

О.В.Черныш  
ова,  
Д.В.Дробот,  
В.И.Чернышо  
в

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЯ

УДК 541.13 + 669.3

**Р**абота касается изучения процесса электрохимического растворения никеля, осажденного из промвод электрохимическим способом. В работе определено влияние основных параметров технологического процесса - потенциала, температуры, рН раствора, скорости потока электролита, состава электролита на процесс растворения никеля.

Важное место в технологии очистки сточных вод, водоподготовке и создании замкнутых циклов водоснабжения занимают электрохимические методы. Наиболее простым в реализации является метод электроэкстракции металлов. Метод успешно применяют для извлечения некоторых благородных и цветных металлов из отработанных электролитов и промрастворов. Возвращение полученных таким образом металлов в технологический цикл, например, для приготовления электролитов, представляется важной производственной задачей. В статье рассматривается анодное растворение никеля, осажденного в процессе его выделения из промвод.

Литературные данные, касающиеся анодного растворения никеля ограничены.

Работы [1-2] посвящены исследованиям по влиянию свойств никелевого анода (состояние поверхности, дополнительная обработка, наличие примесей) на скорость растворения.

Химический состав никелевых анодов приведен в таблице 1 [3].

Так, никель марки Н-0 по сравнению с подвергнутым электроннолучевому или огневому рафинированию (марка Н-4) растворяется при анодной поляризации в 1 н.  $H_2SO_4$  с большей скоростью и переходит в пассивное состояние при более положительных потенциалах. Было установлено, что содержание серы, меди в никелевых анодах оказывает благоприятное действие на растворение, при этом пассивация анода наступает при более положительных значениях потенциалов [2].

Кроме того, в промышленности при электролизе не используют аноды из электролитного никеля, и, как следствие, анодное поведение чистого никеля изучено недостаточно, не ясен и механизм процесса. Помимо этого, неполно отражено влияние сугубо технологических параметров на процесс анодного растворения – скорости перемешивания, температуры.

Таблица.1 Химический состав никелевых анодов различных марок.

Марка	Химический состав, %								
	Ni+Co, не менее	В том числе Co, не более	Примеси, не более						
			C	Mg	Al	Si	P	S	Mn
Н-0	99,9	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Н-1у	99,95	0,10	0,01	0,001	-	0,002	0,001	0,001	-
Н-1	99,93	0,10	0,01	0,001	-	0,002	0,001	0,001	-
Н-2	99,8	0,15	0,02	-	-	0,002	-	0,003	-
Н-3	98,6	0,7	0,10	-	-	-	-	0,03	-
Н-4	97,6	0,7	0,15	-	-	-	-	0,04	-

Марка	Химический состав, %								
	Примеси, не более								
	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi
H-0	0,002	0,001	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
H-1y	0,01	0,015	0,0010	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
H-1	0,02	0,02	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0006
H-2	0,04	0,04	0,005	-	-	-	-	0,01	-
H-3	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
H-4	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-

Целью работы явилось исследование процесса растворения никеля, осажденного из промвод, образующихся на одной из стадий переработки электронного лома, содержащего драгметаллы, при гальваническом снятии покрытий.

Лабораторная установка для изучения процессов осаждения и растворения никеля из промвод представляет собой специализированный электролизер с проточными камерами. Общий вид установки представлен на рис. 1.

Проточный электролизер, предназначенный для электрохимического осаждения никеля, обеспечивающий фильтрацию электролита через графитовую ткань, состоит из двух основных узлов: вспомогательной проточной и рабочей проточной камер, между которыми находится мембрана МК-40. Во вспомогательной камере установлен свинцовый или титановый электрод, в рабочей камере установлен катод из углеродной ткани с пироуглеродом марки «ТПП – 50Р» (ТУ 1915-002011250473-97).

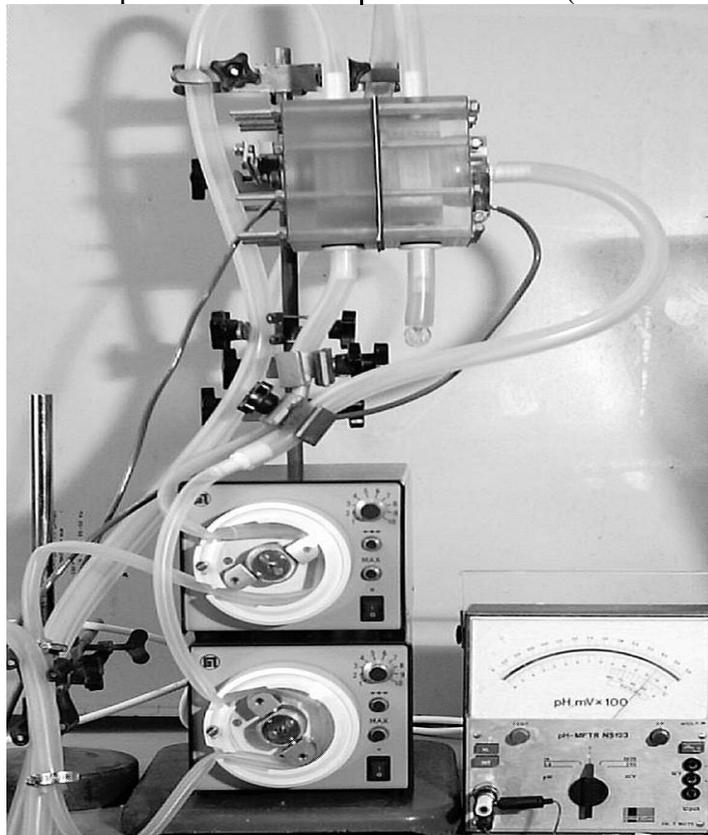


Рис. 1. Проточный электролизер марки «ТПП – 50Р».

В корпусе электролизера установлены опорные решетки, предотвращающие прогиб мембраны, который возникает при различном давлении в анодной и катодной камерах. В камерах смонтированы по две решетки, которые вместе со специальной конструкцией штуцеров, обеспечивают равномерный поток электролита вдоль поверхности электродов. Такая конструкция электролизера обеспечивает воспроизводимые и достоверные результаты исследований электрохимических процессов.

Для обеспечения работы установки в ее состав входят два перистальтических шланговых насоса марки «014», производства ИПБ РАН для обеспечения потока электролита в камерах электролизера с заданной скоростью (0 – 0,3 м/с), две накопительные емкости, два теплообменника, к которым подключен термостат, рН-метр, термометры. Все соединения выполнены силиконовыми трубками 12X1,5. Электролизер подключен к электрохимическому комплексу «ЭХК1012» [4].

Электролизер может работать в двух основных режимах. При подводе электролита через нижний штуцер рабочая камера работает как обычный проточный электролизер, а при подводе электролита через боковой штуцер в проточную камеру - как электролизер с фильтрующим электродом. Последний режим является наиболее эффективным при электроэкстракции никеля из

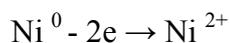
электролитов с малыми концентрациями, так как электролит подается непосредственно в зону, где происходят электрохимические реакции, тем самым достигается полнота осаждения никеля на катод. При такой подаче электролита обеспечивается равномерное осаждение никеля на поверхности графитовой ткани, а также равномерное растворение никеля при регенерации электрода.

При работе электролизера в режиме анодного растворения никеля в электролизер устанавливается титановый электрод, так как при периодическом использовании свинцового электрода в качестве катода наблюдается разрушение его поверхности вследствие отслаивания сульфатной пленки, образующейся при работе свинцового электрода в качестве анода при электроэкстракции никеля из промвод.

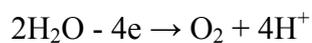
Значение рН и температура контролируются в накопительной емкости электролита при помощи рН-метра ТУР №5123, в накопительную емкость по мере необходимости добавляется раствор серной кислоты.

#### **Исследование процесса растворения никеля, осажденного в процессе его выделения из промвод.**

В общем случае при анодном растворении никеля в водных растворах возможными электрохимическими реакциями на аноде являются [5]:



$$E = -0,25 \text{ (В)} \quad (1)$$



$$E = +1,23 \text{ (В)} \quad (2)$$

Снятие поляризационных кривых и кривых деполяризации проводили в каждом опыте с новым составом электролита в зависимости от цели исследования, на чистой поверхности никелевого электрода и при контроле рН раствора и температуры.

Анализируя поляризационные кривые анодного растворения никеля в сульфатном растворе состава  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –

130 г/л,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 3,0 г/л при рН=3,0, полученные последовательным снятием (рис.2), можно утверждать, что растворение никеля (кривая 1) протекает в области потенциалов 0,04 – 0,36 В, затем следует быстрое возрастание потенциала электрода до значения 1,56 В, при котором происходит выделение кислорода по реакции (2).

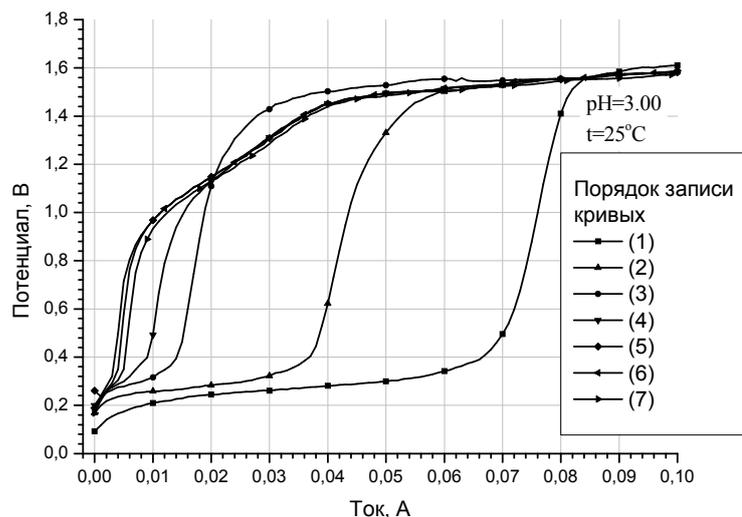


Рис. 2. Поляризационные кривые анодного растворения никеля в сульфатном электролите

При повторном снятии (кривые 2-7) участок растворения никеля на поляризационной кривой фактически вырождается, причем потенциал электрода в начале процесса сдвигается в более положительную область и составляет 0,16 В, на поверхности никелевого электрода уже

при потенциале 1,48 В начинает выделяться кислород. Такое поведение обусловлено пассивацией металла, что может быть вызвано как химическим взаимодействием с окислителем, так и вследствие анодного окисления. В общем виде это может быть представлено как:



Другая точка зрения [6-9] заключается в том, что пассивация поверхности обуславливается адсорбцией атомов кислорода на поверхности металла, с образованием диполей, отрицательные полюса которых направлены от поверхности металла к раствору, что и препятствует переходу металла в раствор. Вероятнее, что в реальных условиях образованию оксидных пленок на поверхности электрода предшествуют адсорбционные явления с последующим окислением никеля с образованием оксидной пленки.

Представленная на рис. 3 исходная кривая деполяризации (кривая 1) при анодном растворении никеля характеризуется наличием нескольких участков: начальный участок связан с растворением никеля, второй участок связан с пассивацией поверхности никелевого электрода и далее – участок

соответствует полностью запассивированной поверхности, на которой происходит выделение кислорода по реакции (2).

На повторно снятой кривой деполяризации (кривая 2) нет ярко выраженных участков соответствующих переходу в раствор ионов никеля, отчетливо видно, что вырождается и участок, связанный с пассивацией поверхности никелевого электрода, что свидетельствует о полной пассивации поверхности. Последующие кривые (кривые 3-7) деполяризации идентичны ходу третьего участка исходной кривой деполяризации, что соответствует полностью запассивированной поверхности никелевого электрода и характеризуется выделением кислорода. Следует отметить, что пассивация никелевого анода при таком составе электролита начинается очень быстро, рабочая плотность тока невелика.

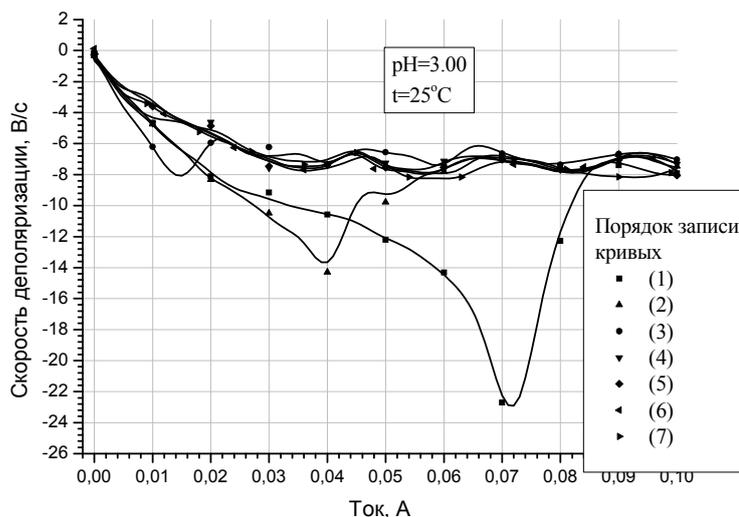


Рис. 3. Кривые деполаризации анодного растворения никеля в сульфатном электролите.

Для любой анодной реакции при сдвиге потенциала в положительную сторону вероятность и скорость протекания анодного окисления увеличивается. Равновесный потенциал этого процесса для большинства металлов характеризуется более положительной величиной, чем потенциал основной реакции ионизации и разряда ионов металла. За счет этого влияние поверхностных оксидных пленок на кинетику указанной реакции проявляется именно при растворении металла. Следует обратить внимание, что для металлов группы железа характерно

наличие адсорбированного кислорода на поверхности за счет действия кислорода воздуха, вследствие этого пассивация электрода при анодной поляризации наступает значительно быстрее по сравнению с электродом, поверхность которого полностью свободна от кислорода.

Для выявления влияния оксидных пленок на вид получаемых поляризационных кривых была проведена катодная обработка окисленной поверхности никелевого электрода. Результаты, иллюстрирующие процесс депассивации никелевого анода, отражены на рис.4.

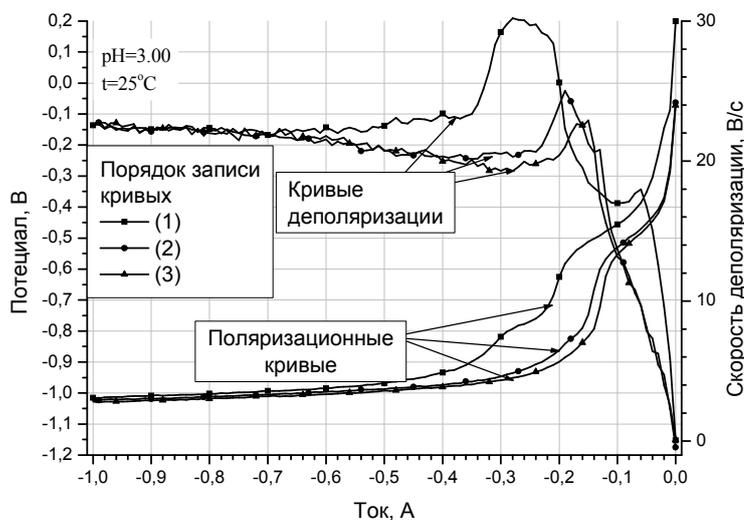


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые никеля в сульфатном электролите.

На катодных поляризационных кривых явно выражены несколько участков: первый участок в диапазоне значений потенциала 0,20 – -0,40 В связан началом выделения водорода, второй в области потенциалов -0,40 – -0,75 В – со взаимодействием водорода как с адсорбированным кислородом, так и с никелем. Вероятно, что взаимодействие водорода с никелем идет через образование гидридов. За счет протекания этих процессов происходит разрушение пассивирующей пленки. Третий участок поляризационной кривой характеризуется выделением водорода на поверхности никеля при потенциалах -0,75 – -0,90 В.

Повторное снятие катодных поляризационной кривой и кривой

деполяризации показывает, что участок поляризационной кривой, соответствующий взаимодействию водорода с адсорбированным кислородом, и с поверхностью электрода уменьшается, что свидетельствует об исчезновении оксидной пленки на никеле. Кроме того, четко прослеживается тенденция смещения начальных участков поляризационных кривых в область более электроотрицательных значений потенциалов примерно на 0,27 В. Таким образом, в результате катодной обработки проведена активация поверхности никелевого электрода, после чего было проведено его растворение. Полученные поляризационные кривые и кривые деполяризации анодного растворения представлены на рис.5.

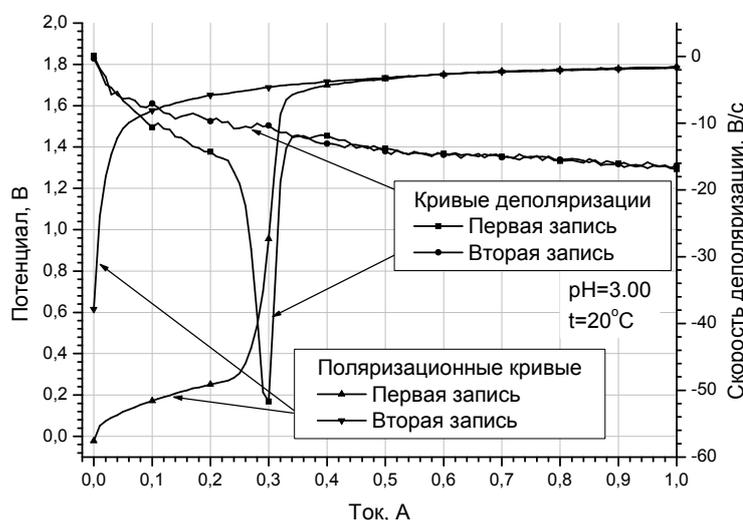


Рис. 5. Поляризационные кривые анодного растворения никеля в сульфатном электролите.

На исходной поляризационной кривой также можно выделить три участка, соответствующих уже описанным электрохимическим процессам: 1-й участок -0,04 – 0,28 В – растворение никеля, 2-й – 0,28 – 1,65 В – пассивация поверхности никелевого электрода, 3-й – 1,65 – 1,80 В – выделение кислорода на запассивированной поверхности электрода. Разделение соответствующих участков более четко представлено на кривой деполяризации.

Последующая поляризационная кривая характеризуется вырождением участка, соответствующего процессу ионизации никеля, происходит окончательная пассивация поверхности электрода, при этом происходит выделение кислорода,

причем бурное выделение кислорода наблюдается уже при потенциале 1,56 В. На кривой деполяризации нет характерных участков, что свидетельствует о том, что единственным процессом является выделение кислорода. Соответствующее трехмерное представление катодных и анодных поляризационных кривых приведено на рис. 6-7.

Скорость потока электролита практически не влияет на поляризационные кривые анодного растворения никеля. Несколько снижается поляризация электрода - потенциал начала растворения изменяется от 0,82 В при отсутствии перемешивания до 0,52 В при скорости потока равной 0,3 м/с (температура 20°C), и соответственно от 0,36 В до 0,16 В при температуре 40°C.

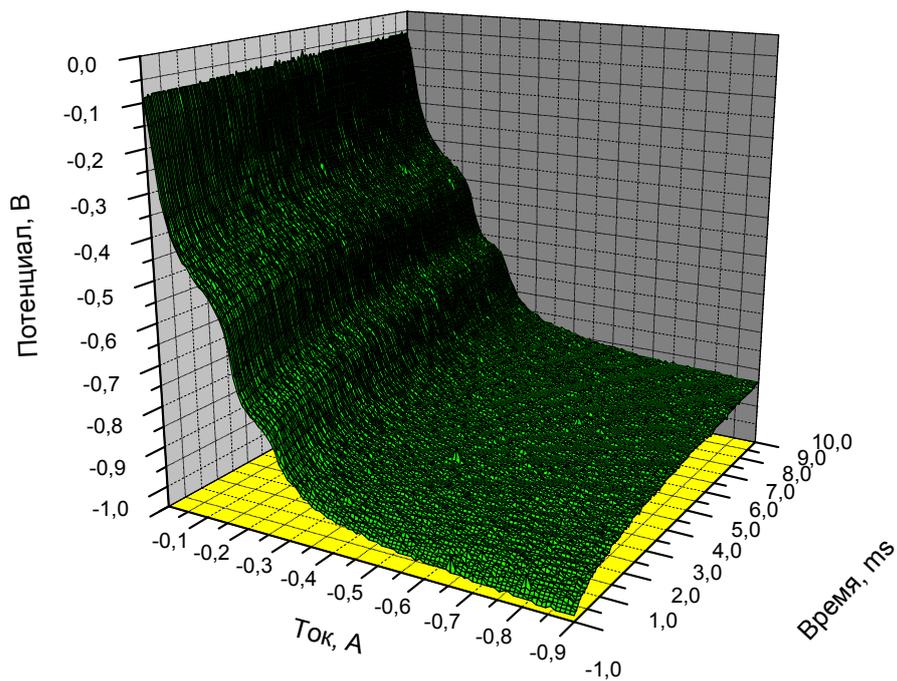


Рис. 6. Трехмерное представление поляризационных кривых никеля в сульфатном электролите.

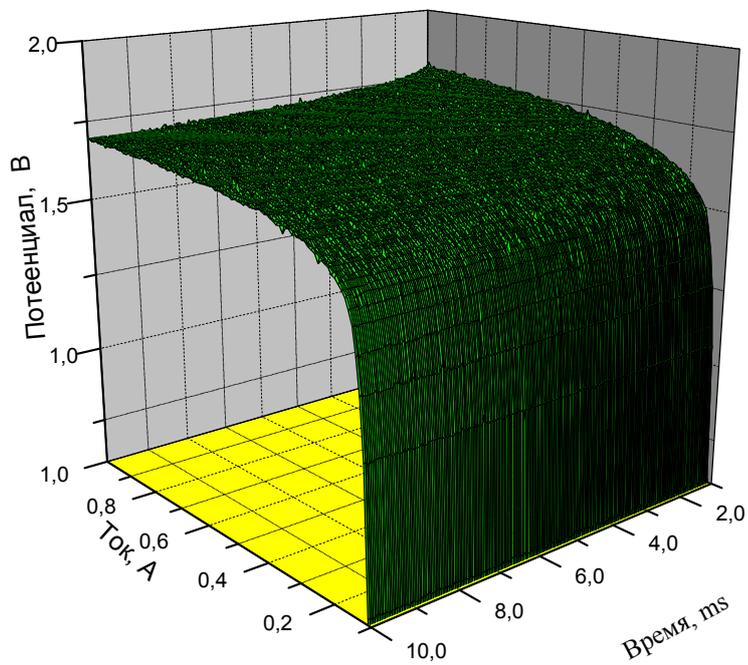


Рис. 7. Трехмерное представление поляризационной кривой анодного растворения никеля в сульфатном электролите.

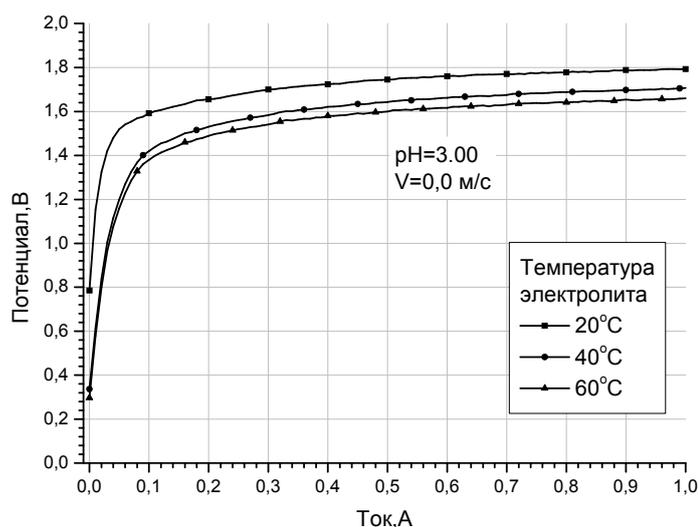


Рис. 8. Зависимость поляризационных кривых растворения никеля от температуры электролита.

Для определения влияния температуры на процесс растворения никеля была снята серия поляризационных кривых; полученные зависимости представлены на рис.8.

Анализируя представленные зависимости, можно говорить о том, что в целом температурный фактор оказывает деполяризующее действие на процесс разряда никеля.

Влияние температурной составляющей на величину деполяризации, количественно

выражаемой величиной сдвига потенциала растворения никеля в электроотрицательную область, при значениях температуры выше 40°C незначителен: при 40°C – величина потенциала составляет 0,32 В, а при 60°C – 0,28В. В сочетании с введением перемешивания электролита деполяризация за счет температурного вклада оказывается более ощутимой. Результаты полученных зависимостей представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние температуры и скорости потока электролита на величину потенциала растворения никеля в сульфатном электролите.

Температура, °С	Скорость потока электролита, м/с			
	0.0	0.1	0.2	0.3
20	0,80 В	0,68 В	0,52 В	0,80 В
40	0,32 В	0,22 В	0,14 В	0,16 В
60	0,28 В	0,16 В	0,10 В	0,12 В

Можно предположить, что в сульфатных растворах с рН больше 2 растворение никеля осуществляется через адсорбционно-химическое взаимодействие с молекулами воды. Косвенно это подтверждается образованием на поверхности никелевого электрода (рис. 9) гидратированных оксидных пленок при его растворении в сульфатном растворе с рН=3.0.

Положение меняется при переходе к более кислым растворам (рН≤3). Наблюдаемое в этом случае отсутствие влияния рН свидетельствует о том, что скорость растворения по рассмотренному механизму (адсорбционно-химическое взаимодействие с молекулами воды)

становится меньше скорости растворения по другим механизмам.

Как было показано ранее [9], скорость растворения никеля в кислых растворах существенно зависит от концентрации сульфат-иона. Можно предположить, что в этом случае растворение никеля осуществляется преимущественно через адсорбционно-химическое взаимодействие с сульфат-ионами.

Таким образом, скорость и механизм анодного процесса растворения металла в значительной степени зависят от состава раствора. Наиболее существенную роль в кинетике реакций играют анионный состав и рН раствора.

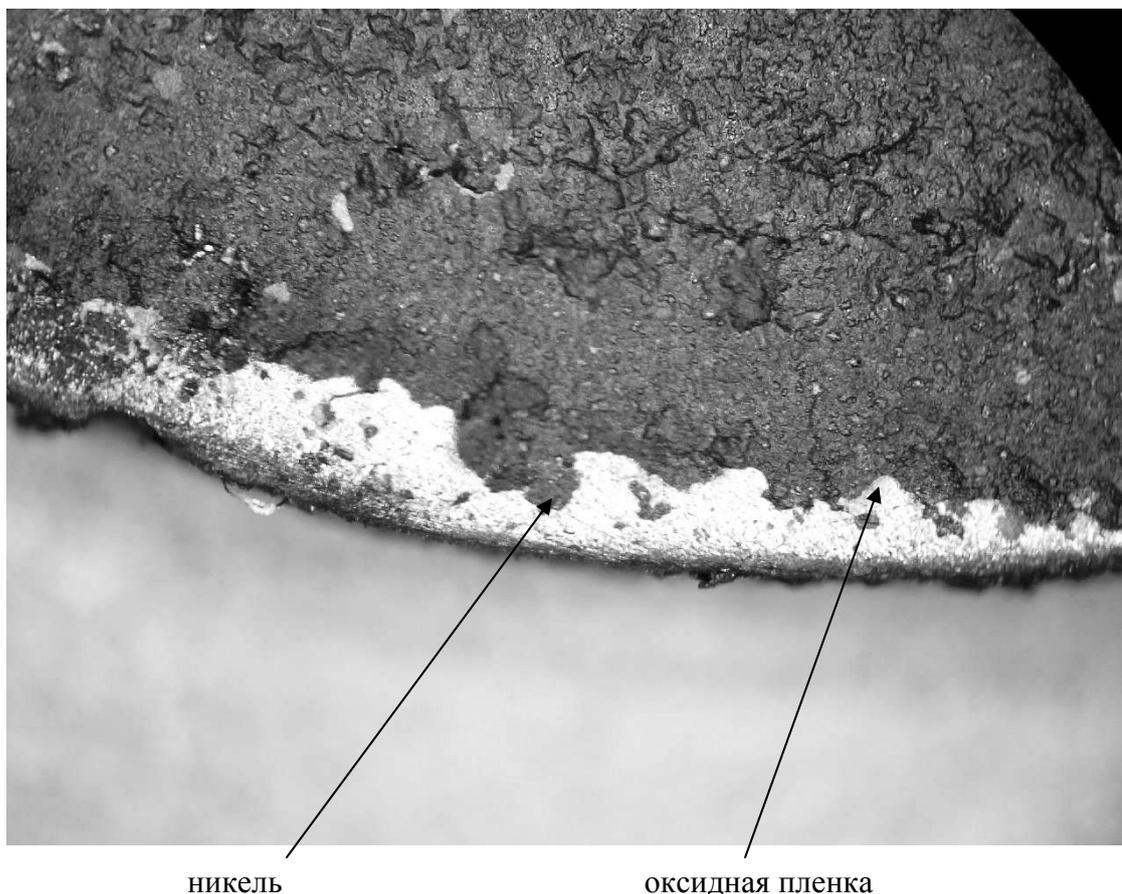


Рис. 9. Поверхность никелевого электрода, покрытого пассивирующей пленкой.

Влияние анионов на механизм анодного растворения металлов в основном можно свести к двум факторам: изменению строения двойного слоя при их адсорбции и образованию комплексов, как в объеме раствора, так и адсорбированных на поверхности электрода. При адсорбции анионов за счет снижения энергии поверхностных атомов металла происходит изменение скорости анодного растворения. Наиболее сильное влияние на скорость процесса ионизации ряда металлов, в том числе и никеля, оказывают галогенидные ионы. По современным взглядам, активирующие

свойства галогенидных ионов основываются на высокой энергии адсорбции их металлической поверхностью и на вытеснении кислорода.

1. Исследован процесс растворения никеля в электролитах различного состава.
2. Исследованы параметры, определяющие пассивацию поверхности никеля при анодном растворении, выбран электролит для проведения процесса анодного растворения.
3. Определено влияние температуры и скорости потока электролита на процесс растворения никеля, осажденного из промвод.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Б.А.Мовчан, Л.Н.Ягупольская. Защита металлов. 1969. Т. 5, №5. С.511 – 516.
2. И.Ф.Худяков, Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. М.: «Металлургия», 1977. Т.1-2.
3. ГОСТ 849-97
4. О.В.Чернышова, В.И.Чернышов, Д.В.Дробот. М.: РАЕН, 1999, с.168-193.
5. А.И. Турьян. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: «Химия», 1989. 289 с.
6. Л.И. Антропов. Теоретическая электрохимия. М.: «Высшая школа», 1969, 512 с.
7. В.Л.Хейфец, Т.В. Грааль. Электролиз никеля. М.: «Металлургия», 1975, 132с.
8. А.И. Левин. Теоретические основы электрохимии. М.: «Металлургиздат», 1963, 430 с.
9. Б.Б.Дамаскин, О.А. Петрий. Электрохимия. М.: «Высшая школа», 1987, 295 с.