

Перельгин Юрий Петрович

## **ЗАВИСИМОСТЬ КАТОДНОГО ВЫХОДА ПО ТОКУ МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ ОТ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

На основе теории электрохимических процессов приводится вывод уравнения зависимости катодного выхода по току металла при электрохимическом его выделении из расплава от плотности тока, межэлектродного расстояния и температуры. Достоверность полученного уравнения подтверждена известными литературными данными по электролитическому получению алюминия, натрия, магния, олова, свинца и цинка.

Адрес статьи: [www.gramota.net/materials/1/2013/6/38.html](http://www.gramota.net/materials/1/2013/6/38.html)

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

**Альманах современной науки и образования**

Тамбов: Грамота, 2013. № 6 (73). С. 125-127. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: [www.gramota.net/editions/1.html](http://www.gramota.net/editions/1.html)

Содержание данного номера журнала: [www.gramota.net/materials/1/2013/6/](http://www.gramota.net/materials/1/2013/6/)

**© Издательство "Грамота"**

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: [www.gramota.net](http://www.gramota.net)

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: [almanac@gramota.net](mailto:almanac@gramota.net)

3. Центр документации новейшей истории Оренбургской области (ЦДННЮО). Ф. 371. Оп. 34.
4. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 40.
5. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 42.
6. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 43.
7. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 65.
8. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 68.
9. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 69.
10. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 74.
11. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 75.
12. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 82.
13. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 85.
14. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 88.
15. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 91.
16. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 95.
17. ЦДННЮО. Ф. 371. Оп. 97.
18. ЦДННЮО. Ф. 8046. Оп. 1.

УДК 541.13

### Химические науки

*На основе теории электрохимических процессов приводится вывод уравнения зависимости катодного выхода по току металла при электрохимическом его выделении из расплава от плотности тока, межэлектродного расстояния и температуры. Достоверность полученного уравнения подтверждена известными литературными данными по электролитическому получению алюминия, натрия, магния, олова, свинца и цинка.*

*Ключевые слова и фразы:* электролиз расплавов; катодный выход по току; плотность тока.

**Перельгин Юрий Петрович**, д.т.н., профессор

Пензенский государственный университет

*ppr@pnzgu.ru*

## ЗАВИСИМОСТЬ КАТОДНОГО ВЫХОДА ПО ТОКУ МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ ОТ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА<sup>©</sup>

Одним из важнейших вопросов, относящихся к теории и практике получения металлов электролизом расплавов, является вопрос обнаружения связи между режимом электроосаждения и катодным выходом по току металла ( $\eta$ , в долях) [3; 5; 8]. При наличии математических зависимостей катодного выхода по току от плотности тока ( $i$ ), температуры ( $T$ ) и межэлектродного расстояния ( $l$ ) обеспечивается возможность осуществлять оптимизацию технологического процесса.

Ранее [1; 4-8], путем обработки экспериментальных данных или используя логические соображения, получены уравнения зависимости катодного выхода по току от указанных факторов, однако, они содержат постоянные, не имеющие физического смысла, что и послужило причиной написания данной работы.

При электроосаждении металла из расплавленного электролита, масса осажденного металла ( $m$ ) на катоде с поверхностью ( $s$ ) в результате протекания тока плотностью ( $i_k$ ) и расходуемого только на выделение металла за время электролиза ( $t$ ) определяется уравнением Фарадея  $m = \sum si_k t$  ( $\sum$  – электрохимический эквивалент осаждаемого металла).

За это же время масса металла, перешедшего в расплав ( $m_p$ ) в результате стационарной диффузии ( $D$  – коэффициент диффузии) металла в расплав, определяется первым уравнением Фика [9]:

$$m_p = \frac{Dc}{l} st,$$

где  $l$  – межэлектродное расстояние,  $c$  – концентрация металла в расплаве у поверхности катода (растворимость).

Применение данного уравнения возможно, т.к. реакции окисления металла на аноде или (и) химического взаимодействия металла с продуктами, выделяющимися на аноде, протекают значительно быстрее, чем диффузионный подвод атомов металла. В этом случае концентрация металла у поверхности анода равна нулю.

Тогда масса металла, оставшегося на катоде ( $m_{oc}$ ), будет равна

$$m_{oc} = m - m_p = \sum sti_k - \frac{Dc}{l} st.$$

Таблица 1.

Металл, выделяемый на катоде	Уравнение зависимости выхода по току от параметров электролиза	Примечание	Литература
Алюминий	$(1-\eta) = \frac{0,313}{l}$	по данным Г. А. Абрамова	[8]
	$(1-\eta) = \frac{0,37}{l}$	по данным Прюво	
	$(1-\eta) = \frac{0,65}{l}$	по данным Блойгеля и Бокмана	
	$(1-\eta) = \frac{0,214}{i_k}$	по данным Г. А. Абрамова	
	$(1-\eta) = \frac{0,395}{i_k}$	по данным Васильева	
Свинец	$(1-\eta) = \frac{0,053}{i_k}$	при анодной плотности 0,5 А/см <sup>2</sup>	[2]
	$(1-\eta) = \frac{0,59}{i_k}$	при анодной плотности 1,0 А/см <sup>2</sup>	
	$(1-\eta) = \frac{0,033}{i_k}$	расстояние анод-катод 3 см	
	$(1-\eta) = \frac{0,09}{i_k}$	расстояние анод-катод 1 см	
	$\ln(1-\eta) = 5,76 - \frac{7390}{T}$		[1]
Олово	$(1-\eta) = \frac{0,185}{i_k}$	при температуре 350°С	[2]
	$(1-\eta) = \frac{0,053}{i_k}$	при температуре 300°С	
Натрий	$\ln(1-\eta) = 15,15 - \frac{15568}{T}$		[1]
Цинк	$\ln(1-\eta) = 6,5 - \frac{7806}{T}$		
Магний	$\ln(1-\eta) = 1,59 - \frac{2406}{T}$		

В то же время массу осадка можно определить с учетом катодного выхода по току ( $\eta$ ), т.е. с учетом того, что часть тока израсходована на металл, который перешёл в раствор, где прореагировал с веществами, выделяющимися на аноде, или сам участвовал в анодном процессе ( $M \rightarrow M^{+z} + xe$ ) по уравнению

$$m_{oc} = \eta \mathcal{E} s i_k t.$$

Приравняв два последних уравнения, получим зависимость катодного выхода по току металла от плотности тока и межэлектродного расстояния следующего вида:

$$\eta = 1 - \frac{Dc}{i_k l \mathcal{E}}.$$

Принимая во внимание, что коэффициент диффузии и растворимость металла в расплаве зависят от температуры следующим образом [Там же]:

$$D = D_o e^{-W/RT} \text{ и } c = B e^{-\Delta H/RT}$$

$$\left(\text{где } D_o = \frac{RT}{6\pi\eta_o r N_A}, W - \text{энергия активации процесса диффузии, } \eta_o - \text{коэффициент динамической вязкости, который в первом приближении не зависит от температуры, } r - \text{радиус атома металла, } B = c_1 e^{\Delta H/RT_1} (c_1 - \text{растворимость металла в расплаве при температуре } T_1) \text{ [Там же], } \Delta H - \text{энтальпия растворения металла в расплаве, в первом приближении независимая от температуры}), \text{ получим окончательное уравнение зависимости катодного выхода по току от плотности тока, температуры и межэлектродного расстояния:}$$

$$\eta = 1 - \frac{D_o B e^{-(W+\Delta H)/RT}}{i_k l \mathcal{E}} \text{ или } \ln(1-\eta) = \ln\left(\frac{D_o B}{i_k l \mathcal{E}}\right) - \frac{W + \Delta H}{RT}. \quad (1)$$

Из данного уравнения следует, что с повышением катодной плотности тока, увеличением межэлектродного расстояния и понижением температуры катодный выход по току должен повышаться, что полностью согласуется с ранее полученными уравнениями и экспериментальными данными [1-3; 5-8].

Из последних уравнений следует, что должны соблюдаться линейные зависимости  $(I - \eta) - 1/i_k$  и  $(I - \eta) - 1/l$ , проходящие через начало координат, а также  $\ln(I - \eta) - 1/T$ . Необходимо отметить, что тангенс угла наклона зависимости  $\ln(I - \eta) - 1/T$  не равен  $W/R$ , как было принято ранее [1], а равен  $(W + \Delta H)/R$ .

Математическая обработка известных данных по электрохимическому выделению металлов из расплавов их солей [1; 2; 8] с использованием программы *Mathcad* позволила установить следующие зависимости  $(I - \eta)$  от  $1/i_k$ ,  $1/l$  и  $\ln(I - \eta)$  от  $1/T$  (Таблица 1).

Коэффициент корреляции данных уравнений равен 0,91-0,999, что свидетельствует о достаточно высокой точности уравнения (1).

Используя полученное уравнение, можно рассчитать критическую плотность тока, выше которой начнется выделение металла.

Таким образом, уравнение (1) достаточно точно описывает зависимость катодного выхода по току металла при электролизе расплава от плотности тока, межэлектродного расстояния и температуры, учитывая при этом зависимость растворимости металла в расплаве от температуры.

Необходимо отметить, что катодный выход по току зависит не только от указанных параметров процесса электролиза, но и от ряда других [4; 5], влияние которых будет рассмотрено в последующих работах.

#### Список литературы

1. Алабышев А. Ф. Закон Фарадея и выход по току при электролизе расплавленных солей. 1. Влияние температуры // Журнал прикладной химии. 1947. Т. 20. № 6. С. 558-563.
2. Алабышев А. Ф. Закон Фарадея и выход по току при электролизе расплавленных солей. 2. Роль плотности тока // Журнал прикладной химии. 1947. Т. 20. № 7. С. 597-604.
3. Беляев А. И. Металлургия легких металлов. М.: Metallurgia, 1970. 368 с.
4. Делимарский Ю. К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. М.: Metallurgia, 1986. 234 с.
5. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Metallurgia, 1978. 248 с.
6. Ротинян А. Л. Выход по току при электролизе расплавленных солей // Журнал прикладной химии. 1948. Т. 21. № 7. С. 755-764.
7. Ротинян А. Л. К вопросу о выходе по току при электролизе расплавленных солей // Журнал прикладной химии. 1953. Т. 26. № 10. С. 1085-1089.
8. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. М.: Metallurgia, 1971. 560 с.
9. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1900. 527 с.

УДК 343.7

#### Юридические науки

*В статье проводится исследование истории возникновения и развития уголовной ответственности за уклонение от призыва на военную службу в законодательстве Российской империи. Особое внимание автор уделяет изучению нормативного закрепления и выявлению основных тенденций развития уголовной ответственности за данное преступление в законодательных актах, начиная с Уложения о наказаниях уголовных и исправительных 1845 г. и заканчивая Уголовным уложением 1903 г.*

*Ключевые слова и фразы:* уклонение от воинской повинности (призыва); обманные действия; членовредительство; пособничество; подстрекательство.

**Петрунин Дмитрий Александрович**

Омская академия МВД России

*petrunina.nast2012@yandex.ru*

#### ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ УГОЛОВНО-ПРАВОВЫХ НОРМ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ЗА УКЛОНЕНИЕ ОТ ПРИЗЫВА НА ВОЕННУЮ СЛУЖБУ В РОССИЙСКОЙ ИМПЕРИИ<sup>©</sup>

Для правильного понимания сущности уголовной ответственности за уклонение от призыва на военную службу важно иметь представление о возникновении, законодательном развитии и совершенствовании данного правового института в Российской империи.

Необходимо отметить, что нормы, регулирующие уголовную ответственность за уклонение от призыва на военную службу, стали привлекать пристальное внимание законодателя лишь со второй половины XX века.

Поэтому впервые закрепление в качестве самостоятельного института уголовно-правовые нормы, предусматривающие ответственность за уклонение от воинской повинности (призыва), получили в Уложении о