

کاهش بازده می شود.

## ج) پیل های سوختی

در پیل های سوختی هدف استفاده هر چه بیشتر از انرژی آزاد حاصل از سوختن سوخت های مانند هیدروژن، کربن مونوکسید اتانول، متانول یا متان و تبدیل آن ها به انرژی الکتریکی است. روش کار در پیل های سوختی به طور کلی با سایر باتری ها متفاوت است. برخلاف منابع ذخیره انرژی الکتریکی، پیل های سوختی، انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. یعنی این نوع پیل ها انباره نبوده و به صورت مولد عمل می کنند.

## بخش انرژی های باتری ها

### ولتاژ سلول

ولتاژ سلول به طور متعین به نوع نیم الکترودهای و اجزاء آن بستگی دارد و تحت تأثیر عواملی نظیر غلظت الکترولیت، ضخامت الکترولیت (برای باتری های خشک) فشار و دمای حار و قرار می گیرد.

### الف) ولتاژ مدار باز (OCV) (open circuit voltage)

ولتاژی است که باتری در حالتی که هیچ مصرف کننده ای به آن متصل نیست، نشان می دهد. ولتاژ مدار باز باتری ها با توجه به نوع مواد فعال الکترودهای و نوع واکنش های شیمیایی که در آن اتفاق می افتد، متفاوت است.

### ب) ولتاژ دشارژ

ولتاژ دشارژ باتری تابعی از جریان عبوری از سلول بوده و ولتاژ سلول را ضمن فرایند تخلیه، الکتریکی نشان می دهد.

### ج) ولتاژ قطع (cut off voltage)

ولتاژی است که فرایند دشارژ باتری را پس از رسیدن به این نقطه، باید قطع کرد. (اداسه) ولتاژ دشارژ

ایجاد جریان‌های داخل در باتری، بین صفحه‌های مثبت و منفی قرار می‌گیرد.

جداکننده‌ها در نقش اهل را در باتری ایفا می‌کنند:

• در حین این که الکترولیت مثبت را به طور فیزیکی از الکترولیت منفی جدا می‌کنند از عبور هرگونه  $H^+$  الکتریکی بین آن‌ها نیز جلوگیری می‌کنند.

• جداکننده‌ها همچنین باید عبور یک جریان یون با حداقل مقاومت را فراهم کنند.

این دو پدیده در متفاد به بهترین نحو توسط یک ماده‌ی متخلخل غیر رسانا تأمین می‌شود. معمولاً از پلی اتیلن، پلی وینیل کلراید (PVC) وانیل پلی اتر متخلخل و یا سرامیک برای ساخت جداکننده‌ها استفاده می‌شود.

**جمع‌کننده جریان (Current collector)**

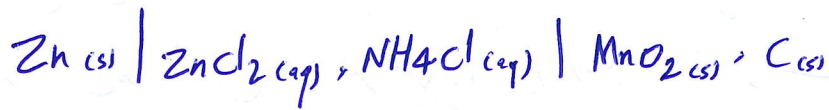
جمع‌آوری جریان معمولاً توسط صفحه‌های مسطح و یا مشبک انجام می‌شود.

**مواد فعال**

معمولاً مواد فعال را به صورت خمیر، روی جمع‌کننده‌ی جریان قرار می‌دهند. در واقع چنین ساختاری برای الکترولیت موجب می‌شود که الکترولیت‌ها در متخلخل بقیه بشوند.

**الکترولیت**

الکترولیت‌ها بسته به نوع باتری متفاوت اند. الکترولیت‌های محلول از انحلال یک نمک یون در یک حلال آبی یا غیر آبی تهیه می‌شوند. در برخی باتری‌ها حلال به تنهایی نقش الکترولیت را ایفا می‌کند. در برخی از باتری‌ها نیز از مواد جامد (مانند پلیمرها) به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود.



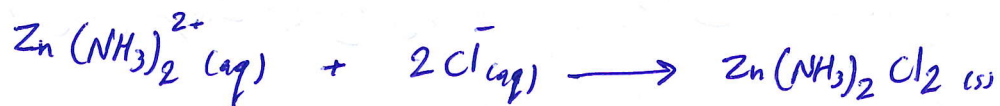
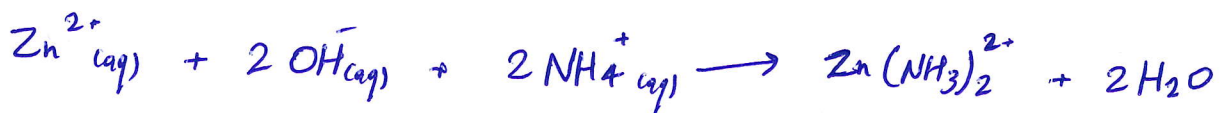
مکانیسم دت در سلول گالوانی پیچیده است و تمام فرمهای آن کاملاً مشخص نیست. اما بر اساس فرایند دت

اکسی روری و تشکیل یون های  $\text{Zn}^{2+}$  در آند به همراه کاهش  $\text{Mn (IV)}$  به فلکترک ظرفیت مانتد  $\text{MnO.OH}$

یا  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  در کاتد است.



محصول های اولیه واکنش های الکتروکیمیک است در محلول متخل واکنش های زیر می شوند:

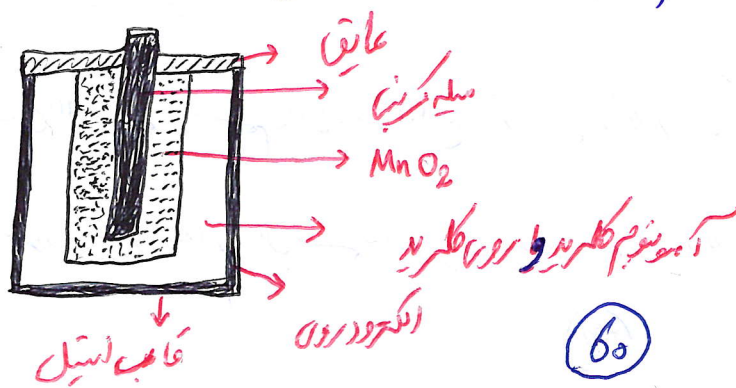


الکترولیت در باطنی های گالوانی می باشد. آکسیدیم کلرید و روری کلرید است. عامل های مهمی که در مورد الکترولیت

باید در نظر گرفت، ترکیب درسد، pH و هدایت الکترولیت است. معمولاً ترکیب درسد الکترولیت یک باطنی

می باشد عبارت است از: 28٪  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، 16٪  $\text{ZnCl}_2$ ، 56٪  $\text{H}_2\text{O}$

pH محلول الکترولیت با نیک های روری کلرید و آکسیدیم کلرید کنترل می شود و با افزایش غلظت یون های روری و آکسیدیم



اقتراض می یابد.



حاور لیتیم در اکثر ولایت‌ها، غیر آنجا که کار می‌کنند.

• الكرومات

در بازرها و لیتم، نمک ها و معدن لیتم مانند  $LiClO_4$ ،  $LiBF_4$ ،  $LiAsF_6$ ،  $LiPF_6$ ،  $LiBr$

و  $\text{LiAlH}_4$  در حلال های آکسیدین پروتون (aprotic) حل می شوند تا الکترولیت های مناسب تهیه شوند. حلال های

معمول مورد استفاده در مل اسرہاں حلقوی، اسرہاں خطی، اترہاں حلقوی و اترہاں خطی، آمیدہا و سولفونامیدہا

مربانند. محصول از چند حلال در بر خاسته و در مج دانه می شود، زیرا اصول محصول الکترولیت (مانند هدایت، اگر از (د)

و اما کسی پذیرا آن نیست به لایم با قطب حلول تغییر کند. چون در زمانه شیخ ربیعیه ها و سالار زیاده به کار می رود

حاصل های مورد استفاد باید در محدوده وسیعی از روش های مبتنی بر باشند.

کند

حبس آنند در این مملوک ها لیتیم است. لیتیم از دیگر فلزات فلزایی است که در این مملوک ها لیتیم است.

пк.

سلسله های تقسیم نفع اول را براساس واکنش کمرهای کاندیدی می توان به سه دسته تقسیم کرد:

اس قسم کے کانٹے جانور

کاتدھار، شصتہ ندرہ درانی گروہ ہے، مل پیا کریں فلورائیڈ، نمک ہاں انزو (oxosalta) مانند نمک ہاں

الزئفره وروس (  $Ag_2WO_4$  ،  $Ag_2MoO_4$  ،  $CuMoO_4$  )، السدھا مانند  $CuO$

$Pb_3O_4$ ، سولفیدها مانند  $CuS$  هستند.

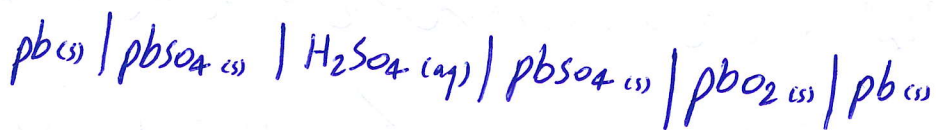


هر بار تخلیه الکتریکی باترئ مجدد دوباره قابل استفاده می شود.

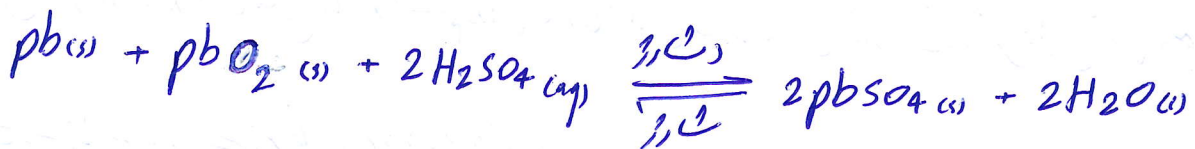
### ۱۱) باتری های سرب-اسیدی

باتری های سرب-اسیدی از محکم ترین و معتبرترین سیم های ذخیره انرژی هستند و در آینده هم این باتری ها قیمت اعظم تولید انرژی را برعهده خواهند داشت. این باتری ها می توانند برای یک سیم با ظرفیت چند میلی آمپر ساعت تا یک واحد صنعتی با ظرفیت ۱۰۰۰ Ah به کار روند. بخش بزرگی از صنعت باتری به علت ارزان، استفاده های متنوع و قابلیت پذیرش مناسب سیم الکترولیت های، برای باتری های سرب-اسیدی است.

سلول سرب-اسیدی را به طور ساده می توان به صورت یک الکترود سرب متخلخل (الکترود مفری) و یک الکترود در اکسید سرب (الکترود مثبت) در یک محلول آب اسید سولفوریک نشان داد:



فرایند کلی الکترولیز را می توان با واکنش زیر نشان داد:

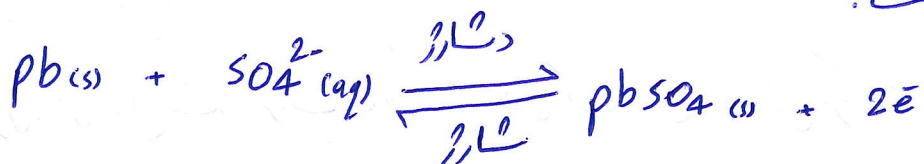


در طی دشارژ در سلول، اسید سولفوریک مفری و آب تولید می شود. تشکیل  $pbso_4$  در طی مرحله دشارژ،

در سرب آن روی سطح الکترودها باعث می شود که ظرفیت عملی سلول حدود ۱۰-۵٪ کم می شود. رسوب

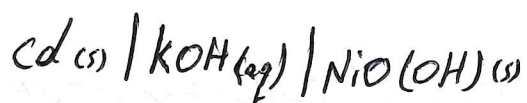
سولفات سرب باعث افزایش مقاومت داخلی و کاهش هدایت الکتریکی می شود.

واکنش الکترود مفری به صورت زیر است:

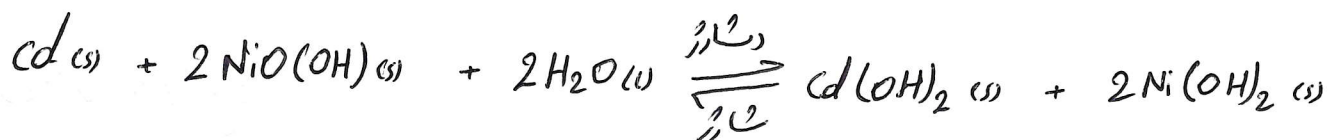


## سلول های کادمیم - اکسید نیکل

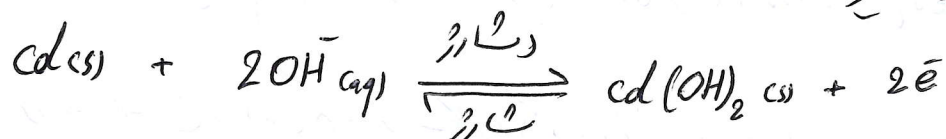
این سلول ها را سلول های نیکل - کادمیم نیز می نامند. مشخصه این سلول ها، طول عمر زیاد، سرعت شارژ و دشارژ زیاد، و دشارژ و دشارژ تقریباً ثابت و عملکرد خوب در دماهای کم است. ولت قیمت کادمیم چندین برابر سرب است، هر چند انتظار می رود این اختلاف کاهش یابد، زیرا کادمیم به عنوان محصول جانبی در تولید و فرآوری (در دست) می آید. نمایی این سلول ها به صورت زیر است:



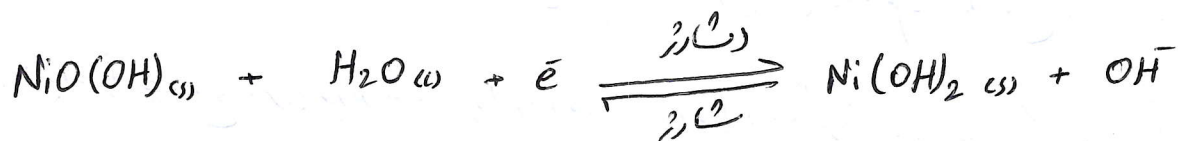
واکنش کلی این سلول به شرح زیر است:



واکنش الکترودهای الکترود مثبت به صورت زیر است:



واکنش الکترودهای الکترود مثبت به صورت معادله زیر است:



الکترولیت مورد استفاده محلول آب هیدروکسید نیاسیم با غلظت حدود 20-28 درصد وزن است. معمولاً حدود 1-2٪

نیاسیم هیدروکسید به چنین الکترولیت های اضافه می شود تا از جمع شدن و جیدین  $NiO(OH)$  به الکترود جلوگیری شود.

## پیل های سوختی (Fuel cells)

مقدمه

پیل های سوختی نوعی سلول الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی گازها را مستقیماً به الکتریسیته و گرمای تبدیل می کنند.  
در پیل های سوختی هدف استفاده از هر چه بقیه از انرژی آزاد حاصل از سوختن سوخت های مایه هیدروژن، کربن مونوکسید، متانول (متانول یا متان) و تبدیل آن به انرژی الکتریکی است. روش کار در پیل های سوختی با باتری های دیگر متفاوت است.  
یکی از محدودیت های کاربرد پیل های سوختی، کاربرد آن ها به عنوان منابع انرژی الکتریکی برای سفینه های فضایی از جمله آپولو (Apollo) و جیمینی (Gemini) و برنامه های شاتل های فضایی ناسا (NASA) در آمریکا بوده است. مراحل تبدیل انرژی از سوخت های متداول چندین مرحله دارد:

انرژی الکتریکی → انرژی مکانیکی → انرژی گرمایی → انرژی شیمیایی

به علت اتلاف انرژی بازدهی چنین سیستم هایی کم است. در پیل های سوختی نظیر هر سلول الکتروشیمیایی دیگر، انرژی شیمیایی سوخت، مستقیماً به انرژی الکتریکی قابل مصرف تبدیل می شود، بنابراین بازدهی عملی بسیار است:

انرژی الکتریکی → انرژی شیمیایی

## اساس کار پیل های سوختی

در یک سلول الکترولیز، آب با عبور جریان الکتریکی به هیدروژن و اکسیژن تبدیل می شود در حالی که در سلول سوختی اکسیژن و هیدروژن با یکدیگر ترکیب شده و جریان الکتریکی کوچکی تولید می کنند:

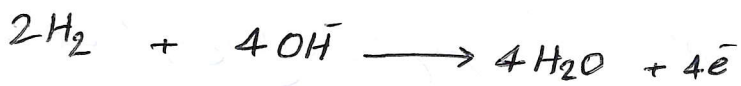


در پیل سوختی آزاد شدن انرژی الکتریکی، به جای انرژی گرمایی صورت می گیرد. و این تولید شده در یک پیل سوختی بسیار ناچیز

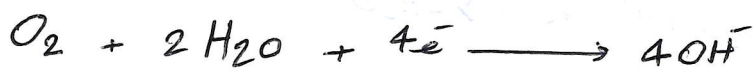


با توجه به واکنش کلی پیل سوختی، مشخص است که برای هر مولکول اکسیژن (دو مولکول هیدروژن نیاز است. باید دقت کرد که الکترولیت فقط باید اجازت عبور یون های  $H^+$  را بدهد و الکترولیت ها اجازه عبور نداشته باشند، در غیر این صورت الکترولیت ها از الکترولیت عبور می کنند و از مدار خارج می شوند و پیل سوختی نمی تواند کار کند.

در یک پیل سوختی با الکترولیت قلیایی، واکنش کلی یک است اما واکنش های الکترود متفاوت است. در یک قلیا، یون های هیدروکسید ( $OH^-$ ) متحرک هستند. در آن دانی یون ها با هیدروژن واکنش می دهند و انرژی الکتریکی را تولید می کنند:



در کاتد اکسیژن با الکترولیت قلیایی واکنش می دهد تا یون های  $OH^-$  تولید شود:



برای این که این واکنش ها به درستی انجام شوند، باید یون های  $OH^-$  در الکترولیت متحرک باشند و یک مدار الکتریکی

برای عبور الکترولیت ها از آن تعبیه کنند و مورد استفاده باشد. در این جا می بینیم که محلول اسید، هیدروژن مصرفی (دو برابر اکسیژن

است.

انواع زیادی از پیل های سوختی با الکترولیت های مختلف وجود دارند و واکنش های کاتدی و آنودی در هر مورد متفاوت است.

### سوخت و اکسیدان پیل سوختی

در پیل سوختی از واکنش کربان گازی، میع و جامد استفاده می شود. از واکنش کربان گازی می توان به هیدروژن، آمونیاک

هوا و اکسیژن، از واکنش کربان میع می توان به الکل ها، هیدروکربن ها و هیدرازین و از واکنش کربان جامد

می توان به زغال و هیدریدها و فلزات اشاره کرد. به عنوان مثال به برخی از واکنش ها اشاره می شود.



## انتقال سری پیل ها، سوخته

ولتاژ یک پیل سوخته کم می باشد. برای اغلب کاربردها ولتاژ یک پیل تنها کافی نیست و باید یک سری از سلول ها را به صورت سری ولتاژ یک پیل سوخته کم می باشد. برای اغلب کاربردها ولتاژ یک پیل تنها کافی نیست و باید یک سری از سلول ها را به صورت سری به یکدیگر متصل کرد. یکی از روش ها اتصال سری سلول ها، سوخته انتقال کوته ها، هرگز آند به کاتد سلول بعدی است. مشکل این روش جاری شدن الکترون ها در سطح الکتروشدها برای جمع شدن در کوته ها، بالا می رود (نقطه اتصال) الکتروشدها است. این موضوع باعث افت ولتاژ می شود. یک روش بهتر، اتصال سلول ها با استفاده از یک صفحه، (وقطبی) است. صفحه های (وقطبی) در پیل سوخته ظاهر به نام صفحه ها، جداکننده معروف اند. در ساختار پیل سوخته با صفحه ها، (وقطبی)، الکترون ها از الکتروشدها به صفحات (وقطبی) جریان پیدا می کنند و صفحه ها، (وقطبی) نگهدارنده، محافظت و استحکام ساختار پیل را برعهده دارند. محکم و صفحه ها، (وقطبی) را به طور خلاصه می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

- ایجاد اتصال الکتریکی بین واحدها، پیل سوخته در یک سری سلول سوخته
- به عنوان ساختار نگهدارنده (نگه گاه) عمل می کنند.
- تأمین کانال ها، جریان گازها جهت تغذیه اکسیرن به کاتد و گاز سوخته به آند

• جدایی فیزیکی بین سلول ها، سری پیل سوخته

• انتقال جریان الکتریکی به خارج از هر سلول

• محمل آب به خارج سلول

## انواع پیل سوخته

امروزه پیل ها، سوخته را از دیدگاه های مختلف بررسی می کنند. مهم ترین نوع طبقه بندی برای سرام، نوع الکترولیت



اگر چه پیل سوخته دارای غشای تبادل پروتون برای اولین سفر فضا ناسا به کار رفت، ولی آن با پیل سوخته قلیایی، سفینه آپولو را به سطح مریز رساند.

مزیت اصلی در این نوع پیل ها، سوخته کم بودن پتاسیل اضافی در سطح کاتد، نسبت به الکترولیت اسیدی است. در ضمن الکترودها از فلزهای ارزان کمتری می شوند و الکترولیت از سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید که ارزان اند، حلالیت زیاد و خوردگی نسبتاً کم دارند و تمهید می شود. الکترولیت در پیل سوخته قلیایی شامل 34 تا 46٪ KOH است. شکل رسوبات کربن در الکترولیت در حضور  $CO_2$  از معایب این گونه پیل ها است. چون حلالیت پتاسیم کربنات به نسبت از سدیم کربنات است. محلول از پتاسیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت استفاده می شود.

### پیل های سوخته قلیایی با الکترولیت متمرکز

در این نوع پیل ها، محلول KOH به عنوان الکترولیت پیل، هیدروژن در سطح آنود و هوا در سطح کاتد گردش می کنند. در این جا  $CO_2$  هوا تا حدی کارایی پیل را کاهش می دهد زیرا  $CO_2$  با  $OH^-$  واکنش می دهد و غلظت  $OH^-$  را در الکترولیت کاهش می دهد.



- عیب این نوع پیل ها، سوخته نیاز به پمپ است و مانع می شود خوردند. از طرفی سمات چنین سیستم ها، که از هر موقعیت و جهت قادر به کار باشند مشکل است. بنابراین این نوع پیل ها عبارتند از:
- الکترولیت در حال گردش، می تواند به عنوان یک سیستم خنک کننده در پیل سوخته عمل کند.
- مصرف آب در سطح کاتد باعث می شود که غلظت الکترولیت افزایش یابد به طوری که الکترولیت جامد شود. در هر صورت گردش الکترولیت و تنظیم غلظت آن این مشکل را کمتر می کند.



(proton exchange membrane)

پیل سوختی دارای غشای تبادل پروتون (PEM)

این نوع پیل ها را پیل سوختی پلیمر جامد (SPFC) (solid polymer fuel cell) نیز نامند. این نوع پیل ها

برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ توسط شرکت جنرال موتور برای فضا پیماهای ناسا طراحی شده است. الکترولیت، یک

پلیمر هادی یون است که هر طرف آن یک الکترود مستعمل با سطح کاتالیز شده متصل است. یون متحرک در این پلیمر ها، یون

$H^+$  یا پروتون است و از این نظر اصول کار این پیل ها شبیه پیل های سوختی با الکترولیت اسیدی است.

الکترولیت پلیمری در دما کم کار می کند که این باعث نریزت معاف پیل های PEM می شود که سلول به سرعت شروع به کار

می کند. نامفون یکی از پلیمر های است که به صورت تجاری برای ساخت این نوع غشاهای استفاده می شود.

پیل های سوختی PEM برای استفاده در ماشین ها، اتوبوس ها و بسیاری از کاربردهای مربوط به حمل و نقل به ندرت

توسعه یافته اند. فناوری پیل های PEM شرایط کار ملایم گری نیست به دیگر پیل های سوختی دارد و فناوری آن به حد

کافی توسعه یافته تا وارد مرحله تجاری شود.

طرز کار الکترولیت های پلیمری

برای ساخت غشای الکترولیت پلیمری، پلیمر تترافلورو اتیلن (PTFE) را با استفاده از گروه های جانبی متحرک

به  $-HSO_3$  - سولفون دار می کنند. گروه  $-SO_3H$  به صورت یون پیوند دارد و انتهای زنجیر جانبی واقعاً شامل یون

$-SO_3^-$  است. در واقع برهم کش قوی بین یون های  $H^+$  و  $-SO_3^-$  وجود دارد. گروه های جانبی پلیمر ها، خاصیت آبروستی

(hydrophilic) دارند به عبارتی گروه های  $-SO_3H$  تمایل شدیدی برای جذب  $H_2O$  دارند. به عبارتی دیگر در نامفون

کاتالیزور سوار شده روی کربن را به دوروش در سلول تثبیت می کنند:

• ذرات کاتالیزور سوار شده روی کربن را روی پارچه یا کاغذ کربنی (Carbon paper or cloth) تثبیت می کنند.

این ترتیب یک الکترود مجزا محسوب می شود.

• ذرات کاتالیزور سوار شده روی کربن را مستقیماً روی الکترولیت پلیمری تثبیت می کنند.

ذرات کاتالیزور سوار شده روی کربن از یک طرف به الکترولیت و از طرف دیگر به لایه تقویر گاز متصل می شوند. لایه تقویر گاز

معمولاً از جنس کاغذ کربنی یا پارچه کربنی است.

(phosphoric acid fuel cell)

پیل سوختی فسفریک اسید

اولین کارهای تحقیقاتی در زمینه پیل های سوختی در محیط اسیدی صورت گرفته است. PAFC مبتنی بر یک

الکترولیت سکن  $H_3PO_4$  است که در دمای  $220 - 180$  درجه سانتیگراد کار می کند. در این سیستم، الکترودهای کربنی روی

تکمه گاه متخلخل هادی قرار گرفته اند و کاتالیزور اکسید و کاتد، ذرات پلاتینی محبوس شده روی کربن می باشد. الکترولیت

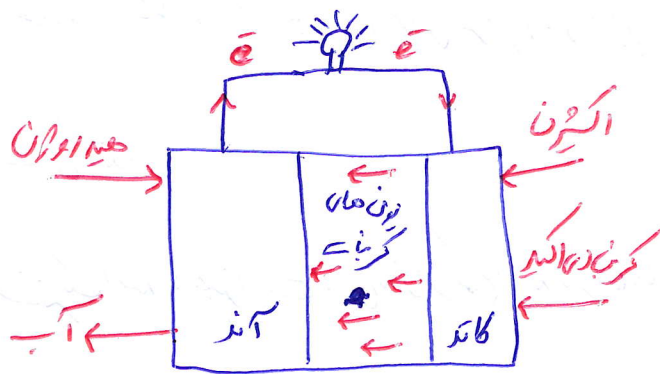
$H_3PO_4$  غلیظ جذب شده در زمینه جامد (مانند سیلیکا متخلخل) است. البته در آغاز اسید به حالت محلول به

کار رفته است. پلاتین تنها کاتالیزور فعال مناسب در این محیط است و ترکیبات گوگرد و مونوکسید کربن برای کاتالیزور

پلاتین سم محسوب می شوند. PAFC شبیه به پیل سوختی PEM کار می کند.

اسید فسفریک ( $H_3PO_4$ ) تنها اسید معدنی محلول با جویان پایداری کربنی، نیسایر و الکترولیت های

مناسب است و عمر نسبتاً کم در دماهای بالاتر از  $150$  درجه سانتیگراد. اسید فسفریک خالص (۱۰۰٪) در پیل های



به علت این که واکنش آند در دماهای زیادتر، نسبتاً سریع است. این پیل‌ها نیاز به الکترولیت کاتالیست ندارند.

### پیل سوختی اکسید جامد (Solid oxide fuel cell)

SOFC نوعی پیل حالت جامد است که از یک ماده سرامیکی هادی یون به عنوان الکترولیت استفاده می‌کند. در این پیل‌ها معمولاً از هیدروژن یا مخلوط از هیدروژن و کربن مونوکسید به عنوان سوخت استفاده می‌شود. SOFC شبیه MCFC است با این تفاوت که یون  $O^{2-}$  از سمت کاتد به سمت آند حرکت می‌کند. بنابراین آب در سطح آند تشکیل می‌شود. تا همین اواخر پیل‌های سوختی اکسید جامد بر پایه الکترولیت  $ZrO_2$  (زیرکینا) با یک مقدار جزئی  $Y_2O_3$  (یوتریا) بودند. در دماهای بیشتر از  $800^\circ C$ ،  $Y_2O_3$  تبدیل به یک هادی برای یون‌های  $O^{2-}$  می‌شود. این نوع پیل‌ها معمولاً در دماهای  $800 - 1100^\circ C$  کار می‌کنند.

آند SOFC معمولاً یک سرامیک زیرکینا با کس فلز نیکل است ( $Ni/ZrO_2$ ) که به علت هدایت الکتریکی زیاد و پایداری بسیار در شرایط پیل تهیه شده است.

بیشتر کاتدهای SOFC از اکسیدهای هادی مخلوط مواد هادی سرامیکی هادی یون ساخته می‌شوند.



## فصل پنجم: استخراج و پالایش فلزات به روش های الکتروشیمیایی

### تولید الکتروشیمیایی فلزات از نمک های مذاب

خواص گونه های یونی در نمک مذاب تقریباً مشابه محلول های آبرسان است. در نمک های مذاب و در دماهای زیاد سرعت واکنش الکتروشیمیایی زیاد و پتانسیل اضافی معمولاً کم است. در برخی شرایط یک افت ولتاژ ناخواسته به نام اثر آند (Anode effect) در سطح آند ظاهر می شود که باعث جرقه می شود و ولتاژ سلول را به مقدار زیادی افزایش و کاهش می دهد. در این حالت گازهای تولید شده می توانند سطح آند را بپوشانند.

در برخی موارد محصول های فلزی در نمک مذاب حل شده و اکسید می شوند که باعث ناگوار آمدن جریان به خصوص در دماهای زیاد می شود. الکترولیز نمک های مذاب بایستی در حد ممکن در چگال جریان زیاد انجام شود. اگر یک اختلاف دما در سلول به وجود آید، فلز حل شده در نواحی که دما کمتر است فوق الشیاع می شود و به صورت ذرات ریز رسوب می کند این «مه فلزی» (metal fog) ممکن است در سطح آند یا در توده الکتروشیمیایی اکسید شود و باعث کاهش بهره جریان برای ترسیب فلز شود. به همین دلیل، الکترولیز نمک های مذاب در حد ممکن باید در دماهای کم انجام شود تا به جبهه جریان زیاد شود. در هر صورت باید توجه داشت که الکترولیز نمک مذاب باید در یک دما ثابت انجام شود تا اثر کند و تشکیل مه فلزی به حداقل برسد.

در برخی موارد فشار بخار بالای الکتروشیمیایی و محصول ها در دما زیاد باعث مشکلات می شوند. نقطه ذوب یک

## تولید آلومینیوم

آلومینیوم فراوان ترین فلز موجود در جهان است. همگی کشورها منابع عظیمی از مواد آلومینیوم دارند در اختیار

دارند ولی فرایندهای تولید آلومینیوم فلزی از اغلب این ترکیبات هنوز اعتقادی نیست.

تلفیق غیرعادی سبکی و استحکام سبب شد. است تا آلومینیوم برای بسیاری از کاربردها که فلزات دیگر نتوانسته کار رود.

در شرایط هم وزن، رانندگی آلومینیوم دو برابر مس است. آلومینیوم با فلزات دیگر مثل مس، منیزیم، روی، سلیسیم

کرم و منگنز آلیاژ می شود و طبعاً سبب می شود آن افزایش می یابد.

تولید آلومینیوم با الکترولیز  $Al_2O_3$  (آلومین) موجود در کریولیت دیگر از محکم ترین فرایندهای الکترولیز برای

برای الکترولیت مذاب است.



در سال 1886 دو دانشمند دیگر به نام هال (Hall) در آمریکا و دیگر به نام هرولت (Heroult) در فرانسه

به طور جداگانه تولید آلومینیوم را از الکترولیز کریولیت مذاب کشف کردند و این فرایند به نام فرایند هال-هرولت معروف

شد. با این کشف بلافاصله فرایند بایر برای تولید آلومینیوم توسعه یافت و امکان تولید انبوه و تجاری آل فراهم شد.

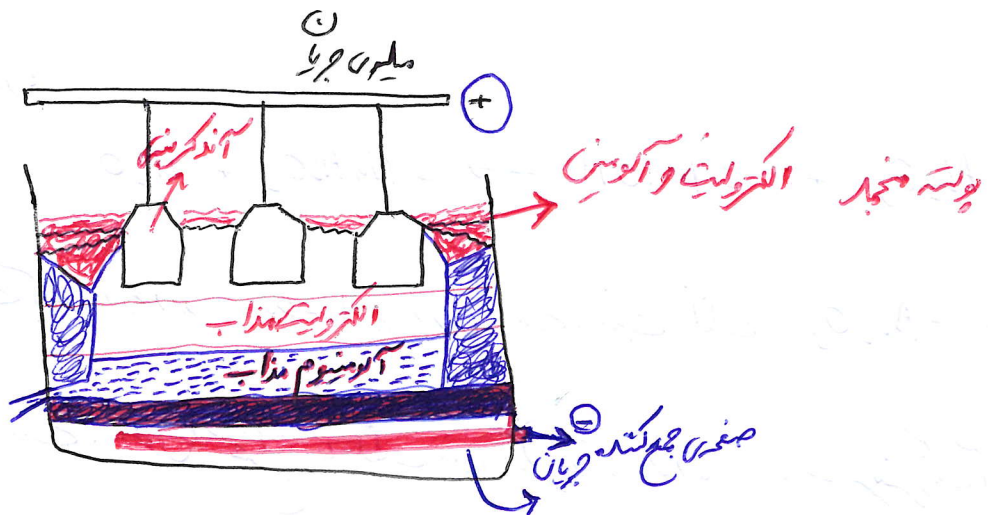
ترکیب  $Al =$  به طور گسترده در جهان به صورت اکسید، سیلیکات و اشکال دیگر وجود دارند و فقط بوکسیت (Bauxite)

که در آن آل اکسید آلومینیوم آب دار و مقدار ناخالصی (به طور عمد، اکسید آهن) است، به علت تفاوت و مسائل

اقتصادی، به عنوان ماده اولیه در فرایند بایر استفاده می شود.

## فراندهال - هرولت برای تولید آلومینیوم

دیل های برکافت ظروف فولادی بسیار بزرگی هستند. در داخل هر یک بخش کاتد وجود دارد که با آمیزه ای کوبیده قیر و زغال آنزاسیت یا لگ چته شده توسط عبور جریان برق به شکل درجا، یا قطعات پیش چته و به هم چسبیده، کاتد پوشش داده می شود. میله های بزرگ فولادی که به عنوان جمع کننده جریان کاتد عمل می کنند در قسمت کف آکسری محافظ قرار داده می شوند و از طریق سوراخ های که در پوسته تعبیه شده به میله های جریان کاتد متصل می گردند.



در فراندهال - هرولت از دو نوع دیل استفاده می شود، یکی با آندهای چند تایی پیش چته و دیگری با آند خود پر یا سودر برگ (Soderberg). در هر دو نوع، آندها از قسمت فوقانی سیم به شکل متعلق تار در محفظه پیل ادامه می یابند و به یک میله جریان حرکت آند متصل می شوند به طوری که وضعیت محوری آن ها را می توان تنظیم کرد. بلوک های پیش چته آند از مخلوط لگ نفت - گیس شده کم خاکستر با قیر یا قطران ساخته می شوند. زیر پرش هیدرولیک شکل داده می شوند و با دما  $1100^{\circ}C$  چته می گردند.



آلومنیوم بسیار خالص از محصول معمولی به طور قابل ملاحظه ای متفاوت است. تقاضای آلومنیوم بسیار خالص برای صنعت الکتریکی، ترنیتا و تولید آلیاژهای خالص، برخلاف این کاربردها هستند.

پالایش آلومنیوم با سلول الکترولیتی خاص به نام «الکترولیز کننده سه فاز» «Three phase electrolyzer».

مطابق شکل زیر انجام می شود که اندک آلومنیوم در 35-30٪ مس است، چگالی

آلیاژ  $Al-40\% Cu-30\%$  در  $700^\circ C$ ،  $3.40-3.05 g/cm^3$  است. الکترولیت مذاب از ترکیب  $AlF_3$

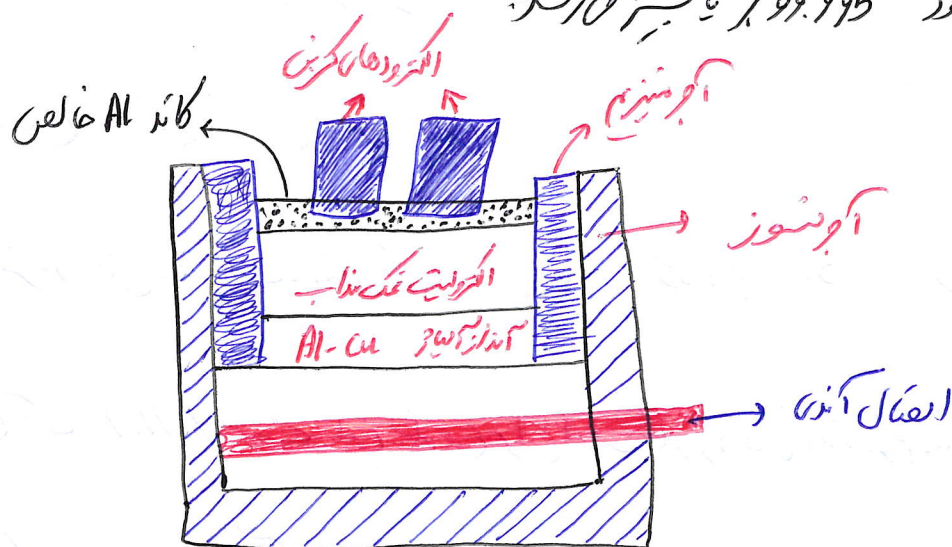
$NaF$ ،  $BaF_2$  و  $CaF_2$  و چند نمک دیگر تشکیل شده است. چگالی الکترولیت 23٪  $AlF_3$

$NaF$  17٪ و  $BaCl_2$  60٪ در حدود  $2.7 g/cm^3$  در  $740^\circ C$  است. بنابراین آلومنیوم خالص که چگالی

23٪ دارد، در بالای سلول جمع می شود، در حالی که آلیاژ آند در پایین سلول قرار دارد، بنابراین سه فاز

آلومنیوم مذاب، آند آلیاژ مذاب و الکترولیت مذاب در سلول پدیدار هستند. خلوص آلومنیوم رسیده

روان کاتد به حدود 99.995٪ یا بیشتر می رسد.



در عمل ترکیب در صد آلیاژ آند در طی الکترولیز تغییر می کند و الکترولیت مذاب به طور جزئی آلومنیوم می شود چون

I.G. ترکیب در حد بسیار پیچیده تر است.

حس داخل سلول I.G. لزائیل است و آنزیم‌ها، بالیه‌ها، تیزکرافت و مفع‌ها، کاتدائیل به صورت عمودی در

سلول قرار گرفته اند. گاز کلر تولید شده در آن، در بالای سلول جمع می‌شود. سلول کاملاً بدون منافذ است و نمک منیزیم مورد

استفاد بدون آب است. واکنش آن در تجربه تصعید کلر با مقدار جزئی مصرف آن در کرافت است. بنابراین طراعی ساد

برای سلول امکان پذیر است. چون خوراک ورودی در سلول داو نمک آبدار است، تا حدودی الکترولیز آب به همراه

مقاومت شدن کلر انجام می‌شود که تا حدودی باعث مصرف آن در کرافت نیز می‌شود. سلول داو طوری طراحی شده است که

امکان تغییر میله‌ها، کرافت را به آب ناسمعیات سازد. غلظت کلر در گازهای تولیدی سلول به کم و در حد 1-5٪

است. اجزای دیگر در گاز سلول  $CO_2$ ،  $HCl$  و چند گاز دیگرند.

در واحد داو گاز سلول با آب شسته می‌شود تا  $HCl$  آن جذب شود که از آن برای خنثی کردن رسوب هیدروکسید منیزیم

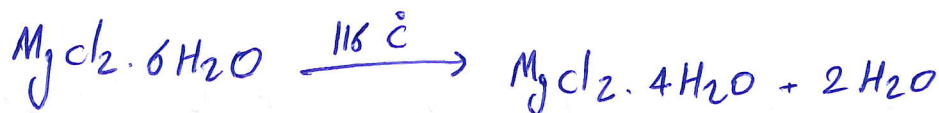
آب دریا استفاد می‌شود.

دو نمک معدنی کارنا لیت ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) و دولومیت ( $MgCO_3$ ،  $CaCO_3$ ) مواد اولیه معدنی مورد

استفاد در تهیه منیزیم هستند. منیزیم کلرید با زیاده از آب اقلنوس هائیز مورد استفاد کلر می‌گیرند. آب گریز از مواد

معدنی که به ازای 6 مول  $H_2O$  به ازای یک مول  $MgCl_2$  است، برخی مواقع مشکل است. چهار مولکول آب

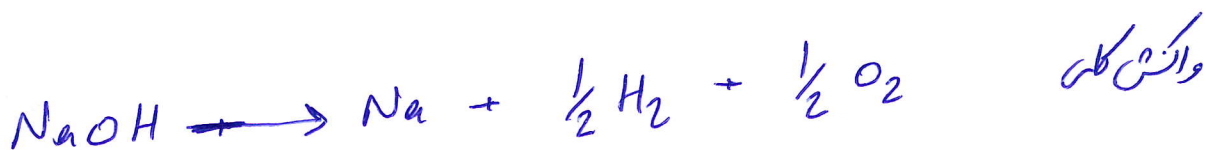
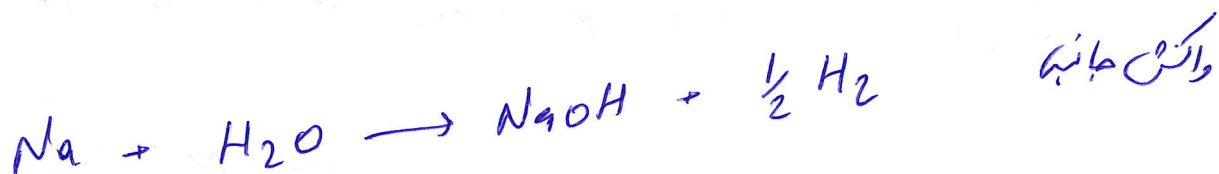
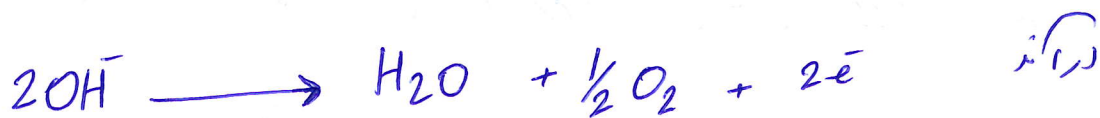
به راحتی با جوار دادن جدا می‌شوند، اما نمک آبگیری شده به اکسید تبدیل می‌شود:



استیل با فلز  $\text{Ca}$  5 و عقیق  $\text{Ca}$  6 تشکیل می‌دهد. این که در یک کوره قرار گرفته است. کاتد استیل در وسط سلول قرار می‌گیرد و توسط یک توربیلنیک از جنس استیل احاطه شده است. در خارج از توربیلنیک آندهای آهن قرار گرفته‌اند.

نقطه ذوب سود سوزاگر خالص  $318^\circ\text{C}$  است، اما سود سوزاگر تجاری به علت مقدار کمی ناخالصی‌ها در  $300^\circ\text{C}$  ذوب می‌شود. بنابراین دماهای اجزای سلول کاستر در گستره  $320-310^\circ\text{C}$  قرار دارد. در دماهای بیشتر سدیم تولید می‌شود. در کاتد در الکترولیت نمک مذاب حل می‌شود و باعث کاهش هدایت می‌گردد.

برای سلول باید سود سوزاگر بسیار خالص تهیه کرد و اگر نه سلول به وسیله ناخالصی‌ها به ویژه  $\text{NaCl}$  سدیم می‌بندد. واکنش شیمیایی در سلول کاستر برای تهیه سدیم فلزی طبق معادله زیر انجام می‌شود:



اگرچه الکترولیز  $\text{NaCl}$  مذاب از نظر تئوری در مقایسه با فرایند کاستر ساده و مناسب است، ولی فناوری مورد استفاده به علت دمای ذوب بالای  $\text{NaCl}$  ( $803^\circ\text{C}$ ) بسیار پیچیده تر است. واکنش‌های سلول الکترولیز  $\text{NaCl}$

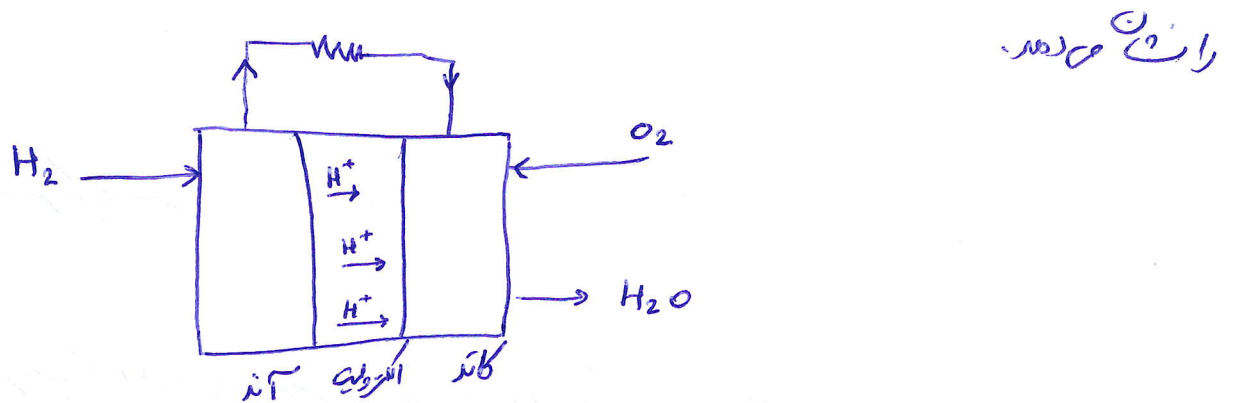
عبارت می‌شود که:





ولی به علت پایداری بیشتر نسبت به سایر اسیدها جهت استفاده در این نوع پیل سوختی ارجحیت دارد. پیل سوختی متفرک اسید به  $\text{CO}_2$  حساسیت نداشته و حفور  $\text{CO}$  تا حد 1-2 درصد شکل ایجاد نمی کند. کاتالیز مورد استفاده در پیل سوختی متفرک اسید پلاتین و پالادیوم که برای تکه دارن اسید به کارن رود از جنس مسیم کاربرد (SiC) است. بازه الکتریکی این نوع پیل سوختی در حد 5-40٪ است، که با استفاده از طرایی حاصل از واکنش

الکتروشیمی در کاربردهای توان برق و حرارتی (CHP) Combined Heat and Power، میزان بازده کلی (الکتریکی و حرارتی) به 85٪ افزایش می یابد. اکنون پیل ها سوختی متفرک می توانند 200 کیلووات سفول به کار وایند. واحدهای باتوان 11 مگاوات در حال تست هستند. ساختار کلی یک پیل سوختی متفرک اسید



واکنش ها می آید، کاتد و واکنش کلی در زیر آمده است:



3. پیل سوختہ کرنا سے مذاب

پیل سوختہ کرنا سے مذاب گامقہ متعارف از سیر انواع پیل سوختہ عمل مرناید. الکترولیت این پیل ها ترکیب از

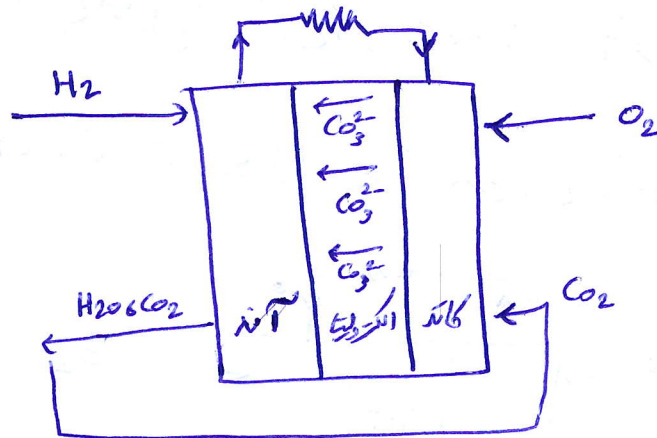
مذاب کرنا سے عک ها مریاند. دو نوع ترکیب که اکنون بهترین کاربرد را دارند، ترکیب سدیم کرنا سے ولیم کرنا سے

و یا پتاسیم کرنا سے ولیم کرنا سے مریاند که در مارسیس از عین  $LiAlO_2$  نگهداری مریاند. به واسطه

دما کارکرد بالا این نوع پیل سوختہ، شکل به عنوان آند و اکسید شکیل به عنوان کاتد استفاده مریاند. و نیاز به

استفاد از فلزات کمیاب در الکترود ها این پیل سوختہ نیست. ب خاطر این نوع پیل سوختہ در زیر مریاند.

مریاند:



برای ذوب کرنا سے عک و دسیان به هدایت یون هیدروژن در الکترولیت، پیل سوختہ کرنا سے مذاب در دما بالا 600

تا 700 درجه سانتیگراد کار مریاند. لزان این پیل ها در خانوادہ پیل ها سوختہ دما بالا طبقه بندی مریاند.

