ . Аноды полностью погружены в электролит. Анодный выход по току равен 98%, анодный скрап составляет 35% от первоначальной массы анодов.

Определите продолжительность эксплуатации двусторонне работающего анода.

**2.27.** Свинцовые аноды массой 250 кг и размером  $600 \times 800 \text{ мм}$  в ванне электрорафинирования свинца служат в течение 20 сут. Аноды полностью погружены в электролит. Анодный выход по току равен 98%. Анодный скрап, составляющий 30% исходной массы анода, после электролиза направляют на переплавку.

Определите величину протекающего через анод тока, анодную плотность тока и исходную толщину свинцового анода.

**2.28.** Регенерирование олова из белой жести осуществляют путем электролитического растворения олова на аноде в щелочном растворе. Нарезанную белую жечь, содержащую около 1,9%

олова, обезжиривают, обжигают для удаления краски и прессуют в пакеты массой 50 кг. На анодные штанги ванны нагрузкой 1300 А завешивают одновременно шесть таких пакетов, помещенных в железные сетчатые корзины. После процесса электролиза в анодном скрапе остается 0,1% олова. Средний катодный выход по току при расчете на переход  $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn}$  составляет 85%. Среднее напряжение на ванне – 1,0 В.

Рассчитайте: а) массу получаемой катодной губки олова за один цикл работы ванны; б) длительность одного цикла работы ванны; в) удельный расход электроэнергии на 1 кг катодного олова. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере в начале и в конце электролиза.

**2.29.** Аноды из чернового олова толщиной 20,3 мм эксплуатируются в ванне рафинирования олова с использованием кислого сульфаминового электролита на основе  $\text{Sn(NH}_2\text{SO}_3)_2$  при плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$ . Аноды полностью погружены в электролит. Анодный выход по току равен 99%, анодный скрап составляет 15% от первоначальной массы анодов.

Определите продолжительность эксплуатации двусторонне работающего анода из чернового олова.

**2.30.** При аффинажной переработке по извлечению серебра используют аноды из серебряно-медного сплава, содержащие 87,5% Ag и 12,5% Cu. В азотнокислом электролите анодно растворяются оба компонента сплава с выходом по току 100%. Для аффинажа использованы ванны нагрузкой 1000 А. Толщина анодов 15 мм, плотность сплава  $10,1 \text{ г/см}^3$ . Анодная плотность тока  $190 \text{ А/м}^2$ , аноды работают двусторонне.

Определите продолжительность одного цикла работы ванны, если анодный скрап составляет 15% от первоначальной массы анодов. Рассчитайте часовую производительность ванны по катодному серебру, если катодный выход по току серебра составляет 100%.

**2.31.** В электролизере для получения металлического хрома в качестве электролита применен раствор хромовой кислоты с добавкой серной кислоты. Нагрузка на ванну 5,2 кА, аноды нерастворимые, катодный выход по току хрома 16%, среднее напряжение на ванне 5,0 В.

Рассчитайте: а) массу металлического хрома, получаемую за сутки; б) удельный расход электроэнергии на 1 кг катодного хрома; в) суточный расход хромового ангидрида на процесс электролиза. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

---

**2.32.** При электролитическом получении металлического хрома из раствора хромовоаммонийных квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  выход по току хрома составляет 40%. Напряжение на электролизере при токовой нагрузке 5 кА равно 4,5 В.

Рассчитайте: а) массу металлического хрома, получаемую за сутки; б) удельный расход электроэнергии на 1 кг катодного хрома. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере. Объясните существенное различие в суточной производительности по хрому электролизеров с использованием раствора хромовой кислоты (см. задачу 2.32) и раствора хромовоаммонийных квасцов.

### Энергетические расчеты в электролизерах

**2.33.** Рассчитайте, пользуясь уравнением Нернста, теоретическое напряжение разложения при  $25^\circ\text{C}$  для процесса электроэкстракции:

а) сернокислого раствора  $\text{ZnSO}_4$ , если активность  $\text{Zn}^{2+}$  равна 0,8;  $\text{pH} = 0$ ;

б) солянокислого раствора  $\text{ZnCl}_2$ , если активность  $\text{Zn}^{2+}$  равна 0,6;

в) щелочного цинкатного раствора, если активность гидроксид ионов равна 3, активность  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  равна 0,5.

Напишите суммарные электрохимические реакции и определите теоретический удельный расход электроэнергии на получение цинка из этих электролитов.

**2.34.** Составьте баланс напряжения на электролизере при электроэкстракции цинка, если при средней плотности тока  $500 \text{ A/m}^2$  потенциал катода в сернокислом растворе составляет  $-0,82 \text{ В}$ , анодный потенциал равен  $1,96 \text{ В}$ . Падение напряжения в электролите составляет  $0,45 \text{ В}$ , омические потери в электродах и контактах –  $0,3 \text{ В}$ .

Рассчитайте удельные энергозатраты на получение 1 т цинка, если катодный выход по току равен 90%. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.35.** Электрорафинирование никеля проводят при температуре  $55^\circ\text{C}$  в диафрагменном электролизере с использованием сульфатного электролита следующего состава ( $\text{г/дм}^3$ ):  $\text{NiSO}_4 - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 50$ ;  $\text{NaCl} - 50$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 15$ .

Потенциал анода при анодной плотности тока  $230 \text{ A/m}^2$  в случае использования черногого никеля составляет  $0,2 \text{ В}$ . При исполь-

зовании сульфидных анодов потенциал анода равен 1,2 В. Катодный выход по току в обоих случаях составляет 95%. Катодное перенапряжение процесса при осаждении никеля равно  $-0,4$  В; падение напряжения в диафрагме  $-0,45$  В, омические потери напряжения в электролите, электродах, контактах в первом случае составляют  $0,6$  В, а при использовании сульфидных анодов  $-0,7$  В.

Сравните напряжение при электролизе и удельные энергозатраты при электрорафинировании никеля с использованием черновых ( $U_1, W_m^1$ ) и сульфидных ( $U_2, W_m^2$ ) анодов с высоким содержанием сульфида никеля (20–23%). Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере для обоих случаев.

**2.36.** Сравните напряжение при электролизе и удельные энергозатраты на получение 1 т меди при электрорафинировании ( $U_1, W_m^1$ ) и электроэкстракции ( $U_2, W_m^2$ ) меди из сульфатного раствора с  $\text{pH} = 3$ . Температура процесса составляет  $55^\circ\text{C}$ . В сульфатном растворе рафинирования концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  равна  $90 \text{ г/дм}^3$ , а в сульфатном растворе электроэкстракции  $-35 \text{ г/дм}^3$ .

Перенапряжение катодного процесса осаждения меди в сульфатном растворе составляет  $-0,04$  В, поляризация анода для процесса рафинирования равна  $0,05$  В, для процесса электроэкстракции  $-0,6$  В. Падение напряжения в электролите в обоих случаях принять  $0,15$  В, омические потери напряжения в электродах и контактах составляют около  $0,2$  В. Катодный выход по току для процесса электрорафинирования равен 95%, для электроэкстракции средний выход по току меди принять равным 85%.

Напишите электродные и суммарную реакции в электролизерах электроэкстракции и электрорафинирования меди.

**2.37.** Сравните удельные энергозатраты на получение 1 т меди электрорафинированием из сульфатного раствора с электрорафинированием из хлоридного раствора, если напряжение на электролизере в сульфатном растворе составляет  $0,3$  В, в хлоридном  $-0,25$  В. Катодный выход по току для сульфатного электролита равен 96%, для хлоридного  $-90\%$ . Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере для обоих случаев.

**2.38.** Составьте баланс напряжения на электролизере при рафинировании свинца с использованием сульфаминового электролита на основе  $\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ , если при средней плотности тока  $150 \text{ А/м}^2$  потенциал катода составляет  $-0,13$  В, анодный потенциал равен  $-0,11$  В. Падение напряжения в электролите составляет  $0,15$  В, омические потери в электродах и контактах равны  $0,2$  В.

Рассчитайте удельные энергозатраты на получение 1 т свинца, если катодный выход по току равен 96%. Напишите электродные реакции в электролизере.

**2.39.** Сравните удельные энергозатраты на получение 1 кг олова при электрорафинировании с использованием сульфатного раствора с электрорафинированием олова из щелочного раствора. Напряжение на электролизере в обоих случаях не превышает 0,3 В. Катодный выход по току для сульфатного электролита составляет 97%, для щелочного – 93%. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере для обоих случаев.

**2.40.** При катодной плотности тока  $1,5 \text{ А/дм}^2$  и анодной  $2 \text{ А/дм}^2$  электродные потенциалы в ванне электроэкстракции олова из станнатного электролита составляют  $-1,52 \text{ В}$  катода и  $+1,75 \text{ В}$  анода. Среднее межэлектродное расстояние 15 см, удельная электрическая проводимость электролита  $0,32 \text{ См/см}$ . Падение напряжения в контактах и электродах составляет около 15% от суммарного напряжения катод – анод. Падение напряжения в медных шинпроводах составляет  $0,31 \text{ В}$ .

Определите минимальное напряжение источника тока, питающего ванну. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.41.** Станнатная ванна электрорафинирования олова работает при катодной плотности тока  $150 \text{ А/м}^2$  и анодной плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$  со средним межэлектродным расстоянием 12 см. Удельная электрическая проводимость электролита составляет  $0,32 \text{ См/см}$ , увеличение его сопротивления за счет газонаполнения составляет 3%.

Определите падение напряжения в электролите ванны.

**2.42.** В гидрометаллургическом цехе установлены четыре последовательные серии электролизеров нагрузкой 12 кА. Длина главного шинпровода (прямого и обратного) у каждой серии составляет 45 м.

Рассчитайте: а) необходимое количество медных шин сечением  $100 \times 10 \text{ мм}$  для шинпроводов всего цеха при проходной плотности тока  $1,5 \text{ А/мм}^2$ ; б) годовые потери электроэнергии в медных шинпроводах цеха, если средняя температура шин  $40^\circ\text{C}$ .

**2.43.** В гидрометаллургическом цехе установлены четыре последовательные серии электролизеров нагрузкой 9 кА. Длина главного шинпровода (прямого и обратного) у каждой серии составляет 45 м.



Рассчитайте: а) необходимое количество алюминиевых шин сечением  $100 \times 10$  мм для шинопровода всего цеха при проходной плотности тока  $0,9 \text{ А/мм}^2$ ; б) годовые потери электроэнергии в алюминиевом шинопровode (среднюю температуру алюминиевых шин принять  $38^\circ\text{C}$ ).

**2.44.** В гидрометаллургическом цехе установлены четыре последовательные серии электролизеров нагрузкой 12 кА. Длина главного шинопровода (прямого и обратного) у каждой серии составляет 45 м.

Сравните необходимое количество медных и алюминиевых шин сечением  $100 \times 10$  мм для шинопроводов всего цеха при проходной плотности тока  $1,2 \text{ А/мм}^2$ .

Определите потери напряжения в шинопровode цеха при использовании медных и алюминиевых шин, если средняя температура медных шин составляет  $35^\circ\text{C}$ , алюминиевых шин –  $40^\circ\text{C}$ .

**2.45.** Суммарная длина медных шинопроводов (входящего и выходящего) для серии электролизеров электрорафинирования никеля нагрузкой 12 кА равна 50 м. Проходная плотность тока в шинах –  $1,5 \text{ А/мм}^2$ , температура шинопроводов –  $40^\circ\text{C}$ . Определите падение напряжения и годовые потери электроэнергии в медных шинопроводах.

**2.46.** Ванна электроэкстракции цинка нагрузкой 1,5 кА установлена на расстоянии 4 м от источника питания. Каково должно быть минимальное сечение алюминиевого шинопровода при максимальном допустимом падении напряжения в них 0,5 В? Температуру шин принять  $45^\circ\text{C}$ .

Подберите по *табл. П1.2* алюминиевые шинопроводы и рассчитайте для них проходную плотность тока.

**2.47.** Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за 1 ч в станнатной ванне электрорафинирования олова нагрузкой 800 А при напряжении на ванне 4 В. Катодный и анодный выходы по току равны 80%, температура процесса  $60^\circ\text{C}$ .

**2.48.** Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за 1 ч в диафрагменном электролизере для получения марганца из растворов после выщелачивания карбонатных руд токовой нагрузкой 3800 А и напряжением на ванне 4,9 В. Катодный выход по току марганца на титановых катодах равен 60%, анодный выход по току диоксида марганца на нерастворимых анодах составляет 6,0%. Температура электролита –  $25^\circ\text{C}$ . Изменение энтальпии

---

при растворении  $\text{MnSO}_4$  равно  $-57,4$  кДж/моль. Изменение энтальпии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при ее разбавлении до концентрации отработанного электролита составляет  $-77,3$  кДж/моль.

**2.49.** Ванна электроэкстракции цинка токовой нагрузкой 24 кА работает при напряжении 3,1 В (за вычетом его потерь в шинпроводах и внешних контактах). Катодный выход по току цинка равен 90%. Температура процесса не превышает  $40^\circ\text{C}$ .

Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за 1 ч в электролизере. Изменение энтальпии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при ее разбавлении составляет  $-71,2$  кДж/моль. Напишите электродные и суммарные реакции в электролизере.

**2.50.** Для гидрометаллургического получения металлического хрома использованы ванны нагрузкой 5 кА с раствором хромовой кислоты в качестве электролита. Среднее напряжение на ванне составляет 4,5 В. При электролизе 15% катодного тока расходуется на процесс перехода  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}$ ; 15% – на процесс  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ; 70% – на выделение водорода. На реакцию окисления  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr(VI)}$  идет 15% анодного тока, 85% расходуется на выделение кислорода. Температура процесса –  $25^\circ\text{C}$ . Изменение энтальпии при растворении  $\text{CrO}_3$  равно  $-10,3$  кДж/моль.

Какое количество джоулевой теплоты выделяется за 1 ч в ванне?

**2.51.** Рассчитайте, пользуясь уравнением Нернста, теоретическое напряжение разложения при  $25^\circ\text{C}$  для процесса электроэкстракции кадмия с использованием сернокислого раствора, если активность  $\text{Cd}^{2+}$  равна 0,8;  $\text{pH} = 1$ ;

Напишите суммарную электрохимическую реакцию и определите теоретический удельный расход электроэнергии на получение кадмия.

**2.52.** Ванна электроэкстракции кадмия токовой нагрузкой 20 кА работает при напряжении 2,7 В (за вычетом его потерь в шинпроводах и внешних контактах). Катодный выход по току кадмия равен 85%. Температура процесса составляет  $25^\circ\text{C}$ .

Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за 1 ч в электролизере. Изменение энтальпии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при ее разбавлении составляет  $-71,2$  кДж/моль. Напишите электродные и суммарную реакции.

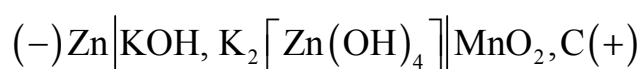
**2.53.** Ванна электроэкстракции цинка работает при плотности тока  $500 \text{ A/m}^2$  и межэлектродном расстоянии 2,5 см. Удельная электрическая проводимость сернокислого электролита при тем-



пературе 38°C составляет 0,28 См/см, увеличение его сопротивления за счет газонаполнения – 3%. Потенциал катода по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения равен –1,04 В, потенциал анода в шкале хлорсеребряного электрода сравнения равен 1,74 В. Омические потери напряжения в электродах и контактах составляют 0,29 В.

Рассчитайте напряжение на электролизере и определите процентный вклад в общее напряжение на ванне электроэкстракции цинка составляющих баланса напряжения.

**2.54.** Способ утилизации отработанных элементов марганцево-цинковой системы



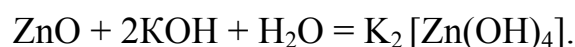
включает кислотное выщелачивание продуктов обжига составляющих источников тока обратным электролитом при рН не более 3. Полученный раствор, содержащий сульфаты цинка и марганца, подвергают электролизу с осаждением металлического цинка на катоде и диоксида марганца на аноде. Активности ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  равны соответственно 0,8 и 0,7; рН = 3, температура 25°C [20].

Напишите суммарную электрохимическую реакцию в электролизере и определите напряжение разложения и теоретический удельный расход электроэнергии на получение 1 кг цинка.

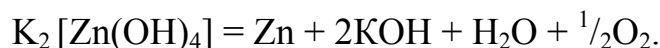
**2.55.** Отработанные аноды механически перезаряжаемых воздушно-цинковых элементов



извлекают из источников тока и направляют на регенерацию. Сначала оксид цинка растворяют в растворе гидроксида калия



Затем из полученного калийцинкатного раствора электроэкстракцией выделяется цинк и регенерируется щелочь



Электролиз проводится в растворе с активностью цинкат-ионов 0,5 и активностью гидроксид-ионов 3 в электролизере с никелевыми анодами и магниевыми катодами при температуре 40°C и плотностью тока 1,5 кА/м<sup>2</sup>. С магниевого катода легко снимается цинковый порошок, из которого готовят пасту для повторного использования в источнике тока [20, 21].

Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере и определите напряжение разложения и теоретический удельный расход электроэнергии на получение 1 кг цинка.

**2.56.** С целью извлечения цинка и регенерации щелочи из раствора, содержащего 40 г/дм<sup>3</sup> цинка в виде цинкат-ионов и КОН (8 моль/л), проводят электроэкстракцию в электролизере с использованием никелевых анодов и магниевых катодов при температуре 50°C и плотностью тока 1,5 кА/м<sup>2</sup>. Анод активирован поверхностным скелетным никелевым катализатором [20, 21]. С магниевого катода снимают цинковый порошок и затем повторно используют в механически перезаряжаемом воздушно-цинковом источнике тока (см. задачу 2.55).

Рассчитайте напряжение на электролизере и удельные энергозатраты на получение 1 кг цинка, если потенциал катода в указанном электролите составляет –1,28 В, выделение кислорода происходит при потенциале 1,2 В, омические потери напряжения в электролите, электродах и контактах равны 0,35 В. Средний катодный выход по току цинка составляет 80%.

Определите процентный вклад в общее напряжение на ванне электроэкстракции цинка составляющих баланса напряжения. Напишите электродные и суммарную реакции в электролизере.

**2.57.** Электрорафинирование раствора CuSO<sub>4</sub> концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> протекает без перемешивания при 293 К. Считая, что поляризация носит концентрационный характер, оцените величину потенциала анода, при которой возможно образование осадка CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O на его поверхности. Растворимость CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O при этой температуре равна 1,22 моль/дм<sup>3</sup>, а стационарный потенциал меди в этом растворе без внешней поляризации равен 0,332 В.

В случае, когда массоперенос вещества к поверхности электрода осуществляется за счет диффузии, концентрационная поляризация может рассматриваться как диффузионное перенапряжение  $\eta_{\text{диф}}$  и рассчитываться по следующей формуле:

$$\eta_{\text{диф}} = 2,3 \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg(C_s / C_0),$$

где  $C_s$  – концентрация вещества у поверхности электрода,  $C_0$  – концентрация вещества в объеме электролита.

**2.58.** При электроэкстракции сульфатного раствора цинк осаждают на пластину размером 5×6 см<sup>2</sup> при 298 К. Возникающее

при этом диффузионное перенапряжение составляет  $-29,3$  мВ. Определите силу тока, при которой ведется электролиз, если предельная плотность тока диффузии  $i_{пр}$  в данных условиях составляет  $2$  А/дм<sup>2</sup>.

В случае, когда массоперенос вещества к поверхности электрода осуществляется за счет диффузии, концентрационная поляризация может рассматриваться как диффузионное перенапряжение  $\eta_{диф}$  и рассчитываться по следующей формуле:

$$\eta_{диф} = 2,3 \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg(C_s / C_0) = 2,3 \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg \left( 1 - \frac{i}{i_D} \right).$$

**2.59.** При комплексной переработке лома отработанных свинцово-кислотных батарей получаемый черновой свинец подвергают электрохимическому рафинированию с получением свинца марок С1 и С0 [20].

Составьте баланс напряжения на электролизере при рафинировании свинца с использованием кремнефторидного электролита на основе  $PbSiF_6$ , если при средней плотности тока  $120$  А/м<sup>2</sup> потенциал катода составляет  $-0,128$  В, анодный потенциал равен  $-0,115$  В. Падение напряжения в электролите составляет  $0,12$  В, омические потери в электродах и контактах равны  $0,15$  В. Определите процентный вклад в общее напряжение на ванне электролиза рафинирования свинца составляющих баланса напряжения.

Рассчитайте удельные энергозатраты на получение  $1$  кг свинца, если катодный выход по току равен  $96\%$ . Напишите электродные реакции в электролизере.

**2.60.** Используя условия задач 2.31 и 2.32, определите и сравните удельные расходы электроэнергии на  $1$  кг получаемого хрома. Напишите суммарные электрохимические реакции в электролизерах с использованием раствора хромовой кислоты и раствора хромоаммонийных квасцов.

**2.61.** Оцените теоретическое значение напряжения разложения сернокислого раствора  $ZnSO_4$  (с учетом выделения на катоде только цинка) при  $25^\circ C$ . Раствор содержит  $2$  моль/дм<sup>3</sup>  $Zn^{2+}$ ;  $2$  моль/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ ; рН раствора близок к  $0$ . Парциальное давление кислорода принять равным единице. Активность ионов цинка примите равной молярной концентрации.

**2.62.** Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за  $1$  ч в электролизере нагрузкой  $1000$  А для регенерации

железохлоридных травильных растворов в производстве печатных плат. Электролизер работает при напряжении 6 В и температуре 25°C. При электролизе 55% катодного тока расходуется на выделение металлической меди; 45% – на восстановление трехвалентного железа до двухвалентного. Катодит затем протекает в анодное пространство, где на графитовых электродах 85% анодного тока затрачивается на окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ; 15% анодного тока идет на выделение хлора. Газообразный хлор непрерывно отсасывается в абсорбер, где окисляет оставшееся в подаваемом после электрохимической регенерации растворе двухвалентное железо [22, 23]. Напишите суммарные реакции в электролизере.

Изменение энтальпии при растворении твердой соли  $[\text{CuCl}_2]$  составляет  $-42,3$  кДж/моль; при растворении  $[\text{FeCl}_2]$  изменение энтальпии равно  $-74,9$  кДж/моль; при растворении  $[\text{FeCl}_3]$  изменение энтальпии составляет  $-26,8$  кДж/моль. При расчетах не учитывать влияние других компонентов раствора и теплоты комплексообразования на изменение энтальпии растворения твердых солей.

**2.63.** Составьте тепловой баланс электролизера для регенерации железомеднохлоридных травильных растворов в производстве печатных плат (см. пример 9). Токовая нагрузка на электролизер 1100 А. Напряжение 5,5 В. Выход по току для процесса регенерации 55%. Температура процесса 40°C. В этих условиях тепловые потери в окружающую среду, в том числе и за счет испарения воды, составляют 10% от прихода теплоты (с расчетом теплоты растворов от 0°C). Регенерируемый раствор подают в ванну охлажденным до 20°C со скоростью из расчета извлечения меди в количестве 5,8 г/дм<sup>3</sup>. Теплоемкость раствора составляет 3,89 кДж/(дм<sup>3</sup> · К). Электролизер снабжен теплообменником, удаляющим избыточную теплоту. Хладагентом является вода с начальной температурой 20°C; конечная температура воды равна 32°C. Джоулевое тепло, выделяющееся в электролизере за 1 ч за счет протекания электрохимических процессов, составляет 18 976,32 кДж.

Напишите суммарные реакции в электролизере. Определите расход охлаждающей воды за 1 ч. Для простоты считать объемы входящего и выходящего растворов и их теплоемкости одинаковыми; потери теплоты с удаляемой катодной медью пренебречь. Рассчитайте удельный расход электроэнергии на регенерацию 1 м<sup>3</sup> раствора и на извлечение из него 1 т меди.

---

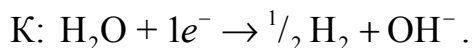
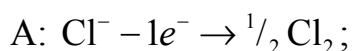
# 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

## 3.1. Примеры решения задач

**Пример 1.** Диафрагменная хлорная ванна нагрузкой 20 кА работает с выходом по току  $H_2$  около 99%,  $Cl_2$  и NaOH в среднем 95%. Вытекающие из ванны щелока содержат около  $140 \text{ г/дм}^3$  NaOH. Определите часовую производительность ванны по  $H_2$ ,  $Cl_2$  (по объему и массе при н. у.) и по NaOH. Какой объем щелоков вытекает за 1 ч из ванны?

**Решение.**

1. Процессы, протекающие на электродах:



Суммарный электрохимический процесс в ванне:



2. Электрохимические эквиваленты:

$$q_{V(H_2)} = q_{V(Cl_2)} = \frac{\nu \cdot V_m}{z \cdot F} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 22,4}{1 \cdot 26,8} = 0,418 \text{ л/(А} \cdot \text{ч)};$$

$$q_{Cl_2} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 71}{1 \cdot 26,8} = 1,325 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

$$q_{H_2} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 2}{1 \cdot 26,8} = 0,0373 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

$$q_{NaOH} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 40}{1 \cdot 26,8} = 1,4925 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

3. Часовая производительность:

---

$$V'_{\text{H}_2} = q_{V(\text{H}_2)} \cdot I \cdot \text{ВТ}_{\text{H}_2} = 0,418 \cdot 20\,000 \cdot 0,99 = 8276 \text{ дм}^3/\text{ч} = 8,276 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V'_{\text{Cl}_2} = q_{V(\text{Cl}_2)} \cdot I \cdot \text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = 0,418 \cdot 20\,000 \cdot 0,95 = 7924 \text{ дм}^3/\text{ч} = 7,942 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$m'_{\text{H}_2} = q_{\text{H}_2} \cdot I \cdot \text{ВТ}_{\text{H}_2} = 0,0373 \cdot 20\,000 \cdot 0,99 = 738,5 \text{ г/ч} = 0,7385 \text{ кг/ч};$$

$$m'_{\text{Cl}_2} = q_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot \text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = 1,325 \cdot 20\,000 \cdot 0,95 = 25\,175 \text{ г/ч} = 25,175 \text{ кг/ч};$$

$$m'_{\text{NaOH}} = q_{\text{NaOH}} \cdot I \cdot \text{ВТ}_{\text{NaOH}} = 1,4925 \cdot 20\,000 \cdot 0,95 = 28\,357,5 \text{ г/ч} = 28,3575 \text{ кг/ч}.$$

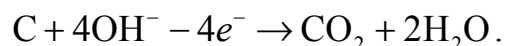
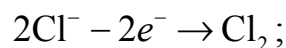
4. Объем щелоков, вытекающих за 1 ч из ванны:

$$V'_{\text{щ}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{28\,357,5}{140} = 202,554 \text{ дм}^3/\text{ч}.$$

**Пример 2.** Рабочая плотность тока на графитовых анодах диафрагменного хлорного электролизера равна  $1100 \text{ А/м}^2$ . Электролизер работает с выходами по току, %: 96,5 NaOH, 96,6 Cl<sub>2</sub>. В хлор-газе содержится, % (об.): 97,5 Cl<sub>2</sub> и 0,7 CO<sub>2</sub>. Начальная толщина анодов 40 мм (работают обе стороны). В конце цикла работы электролизера толщина анодов составляет 15 мм. Плотность вещества анодов  $1,9 \text{ г/см}^3$ . Механическое разрушение анодов в 1,5 раза превышает их электрохимическое окисление. Рассчитайте длительность цикла работы электролизера.

**Решение.**

1. Процессы, протекающие на аноде:



2. Электрохимический эквивалент:

$$q_{\text{C}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 12}{4 \cdot 26,8} = 0,112 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

3. На 1 объем CO<sub>2</sub> расходуется вдвое больше количества электричества, чем на 1 объем Cl<sub>2</sub>:

$$\frac{\varphi_{\text{Cl}_2}}{\varphi_{\text{CO}_2}} = \frac{V_{\text{Cl}_2}}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{q_{V(\text{Cl}_2)} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{Cl}_2}}{q_{V(\text{CO}_2)} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{CO}_2}} = \frac{\frac{1 \cdot V_m}{2 \cdot F} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{Cl}_2}}{\frac{1 \cdot V_m}{4 \cdot F} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}_{\text{CO}_2}} = \frac{2\text{ВТ}_{\text{Cl}_2}}{\text{ВТ}_{\text{CO}_2}};$$

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{2\varphi_{\text{CO}_2} \cdot W_{\text{Cl}_2}}{\varphi_{\text{Cl}_2}} = \frac{2 \cdot 0,7 \cdot 96,6}{97,5} = 1,387\%.$$

4. Скорость электрохимического окисления графита:

$$m_{\text{C(эл)}} = q_{\text{C}} \cdot W_{\text{CO}_2} = 0,112 \cdot 1,387 \cdot 10^{-2} = 1,553 \cdot 10^{-3} \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

5. Скорость механического разрушения графита:

$$m_{\text{C(мех)}} = 1,5m_{\text{C(эл)}} = 1,5 \cdot 1,553 \cdot 10^{-3} = 2,329 \cdot 10^{-3} \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

6. Общая скорость разрушения графита:

$$m_{\text{общ}} = m_{\text{C(эл)}} + m_{\text{C(мех)}} = (1,553 + 2,329) \cdot 10^{-3} = 3,882 \cdot 10^{-3} \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

7. Длительность тура работы электролизера:

$$m_{\text{C}} = m_{\text{общ}} \cdot I \cdot \tau = d \cdot S \cdot \delta;$$

$$\tau = \frac{d \cdot \delta \cdot S}{I \cdot m_{\text{общ}}} = \frac{d \cdot \delta}{i \cdot m_{\text{общ}}}.$$

Так как работают обе стороны анода, то

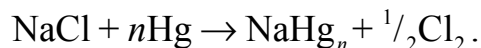
$$\delta = \frac{4,0 - 1,5}{2} = 1,25 \text{ см.}$$

$$\tau = \frac{1,9 \cdot 1,25}{1100 \cdot 10^{-4} \cdot 3,882 \cdot 10^{-3}} = 5561,8 \text{ ч} \approx 331,7 \text{ сут.}$$

**Пример 3.** Хлорная ртутная ванна состоит из электролизера нагрузкой 100 кА и разлагателя горизонтального типа; длина каждого из них 13,2 м. Электролизер работает с выходом по току натрия 96%. Разлагатели подобного типа обладают средней часовой производительностью 34,3 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> щелочи концентрацией 700 г/дм<sup>3</sup> NaOH в расчете на 1 м<sup>2</sup> поверхности амальгамы. Определите необходимую минимальную ширину разлагателя.

**Решение.**

1. Основной процесс, протекающий в электролизере:



2. Электрохимический эквивалент:

$$q_{\text{Na}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 23}{1 \cdot 26,8} = 0,858 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

3. Масса натрия, выделяющегося за 1 ч в электролизере:

$$m_{\text{Na}} = q_{\text{Na}} \cdot I \cdot \tau \cdot V_{\text{T}_{\text{Na}}} = 0,858 \cdot 100\,000 \cdot 1 \cdot 0,96 = 82\,368 \text{ г.}$$

4. Масса гидроксида натрия, получаемого в разлагателе за 1 ч при разложении амальгамы натрия:

$$m_{\text{NaOH}} = m_{\text{Na}} \cdot \frac{M_{\text{NaOH}}}{M_{\text{Na}}} = 82\,368 \cdot \frac{40}{23} = 143\,248 \text{ г.}$$

5. Масса гидроксида натрия, получаемого в разлагателе за 1 ч с  $1 \text{ м}^2$  поверхности амальгамы  $m'_{\text{NaOH}}$ :

$$m'_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_S = 700 \cdot 34,3 = 24\,010 \text{ г/м}^2.$$

6. Площадь разлагателя:

$$S = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m'_{\text{NaOH}}} = \frac{143\,248}{24\,010} = 5,97 \text{ м}^2.$$

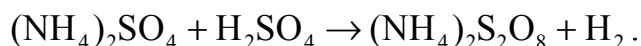
7. Минимальная ширина разлагателя:

$$h = \frac{S}{l} = \frac{5,97}{13,2} = 0,452 \text{ м.}$$

**Пример 4.** При электролитическом получении персульфата аммония без разделения анодного и катодного пространства электролизера в верхнюю ванну каскада подается раствор состава, г/дм<sup>3</sup>: 280 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 70 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Выходящий электролит содержит 170 г/дм<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Каскад состоит из 27 ванн нагрузкой 1000 А каждая, работающих при выходе по току 85%. Рассчитайте: а) необходимую скорость подачи электролита в каскад; б) концентрацию (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в выходящем растворе (не принимать во внимание возможные изменения объема электролита в ходе электролиза).

**Решение.**

1. Основной процесс, протекающий в электролизере:



2. Электрохимические эквиваленты участников реакции:

$$q_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 228,2}{2 \cdot 26,8} = 4,257 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$



$$q_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 132,1}{2 \cdot 26,8} = 2,465 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 98}{2 \cdot 26,8} = 1,828 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

3. Масса  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , образующегося за 1 ч в каскаде:

$$m'_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} = q_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} \cdot I \cdot \text{Вт} \cdot n = 4,257 \cdot 1000 \cdot 0,85 \cdot 27 = 97\,698 \text{ г}/\text{ч}.$$

4. Скорость подачи электролита в каскад:

$$\nu = \frac{m'_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}}{\Delta C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}} = \frac{97\,698,15}{170 - 80} = 1085,535 \text{ дм}^3/\text{ч}.$$

5. Уменьшение массы за 1 ч в каскаде:

$$m'_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = q_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot I \cdot \text{Вт} \cdot n = 2,465 \cdot 1000 \cdot 0,85 \cdot 27 = 56\,571,75 \text{ г}/\text{ч}.$$

6. Убыль концентрации в ходе электролиза:

$$\Delta C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{m'_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{\nu} = \frac{56\,571,75}{1085,535} = 52,11 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

7. Концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в выходящем растворе:

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}^0 - \Delta C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 280 - 52,11 = 227,89 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

8. Уменьшение массы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за 1 ч в каскаде:

$$m'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = q_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot I \cdot \text{Вт} \cdot n = 1,828 \cdot 1000 \cdot 0,85 \cdot 27 = 41\,952,6 \text{ г}/\text{ч}.$$

9. Убыль концентрации в ходе электролиза:

$$\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m'_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\nu} = \frac{41\,952,6}{1085,535} = 38,65 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

10. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в выходящем растворе:

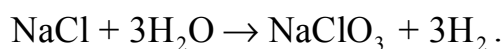
$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 - \Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 70 - 38,65 = 31,35 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

**Пример 5.** В верхнюю ванну каскада, состоящего из 7 последовательно соединенных электролизеров нагрузкой 20 кА, предназначенных для получения хлората натрия  $\text{NaClO}_3$ , подается электролит, содержащий, г/дм<sup>3</sup>: 270  $\text{NaCl}$ , 50  $\text{NaClO}_3$  и некоторые

улучшающие присадки. Из нижней ванны каскада выходит раствор с концентрацией  $\text{NaClO}_3$   $300 \text{ г/дм}^3$ . Напряжение на каскаде  $28 \text{ В}$ , средний выход по току для хлората  $85\%$ . Рассчитайте: а) объем электролита, выходящего за  $1 \text{ ч}$  из каскада; б) необходимую скорость подачи раствора в ванну; в) удельный расход электроэнергии на  $1 \text{ кг NaClO}_3$  (в растворе); г) концентрацию  $\text{NaCl}$  в выходящем электролите (с учетом изменения объема раствора в ходе электролиза). Плотность воды  $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$ .

**Решение.**

1. Основной процесс, протекающий в электролизере:



2. Электрохимические эквиваленты участников реакции:

$$q_{\text{NaClO}_3} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 106,45}{6 \cdot 26,8} = 0,662 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

$$q_{\text{NaCl}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 58,45}{6 \cdot 26,8} = 0,363 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{3 \cdot 18}{6 \cdot 26,8} = 0,336 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

3. Часовая производительность ванн по  $\text{NaClO}_3$ :

$$m'_{\text{NaClO}_3} = q_{\text{NaClO}_3} \cdot I \cdot \text{Вт} \cdot n = 0,662 \cdot 20\,000 \cdot 0,85 \cdot 7 = 78\,778 \text{ г/ч}.$$

4. Часовой расход воды на электролиз:

$$m'_{\text{H}_2\text{O}} = q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot I \cdot \text{Вт} \cdot n = 0,336 \cdot 20 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 7 = 47\,040 \text{ г/ч}.$$

5. Объем электролита, выходящего из ванны за  $1 \text{ ч}$  (при расчетах принимаем, что объем раствора в ходе процесса уменьшается на величину, соответствующую объему воды, израсходованной на электролиз):

$$m'_{\text{NaClO}_3} = C_{\text{NaClO}_3}^{\text{кон}} \cdot v_{\text{вых}} - \left( v_{\text{вых}} + \frac{m'_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \cdot C_{\text{NaClO}_3}^{\text{нач}};$$

$$78\,778 = 300 v_{\text{вых}} - (v_{\text{вых}} + 47,040) \cdot 50;$$

$$v_{\text{вых}} = 324,5 \text{ дм}^3/\text{ч}.$$

6. Скорость подачи свежего раствора в ванну:

$$v_{\text{вход}} = v_{\text{вых}} + \frac{m'_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = 324,52 + 47,040 = 371,56 \text{ дм}^3/\text{ч}.$$

7. Удельный расход электроэнергии:

$$W_m = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m} = \frac{28 \cdot 20 \cdot 10^3 \cdot 1}{78 \cdot 778 \cdot 10^{-3}} = 7,11 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{кг NaClO}_3}.$$

8. Расход NaCl на электролиз за 1 ч:

$$m'_{\text{NaCl}} = q_{\text{NaCl}} \cdot I \cdot \text{Вт} \cdot n = 0,363 \cdot 20 \cdot 10^3 \cdot 0,85 \cdot 7 = 43 \, 197 \text{ г/ч}.$$

9. Концентрация NaCl в выходящем электролите:

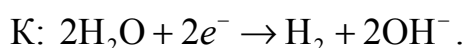
$$C_{\text{NaCl}}^{\text{кон}} = \frac{C_{\text{NaCl}}^{\text{нач}} \cdot v_{\text{вход}} - m'_{\text{NaCl}}}{v_{\text{вых}}} = \frac{270 \cdot 371,56 - 43 \, 197}{324,52} = 176,03 \text{ г/дм}^3.$$

**Пример 6.** В электролизер периодического действия нагрузкой 1300 А для получения  $\text{KMnO}_4$  одновременно заливают  $1,5 \text{ м}^3$  раствора, содержащего,  $\text{г/дм}^3$ :  $180 \text{ K}_2\text{MnO}_4$ ,  $23 \text{ KMnO}_4$ ,  $150 \text{ KOH}$  и примесь  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . После 48 ч электролиза раствор имеет состав,  $\text{г/дм}^3$ :  $16 \text{ K}_2\text{MnO}_4$ ,  $46 \text{ KMnO}_4$  и некоторое количество  $\text{KOH}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Основная масса образовавшегося  $\text{KMnO}_4$  кристаллизуется и выпадает на дно ванны. Среднее напряжение на ванне 3,1 В.

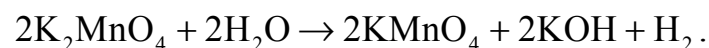
Рассчитайте: а) выход по току  $\text{KMnO}_4$ ; б) массу кристаллического  $\text{KMnO}_4$ , выпавшего за рабочий период 48 ч; в) удельный расход электроэнергии на 1 т образовавшегося  $\text{KMnO}_4$ ; г) конечную концентрацию  $\text{KOH}$  в электролите; д) выход по веществу. При расчетах не учитывать некоторое изменение объема электролита в ходе электролиза.

**Решение.**

1. Процессы, протекающие на электродах:



Суммарный электрохимический процесс в ванне:



2. Электрохимические эквиваленты:

$$q_{\text{K}_2\text{MnO}_4} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{2 \cdot 197,2}{2 \cdot 26,8} = 7,358 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{KMnO}_4} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{2 \cdot 158,1}{2 \cdot 26,8} = 5,90 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч});$$

$$q_{\text{KOH}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{2 \cdot 56}{2 \cdot 26,8} = 2,09 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

3. Уменьшение массы  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  в процессе электролиза:

$$m_{\text{K}_2\text{MnO}_4} = V \cdot (c_{\text{K}_2\text{MnO}_4}^{\text{нач}} - c_{\text{K}_2\text{MnO}_4}^{\text{кон}}) = 1,5 \cdot 10^3 \cdot (180 - 16) = 246 \text{ 000 г.}$$

Выход по току:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{K}_2\text{MnO}_4}}{q_{\text{K}_2\text{MnO}_4} \cdot I \cdot \tau} = \frac{246 \text{ 000}}{7,358 \cdot 1300 \cdot 48} = 0,536; 53,6\%.$$

4. Масса  $\text{KMnO}_4$ , образовавшегося в процессе электролиза:

$$m_{\text{KMnO}_4}^{\text{эл-3}} = q_{\text{KMnO}_4} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ} = 5,9 \cdot 1300 \cdot 48 \cdot 0,536 = 197 \text{ 333,76 г.}$$

5. Концентрация  $\text{KMnO}_4$  после электролиза (до кристаллизации):

$$\Delta c_{\text{KMnO}_4}^{\text{эл-3}} = \frac{197 \text{ 333,76}}{1500} = 131,56 \text{ г}/\text{дм}^3;$$

$$C_{\text{KMnO}_4}^{\text{кон}} = C_{\text{KMnO}_4}^{\text{нач}} + \Delta c_{\text{KMnO}_4}^{\text{эл-3}} = 23 + 131,56 = 154,56 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

6. Уменьшение концентрации и массы  $\text{KMnO}_4$  за счет кристаллизации и выпадения на дно ванны:

$$\Delta C_{\text{KMnO}_4}^{\text{крист}} = C_{\text{KMnO}_4}^{\text{кон}} - C_{\text{KMnO}_4}^{\text{кон}} = 154,56 - 46 = 108,56 \text{ г}/\text{дм}^3;$$

$$m_{\text{KMnO}_4}^{\text{крист}} = \Delta c_{\text{KMnO}_4}^{\text{крист}} \cdot V = 108,56 \cdot 1500 = 162 \text{ 840 г.}$$

7. Удельный расход электроэнергии на 1т образовавшегося  $\text{KMnO}_4$ :

$$W_m = \frac{U}{q_{\text{KMnO}_4} \cdot \text{ВТ}} = \frac{3,1}{5,90 \cdot 0,536 \cdot 10^{-6}} = 980,27 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/т.}$$

8. Масса и концентрация  $\text{KOH}$ , образовавшегося в процессе электролиза:

$$m_{\text{KOH}}^{\text{эл-3}} = q_{\text{KOH}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ} = 2,09 \cdot 1300 \cdot 48 \cdot 0,536 = 69 \text{ 902,98 г.}$$

9. Конечная концентрация КОН в электролите:

$$C_{\text{КОН}}^{\text{кон}} = C_{\text{КОН}}^{\text{нач}} + \frac{m_{\text{КОН}}^{\text{эл-3}}}{V} = 150 + \frac{69\,902,98}{1500} = 196,60 \text{ г/дм}^3.$$

10. Выход по веществу:

$$B_{\text{в}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4} \cdot q_{\text{K}_2\text{MnO}_4}}{m_{\text{K}_2\text{MnO}_4}^{\text{нач}} \cdot q_{\text{KMnO}_4}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4} \cdot q_{\text{K}_2\text{MnO}_4}}{c_{\text{K}_2\text{MnO}_4}^{\text{нач}} \cdot V \cdot q_{\text{KMnO}_4}} = \frac{197\,333,76 \cdot 7,358}{180 \cdot 1500 \cdot 5,90} = 0,9115 \text{ (91,15\%)}.$$

**Пример 7.** Расстояние между анодами и катодами хлорного электролизера диафрагменного типа равно 12 мм, причем из них 2 мм занимает диафрагма. Рабочая плотность тока  $800 \text{ А/м}^2$ ; удельная электрическая проводимость электролита  $0,58 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Увеличение сопротивления электролита за счет газонаполнения 15%. Сопротивление диафрагмы составляет  $2,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Определите суммарное падение напряжения в электролите и диафрагме электролизера.

**Решение.**

1. Падение напряжения в электролите:

$$\Delta U_{\text{эл-та}} = I \cdot R \cdot K_{\Gamma} = \frac{i \cdot (l - h) \cdot K_{\Gamma}}{\kappa} = \frac{800 \cdot (12 - 2) \cdot 10^{-3} \cdot 1,15}{0,58 \cdot 10^2} = 0,159 \text{ В.}$$

2. Падение напряжения в диафрагме:

$$\Delta U_{\text{диафр}} = \rho_{\text{диафр}} \cdot i = 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 800 = 0,2 \text{ В.}$$

3. Суммарное падение напряжения:

$$\Delta U = 0,159 + 0,2 = 0,359 \text{ В.}$$

**Пример 8.** Из серии 40 последовательно включенных хлорных ртутных ванн, имеющих среднюю нагрузку  $20,50 \text{ кА}$ , получено за сутки  $43,0 \text{ м}^3$  жидкой щелочи с концентрацией  $\text{NaOH}$   $670 \text{ г/дм}^3$ . Среднее напряжение на серии  $185 \text{ В}$ . Рассчитайте выходы по току и удельный расход электроэнергии для щелочи и хлора (выход по току для  $\text{NaOH}$  принять на 2% выше, чем для хлора).

**Решение.**

1. Суммарный электрохимический процесс в ванне:



2. Масса гидроксида натрия:

$$m_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V = 670 \cdot 43\,000 = 2,881 \cdot 10^7 \text{ г.}$$

3. Электрохимические эквиваленты:

$$q_{\text{Cl}_2} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1/2 \cdot 71}{1 \cdot 26,8} = 1,325 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)};$$

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 40}{1 \cdot 26,8} = 1,4925 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}.$$

4. Выход по току для NaOH и Cl<sub>2</sub>:

$$\text{ВТ}_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{q_{\text{NaOH}} \cdot I \cdot \tau \cdot n} = \frac{2,881 \cdot 10^7}{1,4925 \cdot 20\,500 \cdot 24 \cdot 40} = 0,981 \text{ (98,1\%)};$$

$$\text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = 98,1 - 2 = 96,1\%.$$

5. Удельный расход электроэнергии:

$$W_{m(\text{NaOH})} = \frac{U}{q_{\text{NaOH}} \cdot \text{ВТ}_{\text{NaOH}} \cdot n} = \frac{185 \cdot 1000}{1,4925 \cdot 0,981 \cdot 40} = 3158,85 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/т,}$$

$$W_{m(\text{Cl}_2)} = \frac{U}{q_{\text{Cl}_2} \cdot \text{ВТ}_{\text{Cl}_2} \cdot n} = \frac{185 \cdot 1000}{1,325 \cdot 0,961 \cdot 40} = 3632,22 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/т.}$$

**Пример 9.** Два вида диафрагменных хлорных электролизеров (с графитовыми и оксидно-рутениево-титановыми анодами (ОРТА)) работают при одинаковой токовой нагрузке 50 кА и при одинаковом напряжении. Основной и побочные электрохимические процессы характеризуются для этих электролизеров следующими изменениями энтальпии и выходами по току:

а) получение щелочи:  $\Delta H_1 = -224,8$  кДж;  $\text{ВТ}_{\text{ОРТА}}^1 = 98,0\%$ ;  
 $\text{ВТ}_{\text{гр}}^1 = 96,0\%$ ;

б) образование NaClO<sub>3</sub>:  $\Delta H_2 = -929,0$  кДж;  $\text{ВТ}_{\text{ОРТА}}^2 = 0,40\%$ ;  
 $\text{ВТ}_{\text{гр}}^2 = 0,35\%$ ;

в) разложение воды:  $\Delta H_3 = -285,6$  кДж;  $\text{ВТ}_{\text{ОРТА}}^3 = 0,80\%$ ;  
 $\text{ВТ}_{\text{гр}}^3 = 0,20\%$ ;

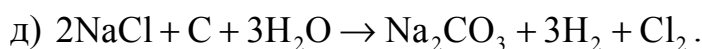
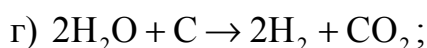
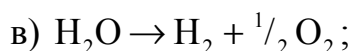
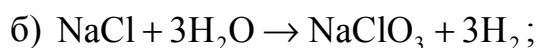
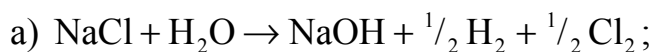
г) образование CO<sub>2</sub>:  $\Delta H_4 = -178$  кДж;  $\text{ВТ}_{\text{ОРТА}}^4 = 0,0\%$ ;  
 $\text{ВТ}_{\text{гр}}^4 = 2,00\%$ ;

д) образование Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:  $\Delta H_5 = -525$  кДж;  $\text{ВТ}_{\text{ОРТА}}^5 = 0,0\%$ ;  
 $\text{ВТ}_{\text{гр}}^5 = 0,55\%$ .

В каком электролизере больше выделение джоулевой теплоты и на сколько (в расчете на 1 ч работы)?

**Решение.**

1. Электрохимические реакции, протекающие в электролизере:



2. Тепловое напряжение разложения при электродных реакциях:

$$E_T = -\frac{\Delta H}{z \cdot F}$$

$$E_{T_1} = -\frac{-224\,800}{1 \cdot 96\,500} = 2,33 \text{ В};$$

$$E_{T_2} = -\frac{-929\,000}{6 \cdot 96\,500} = 1,60 \text{ В};$$

$$E_{T_3} = -\frac{-285\,600}{2 \cdot 96\,500} = 1,48 \text{ В};$$

$$E_{T_4} = -\frac{-178\,000}{4 \cdot 96\,500} = 0,46 \text{ В};$$

$$E_{T_5} = -\frac{-525\,000}{6 \cdot 96\,500} = 0,91 \text{ В}.$$

3. Количество джоулевой теплоты, выделяемой в ванне:

$$Q_T = I \cdot \tau \cdot (U - \sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \text{Вт}_i).$$

Рассчитаем  $\sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \text{Вт}_i$  для электролизера с графитовыми анодами:

$$\sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \text{Вт}_i = 2,33 \cdot 0,96 + 1,6 \cdot 0,0035 + 1,48 \cdot 0,002 + 0,46 \cdot 0,02 + 0,91 \cdot 0,0055 = 2,26 \text{ В}.$$

Рассчитаем  $\sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \text{Вт}_i$  для электролизера с ОРТА:

$$\sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \text{Вт}_{\text{ОРТА}}^i = 2,33 \cdot 0,98 + 1,6 \cdot 0,004 + 1,48 \cdot 0,002 + 0,46 \cdot 0,91 \cdot 0 = 2,30 \text{ В.}$$

4. Так как по условию напряжение одинаково в обоих электролизерах, видно, что больше джоулевой теплоты выделится в электролизере с графитовыми анодами. Определим насколько:

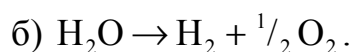
$$\Delta Q_T = I \cdot \tau \cdot \Delta \sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \text{Вт}^i = 3,6 \cdot 50\,000 \cdot 1 \cdot (2,30 - 2,26) = 7200 \text{ кДж.}$$

**Пример 10.** Рабочее напряжение на ванне при получении персульфата аммония равно 5,0 В. Сила тока равна 1000 А. Выход по току персульфата аммония – 82% (18% тока тратится на разложение воды). Температура процесса 20°C (такой же считать температуру окружающей среды).

Рассчитайте часовой расход охлаждающей воды на ванну для компенсации выделяющейся джоулевой теплоты, если начальная температура воды 10°C, а конечная 15°C. Теплоемкость охлаждающей воды равна 4,18 кДж/(кг · К).

**Решение.**

1. Суммарные реакции электрохимических процессов, протекающих в ванне:



2. Изменение энтальпии электродных реакций (без учета влияния температуры):

$$\text{а) } \Delta H_{298(1)}^{\circ} = (\Delta H_{f, 298((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)}^{\circ} + \Delta H^{\prime}) + (\Delta H_{f, 298(\text{H}_2\text{SO}_4)}^{\circ} + \Delta H^{\prime\prime}) - (\Delta H_{f, 298((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)}^{\circ} + \Delta H^{\prime\prime\prime}) - \Delta H_{f, 298(\text{H}_2)}^{\circ}$$

где  $\Delta H^{\prime}$ ,  $\Delta H^{\prime\prime}$ ,  $\Delta H^{\prime\prime\prime}$  – изменение энтальпии при растворении  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  соответственно.

$$\Delta H_{298(1)}^{\circ} = (-1180,9 + 6,3) + (-814 - 71,2) - (-1648 + 36) - 0 = -447,8 \text{ кДж.}$$



$$\text{б) } \Delta H_{298(2)}^{\circ} = \Delta H_{f, 298(\text{H}_2\text{O})}^{\circ} - \Delta H_{f, 298(\text{H}_2)}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta H_{f, 298(\text{O}_2)}^{\circ} = -285,8 - 0 - 0 = -285,8 \text{ кДж.}$$

3. Тепловое напряжение разложения составит:

$$E_{T_1} = -\frac{\Delta H_{298(1)}^{\circ}}{z \cdot F} = -\frac{-447,8 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 2,32 \text{ В;}$$

$$E_{T_2} = -\frac{\Delta H_{298(2)}^{\circ}}{z \cdot F} = -\frac{-285,8 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 1,48 \text{ В.}$$

4. Количество джоулевой теплоты, выделяемой за 1 ч в электролизере:

$$Q_T = I \cdot \tau \cdot (U - \sum_{i=1}^n E_T^i \cdot \text{ВТ}_i);$$

$$Q_T = 1000 \cdot 3600 \cdot (5,0 - 2,32 \cdot 0,82 - 1,48 \cdot 0,18) \cdot 10^{-3} = 10\,192,32 \text{ кДж.}$$

5. Часовой расход охлаждающей воды:

$$m = \frac{Q_T}{c \cdot \Delta t} = \frac{10\,192,32}{4,18 \cdot (15 - 10)} = 487,67 \text{ кг/ч} \approx 0,488 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

**Пример 11.** В диафрагменный хлорный электролизер с графитовыми анодами, работающий под токовой нагрузкой 50 кА, подается рассол с концентрацией NaCl 315 г/дм<sup>3</sup> ( $d_p = 1,20$  г/см<sup>3</sup>). Выходящие щелока имеют плотность  $d_{щ} = 1,20$  г/см<sup>3</sup> и содержат NaOH с концентрацией 135 г/дм<sup>3</sup>, NaClO<sub>3</sub> – 0,20 г/дм<sup>3</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0,30 г/дм<sup>3</sup>. Хлор-газ, выходящий из электролизера, содержит (в пересчете на высушенный газ), об. %: Cl<sub>2</sub> – 97,0; N<sub>2</sub> – 0,25; CO<sub>2</sub> – 1,20; O<sub>2</sub> – 0,13; H<sub>2</sub> – 0,08.

Состав выходящего водорода (в пересчете на сухой газ): H<sub>2</sub> – 99,0 об. %; Cl<sub>2</sub> – отсутствует.

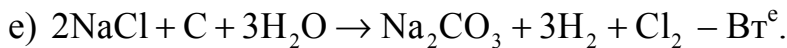
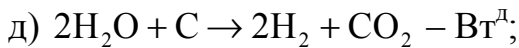
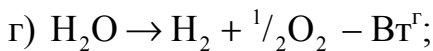
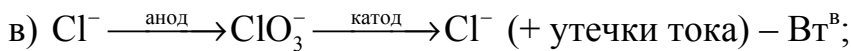
В 1 м<sup>3</sup> влажного хлора содержится  $b_{\text{Cl}_2} = 0,89$  кг Cl<sub>2</sub> и  $b'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,38$  кг паров воды, 1 м<sup>3</sup> влажного водорода содержится  $b_{\text{H}_2} = 0,0257$  кг H<sub>2</sub> и  $b'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,38$  кг паров воды. Выход по току щелочи 96,5%. Электрохимическое окисление графитовых анодов составляет 40% от их общего разрушения.

Рассчитайте: выход по току хлора, водорода и для побочных процессов; б) объем рассола, который необходимо подавать каждый час в электролизер; в) концентрацию NaCl в выходящих

щелоках; г) объем щелоков, получаемых за 1 ч с ванны; д) расход анодов на разрушение (электрохимическое и механическое) в расчете на 1 т 100%-ного NaOH (без учета анодных остатков).

**Решение.**

1. Электрохимические реакции, протекающие в электролизере:



2. Электрохимические эквиваленты:

$$q_{\text{NaCl}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 58,45}{1 \cdot 26,8} = 2,18 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакции (а))};$$

$$q_{\text{H}_2} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 2}{1 \cdot 26,8} = 0,0373 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакции (а))};$$

$$q'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 18}{1 \cdot 26,8} = 0,67 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакции (а))};$$

$$q_{\text{Cl}_2} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 71}{1 \cdot 26,8} = 1,325 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакции (а))};$$

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 40}{1 \cdot 26,8} = 1,49 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакции (а))};$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{3 \cdot 18}{6 \cdot 26,8} = 0,336 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакций (б), (г),$$

(д) и (е));

$$q_{\text{NaCl}}^{\text{б}} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 58,45}{6 \cdot 26,8} = 0,364 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакции (б))};$$

$$q_{\text{NaClO}_3} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 106,45}{6 \cdot 26,8} = 0,662 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}) \text{ (для реакции (б))};$$

$$q'_c = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 12,0}{4 \cdot 26,8} = 0,112 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)} \text{ (для реакции (д));}$$

$$q_{\text{NaCl}}^2 = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{2 \cdot 58,45}{6 \cdot 26,8} = 0,727 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)} \text{ (для реакции (е));}$$

$$q_c = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 12,0}{6 \cdot 26,8} = 0,0747 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)} \text{ (для реакции (е));}$$

$$q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\nu \cdot M}{z \cdot F} = \frac{1 \cdot 106,0}{6 \cdot 26,8} = 0,659 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)} \text{ для реакции (е)).}$$

3. Выход по току для реакции (б):

$$\text{ВТ}^b = \frac{C_{\text{NaClO}_3} \cdot q_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} \cdot q_{\text{NaClO}_3}} \cdot \text{ВТ}^a = \frac{0,20 \cdot 1,49}{135 \cdot 0,662} \cdot 96,5 = 0,322\%.$$

4. Выход по току для реакции (е):

$$\text{ВТ}^e = \frac{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot q_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} \cdot q_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \cdot \text{ВТ}^a = \frac{0,30 \cdot 1,49}{135 \cdot 0,659} \cdot 96,5 = 0,485\%.$$

5. Выход по току хлора

$$\text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = \text{ВТ}^a + \frac{1}{3} \text{ВТ}^e = 96,5 + \frac{1}{3} \cdot 0,485 = 96,66\%$$

(при реакции (е) две трети анодного тока тратятся на окисление анодов и только одна треть на выделение хлора).

6. Объем кислорода, образовавшегося при электрохимическом процессе (реакция (г)), определяют, исходя из несоответствия объемных соотношений кислорода и азота в хлор-газе тому соотношению, которое имеется в подсасываемом воздухе (21 : 79).

Объемное содержание кислорода, полученного электрохимически:

$$\varphi'_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2} - \frac{21}{79} \cdot \varphi_{\text{N}_2} = 0,13 - \frac{21}{79} \cdot 0,25 = 0,064 \text{ об. \%}.$$

7. Выход по току для реакции (г):

$$\text{ВТ}^g = \frac{2\varphi'_{\text{O}_2}}{\varphi_{\text{Cl}_2}} \cdot \text{ВТ}_{\text{Cl}_2} = \frac{2 \cdot 0,064}{97,0} \cdot 96,66 = 0,128\%.$$

8. Выход по току для реакции (д):

$$V_{T^d} = \frac{2\varphi_{\text{CO}_2}}{\varphi_{\text{Cl}_2}} \cdot V_{T_{\text{Cl}_2}} = \frac{2 \cdot 1,20}{97,0} \cdot 96,66 = 2,39\%.$$

9. Выход по току для реакции (е):

$$V_{T^e} = 100 - (V_{T^a} + V_{T^b} + V_{T^r} + V_{T^d} + V_{T^e});$$

$$V_{T^e} = 100 - (96,5 + 0,322 + 0,128 + 2,39 + 0,485) = 0,175\%.$$

10. Доля водорода, потерянная с хлор-газом:

$$\Delta V_{T_{\text{H}_2}} = \frac{\varphi_{\text{H}_2}}{\varphi_{\text{Cl}_2}} \cdot V_{T_{\text{Cl}_2}} = \frac{0,80}{97,0} \cdot 96,66 = 0,797\%.$$

11. Выход по току водорода:

$$V_{T_{\text{H}_2}} = V_{T^a} + V_{T^b} + V_{T^r} + V_{T^d} + V_{T^e} - \Delta V_{T_{\text{H}_2}};$$

$$V_{T_{\text{H}_2}} = 96,5 + 0,322 + 0,128 + 2,39 + 0,485 - 0,797 = 99,03\%.$$

12. Масса NaOH, получаемого за 1 ч работы ванны:

$$m'_{\text{NaOH}} = q_{\text{NaOH}} \cdot I \cdot V_{T^a} = 1,49 \cdot 50\,000 \cdot 0,965 = 71\,900 \text{ г/ч.}$$

13. Объем щелоков, получаемых с ванны за 1 ч:

$$v_{\text{щ}} = \frac{m'_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{71\,900}{135} = 533 \text{ дм}^3/\text{ч.}$$

14. Расход NaCl за 1 ч работы ванны:

$$\Delta m_{\text{NaCl}} = I \cdot (q_{\text{NaCl}} \cdot V_{T^a} + q_{\text{NaCl}}^1 \cdot V_{T^b} + q_{\text{NaCl}}^2 \cdot V_{T^e});$$

$$\Delta m_{\text{NaCl}} = 50 \cdot (2,18 \cdot 0,965 + 0,364 \cdot 0,0322 + 0,728 \cdot 0,00485) = 105,4 \text{ кг/ч.}$$

15. Масса хлора, получаемого за 1 ч с ванны:

$$m'_{\text{Cl}_2} = q_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot V_{T_{\text{Cl}_2}} = 1,325 \cdot 50 \cdot 0,9666 = 64,0 \text{ кг/ч.}$$

16. Масса водорода, получаемого за 1 ч с ванны:

$$m'_{\text{H}_2} = q_{\text{H}_2} \cdot I \cdot V_{T_{\text{H}_2}} = 0,0373 \cdot 50 \cdot 0,9903 = 1,85 \text{ кг/ч.}$$

17. Масса паров воды, уносимой за 1 ч с ванны влажными газами:

$$m'_{\text{H}_2\text{O}} = b'_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_{\text{Cl}_2}}{b_{\text{Cl}_2}} + b'_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_{\text{H}_2}}{b_{\text{H}_2}} = 0,38 \cdot \frac{64,0}{0,89} + 0,38 \cdot \frac{1,85}{0,0257} = 54,7 \text{ кг/ч.}$$

18. Масса воды, расходуемой в электрохимических реакциях за 1 ч работы ванны:

$$m''_{\text{H}_2\text{O}} = I \cdot (q'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{Вг}^{\text{a}} + q''_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\text{Вг}^{\text{b}} + \text{Вг}^{\text{r}} + \text{Вг}^{\text{d}} + \text{Вг}^{\text{e}}));$$

$$m''_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \cdot (0,67 \cdot 0,965 + 0,336 \cdot (0,00322 + 0,00128 + 0,0239 + 0,00485)) = 32,9 \text{ кг/ч.}$$

19. Общий расход воды за 1 ч:

$$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = m'_{\text{H}_2\text{O}} + m''_{\text{H}_2\text{O}} = 54,7 + 32,9 = 87,6 \text{ кг/ч.}$$

20. Для расчета массы NaCl и H<sub>2</sub>O в подаваемом рассоле составим уравнения:  
для рассола:

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = p_{\text{NaCl}} \quad (p_{\text{NaCl}} - \text{доля NaCl в рассоле}); \quad (1)$$

для щелоков:

$$m'_{\text{NaOH}} + (m_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}) + (m_{\text{NaCl}} - \Delta m_{\text{NaCl}}) = v_{\text{щ}} \cdot d_{\text{щ}}, \quad (2)$$

где  $m_{\text{NaCl}}$  и  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  – соответственно количества NaCl и H<sub>2</sub>O в объеме рассола, подаваемого за 1 ч в электролизер (содержанием хлората натрия и бикарбоната натрия в щелоках пренебрегаем).

Доля NaCl в рассоле:

$$p_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{NaCl}}}{d_{\text{p}}} = \frac{315}{1200} = 0,262.$$

Подставив значение  $p_{\text{NaCl}}$  в уравнение (1), найдем  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,262; \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,82m_{\text{NaCl}}. \quad (3)$$

Из уравнения (2):

$$71,9 + (m_{\text{H}_2\text{O}} - 87,6) + (m_{\text{NaCl}} - 105,4) = 533 \cdot 1,22 = 650,26;$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 771,4 - m_{\text{NaCl}}. \quad (4)$$

Решая совместно (3) и (4):

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 569,4 \text{ кг/ч}; m_{\text{NaCl}} = 201,9 \text{ кг/ч}.$$

21. Объем рассола, подаваемого в ванну за 1 час:

$$v_p = \frac{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}{d_p} = \frac{201\,900 + 569\,400}{1200} = 643 \text{ дм}^3/\text{ч}.$$

22. Концентрация NaCl в щелоках:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}} - \Delta m_{\text{NaCl}}}{v_{\text{щ}}} = \frac{201\,900 - 105\,400}{533} = 181 \text{ г/дм}^3.$$

23. Степень разложения соли:

$$K_p = \frac{\Delta m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}}} \cdot 100 = \frac{105,4}{201,9} \cdot 100 = 52,2 \text{ \%}.$$

24. Расход анодов при работе ванны за 1 ч:

$$m_a = \frac{I \cdot (q'_c \cdot \text{Вт}^{\text{д}} + q_c \cdot \text{Вт}^{\text{е}})}{0,4} = \frac{50\,000 \cdot (0,112 \cdot 0,0239 + 0,0747 \cdot 0,00485)}{0,4} = 380 \text{ г/ч}.$$

25. Удельный расход анодов (без учета анодных остатков):

$$m_a^{\text{уд}} = \frac{m_a}{m_{\text{NaOH}}} = \frac{380}{71,9} = 5,28 \text{ кг/(ч} \cdot \text{т NaOH)}.$$

## 3.2. Задачи

### Материальные расчеты в электрохимических аппаратах

**3.1.** Амальгаму натрия, полученную электролизом в течение 50 мин с током 2,5 А, разложили в 100 см<sup>3</sup> воды ( $d = 1 \text{ г/см}^3$ ). При этом получился 3%-ный раствор щелочи. Рассчитайте выход по току натрия и процентное содержание натрия в амальгаме, если для электролиза было взято 55 г ртути.

**3.2.** При электролитическом получении персульфата аммония ванны имеют отдельное анодное и катодное пространство, что позволяет снизить катодное восстановление персульфата, обра-

зующегося в анодном отделении. Обогащение анолита персульфатом осуществляется путем его последовательного перетекания через анодные пространства каскада ванн. Рассчитайте выход по току персульфата аммония, если с каскада в 27 ванн нагрузкой каждая 1500 А получено за сутки  $19 \text{ м}^3$  анолита, содержащего  $208 \text{ г/дм}^3$  персульфата аммония.

**3.3.** Одним из возможных способов получения хлорной кислоты является электрохимическое окисление молекулярного хлора под давлением в электролизере без диафрагмы. При проведении электролиза в таких условиях процесс выделения газообразного водорода на катоде заменяется процессом восстановления хлора до соляной кислоты, а кислорода – до воды, что приводит к снижению катодного потенциала [24].

В стеклянный стакан, помещенный внутри автоклава, загружается  $1000 \text{ см}^3$  раствора концентрацией  $4 \text{ моль/дм}^3$  хлорной кислоты и  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  соляной кислоты. Катод – пористый графит. Плотность катодного тока  $8,0 \text{ мА/см}^2$ . Анод – платиновая пластина площадью  $200 \text{ см}^2$ . Плотность анодного тока  $0,25 \text{ А/см}^2$ . Температура  $0^\circ\text{C}$ . Электролит насыщается при перемешивании газообразным хлором при давлении  $0,6 \text{ МПа}$ , а затем кислородом  $4,0 \text{ МПа}$ . Выход хлорной кислоты по току составил 78% .

Определите концентрацию хлорной кислоты в растворе через 1 ч проведения электролиза. Напишите реакции основных процессов, протекающих на электродах.

**3.4.** Хлор-газ, получающийся в хлорном электролизере с графитовыми анодами, содержит, мас. %:  $95 \text{ Cl}_2$ ;  $0,4 \text{ CO}_2$  и другие примесные газы, не являющиеся продуктами анодного процесса (кроме выделяющегося в небольших количествах кислорода). Анодный выход по току хлора составляет 96%. Диоксид углерода является продуктом электрохимического окисления графитовых анодов. Электрохимический износ графитовых анодов составляет 40% их общего износа (остальное – механическое выкрашивание). Плотность вещества анодов  $1,8 \text{ г/см}^3$ . Анодная плотность тока  $5,0 \text{ кА/м}^2$ . Рассчитайте скорость износа анодов (в граммах на  $1 \text{ кА} \cdot \text{ч}$  и в миллиметрах за неделю).

**3.5.** За  $0,2 \text{ ч}$  электролиза раствора  $\text{NaOH}$  получено  $1,68 \text{ м}^3$  сухого гремучего газа (гремучая смесь состоит из одного объема кислорода и двух объемов водорода) собранного при температуре  $77^\circ\text{C}$  и давлении  $100 \text{ кПа}$ . При какой силе тока протекал процесс электролиза?

---

**3.6.** При электролизе 1000 г 23%-ного (по массе) раствора хлорида натрия током силой 96,5 А в течение 1 ч в электролизере с неразделенным катодным и анодным пространствами получили раствор, содержащий 3,4% (по массе) хлорида натрия. Вычислите соотношение объемов водорода, выделившегося на катоде, и хлора, выделившегося на аноде. Изменением объема в процессе электролиза пренебречь. Выход по току водорода равен 100%.

**3.7.** При производстве гидроксида натрия ртутным методом был использован источник тока напряжением 4,95 В. В этих условиях на аноде выделился хлор объемом 315,2 м<sup>3</sup> (н. у.) и некоторое количество водорода на ртутном катоде. Амальгаму натрия, полученную при затрате 3855 кВт · ч электроэнергии, разложили водой, получив при этом натриевый щелок массой 2,25 · 10<sup>3</sup> кг.

Вычислите концентрацию полученного раствора натриевой щелочи в %, выход по току хлора и водорода при электролизе. Напишите основные и побочные реакции, протекающие в электролизере, реакцию разложения амальгамы натрия водой.

**3.8.** Через электролизер, содержащий 2 л 15% раствора NaOH пропускаться ток силой 5 А в течение трех суток. Определить процентную концентрацию NaOH после электролиза, если плотность 15% раствора NaOH равна 1,1665 г/см<sup>3</sup>. Напишите реакции на электродах и суммарную реакцию в электролизере.

**3.9.** Хлор-газ, выходящий из хлорного электролизера, содержит, об. %: 96 Cl<sub>2</sub> и 0,7 CO<sub>2</sub>. Выход по току хлора равен 97%. Анодная плотность тока 5000 А/м<sup>2</sup> (не учитывать перфорацию электродов). Принимая, что в общем расходе анодного графита его электрохимическое разрушение (за счет реакции C → CO<sub>2</sub>) составляет 60%, рассчитайте, за какое время аноды срабатываются на 1 мм? Кажущаяся плотность анодов 1,8 г/см<sup>3</sup>.

**3.10.** Электрохимические методы можно использовать для синтеза органических соединений, которые могут быть использованы в медицине, как обезболивающее средство [25].

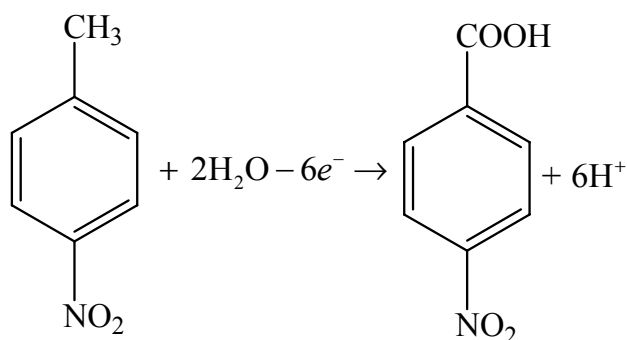
В анодное отделение диафрагменного электролизера с перфторированной катионитовой мембраной заливают 100 мл (50 мл ацетонитрил и 50 мл 1,0 моль/л водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) раствора, содержащего 0,05 моль/л *n*-нитротолуола и 50 мг роданида аммония. Анодом служит гладкая платиновая пластина с поверхностью 4 см<sup>2</sup>. В катодное отделение заливают 100 мл (50 мл ацетонитрила и 50 мл 1,0 моль/л водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) раствора, содержащего 0,05 моль/л



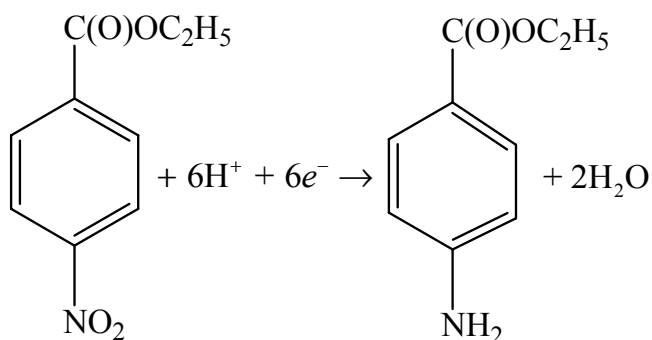
этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты. Катодом служит электрод из олова поверхностью 4 см<sup>2</sup>.

Электролиз осуществляют при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup>. Количество пропущенного электричества *Q* равно 8,5 А · ч. Температура анолита и католита в процессе электролиза поддерживается в пределах 25–30°С. В процессе электролиза проводится слабое непрерывное перемешивание растворов.

*p*-нитротолуол на аноде в анодном отделении окисляется до *n*-нитробензойной кислоты по уравнению реакции



а этиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты восстанавливается на катоде до анестезина в соответствии с уравнением реакции



После завершения электролиза продукт анодного окисления – *n*-нитробензойная кислота и катодного восстановления – анестезин отделяют от растворителя путем отгонки. Анолит промывают четыреххлористым углеродом для экстрагирования непрореагировавшего *n*-нитротолуола, затем *n*-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают водой и сушат при 35–45°С. Выход по току составляет 92%.

Католит после отгонки ацетонитрила промывают водой и сушат при 35–45°С. Выход по току анестезина составил 97%.

Определите массы полученных продуктов (*n*-нитробензойная кислота на аноде и анестезин на катоде).

**3.11.** Толщина ртутного катода хлорного электролизера равна 4,0 мм. Рассчитайте уменьшение закладки ртути в электролизер (в его катодную часть) в расчете на 1500 А токовой нагрузки при повышении катодной плотности тока с 4,0 до 6,0 кА/м<sup>2</sup>. Плотность ртути в электролизере принять равной 13,5 г/см<sup>3</sup>.

**3.12.** Хлор-газ, получаемый в диафрагменном хлорном электролизере с оксидно-рутениевыми анодами на титановой основе, содержит (в пересчете на высушенный газ), об. %: Cl<sub>2</sub> – 98,0; O<sub>2</sub> – 0,42; N<sub>2</sub> – 0,22. Выходящие щелока содержат, г/дм<sup>3</sup>: NaOH – 132; NaClO<sub>3</sub> – 0,20. Потери тока, связанные с растворением хлора в рассоле и восстановлением этой части растворенного хлора на катоде (через промежуточную стадию образования гипохлоритов и хлоратов), а также обусловленные утечками тока, составляют 0,30%. Среднее напряжение на одну ванну (с учетом потерь напряжения во внешних шинпроводах) равно 3,23 В.

Рассчитайте: а) выход по току щелочи; б) удельный расход электроэнергии на 1 т NaOH и 1 т Cl<sub>2</sub>.

**3.13.** Хлор-газ, получаемый в хлорном электролизере ртутного типа с графитовыми анодами, содержит, об. %: Cl<sub>2</sub> – 97,0 и CO<sub>2</sub> – 0,60. Электролизер работает при токовой нагрузке 100 кА с выходом по току амальгамы 98,3%, степенью разложения соли 17,5% и выходом по току CO<sub>2</sub> 1,2%.

Рассчитайте: а) выход по току хлора; б) массу хлора, выделяющегося за 1 ч в электролизере; в) массу NaCl в исходном рассоле.

**3.14.** В ртутный хлорный электролизер токовой нагрузкой 50 кА подается рассол, содержащий 310 г/дм<sup>3</sup> NaCl. Выходящий анолит содержит 165 г/дм<sup>3</sup> NaCl. Электролизер работает с выходом по току хлора 96% (принять условно равным выходу по току амальгамы).

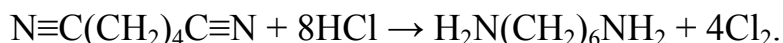
Рассчитайте: а) необходимую скорость подачи рассола в электролизер (не учитывать изменения объема электролита в ходе электролиза); б) объем выделяющегося за 1 ч хлора в электролизере (при н. у.).

**3.15.** Рабочая плотность тока на графитовых анодах диафрагменного хлорного электролизера равна 1000 А/м<sup>2</sup>. Электролизер работает с выходами по току, %: 96,0 NaOH; 97,0 Cl<sub>2</sub>. В хлор-газе содержится, об. %: 97,0 Cl<sub>2</sub> и 0,6 CO<sub>2</sub>. Начальная толщина анодов 40 мм (работают обе стороны). В конце тура работы электролизера толщина анодов составляет 18 мм. Плотность вещества анодов

1,8 г/см<sup>3</sup>. Механическое разрушение анодов в 1,3 раза превышает их электрохимическое окисление. Рассчитайте длительность тура работы электролизера.

**3.16.** Диафрагменный хлорный электролизер, предназначенный для получения гидроксида калия, работает при нагрузке 30 кА и среднем выходе по току 96%. Содержание КОН в вытекающих щелоках составляет около 192 г/дм<sup>3</sup>. Определите скорость вытекания щелоков из электролизера.

**3.17.** При электрохимическом получении гексаметилендиамина H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> катодным восстановлением в солянокислом растворе адипонитрила с ванны нагрузкой 4000 А получено за сутки 700 дм<sup>3</sup> католита, содержащего 36 г/дм<sup>3</sup> гексаметилендиамина. Среднее напряжение на ванне 4,5 В. Реакция суммарного электрохимического процесса в ванне



Определите выход по току и удельный расход электроэнергии для полученного гексаметилендиамина.

**3.18.** Из серии 250 последовательных ванн (с монополярными электродами) для электролиза воды получено за сутки 18 300 м<sup>3</sup> водорода (при н. у.). Нагрузка на ванну 8000 А, среднее напряжение на серию 560 В. Рассчитайте: а) выход по току; б) удельный расход электроэнергии на получение 1 м<sup>3</sup> водорода.

**3.19.** Щелока, вытекающие из диафрагменного хлорного электролизера с графитовыми анодами, содержат, г/дм<sup>3</sup>: NaOH 130; NaClO<sub>3</sub> 0,25; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,35. Электролизер работает с выходом по току щелочи 96,0%. Средний состав получающегося хлор-газа (в расчете на высушенный газ), об. % : 97,0 Cl<sub>2</sub>; 0,22 N<sub>2</sub>; 0,14 O<sub>2</sub>; 1,10 CO<sub>2</sub>; 0,70 H<sub>2</sub>. Выходящий водород практически не содержит хлора.

Рассчитайте: а) выход по току хлора и водорода; б) расход воды при электрохимических превращениях в расчете на 1 т получаемого NaOH.

**3.20.** Хлорный электролизер диафрагменного типа с графитовыми анодами работает при токовой нагрузке 25 кА с выходом по току NaOH 96,6%. Ванна питается рассолом, содержащим 315 г/дм<sup>3</sup> NaCl (плотность рассола  $d = 1,20$  г/см<sup>3</sup>). Получаемые щелока содержат, г/дм<sup>3</sup>: 130 NaOH и 0,2 NaClO<sub>3</sub> (плотность щелоков  $d = 1,22$  г/см<sup>3</sup>). В 1 м<sup>3</sup> влажного хлора, получаемого с ванны, содержится 1,014 кг Cl<sub>2</sub> и 0,354 кг паров воды; во влажном водороде –

0,0293 кг  $H_2$  и 0,354 кг паров воды. Выход по току хлора равен 96,15%, а водорода – 99,0%. Расход воды при всех побочных электрохимических процессах (кроме реакции получения щелочи) составляет 1,5 % от общего расхода воды на все электрохимические превращения.

Рассчитайте: а) объем рассола, который необходимо ежедневно подавать в ванну; б) объем щелоков, получаемых за 1 ч с ванны; в) концентрацию NaCl в выходящих щелоках; г) степень разложения соли.

**3.21.** Ртуть, поступающая в хлорный ртутный электролизер из разлагателя, содержит 0,02% металлического натрия, а выходящая из электролизера – 0,30%.

Определите скорость циркуляции ртути в электролизере нагрузкой 30 кА, если катодный выход по току натрия равен 95,0%. Плотность ртути принять 13,5 кг/дм<sup>3</sup>.

**3.22.** Рассол, поступающий в ртутный хлорный электролизер токовой нагрузкой 100 кА, содержит 312 г/дм<sup>3</sup> NaCl ( $d = 1,196$  г/см<sup>3</sup>). Концентрация отходящего анолита 250 г/дм<sup>3</sup> NaCl ( $d = 1,158$  г/см<sup>3</sup>). Влажный хлор-газ, выходящий из электролизера, на 1 кг  $Cl_2$  захватывает 122 г паров воды. Электролизер работает с выходом по току хлора 96,5% и натрия 98,3%. Электролизом воды пренебречь.

Рассчитайте степень разложения соли в электролизере.

**3.23.** При электрохимическом получении хлората натрия  $NaClO_3$  в электролизерах непрерывного действия выходящий из ванн раствор возвращается в процесс электролиза после извлечения из него части  $NaClO_3$  и донасыщения его поваренной солью. В таком маточном растворе содержание NaCl доводят до 280 г/дм<sup>3</sup>; концентрация  $NaClO_3$  составляет около 50 г/дм<sup>3</sup>.

При питании ванны нагрузкой 12 кА таким электролитом получено после 220 ч электролиза 6,0 м<sup>3</sup> раствора, содержащего 297 г/дм<sup>3</sup>  $NaClO_3$ .

Рассчитайте: а) выход по току  $NaClO_3$ ; б) удельный расход электроэнергии, если среднее напряжение на ванне равно 4,1 В; в) концентрацию NaCl в выходящем растворе.

Принять, что в ходе электролиза объем электролита уменьшается на величину, соответствующую объему воды, израсходованной на электрохимический процесс; при этом считать, что понижение выхода по току для основного электрохимического процесса полностью обусловлено электролизом воды.

---

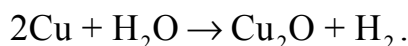
Напишите реакцию основного электрохимического процесса в ванне.

**3.24.** При анодном растворении среднеуглеродистого ферромарганца, имеющего состав, мас. %: 77,2 Mn; 14,6 Fe; 6,5 C, в растворе щелочи при плотности тока  $4000 \text{ A/m}^2$  получают перманганат калия с выходом по веществу 85%, при этом 10% марганца окисляется до  $\text{MnO}_2$ , а 5% теряется со шламом. Железо на 90% окисляется до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10% теряется в металлическом состоянии со шламом). Углерод на 50% окисляется до  $\text{CO}_2$  (остальные потери – потери со шламом). На выделение кислорода затрачивается 10% анодного тока.

Рассчитайте анодный выход по току перманганата калия.

**3.25.** Для получения оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  использован электрохимический способ – анодное растворение меди в подщелоченном хлоридном электролите.

Реакция суммарного электрохимического процесса в ванне



Рассчитайте: а) суточную производительность ванны нагрузкой 1200 А для получения оксида меди (I), если выход по току равен 90%; б) удельный расход электроэнергии на 1 т  $\text{Cu}_2\text{O}$  при среднем напряжении на ванне около 4,0 В; в) длительность работы медных анодов толщиной 10 мм при анодной плотности тока  $200 \text{ A/m}^2$ . (Аноды погружены в раствор полностью и работают двусторонне.)

Для анодного растворения меди принять выход по току равным 100%. Анодные остатки (скрап) оставляют 10% от первоначальной массы анода. За рабочий период растворения анодов ванна работает непрерывно.

**3.26.** Одним из возможных способов получения йодоформа  $\text{CHI}_3$  является электролиз водного раствора иодида калия  $\text{KI}$ , содержащего этиловый спирт. Йодоформ при этом является продуктом вторичной реакции – взаимодействия анодно образованного йода с этиловым спиртом.

Реакция суммарного электрохимического процесса в ванне



Определите суточную производительность по йодоформу ванны нагрузкой 900 А, а также удельный расход электроэнергии, если выход по току составляет 89%, а напряжение на ванне равно 2,3 В.

**3.27.** При получении хлороформа  $\text{CHCl}_3$  электролизом водного раствора  $\text{NaCl}$ , содержащего этиловый спирт и добавки хлоридов щелочно-земельных металлов, с ванны нагрузкой 1100 А получено за сутки 7,3 кг хлороформа при среднем напряжении 4,2 В.

Реакция суммарного электрохимического процесса в ванне



Рассчитайте выход по току и удельный расход электроэнергии для полученного хлороформа.

**3.28.** В хлорном электролизере диафрагменного типа нагрузкой 22 кА за 24 ч получено 5450  $\text{дм}^3$  электролитической щелочи, содержащей 138  $\text{г/дм}^3$   $\text{NaOH}$ .

Определите выход по току щелочи.

**3.29.** Щелока, выходящие из диафрагменного хлорного электролизера, содержат 130  $\text{г/дм}^3$   $\text{NaOH}$ . Сила тока в электролизере 800 А. Выход по току щелочи 95%.

Определите скорость протекания рассола через диафрагму электролизера (без учета изменения объема раствора).

**3.30.** Объемная концентрация  $\text{Cl}_2$  в хлор-газе диафрагменного хлорного электролизера 98,5%,  $\text{CO}_2$  – 0,8%. Выход по току для хлора и щелочи равен 95%.

Рассчитайте расход анодно окислившегося графита на 1 т 100%-ного  $\text{NaOH}$  (без учета механически выкрашивающегося графита и наличия анодного скрапа) и долю анодного тока, идущую на окисление графита (на образование  $\text{CO}_2$ ).

**3.31.** 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 1000 А. Свежий электролит, поступающий первоначально в катодное отделение верхней ванны каскада, содержит серную кислоту концентрацией 510  $\text{г/дм}^3$ . Католит, последовательно прошедший все ванны каскада, используется затем в качестве анолита.

Определите скорость циркуляции католита (и анолита), если концентрация  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в вытекающем анолите составляет 250  $\text{г/дм}^3$ , а выход по току персульфата 76%. Какая концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  будет в электролите после прохождения его через катодные и анодные пространства ванн каскада?

**3.32.** В электролизер непрерывного действия нагрузкой 12 кА для получения хлората натрия  $\text{NaClO}_3$  подается раствор, содержа-



щий, г/дм<sup>3</sup>: 280 NaCl и 55 NaClO<sub>3</sub>. Концентрация NaClO<sub>3</sub> в выходящем электролите составляет 290 г/дм<sup>3</sup>.

Рассчитайте: а) необходимую скорость подачи раствора в ванну, если выход по току хлората 85%; б) концентрацию NaCl в электролите, вытекающем из ванны; в) удельный расход электроэнергии на 1 т хлората (в растворе), если напряжение на ванне 4,0 В.

**3.33.** Биполярная ванна для электролиза воды нагрузкой 9000 А содержит 180 последовательных ячеек и работает с выходом по току 96,5%.

Какое количество воды электролитически разлагается в ванне за 1 ч?

**3.34.** В электролизном цехе получения персульфата аммония установлено 6 каскадов по 27 ванн нагрузкой 2000 А в каждом.

Какой объем водорода при н. у. выделяется за 1 ч всеми ваннами цеха? Выход по току водорода принять равным 100%.

**3.35.** Раствор, подаваемый в катодное отделение верхней ванны каскада из 27 электролизеров нагрузкой 2000 А каждый для получения персульфата аммония, содержит, г/дм<sup>3</sup>: 300 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 200 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Учитывая, что выходящий католизат затем используется в качестве анолита того же каскада, рассчитайте: а) скорость подачи католизата и анолита в каскад, если концентрация персульфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в выходящем анолите должна составлять 250 г/дм<sup>3</sup>; б) концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в выходящем анолите. Анодный выход по току для персульфата аммония 85%, для кислорода 15%. Катодный выход по току водорода 100%. При расчете не учитывать изменения объема электролита в ходе электролиза.

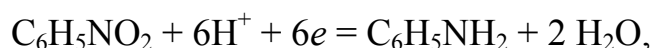
**3.36.** Одним из возможных способов получения кетопантолактона (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), который находит широкое применение в синтезе пантотеновой кислоты (витамина В5), а также других биологически активных веществ на ее основе, является окислительное дегидрирование пантолактона (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) под действием электрохимически генерированного брома из источника бромид-аниона в электролизере в среде хлорсодержащего органического растворителя в двухфазной системе, содержащей органический и водный слой, при пропускании электрического тока [26].

В электролизере объемом 300 мл в 100 мл воды растворяют 30 г сульфата натрия, добавляют серную кислоту до достижения рН среды 1, прибавляют 25 г бромида натрия. К приготовленной смеси

добавляют раствор 10 г пантолактона (0,0769 моль) в 100 мл хлороформа. Опускают в водную фазу платиновый анод и стальной катод; площадь электродов 10 см<sup>2</sup>. При температуре 55–60°C и перемешивании пропускают электрический ток в количестве 4 А · ч. После окончания пропускания электрического тока смесь перемешивают еще 1 ч до практически полного обесцвечивания смеси. Далее смесь разделяют на делительной воронке, верхнюю (водную) фазу экстрагируют хлороформом, экстракт смешивают с органическим растворителем, оставшимся после реакции. Объединенные органические слои фильтруют через слой силикагеля и активированного угля, выпаривают на роторном испарителе при температуре 50–60°C под вакуумом водоструйного насоса. Полученный кетопантолактон взвешивают, получают 8,37 г (0,0654 моль).

Рассчитайте выход по току и выход по веществу кетопантолактона.

**3.37.** Сколько граммов анилина получится при катодном восстановлении нитробензола согласно уравнению



если напряжение на электродах равно 1 В и используется 10 кВт · ч электроэнергии. Выход анилина по току равен 90%.

**3.38.** Для получения активного диоксида марганца из бедных карбонатных марганцевых руд используют способ, включающий измельчение исходного марганецсодержащего сырья, выщелачивание марганца отработанным электролитом, гидролитическую очистку раствора от примесей, приготовление электролита и последующий электролиз [27, 28].

Из очищенного марганецсодержащего раствора готовят электролит доведением концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  до 50 г/дм<sup>3</sup>. Объем электролита 1,5 м<sup>3</sup>. Электролиз проводят при температуре 95°C и силе тока 2000 А. Напряжение на ванне 3 В, выход по току 95%. Не учитывать изменения объема в процессе электролиза.

Определите: а) время проведения электролиза, если концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в отработанном электролите 25,0 г/дм<sup>3</sup>; б) удельный расход электроэнергии на 1 кг диоксида марганца.

**3.39.** Электролитическое получение гипохлорита натрия проводят в электролизере с неразделенными анодным и катодным пространствами [29]. Общий объем исходного электролита составляет 4 · 10<sup>3</sup> дм<sup>3</sup>, в котором концентрация хлорида натрия составляет 25 г/дм<sup>3</sup> и концентрация гипохлорита натрия – 4 г/дм<sup>3</sup>.

---



Электролиз проводят в рециркуляционном контуре, включающем электролизер непрерывного действия, промежуточную емкость и насос. Режим электролиза: напряжение на электролизере 22 В; сила тока 4000 А.

В электролизер загружают  $4 \cdot 10^3$  дм<sup>3</sup> исходного электролита и проводят первую стадию электролиза, во время которой прокачивают электролит по контуру. Первую стадию электролиза завершают, когда концентрация гипохлорита натрия в указанном объеме электролита достигает 8 г/дм<sup>3</sup>. Длительность указанной стадии электролиза составляет 3 ч.

К полученному на первой стадии электролиза электролиту добавляют воду в количестве  $2 \cdot 10^3$  дм<sup>3</sup>. Затем осуществляют электролиз полученного разбавленного электролита объемом  $6 \cdot 10^3$  дм<sup>3</sup> в течение 4 ч до достижения концентрации гипохлорита натрия в указанном объеме электролита 8 г/дм<sup>3</sup>. Режим электролиза такой же как и на первой стадии.

Определите выход по току гипохлорита натрия и удельный расход электроэнергии на 1 кг NaClO на первой и второй стадиях электролиза.

### Энергетические расчеты в электролизерах

**3.40.** Определите удельный расход электроэнергии на 1 т 100%-ного NaOH и на 1 т хлора, производимых в диафрагменном хлорном электролизере, если выход по току обоих продуктов равен 95%, а среднее напряжение на ванне составляет 3,40 В.

**3.41.** Мембранный хлорный электролизер работает с токовой нагрузкой 2 кА. Исходный рассол содержит 310 г/л NaCl ( $d = 1,195$  г/см<sup>3</sup>, теплоемкость 3,31 кДж/(кг · К)). Объем электролита 1,5 м<sup>3</sup>. Выход по току хлора 96%. Напряжение на электролизере составляет 3,1 В. На электролиз воды тратится 4% тока. Считать, что выходы по току основного и побочных процессов не меняются при эксплуатации ванны. Тепловой эффект реакции выделения хлора равен  $-223,6$  кДж, а разложения воды  $-284,05$  кДж.

Принимая неизменным в течение электролиза плотность и теплоемкость раствора, рассчитайте, на сколько градусов изменится его температура за 1ч электролиза.

Напишите реакции основного и побочного процессов в электролизере.

**3.42.** Напряжение разложения водного раствора NaCl в хлорном диафрагменном электролизере равно 2,24 В.

Найдите теоретический удельный расход электроэнергии в расчете на 1 т 100%-ного NaOH и на 1 т хлора. Напишите реакции на электродах и суммарную реакцию электрохимического процесса в электролизере.

**3.43.** Фильтр-прессная ванна для электролиза воды, состоящая из 180 последовательных ячеек нагрузкой 9000 А, работает при 80°C и давлении 101 325 Па. Средний выход по току равен 96%, рабочее напряжение на ванне 385 В.

Сколько джоулевой теплоты выделяется ежечасно в ванне? Тепловой эффект реакции при 80°C равен –284 кДж.

**3.44.** Основываясь на термодинамических данных, рассчитайте теоретическое напряжение электрохимического разложения воды при температуре 80°C и давлении 101 325 Па.

**3.45.** Основываясь на термодинамических данных, рассчитайте теоретическое напряжение электрохимического разложения водного раствора хлорида натрия при температуре 353 К и давлении 101 325 Па в диафрагменном хлорном электролизере. Изменения энтальпии при растворении NaCl и NaOH равны соответственно 1,93 и –43,1 кДж.

**3.46.** В качестве электролита в ваннах для электролиза воды использованы: а) 17%-ный раствор NaOH; б) 27%-ный раствор KOH. Электродная плотность тока 1500 А/м<sup>2</sup>. Межэлектродное расстояние 4 мм. Газонаполнение электролита 15%. Температура процесса 80°C. Каково падение напряжения в электролите ванны (не учитывать некоторое увеличение сопротивления за счет наличия диафрагмы в межэлектродном пространстве)? Удельные электрические проводимости при 80°C, См · см<sup>-1</sup>: для раствора NaOH – 1,0; для раствора KOH – 1,28.

**3.47.** Вычислить расход электрической энергии на получение 1 кг хлора в диафрагменном электролизере. Напряжение на электродах 3,6 В, выход хлора по току 96%. Напишите реакции на электродах и суммарную реакцию электрохимического процесса в электролизере.

**3.48.** Средняя электродная плотность тока в хлорном ртутном электролизере равна 6500 А/м<sup>2</sup>; межэлектродное расстояние в ванне 4 мм; удельная электрическая проводимость электролита 0,52 См · см<sup>-1</sup>. Рассчитайте падение напряжения в электролите ванны, если газонаполнение увеличивает сопротивление раствора на 20%.

---

**3.49.** Сечение графитового анодного стержня в хлорном электролизере диафрагменного типа (до работы) равно  $50 \times 50$  мм; общая длина анода 1,0 м; длина его рабочей части 0,8 м. Токовая нагрузка на один анодный стержень 60 А. Удельное сопротивление графита  $\rho = 8 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ . Рассчитайте падение напряжения в анодах электролизера в начале и в конце рабочего цикла, считая, что к концу периода эксплуатации ванн сечение рабочей части анодов уменьшается на 55%.

**3.50.** Для получения хлората натрия электролизом растворов хлорида натрия с пониженными энергетическими затратами можно использовать способ, при котором сначала хлорид натрия перерабатывается в хлорных диафрагменных электролизерах с получением газообразного хлор-газа и электролитических щелоков, которые затем в полных объемах или частично подвергают взаимодействию между собой с получением хлорид-хлоратного раствора, направляемого на бездиафрагменный электролиз [30].

В электролизере ведут хлорный диафрагменный электролиз раствора хлорида натрия концентрации 300 г/л на окисно-рутениевых анодах при силе тока 1500 А и температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 40 ч. Объем электролита  $1 \text{ м}^3$ . Полученные электролитические щелока, содержащие 80 г/л NaOH и 178 г/л NaCl, смешивают с анодным хлор-газом и получают хлорид-хлоратный раствор состава 270 г/л NaCl и 50 г/л NaClO<sub>3</sub>. Этот раствор подают далее на бездиафрагменный хлоратный электролиз, проводимый в каскаде из 4 электролизеров с окисно-рутениевыми анодами в течение 60 ч при силе тока 2500 А и температуре  $80^\circ\text{C}$  с получением конечного раствора следующего состава: 85 г/л NaCl и 390 г/л NaClO<sub>3</sub>.

Напряжение на хлорном электролизере было 3,3 В, а среднее напряжение на хлоратном электролизере составило 4,3 В.

Рассчитайте: а) выход по току хлора в хлорном электролизере; б) выход по току хлората натрия в хлоратном электролизере; в) удельный расход электроэнергии для хлорного и хлоратного электролизеров. Напишите основные реакции в электролизерах. В расчетах изменением объема электролита пренебречь.

**3.51.** Для производства 1 т хлората натрия требуется 549 кг хлорида натрия и 5600 кВт · ч электроэнергии. Получают хлорат натрия электролитически; окислительная реакция происходит на титановом аноде. Выход по току хлората натрия 94%.

Рассчитайте: а) количество электричества, необходимое для получения 1 т хлората натрия; б) необходимое напряжение на электролитической ячейке. Соответствует ли полученное значение напряжения равновесной разности потенциалов для электрохимических систем, составляющих эту электролитическую ячейку? Если не соответствует, то почему.

**3.52.** Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за 1 ч в биполярном хлорном электролизере для электролиза раствора хлорида натрия нагрузкой 1000 А, состоящего из 50 последовательных ячеек. Напряжение на ванне 115 В, выход по току 90%. На электролиз воды тратится 10% тока. Температура процесса 25°C. Расчет теплового эффекта электрохимической реакции произвести используя термодинамические функции ее отдельных компонентов. Изменения энтальпии при растворении NaCl и NaOH равны соответственно 10,2 и -42,3 кДж.

**3.53.** Рабочее напряжение на ванне при получении гипохлорита натрия электролизом раствора хлорида натрия с использованием оксидных рутениево-титановых анодов равно 4,5 В. Сила тока равна 1000 А. Выход по току гипохлорита натрия 80% (20% тока тратится на разложение воды). Температура процесса 25°C. Изменения энтальпии при растворении NaCl и NaClO равны соответственно 7,1 и 50,2 кДж.

Рассчитайте часовой расход охлаждающей воды на ванну для компенсации выделяющейся джоулевой теплоты, если начальная температура воды 10°C, а конечная 15°C. Теплоемкость охлаждающей воды равна 4,18 кДж/(кг · К).

**3.54.** Рассчитайте количество джоулевой теплоты, выделяющейся за 1 ч в электролизере для получения перманганата калия электролизом раствора манганата калия нагрузкой 1200 А. Напряжение на ванне 6,5 В, выход по току перманганата калия 83%. На электролиз воды тратится 17% тока. Температура процесса 25°C. Расчет теплового эффекта электрохимической реакции произвести используя термодинамические функции ее отдельных компонентов. При расчетах не учитывать изменение энтальпии при растворении  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  и KOH.

**3.55.** В электролизере для получения диоксида марганца электролизом раствора сульфата марганца за 1 ч выделяется 6600 кДж джоулевой теплоты. Электролизер работает при токовой нагрузке

---

750 А, температура процесса 90°C. Выход по току диоксида марганца 85%; на электролиз воды тратится 15% тока.

Рассчитайте напряжение на ванне. Расчет теплового эффекта электрохимической реакции произвести используя термодинамические функции ее отдельных компонентов. Изменения энтальпии при растворении  $\text{MnSO}_4$  составляет  $-58,6$  кДж, изменением энтальпии при разбавлении  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пренебречь.

**3.56.** Мембранный хлорный электролизер нагрузкой 50 000 А работает при температуре 353 К и давлении 1 атм. Выход по току хлора равен 94%. Напряжение на электролизере 4,1 В.

Сколько джоулевой теплоты выделяется еже часно в ванне? Тепловой эффект реакции при 353 К равен  $-223,6$  кДж.

**3.57.** Определите напряжение на ванне и удельный расход электроэнергии на 1 т 100%-ного  $\text{NaOH}$ , производимого в мембранном хлорном электролизере с твердым полимерным электролитом. Удельный расход электроэнергии на 1 т хлора равен 2280 кВт · ч. Выход по току обоих продуктов равен 96%. Напишите реакции на электродах и суммарную реакцию электрохимического процесса в электролизере.

**3.58.** Средняя электродная плотность тока в биполярном электролизере для получения водорода и кислорода равна  $1500 \text{ А/м}^2$ . Межэлектродное расстояние 8 мм, причем 2 из них занимает диафрагма. Удельная электрическая проводимость электролита  $1,0 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  (17%-ный раствор  $\text{NaOH}$ ). Увеличение сопротивления электролита за счет газонаполнения 20%. Сопротивление диафрагмы составляет  $2,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Определите суммарное падение напряжения в электролите и диафрагме электролизера. Напишите реакции на электродах и суммарную реакцию электрохимического процесса в электролизере.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П1.1

Плотность  $d$  металлов при  $t = 25^{\circ}\text{C}$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ )

Ag	10,50	Ca	1,54	Cu	8,96	Li	0,53	Na	0,97	Pd	12,0
Al	2,70	Cd	8,69	Fe	7,87	Mg	1,74	Nb	8,57	Sn	7,26
Au	19,30	Co	8,86	Hg	13,53	Mn	7,30	Ni	8,90	Zn	7,14
Ba	3,62	Cr	7,15	In	7,31	Mo	10,2	Pb	11,3	–	–

Таблица П1.2

Характеристики медных и алюминиевых шин

Металл	Удельное электросопротивление при $18^{\circ}\text{C}$ , $\text{Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$	Температурный коэффициент сопротивления	Стандартные шины прямоугольного сечения, $\text{мм}^2$
Медь	0,0178	0,00445	15×3; 20×3; 25×3; 30×4; 40×4; 40×5; 50×5; 50×6; 60×6; 80×6; 100×6; 60×8; 80×8; 100×8; 120×8; 60×10; 80×10; 100×10; 120×10.
Алюминий	0,0294	0,00423	20×3; 25×3; 30×3; 30×4; 35×4; 40×4; 40×5; 50×5; 50×6; 60×6; 80×6; 100×6; 60×8; 80×8; 100×8; 120×8; 60×10; 80×10; 100×10; 120×10

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П2

Термодинамические свойства некоторых веществ  
при 298 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$c_{p,298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)
(Cl <sub>2</sub> )	0	33,93	222,98
[Cd]	0	26,0	51,8
[CdSO <sub>4</sub> ]	-933,3	99,6	123,0
[Cr]	0	23,4	23,8
[CrO <sub>3</sub> ]	-569,0	69,33	73,22
[CuCl <sub>2</sub> ]	-220,1	71,9	108,1
[FeCl <sub>2</sub> ]	-341,8	76,7	118,0
[FeCl <sub>3</sub> ]	-399,5	96,7	142,3
(H <sub>2</sub> )	0	28,8	130,7
{H <sub>2</sub> O}	-285,8	75,3	70,0
{H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> }	-814,0	138,9	156,9
[KMnO <sub>4</sub> ]	-837,2	117,6	171,7
[K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> ]	-1180	—	—
[KOH]	-424,6	68,9	81,2
[Mn]-α	0	32,0	26,3
[MnO <sub>2</sub> ]-β	-520,0	54,1	53,1
[MnSO <sub>4</sub> ]	-1066,7	100,2	112,6
[NaCl]	-411,12	50,81	72,13
[NaClO]	-350,4	—	—
[NaOH]	-426,35	59,66	64,43
(O <sub>2</sub> )	0	29,4	205,2
[Zn]	0	25,4	41,6
[ZnSO <sub>4</sub> ]	-982,8	99,2	110,5

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица ПЗ.1

### Стандартные электродные потенциалы металлов

Реакция	Потенциал, В	Реакция	Потенциал, В
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,040	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,931	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,912	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,372	$\text{Sn}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0,007
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,308
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630	$\text{Sb}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb}$	+0,240
$\text{Ti}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,370	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,342
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,185	$\text{Co}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,418
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,913	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,762	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,851
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,951
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403	$\text{Ir}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ir}$	+1,156
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,280	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,180
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,200	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,692
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,137	-	-

Таблица ПЗ.2

### Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах

Электродная реакция	E°, В
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,310
$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,330
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,809
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,358
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,214
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,330
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,360



Окончание табл. ПЗ.2

$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,660
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,730
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,480
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,232
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,360
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,222
$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,866
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,560
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+1,356
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,690
$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,541
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,224
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,595
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,560
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,720
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,146
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,076
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,240
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,249
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,199
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,260

# ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

## Глава 1

**1.2.** Одной из причин уменьшения  $W_{\text{Cu}}$  является побочная реакция восстановления газообразного кислорода. Происходит коррозия меди с кислородной деполяризацией  $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . **1.3.** В первом случае  $W_{\text{Cu}}$  увеличится, во втором – при получении порошка – уменьшится. **1.4.** Увеличение катодной плотности тока уменьшает  $W_{\text{т}}$  металлических порошков; введение перемешивания при той же рабочей плотности тока – увеличивает. **1.7.** Не зависит; 1,23 В.

## Глава 2

**2.1.** а) 97,09%; б) 311,53 кг; 34,48 мм. **2.2.**  $0,77 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $-0,30 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . **2.3.**  $49,67 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4$ ;  $166,62 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ;  $1824,18 \text{ дм}^3 \text{ O}_2$ . **2.4.** а)  $27,98 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$ ;  $34,43 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ; б)  $2637,13 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.5.** 80,14%. **2.6.**  $594,55 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ;  $3,62 \cdot 10^3 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.7.** 79,83%. **2.8.**  $964,91 \text{ А/м}^2$ ;  $1,56 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.9.**  $196,71 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $4,07 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ ;  $1262,25 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . **2.10.**  $370,46 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $4,32 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.11.**  $1254,72 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $1,88 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ ; 142,6%. **2.12.** 4863,24 кг; 20 ванн. **2.13.** 427,12 кг Mg;  $393,25 \text{ м}^3 \text{ Cl}_2$ ;  $15,73 \text{ МВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.14.** 699,48 кг Al;  $15,44 \text{ МВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.15.** а) 0,25 мм; б) 1,46 кг; в)  $1532,57 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.16.** 116,40 г;  $167,18 \text{ г/дм}^3$ ;  $24,32 \text{ м}^3$ . **2.17.** а) 31,0 кг; б) 0,85 мм; в)  $7742,93 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ ; г)  $58,71 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ; д)  $8,60 \text{ г/дм}^3$ . **2.18.** 294,30 кг; 12,60%;  $365,25 \text{ дм}^3$ . **2.19.** 126,02 ч. **2.20.** 165,87 ч. **2.21.** 94,68%. **2.22.** 85%;  $3,76 \cdot 10^4 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ ;  $1,25 \cdot 10^5 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ . **2.23.** 11,33 кг  $\text{H}_2\text{O}$ ; 25,92 кг Zn. **2.24.**  $2643,48 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ;  $149,77 \text{ г/дм}^3$ . **2.25.** а) 92,10 кг; 14,55 мм; б)  $119,88 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.26.** 18 сут. **2.27.** 96,13 А;  $100,14 \text{ А/м}^2$ ; 46,09 мм. **2.28.** а) 5,4 кг; б) 4,42 ч; в)  $1064,68 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ . **2.29.** 143,14 ч. **2.30.** 109,42 ч; 4,02 кг. **2.31.** а) 6,45 кг; б)  $96,75 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ ; в) 12,40 кг. **2.32.** а) 29,81 кг; б)  $16,62 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ . **2.33.** а) 2,0 В;  $1635,25 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ ; б) 2,13 В;  $1743,07 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ ; в) 1,64 В;  $1341,80 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.34.** 3,53 В;  $3214,94 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.35.**  $U_2/U_1 = W_m^2/W_m^1 = 1,58$ . **2.36.**  $U_2/U_1 = 3,89$ ;  $W_m^2/W_m^1 = 4,35$ . **2.37.**  $W_m^{\text{сульф}}/W_m^{\text{хп}} = 2,25$ . **2.38.** 0,37 В;  $99,59 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.39.**  $W_m^{\text{шел}}/W_m^{\text{сульф}} = 2,09$ . **2.40.** 5,0 В. **2.41.** 0,67 В. **2.42.** а) 12,90 т; б)  $555,03 \cdot 10^3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ . **2.43.** а) 4,86 т; б)  $407,29 \cdot 10^3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ . **2.44.** 4,86 т Al и 16,13 т Cu; 6,94 В для Al шин и 4,14 В для Cu шин. **2.45.** 1,48 В;  $15,53 \cdot 10^3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ . **2.46.**  $681,36 \text{ мм}^2$  и  $1,91 \text{ А/мм}^2$ ; фактические зна-

---

чения  $800 \text{ мм}^2$  и  $1,625 \text{ А/мм}^2$ . **2.47.**  $10 \text{ 670,4 кДж}$ . **2.48.**  $36 \text{ 936 кДж}$ . **2.49.**  $71 \text{ 556,48 кДж}$ . **2.50.**  $59 \text{ 652 кДж}$ . **2.51.**  $1,58 \text{ В}$ ;  $750,95 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **2.52.**  $72 \text{ 576 кДж}$ . **2.53.**  $3,53 \text{ В}$ ;  $78,75\%$  – напряжение разложения;  $13,03\%$  – падение напряжения в электролите;  $8,22\%$  – в электродах и контактах. **2.54.**  $1,64 \text{ В}$ ;  $1344,26 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ . **2.55.**  $1,60 \text{ В}$ ;  $1315,12 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ . **2.56.**  $2,83 \text{ В}$ ;  $2899,59 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ;  $45,23\%$  – потенциал катода;  $42,40\%$  – потенциал анода;  $12,37\%$  – падение напряжения в электролите, электродах и контактах. **2.57.**  $0,337 \text{ В}$ . **2.58.**  $1,08 \text{ А}$ . **2.59.**  $0,28 \text{ В}$ ;  $76,17 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ;  $4,59\%$  – напряжение анод–катод;  $42,40\%$  – падение напряжения в электролите;  $53,01\%$  – в электродах и контактах. **2.60.** Различие в  $5,82$  раза. **2.61.**  $1,98 \text{ В}$ . **2.62.**  $19 \text{ 051,2 кДж}$ . Суммарные реакции в электролизере и соответствующие им выходы по току:  $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  ( $45\%$ );  $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2$  ( $15\%$ );  $2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2 = \text{Cu} + 2\text{FeCl}_3$  ( $40\%$ ). **2.63.**  $129,58 \text{ кг}$ ;  $48,95 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$ ;  $8 \text{ 438,82 кВт} \cdot \text{ч/т}$ .

### Глава 3

**3.1.**  $96,5\%$ ;  $3,04\%$ . **3.2.**  $95,67\%$ . **3.3.**  $422,9 \text{ г/дм}^3$ . **3.4.**  $3,65 \text{ г/(кА} \cdot \text{ч)}$ ;  $1,70 \text{ мм/неделю}$ . **3.5.**  $10,3 \text{ кА}$ . **3.6.**  $1,16$ . **3.7.**  $50\%$ ;  $3\%$  –  $\text{H}_2$ ;  $97\%$  –  $\text{Cl}_2$ . **3.8.**  $18,79\%$ . **3.9.**  $137 \text{ ч}$ . **3.10.**  $7,78 \text{ г}$ ;  $8,76 \text{ г}$ . **3.11.**  $6,75 \text{ кг}$ . **3.12.**  $98,64\%$ ;  $2198 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$  ( $\text{NaOH}$ );  $2481 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$  ( $\text{Cl}_2$ ). **3.13.** а)  $97\%$ ; б)  $12,85 \text{ кг/ч}$ ; в)  $1225 \text{ кг}$ . **3.14.** а)  $0,72 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; б)  $20,06 \text{ м}^3/\text{ч}$ . **3.15.**  $267 \text{ сут}$ . **3.16.**  $313,5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . **3.17.**  $48,52\%$ ;  $17 \text{ 143 кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **3.18.**  $91 \%$ ;  $5,9 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$  ( $\text{H}_2$ );  $9550 \text{ м}^3$ . **3.19.**  $96,19\%$ ;  $98,65\%$ ;  $459 \text{ кг/т}$  ( $\text{NaOH}$ ). **3.20.** а)  $327,57 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ; б)  $276,79 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ;  $182,41 \text{ г/дм}^3$ ; г)  $51,06\%$ . **3.21.**  $145,55 \text{ кг/мин}$ ;  $10,78 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . **3.22.**  $20,03\%$ . **3.23.** а)  $82,3\%$ ; б)  $7,525 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ ; в)  $189,58 \text{ г/дм}^3$ . **3.24.**  $70,31\%$ . **3.25.** а)  $69,21 \text{ кг/сутки}$ ; б)  $1664,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ ; в)  $85,06 \text{ ч}$ . **3.26.**  $28,24 \text{ кг/сут}$ ;  $1755,48 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ ;  $33,5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . **3.27.**  $61,45\%$ ;  $15 \text{ 189,04 кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **3.28.**  $95,6\%$ . **3.29.**  $8,71 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . **3.30.**  $1,22 \text{ кг/т}$ ;  $1,54\%$ . **3.31.**  $297 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ;  $257 \text{ г/дм}^3$ . **3.32.**  $29,68 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ;  $192,92 \text{ г/дм}^3$ ;  $7109 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$  ( $\text{NaClO}_3$ ). **3.33.**  $525,27 \text{ кг/ч}$ . **3.34.**  $135,43 \text{ м}^3/\text{ч}$ . **3.35.**  $780,3 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $173,49 \text{ г/дм}^3$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $55,29 \text{ г/дм}^3$ . **3.36.**  $87,55\%$ ;  $85,10\%$ . **3.37.**  $5220 \text{ г}$ . **3.38.**  $13,34 \text{ ч}$ ;  $3096 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ . **3.39.**  $96\%$ ;  $72\%$ ;  $16 \text{ 487 кВт} \cdot \text{ч/т}$ ;  $21982 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **3.40.**  $2402 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$  ( $\text{NaOH}$ );  $2701 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$  ( $\text{Cl}_2$ ). **3.41.**  $0,98 \text{ К}$ . **3.42.**  $1503 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$  ( $\text{NaOH}$ );  $1691 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$  ( $\text{Cl}_2$ ). **3.43.**  $4,26 \cdot 10^6 \text{ кДж}$ . **3.44.**  $1,18 \text{ В}$ . **3.45.**  $1,98 \text{ В}$ . **3.46.**  $0,08 \text{ В}$ ;  $0,062 \text{ В}$ . **3.47.**  $2,830 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ . **3.48.**  $0,55 \text{ В}$ . **3.49.**  $0,12 \text{ В}$ ;  $0,21 \text{ В}$ . **3.50.**  $2678 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ ;  $7553 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **3.51.**  $1,61 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{ч}$ ;  $1,91 \text{ В}$ . **3.52.**  $273 \text{ 600 кДж}$ . **3.53.**  $0,52 \text{ м}^3/\text{ч}$ . **3.54.**  $19 \text{ 427 кДж}$ . **3.55.**  $4,25 \text{ В}$ . **3.56.**  $3,46 \cdot 10^5 \text{ кДж}$ . **3.57.**  $2,9 \text{ В}$ ;  $2027 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ . **3.58.**  $0,408 \text{ В}$ .

# ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров, В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии: учеб. пособие для химических специальностей вузов / В. Н. Флеров. – М.: Высш. шк., 1987. – 319 с.
  2. Сборник задач по теоретической электрохимии: учеб. пособие для вузов / под ред. Ф. И. Кукоза. – М.: Высш. шк., 1982. – 160 с.
  3. Смоляг, Н. Л. Сборник задач по теоретической электрохимии: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. Л. Смоляг, А. А. Черник, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2008. – 122 с.
  4. Смоляг, Н. Л. Технология электрохимических производств: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. Л. Смоляг. – Минск: БГТУ, 2007. – 92 с.
  5. Томилов, А. П. Прикладная электрохимия: учеб. для вузов / А. П. Томилов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
  6. Кудрявцев, Н. Т. Прикладная электрохимия: учеб. / Н. Т. Кудрявцев, А. П. Томилов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 552 с.
  7. Ротинян, А. Л. Прикладная электрохимия: учеб. / А. Л. Ротинян. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.
  8. Фиошин, М. Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / М. Я. Фиошин, М. Г. Смирнова. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
  9. Фиошин, М. Я. Электросинтез окислителей и восстановителей / М. Я. Фиошин, М. Г. Смирнова. – Л.: Химия, 1981. – 212 с.
  10. Якименко, Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
  11. Томилов, А. П. Электрохимический синтез органических веществ / А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – Л.: Химия, 1976. – 424 с.
  12. Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
  13. Гилевич, М. П. Задачи по электрохимии. Для студентов хим. фак. БГУ специальности 1-31 05 01 «Химия» / М. П. Гилевич [и др.]. – Минск: БГУ, 2006. – 139 с.
- 
-

14. Сборник задач по электрохимии: учеб. пособие для вузов / Н. А. Колпакова [и др.]; под ред. Н. А. Колпаковой. – М.: Высш. шк., 2003. – 143 с.

15. Гильденберг, Б. А. Комплексный подход к технологии извлечения драгоценных металлов при переработке радиоэлектронного лома / Б. А. Гильденберг, Р. И. Карпович // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2008. – Ч. 1. – С. 217–220.

16. Способ рекуперации алмазов из отработанного абразивного и режущего инструмента или отходов его производства на металлической связке: пат. 3529 Респ. Беларусь, МПК6 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В. Б. Дроздович, И. И. Курило, И. М. Жарский, Р. И. Карпович; заявитель: Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 970376; заявл. 11.07.97; опубл. 30.09.2000 // Афіцыйны бюл. / Дзяржаўны патэнтны камітэт. – 2000. – № 3. – С. 48.

17. Способ рекуперации алмазов из отходов инструментального производства и отработанного абразивного инструмента на основе кобальтовой связки: пат. 5373 Респ. Беларусь, МПК7 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В. Б. Дроздович, И. И. Курило, И. М. Жарский, Р. И. Карпович; заявитель: Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 970351; заявл. 30.06.97; опубл. 30.09.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 4. – С. 96.

18. Способ рекуперации алмазов из некондиционного абразивного и режущего инструмента на основе бронзовой связки: пат. 2321 Респ. Беларусь, МПК6 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В. Б. Дроздович, И. И. Курило, И. М. Жарский, Р. И. Карпович; заявитель: Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 96042; заявл. 12.04.96; опубл. 30.09.98 // Афіцыйны бюл. / Дзяржаўны патэнтны камітэт. – 1998. – № 3. – С. 47.

19. Способ рекуперации алмазов из некондиционного абразивного и режущего инструмента на основе бронзовой связки: пат. 2120406 РФ, МПК6 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В. Б. Дроздович, И. И. Курило, И. М. Жарский, Р. И. Карпович; заявитель: Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 96106989; заявл. 12.04.96; опубл. 20.10.98 // Бюл. / Российское агентство по патентам и товарным знакам. – 1998. – № 29. – С. 106.

---

20. Иванова, Н. П. Химические источники тока. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. М. Жарский, В. В. Жилинский. – Минск: БГТУ, 2010. – 218 с.
21. Способ утилизации отработанных химических источников тока: пат. 2164955 РФ, МПК7 С 22 В 7/00, С 22 В 19/00, С 22 В 47/00 / А. Н. Птицын, Л. И. Галкова, В. В. Ледвий, С. В. Скопов; заявитель: Елизаветинский опытный з-д. – № а 99115669/02; заявл. 14.07.99; опубл. 04.10.01.
22. Флеров, В. Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей / В. Н. Флеров. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с.
23. Балагурова, Т. А. Катодное выделение меди из отработанных травильных растворов / Т. А. Балагурова, В. И. Кучеренко, В. Н. Флеров. – ЖПХ, 1973. – № 3. – С. 324.
24. Способ получения хлорной кислоты: пат. 2086706 РФ, МПК7 С 25 В 1/22, С 25 В 1/26 / З. М. Алиев; заявитель: Даг. гос. ун-т. – № а 94018915/25; заявл. 25.05.94; опубл. 10.08.97.
25. Способ получения этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты (анестезин): пат. 2302405 РФ, МПК6 С 07 С 229/60, С 07 С 227/06 / Ш. Ш. Хидиров, З. М. Магомедова; заявитель: Даг. гос. ун-т. – № а 2006102472/04; заявл. 27.01.06; опубл. 10.07.07.
26. Способ получения кетопантолактона: пат. 2461554 РФ, МПК7 С 07 D 307/60, С 25 В 1/24 / А. О. Терентьев, И. А. Яременко, В. А. Виль, Г. И. Никишин; заявитель: ИОХ РАН. – № а 2011129710/04; заявл. 19.07.11; опубл. 20.09.12 // Бюл. 26.
27. Способ получения диоксида марганца: пат. 2172791 РФ, МПК7 С 22 В 47/00, С 22 В 3/04, С 25 В 1/00, С 01 G 45/02 / А. Н. Птицын [и др.]; заявитель: Елизаветинский опытный з-д. – № а 2000104158/02; заявл. 21.02.2000; опубл. 27.08.01.
28. Способ получения электролитического диоксида марганца: пат. 2105828 РФ, МПК7 С 25 В 1/00 / В. Я. Семенов [и др.]; заявитель: науч.-техн. центр «Эйприл». – № а 96112475/25; заявл. 18.06.96; опубл. 27.02.98.
29. Электрохимический способ получения гипохлорита натрия: пат. 2405066 РФ, МПК7 С 25 В 1/26 / Г. Е. Иткин, М. В. Климов; заявитель: М. В. Климов. – № а 2009117497/15; заявл. 05.05.09; опубл. 07.05.10.
-

30. Способ получения хлората натрия: пат. 2154125 РФ, МПК7 С 25 В 1/14, С 25 В 1/26 / Я. М. Дубов [и др.]; заявитель: Химпром; ПЕНТА-СИНТЕЗ; СИНТЕЗ. – № а 99124694/12; заявл. 24.11.99; опубл. 10.08.2000.

31. Химические источники тока: справ. / под ред. Н. В. Корovina, А. М. Скундина. – М.: МЭИ, 2003. – 740 с.

32. Волков, А. И., Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

33. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 485 с.

34. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Список обозначений</b> .....	4
<b>1. Теоретические основы электрохимических производств</b> .....	6
1.1. Электрохимические процессы в гидроэлектрометаллургии и электрохимическом синтезе .....	6
1.2. Материальные расчеты в электрохимических аппаратах .....	9
1.3. Расчет баланса напряжения электролизера .....	12
1.4. Тепловые расчеты в электрохимических ваннах .....	20
1.5. Примеры решения задач .....	21
1.6. Задачи .....	23
<b>2. Гидроэлектрометаллургия</b> .....	27
2.1. Примеры решения задач .....	27
2.2. Задачи .....	42
<b>3. Электрохимический синтез электрохимических продуктов</b> .....	61
3.1. Примеры решения задач .....	61
3.2. Задачи .....	78
<b>Приложение 1</b> .....	94
<b>Приложение 2</b> .....	95
<b>Приложение 3</b> .....	96
<b>Ответы на задачи</b> .....	98
<b>Литература</b> .....	100

---

---



Учебное издание

**Великанова Ирина Алексеевна**  
**Иванова Наталья Петровна**  
**Жарский Иван Михайлович**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ  
И ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ**  
**СБОРНИК ЗАДАЧ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Ю. А. Юрчик*  
Компьютерная верстка *С. С. Белявская*  
Корректор *Ю. А. Юрчик*

Подписано в печать 23.10.2013. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 6,1. Уч.-изд. л. 6,3.  
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.