

LUDWIK WASILEWSKI, ADAM KORCZYŃSKI

Katedra Elektrochemii Technicznej  
i ElektrometalurgiiZAGADNIENIE TEMPERATURY  
W PROCESIE ELEKTROCHEMICZNEJ SYNTEZY  
SIARCZANU HYDROKSYLOAMINY

Powszechnie warunki temperaturowe procesów elektrochemicznych charakteryzuje się temperaturą elektrolitu, podobnie jak warunki procesu chemicznego temperaturą środowiska reakcji. Wydaje się jednak, że takie potraktowanie zagadnienia temperatury elektrolizy może być słuszne tylko w szczególnych przypadkach (takich jak np. niektóre procesy hydrometalurgiczne) i w zasadzie nie ma podstaw ku temu, by je uogólniać na całość procesów elektrochemicznych. Chodzi bowiem o to, że elektrolizer, w przeciwieństwie do kotła reakcyjnego, w którym reakcje zachodzą w całej masie, jest układem pod względem temperatury bardzo zróżnicowanym. Dzieli się on na cały szereg stref reakcyjnych: elektrodową, przyelektrodową i międzyelektrodową, z właściwymi im efektami cieplnymi.

Wyzwolone podczas reakcji ciepło przyjmuje elektrolit i w rezultacie ustala się temperatura wypadkowa, którą uznaje się za wartość charakterystyczną dla danego procesu.

Powstaje więc pytanie, czy słuszną jest charakterystyka procesu wyłącznie na podstawie temperatury elektrolitu i czy nie należałoby w pewnych przypadkach uwzględnić temperatury elektrody. Dotyczy to głównie procesów wymagających wysokich gęstości prądowych, przy których temperatura panująca na granicy faz elektrody - roztwór może być niewspółmiernie wyższa aniżeli w głębi elektrolitu i w sposób decydujący oddziaływać na proces elektrolizy.

### Część doświadczalna

Omawiane zagadnienia badano w oparciu o procesu elektrowydredukcji kwasu azotowego do hydroksyloaminy [1] na katodzie rtęciowej o regulowanej temperaturze [2], w środowisku kwasu siarkowego. Doświadczenia prowadzono przy pomocy aparatury składającej się z elektrolizerów wyposażonych w odpowiednie urządzenia termoregulacyjne (umożliwiające utrzymanie niezależnych od siebie temperatur katody i elektrolitu) oraz urządzeń kontrolno-pomiarowych temperatury i potencjału katody. Ilościowy efekt procesu elektrowydredukcji kwasu azotowego do hydroksyloaminy oznaczano metodą Raschiga [3], odpowiednio dostosowaną do warunków panujących w elektrolizie.

Wpływ warunków temperaturowych panujących w strefie przyelektrodowej na proces elektrochemicznej syntezy siarczanu hydroksyloaminy charakteryzuje zestawienie wydajności prądowych podane w tablicy 1.

Tablica 1

Zależność wydajności prądowej procesu elektrochemicznej syntezy  $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  od warunków wymiany ciepła w strefie przykatodowej.

Warunki elektrolizy: elektrolizer diafragmowy z półkową katodą rtęciową [2], katolit - 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zawierający 50 g/l  $\text{HNO}_3$ , katodowa gęstość prądowa - 50 A/dm<sup>2</sup>, intensywne mieszanie katolitu.

Temperatura °C	elektrody	18		7	35
	roztworu	2	36	18	
Wydajność prądowa %		91,1	89,4	96,4	85,5

Jak wynika z przedstawionych danych w procesie elektrochemicznej syntezy siarczanu hydroksyloaminy zasadniczą rolę odgrywa temperatura panująca na granicy faz elektroda - elektrolit. W efekcie tego wydajność procesu jest bardziej podatna na zmianę temperatury elektrody aniżeli elektrolitu.

Przy tym bardzo znamienne są wyniki pomiaru temperatury katody, przeprowadzonego w warunkach normalnej wymiany ciepła poprzez elektrolit, których fragment podaje tablica 2.

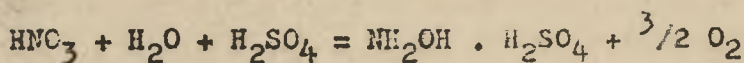
Tablica 2

Zależność temperatury i potencjału katody oraz spadku napięcia na elektrolizerze w procesie elektroredukcji kwasu azotowego do hydroksyloaminy w zależności od stężenia  $\text{HNO}_3$  w katolicie.

Warunki elektrolizy: temperatura katolitu =  $15^\circ\text{C}$ , pozostałe parametry tak jak przy tablicy 1.

Lp.	Stężenie $\text{HNO}_3$ (g/l)	Temperatura katody ( $^\circ\text{C}$ )	Potencjał katody (V)	Spadek napięcia na zaciskach elektrolizera (V)
1	2	3	4	5
1	-	16	1,308	7,1
2	10	16,7	1,198	6,9
3	20	17,2	1,134	6,8
4	30	18,1	1,075	6,6
5	40	18,3	1,075	6,6
6	50	18,5	1,070	6,6
7	60	18,5	1,062	6,6
8	80	19,7	1,035	6,6
9	100	20,3	1,024	6,5
10	120	20,7	1,009	6,6

Proces powstawania siarczanu hydroksyloaminy zgodnie z reakcją:



jest procesem endoenergetycznym  $\Delta H^\circ = + 72,8$  kcal/mol.

Wobec tego formalnie biorąc, należałoby się raczej spodziewać efektu temperatury katody zupełnie innego aniżeli to wskazuje tablica 2, tym bardziej, że warunki doświadczenia całkowicie eliminują wpływ ciepła Joule'a na wyniki oznaczeń.

Przeprowadzone doświadczenia, które objęły również cały szereg innych czynników, wskazują że:

1. W procesie elektrowyredukcji kwasu azotowego do hydroksyloaminy na katodzie rtęciowej w środowisku kwasu siarkowego skuteczniejszy jest sposób oddziaływania na temperaturę elektrolizy poprzez elektrodę, aniżeli poprzez roztwór. W ten sposób poprawę wydajności, jaka zazwyczaj występuje przy obniżeniu temperatury, uzyskuje się bez konieczności obniżenia temperatury elektrolitu, która powoduje pogorszenie się efektu energetycznego procesu.

2. Redukcja kwasu azotowego do hydroksyloaminy charakteryzuje się przyrostem temperatury katody, który w zależności od parametrów elektrolizy dochodzi do  $8^{\circ}\text{C}$ , gdy tymczasem elektroliza elektrolitu podstawowego (bez depolaryzatora) nie daje większego przyrostu temperatury aniżeli  $1,5^{\circ}\text{C}$ .

3. Przyrost temperatury elektrody jest proporcjonalny do wydajności prądowej procesu elektrowyredukcji.

4. Efekt cieplny katody zależy od stężenia surowców, nie zależy natomiast od zawartości produktu w roztworze.

5. Temperatura elektrody pozostaje w takim samym stosunku do podstawowych parametrów procesu elektrowyredukcji  $\text{NH}_2\text{OH}$ , w jakim pozostaje do nich wydajność prądowa. Wobec tego pomiar temperatury katody może być dogodnym kryterium przy doborze optymalnych parametrów procesów elektrowyredukcji, kontroli i regulacji.

6. Sprzeczność, jaka istnieje pomiędzy dodatnią wartością entalpii reakcji elektrowyredukcji siarczanu hydroksyloaminy, a towarzyszącym katodzie egzotermicznym efektem cieplnym pozwala postulować, że proces elektrowyredukcji kwasu azotowego do hydroksyloaminy jest procesem bardziej złożonym aniżeli wynika to z powszechnie podawanej reakcji redukcji kwasu azotowego do hydroksyloaminy z bez

pośrednim udziałem elektronów. Stąd należy sądzić, że w pierwszej kolejności powstaje wodór atomowy, który następnie egzotermicznie redukuje kwas azotowy do hydroksyloaminy, wyzwalając ciepło w ilości rzędu 400 kcal/mol  $\text{HNO}_3$ . Ciepło to wydzielając się na granicy faz elektroda - elektrolit powoduje przyrost temperatury elektrody; proporcjonalnie do intensywności procesu redukcji wyznaczonej warunkami elektrolizy.

## LITERATURA

- [1] Chomiakow W.G., Fjoszin M.Ja.: Chim. prom., nr 6, 335 (1958).
- [2] Wasilewski L., Korczyński A., Koziół K.: pat. polski 42843 (1959).
- [3] Śtruszyński S.: Analiza ilościowa i techniczna, t.II, s. 718, Warszawa 1954.