

10. Шейко И. Н., Городынский А. В., Кузьмович В. В. Полярографирование расплавленных систем, содержащих соединения циркония.—Укр. хим. журн., 1961, 27, № 6, с. 767—770.
11. Фторидные соединения двухвалентного титана (II) в хлоридно-фторидных расплавах / В. И. Шаповал, В. И. Тараненко, Н. В. Нерубашенко, Л. Л. Кайданович.—Там же, 1982, 48, № 9, с. 926—929.
12. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей.—Киев: Наук. думка, 1977.—223 с.
13. Смирнов М. В., Логинов Н. А., Циовкина Л. А. Поведение и равновесные потенциалы титана в смешанных фторидно-хлоридных расплавах.—Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР, 1961, вып. 2, с. 29—40.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 24.05.84

УДК 621.357.1:669.437

ЭЛЕКТРОЛИЗ ХЛОРИДА СВИНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДА

А. А. Омельчук, В. Г. Будник

Электролиз расплавов с применением твердых биполярных электродов характеризуется высокими выходами металлов по току и хорошо зарекомендовал себя при получении алюминия из расплавленных хлоридов [1]. По-видимому, это один из наиболее перспективных методов выделения металлов из расплавленных солей. Однако, несмотря на высокую эффективность работы электролизеров с биполярными электродами, в литературе отсутствует исчерпывающая информация относительно характеристик и режимов их эксплуатации, применимости для

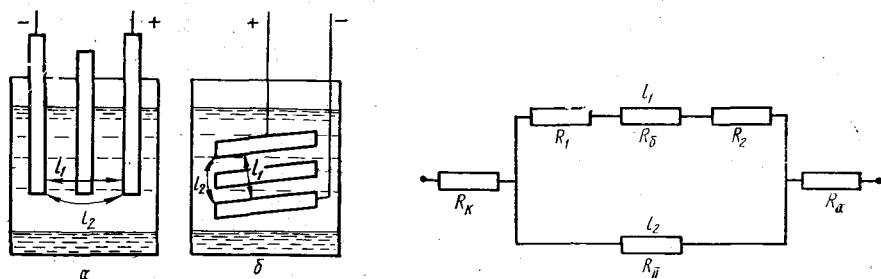


Рис. 1. Схема электролизеров с вертикальным (а) и горизонтальным (б) расположением биполярного электрода.

Рис. 2. Эквивалентная схема электролизера с биполярным электродом: R_k , R_b , R_a — сопротивление катода, биполярного электрода и анода; R_1 , R_2 — сопротивление электролита между электродами вдоль пути l_1 ; R_{II} — сопротивление электролита в зазоре между торцами электродов и стенками электролизера вдоль пути l_2 .

получения различных цветных металлов. Цель настоящей работы — исследовать выделение свинца из хлоридных расплавов в электролизерах с твердыми биполярными электродами, установить влияние условий электролиза на выход металла по току.

Существует два типа электролизеров — с горизонтальным и вертикальным расположением электродов. В связи с этим были испытаны обе конструкции электролизных ванн. В качестве материала электродов использовали графит. Схема электролизеров приведена на рис. 1. Емкостью для расплава-электролита и выделяющегося в процессе электролиза свинца служил цилиндрический кварцевый стакан. В электролизной ванне с вертикальным расположением электродов ширина биполярного электрода была равна внутреннему диаметру стакана, расстоя-

ние от его нижнего торца до дна стакана (во избежание контакта с накопляющимся в процессе электролиза свинцом) составляло 15 мм. В электролизере с горизонтально установленными электродами для эвакуации выделяющихся при электролизе хлора и свинца между стенкой стакана и торцами электродов был предусмотрен зазор шириной 1 мм. С этой же целью электроды были установлены под углом 30° к горизонту.

Таблица 1
Показатели процесса
электролитического выделения свинца
из расплавленных хлоридов
($I_0=2,5$ А; $Q_0=8$ А·ч)

Расположение электродов в электролизере	Выход по току, %	Расход электро- энергии, Вт·ч/г
Горизонтальное (без биполярного электрода)		
Вертикальное	$99,8 \pm 0,1$	0,73
Горизонтальное	$142,5 \pm 0,3$	1,69
	$174,8 \pm 0,2$	1,10

Таблица 2
Влияние межэлектродного
расстояния на показатели
процесса электролиза в
электролизере с горизонтальным
расположением электродов
($I_0=5,0$ А; $Q_0=8$ А·ч)

Межэлект- родное рассто- яние, мм	Выход по то- ку, %	Удельный расход элек- троэнергии, Вт·ч/г
3,5	164,5	0,90
6,5	165,1	0,92
10,0	167,8	0,94
15,0	166,1	1,10

Электролитическому разложению подвергали тщательно обезвоженный хлорид свинца, разбавленный для понижения температуры плавления солевой смесью $ZnCl_2$ (62,8) — $NaCl$ (11,4) — KCl (25,8 мас. %) ($t_{пл}=216^\circ$) [2] в соотношении 2 : 1. Электролиз вели при температуре $410 \pm 5^\circ$. В качестве источника тока использовали потенциостат ПЭБ, количество электричества контролировали медным кулонометром. При одинаковых заданных условиях электролиза определяли количество выделившегося свинца в электролизерах обоих типов. Для сравнения был проведен электролиз в ячейке без биполярного электрода с горизонтально расположенными анодом и катодом. Полученные данные приведены в табл. 1. Видно, что в электролизерах с биполярным электродом величина выхода по току свинца превышает 100 %, причем при горизонтальном расположении электродов она выше, чем при вертикальном. Наблюдаемая закономерность становится понятной, если проанализировать распределение тока между электродами в таких электролизерах. В присутствии биполярного электрода часть тока, пропускаемого через ячейку, проходит через биполярный электрод по пути I_1 (рис. 1). В этом случае сопротивление постоянному току равно (рис. 2)

$$R_I = R_1 + R_6 + R_2. \quad (1)$$

При одинаковых межэлектродных расстояниях и поверхностях электродов $R_1=R_2$. Вторая часть тока проходит минуя биполярный электрод по пути I_2 , встречая при этом сопротивление электролита R_{II} в зазоре между стенками электролизера и торцами электродов. Эквивалентная электрическая схема электролизера с биполярным электродом приведена на рис. 2. Таким образом, общий ток I_0 , протекающий через электролизную ванну, равен

$$I_0 = I_1 + I_{II}. \quad (2)$$

Из выражения для определения выхода по току

$$\eta = \frac{nF}{Q_0}, \quad (3)$$

где n — количество выделившегося металла; F — число Фарадея; $Q_0=I_0t=(I_1+I_{II})t$ — общее количество пропущенного электричества, оценим количество свинца, выделяющегося в электролизере с биполяр-

ным электродом. Из рис. 2 следует, что прохождение тока по пути l_1 через биполярный электрод эквивалентно прохождению двух последовательно соединенных ячеек с монополярными электродами. Следовательно, количество свинца, выделенного в этом случае током I_1 , составит

$$n_1 = 2\eta \frac{I_1 t}{F} = 2\eta \frac{Q_1}{F}. \quad (4)$$

Очевидно, что наличие k биполярных электродов должно соответствовать последовательному включению $k+1$ элементарных электролизных ячеек. В настоящем сообщении рассмотрена работа электролизера только с одним биполярным электродом. За этот же промежуток времени t ток I_{II} выделит

$$n_{II} = \eta \frac{I_{II} \cdot t}{F} = \eta \frac{Q_{II}}{F} \text{ (г.экв Pb).} \quad (5)$$

Общее количество свинца, выделенное при пропускании Q_0 (А·ч) электричества, составит

$$n_0 = \frac{\eta}{F} (2Q_1 + Q_{II}). \quad (6)$$

Учитывая, что при параллельном включении

$$\frac{Q_1}{Q_{II}} = \frac{R_{II}}{R_1}, \quad (7)$$

на основании уравнения (3) получаем следующее выражение для выхода по току в электролизере с биполярным электродом:

$$n_{6.9} = \eta \frac{\alpha + 2}{\alpha + 1}, \quad (8)$$

где $\alpha = \frac{R_1}{R_{II}}$. Из уравнения (8) следует, что наблюдаемый выход по току в электролизерах с биполярными электродами всегда выше, чем у электролизеров с монополярными электродами и зависит от количества биполярных электродов и соотношения R_1/R_{II} . Если сопротивление R_{II} очень велико и весь ток проходит только через биполярный электрод, то значение выхода по току стремится к пределу

$$\lim_{R_{II} \rightarrow \infty} n_{6.9} = 2\eta. \quad (9)$$

На практике часть тока всегда проходит минуя биполярный электрод и наблюдаемые величины выходов по току всегда ниже предельных теоретических. Более высокие значения выходов по току свинца, достигаемые в электролизерах с горизонтальным расположением электродов, обусловлены тем, что по сравнению с электролизерами с вертикальной установкой электродов они характеризуются меньшим значением $\alpha = \frac{R_1}{R_{II}}$. Действительно, сопротивление

$$R_{II} = \rho_{\text{пл}} \int_0^{l_2} \frac{dl_2}{S(l_2)}, \quad (10)$$

зависящее от расстояния l_2 между монополярными электродами, ширины зазора $S(l_2)$ между стенками электролизера и торцами электродов, всегда будет больше при горизонтальном расположении электродов. Это обусловлено еще и тем, что при вертикальном расположении электродов в процессе электролиза под ними на дне ячейки накапливается слой более электропроводного по сравнению с расплавом металла, ко-

торый снижает общее сопротивление R_{II} , служит дополнительным путем «утечки» тока в обход биполярного электрода. Доказательством того, что распределение тока в электролизере с биполярным электродом удовлетворительно описывается эквивалентной электрической схемой, приведенной на рис. 2, является зависимость наблюдаемых величин выходов по току от плотности тока на электродах. Зависимость выхода свинца по току от катодной плотности тока в электролизере с горизонтально расположенными электродами показана на рис. 3. При плотности тока меньше $0,1 \text{ A/cm}^2$ выход по току свинца как в электролизной ячейке с биполярным электродом, так и в ячейке с монополярными электродами не превышает

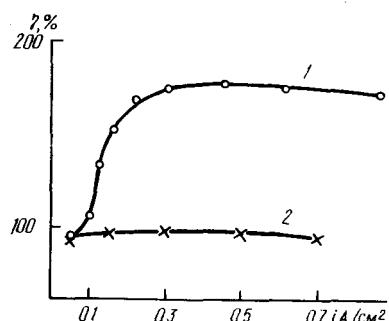


Рис. 3. Зависимость выхода по току свинца от катодной плотности тока в электролизерах с биполярным электролитом (1) и без него (2).

100 %. При более высоких плотностях тока выход по току свинца в электролизере с биполярным электролитом резко увеличивается и достигает максимального значения 177,0 % в интервале $0,4-0,5 \text{ A/cm}^2$. Такое скачкообразное изменение выхода по току в зависимости от токовой нагрузки можно объяснить лишь тем, что ток, протекающий через электролизер, разветвляется на участки l_1 и l_2 (см. рис. 2). Падение напряжения на участке l_1 равно

$$U_1 = 2[\varphi_a^0 + \varphi_a(I_1) - \varphi_k^0 - \varphi_k(I_1)] + I_1 \left(2\rho_{\text{эл}} \frac{l}{S} + \rho_{\text{тр}} \frac{l_{\text{тр}}}{S} \right), \quad (11)$$

на участке l_2 —

$$U_{II} = \varphi_a^0 + \varphi_a(I_{II}) - \varphi_k^0 - \varphi_k(I_{II}) + I_{II} \rho_{\text{эл}} \int_0^{l_2} \frac{dl_2}{S(l_2)}, \quad (12)$$

причем $U_1 = U_{II}$; φ_a^0 и φ_k^0 — потенциал анода и катода; $\varphi_a(I)$ и $\varphi_k(I)$ — поляризация анода и катода; $S(l_2)$ — сечение слоя расплава в зазоре между торцами электролитов и стенками электролизера, изменяющееся вдоль пути l_2 ; $\rho_{\text{эл}}$ — удельное сопротивление электролита; $\rho_{\text{тр}}$ — удельное сопротивление графита; $l_{\text{тр}}$ — толщина биполярного электрода; S — площадь электролитов.

Известно [3], что устойчивое электрохимическое разложение расплавленной соли на индифферентных электродах невозможно до тех пор пока к электродам не будет приложено напряжение, превышающее определенную величину, так называемое напряжение разложения. В уравнениях (11) и (12) разность $\varphi_a^0 - \varphi_k^0$ представляет собой величину напряжения разложения. Следовательно, если приложенное к электролизеру напряжение U будет

$$|\varphi_a^0 - \varphi_k^0| < U < 2|\varphi_a^0 - \varphi_k^0|, \quad (13)$$

то ток в цепи l_1 равен нулю и выход по току определяется уравнением (3). Если приложенное напряжение больше $2|\varphi_a^0 - \varphi_k^0|$, то выход свинца по току будет описываться уравнением (8).

Зависимость выхода по току свинца от плотности тока и в электролизере с биполярным электролитом, и в электролизере с монополярными электролитами имеет экстремальный характер, что согласуется с литературными данными [3, 4]. Авторы работы [4] детально проанализировали влияние плотности тока на выход свинца по току в электролизере с горизонтально расположенными электролитами и установили, что при

катодных плотностях тока, превышающих $0,5 \text{ A/cm}^2$, наблюдается снижение выхода по току, обусловленное интенсификацией процесса взаимодействия свинца и хлора, а также обеднением прикатодного слоя расплава электромоторным компонентом — хлоридом свинца. Снижение выхода по току при малых плотностях тока удовлетворительно описывается уравнением Лоренца — Дроссбаха [3, 4].

Важной характеристикой работы электролизеров с биполярными электродами является величина межэлектродного расстояния и ее влияние на показатели процесса электролиза. Полученные экспериментальные данные показывают, что эта величина мало влияет на выход свинца по току (табл. 2). С увеличением межэлектродного расстояния возрастает лишь удельный расход электроэнергии на единицу массы выделившегося свинца. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что отношение R_1/R_{II} практически не изменяется с увеличением расстояния между электродами, а общее сопротивление электролизной ячейки возрастает.

Выполненные исследования показали, что электролиз с применением биполярного электрода достаточно эффективен для электролитического выделения свинца из хлоридных расплавов. Электролизеры с горизонтальным расположением электродов характеризуются более высокими значениями выходов по току и меньшим удельным расходом электроэнергии на единицу массы выделенного свинца.

1. Bouchard J. M. L'électrolyse du chlorure d'aluminium.— J. four elec. et ind. electrochim., 1979, N 10, p. 16—19.
2. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н. К. Воскресенской.— М. : Изд-во АН СССР, 1961.— Т. 2. 585 с.
3. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей.— М. : Металлургиздат, 1960.— 326 с.
4. Бегунов А. И., Скобеев И. К. Катодный выход по току при электролизе расплавленных солей с горизонтально расположенными электродами.— Изв. вузов. Цв. металлургия, 1977, № 1, с. 76—81.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 08.06.84

УДК 541.135

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В ИНВЕРСИОННОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

А. И. Карнаухов

В практике инверсионных электрохимических методов анализа широко используются различные варианты ртутных и графитовых электродов и практически не находят применения в качестве индикаторных электродов благородные металлы. Это связано с нерегулярностью микроскопической поверхности металлов, низким перенапряжением водорода, повышенной способностью к адсорбции компонентов раствора и, как следствие, с наличием больших остаточных токов. Указанные обстоятельства снижают чувствительность инверсионных вольт-амперометрических измерений и отрицательно сказываются на аналитических возможностях метода. Однако в инверсионном хронопотенциометрическом режиме с заданным сопротивлением недостатки металлических электродов не ощущимы, а высокая химическая и электрохимическая их устойчивость в различных средах, простота механического обновления поверхности предопределяют возможность их использования.

Применение инверсионных электрохимических методов в анализе может быть расширено за счет использования металлических электродов в области высоких температур, при определении металлов, не образующих амальгам, а также в исследовании биоактивных систем, не допускающих контакта с ртутью.