

W I C Z E N I E 8

Wydajno pr dowa w procesie elektrolizy siarczanu cynku

WPROWADZENIE

Elektroliza

Procesem *elektrolizy* nazywa si reakcje elektrochemiczne zachodz ce na granicy faz metal-elektrolit pod wplywem przeplywu pr du z zewn trznego ródla. Przeplyw pr du przez elektrolit wymusza ruch jonów: kationów w kierunku katody oraz anionów w kierunku anody. Jednocze nie na elektrodach zachodz reakcje:

- redukcji - na katodzie:



- utleniania - na anodzie:



W zale no ci od rodzaju anody oraz składu elektrolitu podczas elektrolizy mog zachodzi ró ne procesy. W przypadku *anody roztwarzalnej* (np. Ag, Cu, Ni, Co) nast puje utlenianie metalu elektrody, natomiast zastosowanie *anody nieroztwarzalnej* (np. Pt, Pb, C_{grafit}) prowadzi do utleniania składnika elektrolitu. Na katodzie zachodz natomiast procesy redukcji składników elektrolitu (np. osadzanie metali, wydzielanie wodoru). W Tabeli 8.1 przedstawiono przykładowe reakcje elektrodowe zachodz ce w trakcie elektrolizy roztworów wodnych wybranych elektrolitów oraz soli stopionych przy zastosowaniu elektrod wykonanych z ró nych materiałów.

Procesy elektrolizy roztworów wodnych wykorzystuje si w celu:

- *oczyszczania metali* (elektrorefinacja) – w wyniku anodowego roztwarzania zanieczyszczonego metalu do elektrolitu przechodz jony, które nast pnie wydzielane s katodowo w postaci czystej. Mniej szlachetne zanieczyszczenia anody kumuluj si w elektrolicie, natomiast składniki bardziej szlachetne nie ulegaj roztwarzaniu i przechodz do szlamu anodowego. Przykładami tego typu procesów s : elektrorefinacja miedzi lub srebra.
- *wydzielenia metali z roztworów* – elektroliz prowadzi si z zastosowaniem anod nieroztwarzalnych, natomiast jony metalu zawarte w elektrolicie s redukowane w procesie katodowym. Procesy tego rodzaju wykorzystuje si m.in. do odzysku cynku lub miedzi z elektrolitów kwa nych.
- *odzysku metali z siarczków* – przykładem tego typu procesu jest odzysk niklu z matu. Istniej dwa sposoby prowadzenia elektrolizy. W pierwszym przypadku prowadzi si anodowe roztwarzanie matu niklowego, w wyniku czego do roztworu przechodz jony Ni²⁺, natomiast siarka elementarna pozostaje w postaci fazy stałej na powierzchni anody. W drugim przypadku mat niklowy stanowi katod , na której zachodzi reakcja redukcji jonów niklowych do postaci metalicznej, natomiast jony siarczkowe przechodz do elektrolitu (w roztworach kwa nych zachodzi reakcja wtórna: $2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$).

HYDROMETALURGIA METALI NIE ELAZNYCH

Tabela 8.1

Reakcje elektrodowe zachodzące podczas elektrolizy przy zastosowaniu elektrod wykonanych z różnych materiałów.

Lp	Składniki elektrolitu	Materiał podłoża katody	Reakcja katodowa	Materiał anody (rodzaj anody)	Reakcja anodowa	Proces
ROZTWORY WODNE ELEKTROLITÓW						
1	AgNO ₃ HNO ₃	stal	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	stop dore (roztwarzalna)	$\text{Ag} - e \rightarrow \text{Ag}^+$	Elektrorefinacja srebra
2	CuSO ₄ H ₂ SO ₄	miedź	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	ołów (nie roztwarzalna)	$2 \text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	Odzysk miedzi
3	ZnSO ₄ H ₂ SO ₄	aluminium	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	ołów (nie roztwarzalna)	$2 \text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	Elektrometalurgia cynku
ELEKTROLITY STOPIONE						
4	Al ₂ O ₃ Na ₃ AlF ₆	grafit	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	grafit (O ₂ spala materiał anody do CO i CO ₂)	$2\text{O}^{2-} - 4e \rightarrow \text{O}_2$	Produkcja aluminium
5	MgCl ₂ NaCl CaCl ₂	stal	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	grafit	$2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$	Produkcja magnezu

HYDROMETALURGIA METALI NIE ELAZNYCH

- *produkcji gazów* (chloru, wodoru) i *wodorotlenku sodu* z solanki. Proces prowadzi się w elektrolizerze, w którym przestrzenie anodowe i katodowe rozdzielone są od siebie (np. za pomocą diafragm). Na anodzie następuje wydzielanie chloru, natomiast produktem reakcji katodowej jest gazowy wodór. W wyniku alkalizacji elektrolitu w przestrzeni katodowej powstaje taki roztwór wodorotlenku sodu.
- *nakładania powłok metalicznych* ochronnych lub dekoracyjnych, np.: chromowych, niklowych, cynkowych, cynowych lub stopowych (m.in. Cu-Zn, Co-Ni, Ni-Zn). Otrzymywanie powłok galwanicznych prowadzi się w kąpielach o odpowiednim składzie (z dodatkiem substancji buforujących, wyblyszczających, antypittingowych itp.), zwykle z zastosowaniem anod roztopialnych.

Elektroliz soli stopionych stosuje się przede wszystkim do produkcji metali, których nie można otrzymać z roztworów wodnych. Należą do nich: aluminium, magnez, lit, sód, wapń, bor, cer, tantal.

Ilość masy związku pomiędzy masą produktów elektrolizy a czasem trwania procesu i natężeniem prądu opisuje *prawo Faradaya*. Zależność przedstawia równanie:

$$m = k I t \quad (8.3)$$

gdzie: m – masa produktu reakcji elektrodowej, g

k – równoważnik elektrochemiczny reagenta biorącego udział w reakcji elektrodowej

$$k = \frac{M}{z \cdot F}; M - \text{masa molowa rozpatrywanego produktu reakcji; } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

z – liczba elektronów biorących udział w elementarnej reakcji elektrodowej

F – stała Faradaya ($96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

I – natężenie prądu, A

t – czas trwania elektrolizy, s

W praktyce, bardzo często obserwuje się wydzielanie mniejszej ilości produktów niż wynikałoby to z prawa Faradaya. Jest to związane z:

- przebiegiem reakcji ubocznych zachodzących na elektrodzie
 - *reakcje równoległe* – równoczesny przebieg kilku reakcji potencjałotwórczych, np. współwydzielanie się wodoru z cynkiem (Tabela 8.1, pozycja 3), niklem lub chromem,
 - *reakcje wtórne* pomiędzy produktem elektrolizy a elektrolitem, np.: roztopianie się osadzonego katodowo cynku pod wpływem kwasu siarkowego wchodzącego w skład kąpeli¹; korozja katodowo osadzonej miedzi lub miedzi anodowej pozostających w kontakcie z napowietrzonym kwaśnym elektrolitem².
- przepływem prądu z ominięciem elektrolitu w wyniku:
 - tworzenia się tzw. *zwar* pomiędzy katodą a anodą w wyniku narastania dendrytów – szczególnie na krawędziach katod, gdzie gęstość prądu jest wysoka. Prowadzi to do bezpośredniego przepływu prądu z katody do anody przez kontakt elektryczny (dendryt) i wyeliminowanie przebiegu reakcji elektrodowych. W celu uniknięcia tego zjawiska należy okresowo usuwać narosty metalu z powierzchni katody.
 - pojawienia się tzw. *ucieczek prądowych* w wyniku złej izolacji wianien i przepływu prądu przez armaturę metalową. Straty tego rodzaju można wyeliminować stosując elektrolizery o prawidłowej konstrukcji oraz poddawać je odpowiedniej konserwacji.

¹ Korozja cynku z depolaryzacją wodorową: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$

² Korozja miedzi z depolaryzacją tlenową: $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Reakcja ta będzie powolna, jednak zaczyna odgrywać istotną rolę w przypadku długotrwałego procesu elektrorafinacji.

Miar okre laj c udział powy szych zjawisk w procesie elektrolizy jest **wydajno pr dowa** η_p . Jest to stosunek masy wydzielonego produktu m_w do masy wynikaj cej z prawa Faradaya m :

$$\eta_p = \frac{m_w}{m} \cdot 100\% \quad (8.4)$$

W zale no ci od rozpatrywanego procesu elektrodowego wyró nia si katodow lub anodow wydajno pr dow . Wielko ci te s uzal e nione od: st enia rozpatrywanego jonu w elektrolicie, temperatury, szybko ci mieszania roztworu, obecno ci substancji dodatkowych w elektrolicie, pH roztworu itp. Nale y podkre li , e katodowe wydajno ci pr dowe mog osi ga warto ci w zakresie 0-100%, podczas gdy anodowe wydajno ci pr dowe – nawet powy ej 100% (np. na skutek roztwarzania anody przez elektrolit).

Jednym z czynników decyduj cych o opłacalno ci przemysłowych procesów elektrolizy jest **zu ycie energii elektrycznej** Z , w przeliczeniu na jednostk masy produktu:

$$Z = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_w} \quad (8.5)$$

gdzie: U – napi cie elektrolizy, V

Uwzgl dniaj c wydajno procesu, równanie (8.5) mo na przedstawi w postaci:

$$Z = \frac{U \cdot I \cdot t}{k \cdot I \cdot t \cdot \eta} = \frac{U}{k \cdot \eta} \quad (8.6)$$

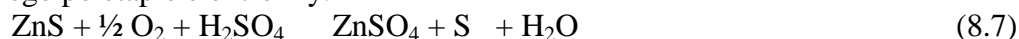
Z zale no ci (8.6) wynika, e koszt elektrolizy jest tym ni szy im mniejsze jest napi cie elektrolizy i im wy sza wydajno pr dowa. W procesach przemysłowych d y si do takiego doboru parametrów elektrolizy (st enie, temperatura, g sto pr du itp), aby osi gn mo liwie jak najwi ksz wydajno pr dow przy niskim napi ciu elektrolizy. T ostatni wielko mo na obni y przez podwy szenie temperatury lub/i wprowadzenie do k peli, elektrolitu o stosunkowo wysokim przewodnictwie, który nie bierze udziału w reakcjach elektrodowych, natomiast zwi ksza przewodnictwo roztworu (np. kwas siarkowy w roztworze do elektrorafinacji miedzi czy azotan potasu w roztworze do elektrorafinacji srebra).

Produkcja cynku

Ok. 80% cynku produkowanego na wiecie otrzymuje si na drodze elektrolizy. Surowcem wyj ciowym s rudy siarczkowe (blendy cynkowa). Odzysk cynku prowadzi si wył cznie na drodze hydrometalurgicznej lub w połączeniu ze wst pn obróbk pirometalurgiczn koncentratu. Nale y zaznaczy , e szczegółowe rozwizania technologiczne stosowane na poszczególnych etapach przerobu zmieniaj si w zale no ci od zakładu produkcyjnego.

Przerób rud cynkowych wył cznie metodami hydrometalurgicznymi prowadzi si m.in. w Sherrit Gordon Mines Ltd. (Kanada). Obejmuje on nast puj ce etapy:

- kwa ne ługowanie ci nieniowe siarczkowych rud cynkowych za pomoc elektrolitu zwrotnego po etapie elektrolizy:



- dwuetapowa neutralizacja roztworu (po rozdziale faz) w celu oczyszczenia roztworu od elaza. Etap pierwszy prowadzi si do pH 3,5-4 w temperaturze 80-90 °C za pomoc kamienia wapiennego z równoczesnym przedmuchiowaniem powietrzem w celu utlenienia jonów Fe^{2+} . W etapie drugim prowadzi si dalsz neutralizacj do pH 4,5 z zastosowaniem pyłu cynkowego.

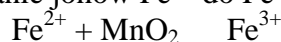
HYDROMETALURGIA METALI NIE ELAZNYCH

W Polsce koncentrat siarczkowy poddaje się procesowi utleniania (tzw. kalcynowanie), w wyniku którego siarczek cynku ZnS przechodzi w tlenek ZnO oraz częściowo w siarczan $ZnSO_4$. Produkty procesu poddaje się następnie dwustopniowemu wylugowaniu przeciwprądowemu:

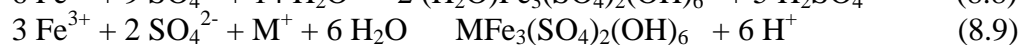
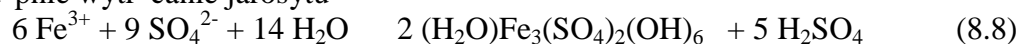
- w pierwszym etapie (tzw. wylugowanie obojętne) jako odczynnik wylugujący stosuje się roztwór z drugiego stopnia wylugowania. Zawiera on 2-4% H_2SO_4 oraz znaczne ilości rozpuszczonego $ZnSO_4$. W tym etapie wylugowaniu ulega ok. 50% cynku zawartego w surowcu.
- w drugim etapie (tzw. wylugowanie kwaśne) jako odczynnik wylugujący stosuje się elektrolit zwrotny z procesu elektrolizy cynku. Zawiera on 10-20% H_2SO_4 . W tym etapie wylugowaniu ulega pozostała ilość cynku znajdująca się w materiale wyjściowym.

Roztwór po pierwszym etapie wylugowania zawiera znaczne ilości $ZnSO_4$ oraz szereg zanieczyszczeń. Należą do nich m.in. siarczany: elaza(II), niklu, kobaltu, miedzi i kadmu oraz związki arsenu i antymonu. Przed procesem elektrolizy roztwór poddaje się oczyszczaniu. Usuwanie zanieczyszczeń odbywa się w następującej kolejności:

- utlenianie jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} za pomocą MnO_2



a następnie wytrącanie jarosytu

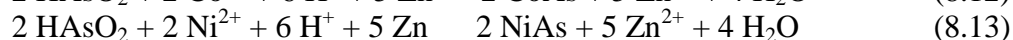


gdzie M^+ oznacza NH_4^+ lub Na^+ .

- usuwanie jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} na drodze cementacji pyłem cynkowym:



- wytrącanie jonów Co^{2+} i Ni^{2+} za pomocą tlenku arsenu(III) i cynku:



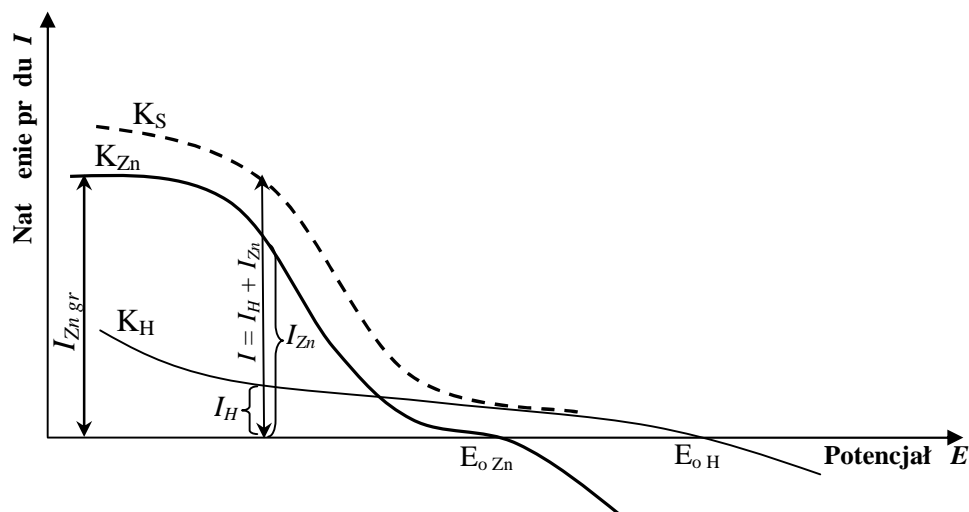
Pozbawiony zanieczyszczeń roztwór kierowany jest do etapu elektrolizy. Elektrolit zawiera zwykle $55-90 \text{ g/dm}^3 Zn^{2+}$ oraz $125-175 \text{ g/dm}^3 H_2SO_4$. Proces elektrolizy prowadzi się w temperaturze $30-38 \text{ }^\circ\text{C}$, przy gęstości prądu $3-7 \text{ A/dm}^2$. Jako podkłady katodowe stosuje się aluminium, co umożliwia łatwe oddzielenie osadu katodowego od podłoża. Anody wykonane są z ołowiu. Produkt końcowy stanowi metaliczny cynk o czystości 99,995%. Elektrolit zużyty zawiera $50-65 \text{ g/dm}^3 Zn^{2+}$ oraz $150-200 \text{ g/dm}^3 H_2SO_4$.

W przypadku elektrolizy siarczanu cynku prowadzonej w skali przemysłowej wydajność katodowa wynosi ok. 90% (napiecie elektrolizy 3,3-3,5 V, a zużycie energii osiąga zwykle wartość ok. 3,2 kWh/kg). Wydajność prądową przewidziano jako ciwo w oparciu o przebieg krzywych polaryzacyjnych uwzględniając wszystkie procesy bieżące na danej elektrodzie. Na rys.8.1. przedstawiono przebieg katodowych krzywych polaryzacyjnych wydzielania cynku K_{Zn} i wodoru K_H . Krzywa K_S , będąca sumą krzywych K_{Zn} i K_H , określa zależność prądu rzeczywisty-potencjał i odpowiada katodowemu współwydzielaniu cynku i wodoru w warunkach elektrolizy przemysłowej. Wydajność procesu przy określonym natężeniu prądu I liczoną względem cynku podaje równanie:

$$\eta_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{k_{Zn} \cdot I \cdot t} \quad (8.14)$$

Biorąc pod uwagę, że $m_{Zn} = k_{Zn} I_{Zn} t$ oraz $I = I_{Zn} + I_H$ otrzymuje się:

$$\eta_{Zn} = \frac{I_{Zn}}{I_{Zn} + I_H} \quad (8.15)$$



$E_{o Zn}$ – potencjał równowagowy elektrody cynkowej

$E_{o H}$ – potencjał równowagowy elektrody wodorowej

Rys.8.1. Krzywe polaryzacyjne wydzielania cynku i wodoru.

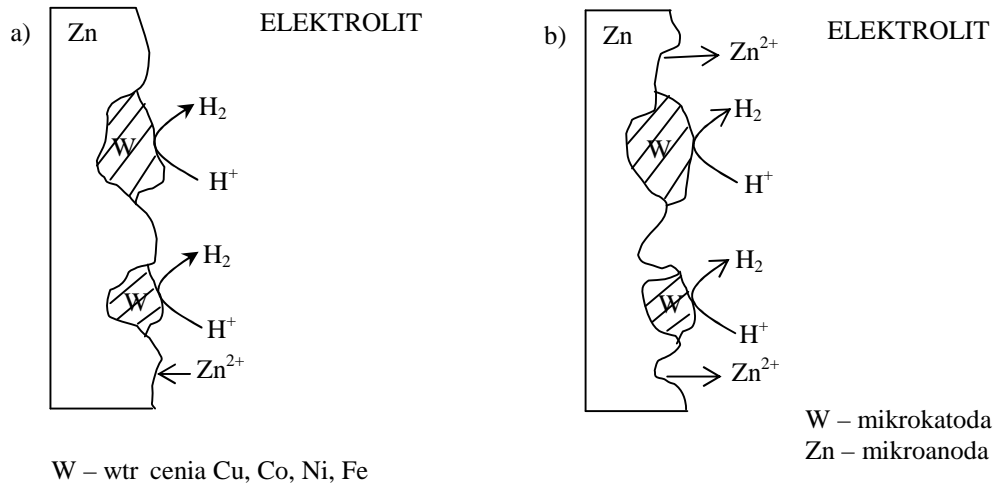
Zatem wydajno katodowego wydzielania cynku zale y od udziału składowej cynkowej w procesie katodowym. Analizuj c rys.8.1 mo na stwierdzi , e przy bardzo niskich nat eniach pr du na katodzie wydziela si wyl cznie wodór. W miar wzrostu nat enia pr du potencjał katody przesuwaj si stopniowo w stron coraz ni szych potencjałów a na elektrodzie zaczyna si osadza cynk. Poczkowo szybko tego procesu jest mniejsza ni szybko wydzielania wodoru (krzywa K_{Zn} biegnie pod krzyw K_H), pó niej jednak udział reakcji redukcji jonów Zn^{2+} jest coraz wi kszy (krzywa K_{Zn} biegnie nad krzyw K_H). Przy bardzo du ym nat eniu pr du szybko redukcji jonów cynku uzyskuje maksymaln warto (pr d graniczny redukcji jonów Zn^{2+} $I_{gr Zn}$) i dalszy wzrost nat enia pr du prowadzi jedynie do wzrostu szybko ci wydzielania wodoru. Naley zatem spodziewa si wyst pienia maksimum na krzywej wydajno ci katodowego wydzielania cynku w funkcji nat enia pr du.

W przypadku obecno ci w elektrolicie nawet niewielkich ilo ci (rz du ppm) zanieczyszcze takich, jak Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} czy Fe^{2+} nast puje ich współwydzielanie z cynkiem. Powoduje to nie tylko wzrost spadek czysto ci produktu elektrolizy, ale tak e prowadzi do obni enia wydajno ci pr dowej nawet o kilkadziesi t procent. Wynika to z faktu, e nadnapi cie wydzielania wodoru na powierzchni wtr ce (Cu, Co, Ni, Fe) jest znacznie mniejsze w porównaniu do nadnapi cia wydzielania wodoru na cynku. W konsekwencji nast puje wzrost szybko ci wydzielania wodoru, gdy pr d płyn cy z zewn trznego ródła zu ywany jest głównie na redukcji jonów wodorowych na wtr eniach (rys.8.2a).

Naley tak e pami ta , e mo e nast powa wtórne roztwarzanie cynku ju osadzonego na katodzie. Obecno bardziej szlachetnych zanieczyszcze w osadzie katodowym prowadzi do utworzenia si mikroogniw galwanicznych (rys.8.2b). W tych warunkach cynk stanowi anod , natomiast wtr enia – katod . Układ taki prowadzi do wyst pienia korozji kontaktowej, w której nast puje silne roztwarzanie cynku oraz wydzielanie wodoru na wtr eniach. Pod tym wzgl dem szczególnie niekorzystna jest obecno Sb(III), As(III) i Ge(III), a w obecno ci Co(II) i Ni(II) obserwuje si dodatkowo

HYDROMETALURGIA METALI NIE ELAZNYCH

efekt synergiczny (wzmocnienie działania). Przykładowo: w obecności $0,03 \text{ mg/dm}^3 \text{ Sb(III)}$ wzrost stężenia jonów Co^{2+} od $0,05 \text{ mg/dm}^3$ do 5 mg/dm^3 prowadzi do spadku wydajności przy dowej wydzielania cynku od 80% do 20%. Z tego względu dokładne oczyszczenie elektrolitu przed skierowaniem go do etapu elektrolizy posiada tak istotne znaczenie.



Rys.8.2. Wpływ wtręceń na wydajność katodową wydzielania cynku:

- intensywne wydzielanie wodoru na wtręceńcach
- korozja cynku z depolaryzacji wodorowej w mikroogniwach

Niektóre zanieczyszczenia elektrolitu mogą jednak zwiększać wydajność przy dowej katodowego wydzielania cynku. Należą do nich: kadm, tal, ind, ołów. Nadwyżka wydzielania wodoru na powierzchni tych wtręceń jest znacznie większa w porównaniu do nadwyżki wydzielania wodoru na cynku. W konsekwencji następuje zahamowanie szybkości wydzielania wodoru, a przy dowej z zewnętrznego źródła zużywany jest przede wszystkim redukcji jonów cynkowych.

Nadwyżka wydzielania wodoru na cynku uzależniona jest także od budowy osadu katodowego. Wzrost nadwyżki wydzielania wodoru obserwuje się na silnie wygładzonych powierzchniach osadu cynku. Z tego względu do elektrolitu wprowadza się czyste dodatki organiczne (np. klej kostny), których zadaniem jest wyrównanie powierzchni osadu katodowego. Obecność dodatków hamuje narastanie dendrytów i sprzyja tworzeniu się drobnoziarnistych osadów.

CEL WICZENIA

Celem wiczenia jest określenie wpływu rodzaju zanieczyszczeń (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) elektrolitu na wydajność przy dowej oraz zużycie energii w procesie katodowego osadzania cynku z kwaśnego roztworu siarczanu cynku.

MATERIAŁY I APARATURA

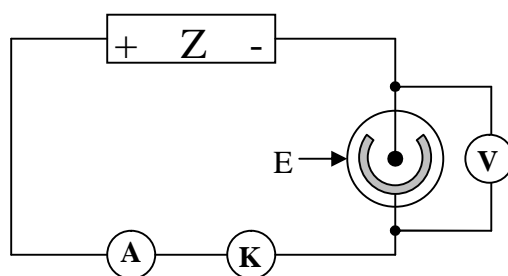
ródło prądu stałego
 amperomierz prądu stałego
 woltomierz prądu stałego
 kulometr miedziowy
 elektrolizer z biuretem gazowym
 statyw z łopami
 3 elektrody miedziane
 1 elektroda aluminiowa
 1 elektroda ołowiana

roztwór Oetla:
 $150 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4$, $50 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $50 \text{ g/dm}^3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$

roztwory do katodowego wydzielenia cynku:
 $80 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $80 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 $80 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $5 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$, $80 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 $80 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $5 \text{ mg/dm}^3 \text{ Co}^{2+}$, $80 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 $80 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $5 \text{ mg/dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$, $80 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 $80 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $5 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cd}^{2+}$, $80 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

WYKONANIE WICZENIA

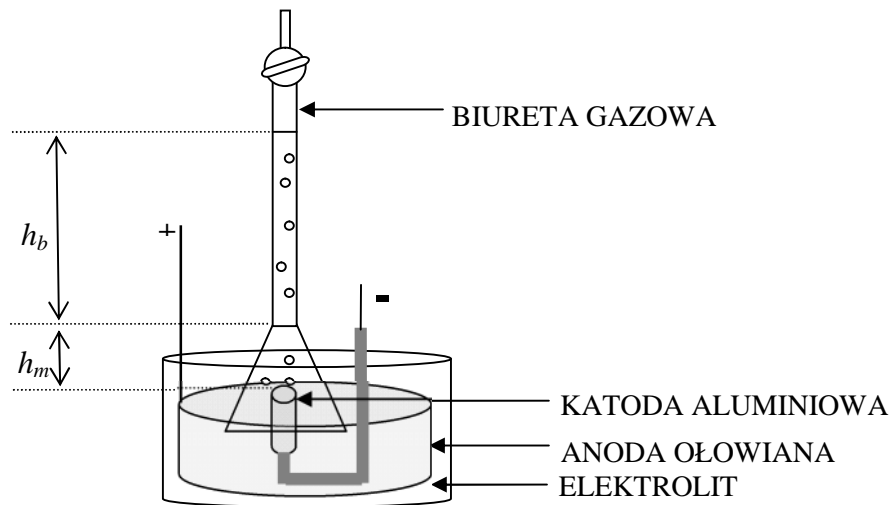
1. Należy zmontować układ pomiarowy według schematu przedstawionego na rys.8.3.



Rys.8.3. Schemat układu pomiarowego: Z – źródło prądu stałego; A – amperomierz; K – kulometr miedziowy; E – elektrolizer; V – woltomierz.

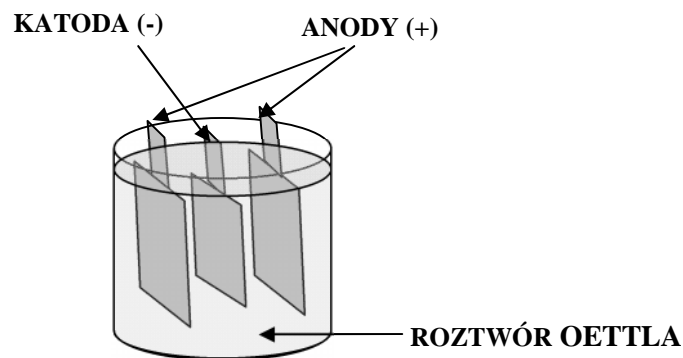
2. Elektrolizer stosowany w wiczeniu pokazano na rys. 8. 4. Umieszcza on oznaczenie masy wydzielonego cynku oraz pomiar objętości wydzielonego wodoru. Katod stanowi walec aluminiowy, natomiast anoda wykonana jest z ołowiu (anoda nieroztworzalna). Przed pomiarem katod należy wyczyścić papierem ciemnym³, wypłukać wodą destylowaną i alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza i zważyć na wadze analitycznej. Wyznaczyć powierzchnię katody. Po pomiarze elektrod należy opłukać wodą, alkoholem, wysuszyć i ponownie zważyć. Wyniki zanotować w Tabeli 8.2. Przed kolejnym pomiarem z zastosowaniem innego elektrolitu należy usunąć chemicznie warstewkę cynku z podkładki aluminiowej (roztwarzanie w kwasie azotowym), a elektrolizer i biuret gazowy dokładnie przepłukać wodą.

³ Należy używać oddzielnych papierów ciemnych do szlifowania miedzi i cynku.



Rys.8.4. Schemat elektrolizera do katodowego wydzielania cynku.

3. W wiczeniu stosuje się kulometr miedziowy, którego schemat przedstawiono na rys.8.5. Składa się on z trzech elektrod miedzianych (2 anody i 1 katoda) zanurzonych w roztworze Oettla (siarczan miedzi z dodatkiem kwasu siarkowego i alkoholu etylowego, które umożliwiają uzyskanie zwartej i dobrze przylegającej do podłoża osady miedzi katodowej).



Rys.8.5. Schemat budowy kulometru miedziowego.

Proces przebiegający w kulometrze podczas przepływu prądu sprowadza się do przenoszenia metalu z anody na katodę:



W układzie tym można na przykład, a proces katodowy przebiega z 100% wydajnością. Zatem z przyrostu masy katody i czasu trwania procesu można na przykład wyliczyć, posługując się równaniem (8.3) natężenie prądu płynącego w obwodzie. Pozwala to sprawdzać wskazania amperomierzy. W tym celu kulometr łączy się szeregowo w obwodzie pomiarowym (rys.8.3).

Przed pomiarem katod miedzian nale y przeczy ci papierem ciernym, przepłuka wod , alkoholem, wysuszy w strumieniu ciepłego powietrza i zwa y na wadze analitycznej. Po przeprowadzeniu elektrolizy, katod ponownie płucze si w wodzie, alkoholu, suszy i wa y. Pomiar kulometryczny i elektroliz cynku prowadzi si w tym samym pomiarze. Wyniki zanotowa w Tabeli 8.2.

4. Proces elektrolizy siarczanu cynku nale y przeprowadzi w roztworach zawieraj cych ró nego rodzaju zanieczyszczenia (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) przez okres 20 min. stosuj c nat enie pr du 0,5 A. W ka dym z pomiarów nale y wyznaczy :
 - przyrost masy katod cynkowej i miedziovej,
 - obj to wydzielonego wodoru
 - wysoko słupa cieczy w biurecie po zako czeniu pomiaru h_b oraz tzw. „cz martw ” h_m (od dolnej podziałki skali biurety gazowej do górnej kraw dzi próbki).
 - napi cie elektrolizy.

OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

1. Na podstawie wyników do wiadczalnych nale y obliczy wielko ci podane w Tabeli 8.2.
2. Z danych kulometrycznych (przyrost masy katody miedzianej) obliczy nat enie pr du płyn cego I_K w układzie pomiarowym.
3. W oparciu o przyrost masy katody cynkowej i dane kulometryczne nale y obliczy wydajno katodowego wydzielania cynku Z_n . Wykre li zale no $Z_n = f(\text{rodzaj zanieczyszczenia})$ – diagram słupkowy.
4. Na podstawie obj to ci wydzielaj cego si wodoru nale y wyliczy liczb moli gazu. W obliczeniach nale y uwzgl dni poprawki: na pr no pary wodnej nad roztworem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ oraz na ci nienie słupa cieczy w biurecie:

$$p_H = P - p_{\text{H}_2\text{O}} - hdg \quad (8.18)$$

gdzie: p_H - ci nienie cz stkowe wodoru w biurecie [Pa];

P - ci nienie barometryczne [Pa];

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ - ci nienie pary wodnej nad roztworem (jako zało enie upraszczaj ce przyj to, e pr no pary nad stosowanym roztworem jest taka jak nad 20% roztworem kwasu siarkowego i wynosi ona: w 20 °C 2052 Pa i w 25 °C 2786 Pa;

h - wysoko słupa cieczy w biurecie [m]; $h = h_m + h_b$

d - g sto roztworu;

g - przyspieszenie ziemskie (9,8 m/s²).

Korzystaj c z zale no ci:

$$p_H V_H = n_H RT \quad (8.19)$$

gdzie: V_H – obj to wydzielonego wodoru [m³];

R – stała gazowa (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹)

T – temperatura [K]

5. Obliczy liczb moli wydzielonego wodoru n_H , a następnie wydajno katodowego wydzielania wodoru H .
6. Przeprowadzi dyskusję przyczyn strat prądowych badanym procesie.
7. Korzystając ze wzoru (8.5) należy obliczyć zużycie energii na 1 kg wydzielonego cynku, wykreśli zależność $Z = f(\text{rodzaj zanieczyszczenia})$ – diagram słupkowy. Przeprowadzi dyskusję otrzymanych wyników.

