

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ

По дисциплине: Б1.В.02.06 Физико-химические основы металлургических процессов
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) С.А. Кузнецов, профессор, д.х.н., Ю.В. Стулов, доцент, к.х.н.
ФИО, должность, ученая степень, (звание)

Апатиты
2019

Пояснительная записка

1. **Методические указания** составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного 17 июля 2017 года приказом МИНОБРНАУКИ № 671, учебного плана в составе ОПОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, по профилю Неорганическая химия и химия координационных соединений, 2019 года начала подготовки.

2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля)

Целью дисциплины (модуля) является формирование компетенций в соответствии с ФГОС по направлению подготовки бакалавра и учебным планом для направления подготовки 04.03.01 Химия и ознакомление студентов с самыми современными электрохимическими производствами важнейших цветных, редких и благородных металлов.

Задачи:

- усвоение студентами теоретических основ электрохимических процессов в растворах и расплавах электролитов;
- практическое ознакомление с процессами электролиза;
- практическое ознакомление с современными электрохимическими производствами.

3. Планируемые результаты обучения в рамках данной дисциплины

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, по профилю неорганическая химия и химия координационных соединений:

ПК-2-г. Способен осуществлять контроль качества сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения, проводить паспортизацию товарной продукции.

Таблица 1. - Результаты обучения

№ п/п	Код и содержание компетенции	Степень реализации компетенции	Этапы формирования компетенции (Индикаторы сформированности компетенций)
1.	ПК-2-г. Способен осуществлять контроль качества сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения, проводить паспортизацию товарной продукции	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью	ИД Знает и использует основы электрохимических процессов в растворах и расплавах электролитов для решения металлургических задач знать: основные металлургические и электрохимические законы и теории; - экономические показатели производств уметь: анализировать и систематизировать общепрофессиональные знания; владеть: методами оценки эффективности металлургических производств и определения физико-химических свойств металлсодержащих систем. Индикаторы сформированности компетенций: ПК-2-г-1. Выполняет стандартные операции на высокотехнологическом оборудовании для характеристики сырья, промежуточной и конечной продукции химического производства

			ПК-2-г-2. Составляет протоколы испытаний, паспорта химической продукции, отчеты о выполненной работе по заданной форме
--	--	--	---

Таблица 2 – Перечень практических работ

№ п/п	Наименование тем, их содержание	Кол-во часов	№ темы по табл.4 РП
1	2	3	4
1.	Классификация металлов. Руды и минералы. Техническое применение.	1	1
2.	Электрохимия растворов. Ряды напряжений. Расчеты электрохимических параметров металлов.	2	1
3.	Катодные процессы. Определение преимущественного разряда катионов из совместных растворов.	2	1
4.	Анодные процессы. Определение соотношения окисленных форм металлов при анодном растворении.	1	1
5.	Электрохимическая и диффузионная кинетика. Методы исследования и определения энергии активации электрохимических процессов.	2	1
6.	Диафрагмы и ионообменные мембраны	1	2
7.	Расчет молярных объемов бинарных солевых систем.	2	3
8.	Расчет молярной вязкости бинарных солевых систем.	2	3
9.	Расчет удельной электропроводности солевых систем.	2	3
10.	Методы определения числа переноса ионов.	2	3
11.	Определение активности интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.	2	3
	<u>Всего часов:</u>	19	

Рекомендации к выполнению практических работ

Практическое задание № 1.

Тема: Классификация металлов. Руды и минералы. Техническое применение.

Обучающиеся должны познакомиться с принятыми техническими классификациями по физико-химическим свойствам, распространению и использованию цветных и черных металлов, уметь их соответственно классифицировать, знать их основные минералы и техническое применение.

ЧЁРНЫЕ МЕТАЛЛЫ — железо вместе с его сплавами (стали, ферросплавы, чугуны), в отличие от остальных металлов, называемых цветными, составляют более 90 % всего объёма, используемых в экономике металлов.

Чугуны — сплавы железа с углеродом, при содержании углерода до 6 %. Чугуны делятся на: **ферросплав**, **легированные** и **обыкновенные нелегированные**, которые в свою очередь – на **белые** (передельные), **серые** (литейные) и **ковкие**.

Стали — сплавы железа с углеродом разделяются на **углеродистые нелегированные** и **легированные**. Кроме того, стали различают по специальному назначению: релаксационные, конструкционные, нержавеющие, электротехнические, специальные и пр.

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Существует несколько типов классификаций, удовлетворяющих различные отрасли, но **универсальной классификации нет**. Вариант **классификации цветных металлов**, существующий у некоторых материаловедов, предлагает деление цветных металлов на 5 групп:

1. **Легкие цветные металлы** с плотностью до 5-7 г/см³ – Al (2,7 г/см³) Mg(1,74 г/см³), Ca (1.55 г/см³), Ba (3,75 г/см³), Na (0,97 г/см³) и др.

2. **Тяжелые цветные металлы** – это металлы, плотность которых превышает 7-10 г/см³. Типичные представители: Cu (8,94 г/см³), Pb (11,34 г/см³), Ni (8,92 г/см³), Zn (7,14 г/см³) и др.

3. **Благородные металлы** – Au, Ag, Pt. К этой группе относятся также металлы платиновой группы: Pd, Ir, Rh, Ru, Os.

4. **Полупроводниковые металлы:** селен, мышьяк, сурьма, германий и др.

5. **Редкие металлы** – это металлы, кларк которых в земной коре составляет <10⁻¹⁰. Типичные представители: Ti, Ta, Nb, In, W, Li, Mo и т.д.

В свою очередь **редкие металлы** подразделяют на еще 5 групп:

- **легкие** – Li, Rh, Cs, Be

- **рассеянные** – Ga, In, Tl, Hf, Re
- **редкоземельные** – Sc, Y, La и лантаноиды
- **тугоплавкие** – Ti, Zr, Hf, V, W, Nb, Ta, Mo, Re
- **радиоактивные**, применяемые в атомной технике – Ra, Ac и актиноиды Ku, Am, Th, U, Pu.

Практическое задание № 2

Тема: Электрохимия растворов. Ряды напряжений. Расчеты электрохимических параметров металлов.

Обучающиеся на основании знания законов электрохимии и ряда напряжений должны уметь определять направление электрохимической реакции, составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций и рассчитывать основные параметры электрохимических процессов: электрорафинирования, электроэкстракции, цементации.

Электролиз – совокупность явлений, протекающих при прохождении электрического тока через электролит в котором он переносится ионами, движущимися в противоположных направлениях: положительно заряженных катионов к катоду, а отрицательно заряженных анионов – к аноду. Прохождение электрического тока через электролиты сопровождается протеканием электрохимических реакций на границах электродов и электролита: **на границе катод-электролит протекают процессы восстановления**, при которых электроны катода, соединяются с катионами или комплексными анионами раствора, превращая их в нейтральные атомы или катионы с более низкой степенью их окисления, а **на границе анод-электролит протекают окислительные процессы** в которых атомы металлов переходят в раствор в форме катионов или комплексных анионов, а катионы низшей степени окисления превращаются в катионы с более высокой степенью окисления с одновременной отдачей электронов аноду. По закону Фарадея при прохождении через электролит 1Ф электричества у катода восстанавливается, а на аноде окисляется электрохимический г-экв. вещества.

Электролитическое рафинирование – электролиз с растворимыми анодами из загрязненного металла, которые растворяются в электролизерах. Перешедшие в раствор катионы очищаемого металла при прохождении тока выделяются на катоде, а примеси, содержащиеся в аноде, либо остаются нерастворенными, либо переходят в электролит, откуда периодически или непрерывно удаляются.

Электроэкстракция – электролитическое выделение металла из раствора его соли с использованием нерастворимых анодов. Металл выделяется на катоде и как в случае рафинирования представляет собой конечный продукт высокой чистоты.

Все металлы по их способности вытеснять другие металлы из растворов их солей, т.е. передавать электроны ионам других металлов, образуя собственные ионы, расположены в **ряд напряжений**. Чем «электроотрицательнее» металл, тем легче он отдает свои электроны, восстанавливая и вытесняя из раствора ионы более «электроположительного» металла. При электролизе также, чем электроотрицательнее металл, тем преимущественно его окисление на аноде и, наоборот, на катоде преимущественно восстанавливаются более электроположительные металлы.

Практическое задание № 3.

Тема: Катодные процессы. Определение преимущественного разряда катионов из совместных растворов.

Обучающиеся на основании знания рядов напряжения и особенностей электрохимических процессов совместного разряда различных металлов и водорода должны уметь определять последовательность катодного восстановления компонентов электролита. Обучающиеся должны продемонстрировать знания методов подавления побочных катодных процессов в целях получения высокочистых металлов

Совместный разряд нескольких катионов протекает при едином потенциале. При этом потенциал осаждаемого металла равен потенциалу примеси, $\Phi_{Me} = \Phi_I$, а количество электричества распределяется на разряд основного металла и катиона примеси. Величина соосаждения примесных металлов зависит от их расположения в **ряду напряжений** металлов, механизма соответствующих электродных реакций, а также явлений **поляризации, деполяризации или сверхполяризации**, возникающих из-за взаимного влияния металлов при электролизе.

Практическое задание № 4.

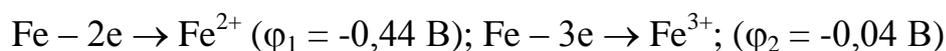
Тема: Анодные процессы. Определение соотношения окисленных форм металлов при анодном растворении

Обучающиеся на основании знания законов электрохимии и ряда напряжений должны уметь определять последовательность окисления

компонентов анодного материала, а также на основании знания уравнений электродных реакций должны уметь рассчитать соотношения окисленных форм металлов при анодном растворении.

На аноде могут растворяться, посылая в электролит катионы, все металлы за исключением пассивирующихся, потенциал которых электроотрицательнее потенциала выделения кислорода при различных значениях pH (Al, Pb, Mn, Zn).

Металлы, образующие катионы **различных степеней окисления**, имеют и **различные потенциалы**, отвечающие соответствующим формам, каждая из которых при анодном растворении будут переходить в раствор: $\text{Cu} - e \rightarrow \text{Cu}^+$ ($\varphi_1 = +0,51 \text{ В}$); $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ($\varphi_2 = +0,34 \text{ В}$);



Соотношение равновесных концентраций в электролите, например, между Fe^{2+} и Fe^{3+} можно вычислить по уравнению: $\varphi_a = \varphi_1^0 + (RT/2F) \ln[\text{Fe}^{2+}] = \varphi_2^0 + (RT/3F) \ln[\text{Fe}^{3+}]$. Принимая концентрацию (активность) 2-х валентного железа равной 1 г-иону, получим: $-0,44 = -0,04 + (0,059/3) \lg[\text{Fe}^{3+}]$, откуда $\lg[\text{Fe}^{3+}] = (-0,44 + 0,04) \cdot 3/0,059 \approx -6,7 \cdot 3 = -20,1$

Процесс перехода в раствор железа в форме катионов Fe^{3+} , потенциал которых менее отрицательный, незначителен.

Практическое задание № 5.

Тема: Электрохимическая и диффузионная кинетика. Методы исследования и определения энергии активации электрохимических процессов.

Обучающиеся должны овладеть температурно-кинетическим методом определения природы электродной поляризации для определения энергии активации и механизма электрохимических реакций, а также знать основные приемы стимулирования или подавления конкретных реакций, исходя из этих знаний.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается **уравнением Аррениуса**: $K = A e^{-E/RT}$. Его решение применительно к электрохимической реакции: $\ln k = \ln A - E/RT$ или $\lg i_\varphi \sim 1/T (E/2,3 R)$ указывает на линейную зависимость между $\lg i_\varphi$ и $1/T$, сохраняющуюся в широком интервале температуры.

По значению углового коэффициента, равного $\text{tg } \alpha = E_\varphi/2,3R$ при фиксированном значении поляризации, находят **значение энергии активации**, зависящей от природы электродного перенапряжения. В случае

электрохимического перенапряжения она составляет **40-80 кДж/моль** и изменяется в зависимости от поляризации. При **диффузионном перенапряжении** энергия активации **меньше 10 кДж/моль** и не зависит от поляризации.

Практическое задание № 6.

Тема: Диафрагмы и ионообменные мембраны

Обучающиеся на основании знания механизма работы диафрагм и ионообменных мембран должны уметь регулировать с их помощью направление электрохимических процессов (анодных и катодных) для получения целевых продуктов, составлять электродные реакции, реакции в электролите и суммарные реакции электрохимического процесса с использованием катионо- и анионообменных мембран..

Диафрагмы – мембраны, создающие механические препятствия на пути компонентов электролита

Ионообменные мембраны – это мембраны, проявляющие селективность к ионам определенного знака (**противоионам**), к катионам – **катионообменные**, к анионам – **анионообменные**. Совмещением их получают биполярные мембраны. Ионная селективность этих материалов обусловлена существованием фиксированных в фазе мембраны положительно (аниониты) или отрицательно (катиониты) заряженных функциональных групп, которые препятствуют проникновению одноименно заряженных ионов (**коионов**). В состав катионообменных мембран входят несущие отрицательный заряд сульфогруппы, фосфорнокислые и карбоксильные группы. Анионообменные мембраны содержат основные, несущие положительный заряд, ионогенные группы: слабоосновные – первичные, вторичные и третичные аминогруппы; сильноосновные – группы четвертичных аммониевых солей и оснований.

Механизм работы мембран заключается в том, что под действием электрического тока подвижно связанные с **функциональной группой** ионы (H^+ , Na^+ , Cl^- , OH^- и пр.) отрываются и покидают мембрану, мигрируя к соответствующему электроду. Его место занимает противоион из электролита, который также под действием электрического тока мигрирует через мембрану к соответствующему электроду.

Практическое задание № 7.

Тема: Расчет молярных объемов бинарных солевых систем

По характеру изменения молярного объема с составом в расплавленных солях можно сделать определенные выводы относительно характера

взаимодействия исходных компонентов. При смешении компонентов, между которыми не происходит взаимодействия, молярный объем изменяется аддитивно. В случае наличия взаимодействия между компонентами при их смешении значения молярного объема отклоняются от вычисленных по правилу аддитивности в ту или иную сторону. Это процесс характеризуется избыточным молярным объемом.

Практическое задание № 8.

Тема: Расчет молярной вязкости бинарных солевых систем»

Вязкость не аддитивное свойство и анализ диаграмм состав-вязкость затрудняется тем, что до сих пор не установлена форма изотерм вязкости идеальной системы. В литературе имеется лишь общее указание на то, что изотермы вязкости систем, близких к идеальным, должны быть выпуклы от оси состава.

Вязкость смесей в общем случае можно выразить уравнением:

$$\eta_{\text{см}} = x_1 \cdot \eta_1 + x_2 \cdot \eta_2 + \Delta\eta$$

Здесь член $\Delta\eta$ характеризует отклонение смеси от идеальности. Его величина зависит от характера межмолекулярного взаимодействия. Чем большими ионными перегруппировками (в частности образование комплексов) сопровождается смешением компонентов, тем больше будет величина $\Delta\eta$. Ее можно назвать избыточной вязкостью смесей по аналогии с термодинамическими величинами.

Практическое задание № 9.

Тема: Расчет удельной электропроводности солевых систем

Изменение соотношения концентраций компонентов бинарной системы позволяет в широких пределах регулировать электропроводность расплава и проследить влияние на нее изменения энергии межчастичного взаимодействия. Резкий скачек величины удельной электропроводности при фазовых превращениях позволяет использовать ее измерения при построении диаграмм плавкости солевых систем.

Эквивалентная электропроводность бинарных смесей расплавленных солей по мере изменения их ионного состава может быть больше или меньше аддитивной. Отрицательные отклонения от аддитивных значений обычно связываются с взаимодействием между компонентами, приводящим к образованию комплексных ионов. Положительные отклонения рассматриваются как доказательство разрушения ассоциатов собственных

чистым компонентам при смешении.

Практическое задание № 10.

Тема: Методы определения чисел переноса

Классический метод Гитторфа заключается в разделении ячейки на три электродных пространства (катодное, среднее и анодное) и химическом анализе электролита в этих пространствах после электролиза. Анолит и католит могут отделяться от средней части пористыми диафрагмами. Определение числа переноса производится по формуле

$$t_+ = 1 + [(K' - K)/N], \quad (17.1)$$

где K – количество катиона в католите до электролиза;

K' – количество катиона в католите после электролиза;

N – количество эквивалентов катиона, разрядившихся на катоде.

Практическое задание № 11.

Тема: Определение активности интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема

В некоторых случаях удается измерить активность и коэффициент активности только одного компонента смеси. В таком случае активность и коэффициент активности другого компонента можно вычислить из уравнения Гиббса –Дюгема:

$$N_1 d \lg \gamma_1 = -N_2 d \lg \gamma_2$$

Интегральная форма уравнения Гиббса –Дюгема:

$$\lg \gamma_2 = - \int_{\lg \gamma_1^0}^{\lg \gamma_1} N_1 / N_2 \cdot d \lg \gamma_1$$

где γ_1^0 -коэффициент активности первого компонента при $N_1=0$.

Рекомендуемая литература

Основная литература

1. Морачевский А.Г.. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. СПб.: Лань, 2015. <https://e.lanbook.com/book/64335> .
2. Морачевский А.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций. СПб.: Лань, 2015. <https://e.lanbook.com/book/64336>
3. Кузнецов С.А. Учебное пособие «Физико-химические методы исследования солевых расплавов» 138 с. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2013.
4. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Гетерогенные системы. СПб.: Лань, 2015. <https://e.lanbook.com/book/60048>
5. Седнева Т.А. Учебное пособие. «Физико-химические основы металлургических процессов». Мурманск: Изд-во МГТУ, 2009.
6. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.

<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785922112345.html?SSr=010134171b106b0b2512518>

7. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. Химия, Колос, 2008.

Дополнительная литература

1. Баймаков, Ю.В. Электролиз в металлургии / Ю.В. Баймаков. – Москва : Металлургиздат, 1944. – Т. 2. – 407 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=132738&sr=1
2. Коллектив авторов. Сборник задач по электрохимии : учеб. пособие для вузов / Коллектив авторов, Н. А. Колпакова, Л. С. Анисимова; ред. Колпакова Н. А. - М. : Высшая школа, 2003. - 143 с.