УДК 541.183

А.И. РЯБУШКИН
Норильский индустриальный институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАВ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ И ГИДРОАЭРОЗОЛЕОБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ

Исследовано влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ) «Сульфонол» на процесс гидроаэрозолеобразования солей никеля при электрорафинировании. Показано ингибирование реакции выделения водорода на катоде, обнаружено уменьшение размера пузырьков водорода на катоде. Выявлено влияние ПАВ на потенциал коррозии никеля в сульфатно-хлоридном никельсодержащем электролите.

Impact of the sulphanole surfactant on hydro-aerosol formation processes is studied for nickel salts as applied in electrolytic refining. Inhibition of cathode hydrogen emission and decrease in hydrogen bubble sizes is shown. Surfactant influence on nickel corrosion potential in sulphate-chloride nickel-containing electrolyte is revealed.

Одним из источников загрязнения воздушной атмосферы на металлургических предприятиях являются выбросы высокотоксичных гидроаэрозолей (ГА), содержащих сульфаты и хлориды никеля, которые образуются при гидроэлектрометаллургическом способе получения высококачественного никеля. Основной причиной выделения ГА в процессе электрорафинирования является схлопывание на поверхности электролита пузырьков водорода, выделяющегося на катоде параллельно с основной электрохимической реакцией восстановления никеля.

Образование ГА можно уменьшить за счет введения в электролит поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако следует учитывать, что ПАВ могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на качество осаждаемого металла. Таким образом, исследование влияния ПАВ на различные стадии образования ГА является актуальной задачей.

Исследование кинетики восстановления никеля и водорода проводили методом импульсных поляризационных измерений на электрохимическом комплексе ЭХК-12100 при $t = 25 \div 85$ °С в термостатированной ячейке ЯСЭ-1 на катоде и аноде из никеля марки Н-1у в гальванодинамических условиях. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребрянный электрод. Катодное и анодное пространство не разделяли. Исследования проводили в технологическом электролите состава, г/дм^3: Ni^{2+} – 65; Na^+ – 25; SO_4^{2-} – 20; Cl^- – 37; H_2SO_4 – 2; H_3BO_3 – 2; pH = 2. Объем водорода, выделяющегося на катоде, определяли прямым методом при помощи газометра в специальной герметичной ячейке оригинальной конструкции.

Для определения концентрации ГА солей никеля в электролизных ваннах отбор проб воздуха осуществляли аспиратором М-822. Перед включением токовой нагрузки на ванну измеряли фоновую концентрацию ГА солей никеля. В никельсодержащий электролит вводили в качестве добавки ПАВ алкилбензолсульфанат натрия «Сульфонол».

Определение диаметра пузырьков водорода проводили в ячейке оригинальной конструкции на никелевом катоде в сульфатно-хлоридном растворе с добавкой ПАВ различной концентрации при pH = 2, $t = 65$ °С и плотности тока 100-1100 А/м^2 путем их прямого визуального определения с помощью микроскопа «Southern Precision 1864» при 30-кратном увеличении. Диаметр определяли на кинограммах, полученных при помощи камеры «Redlake HG-100K» с

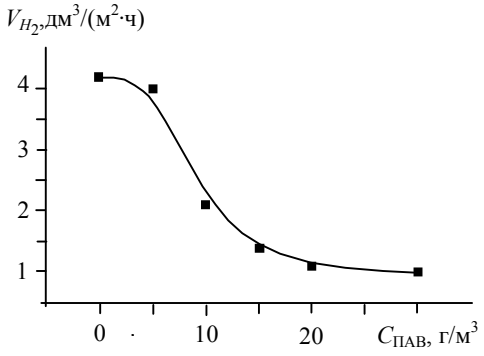


Рис.1. Зависимость объема водорода, восстанавливающегося на никелевом катоде из никельсодержащего электролита, от концентрации ПАВ «Сульфонол»

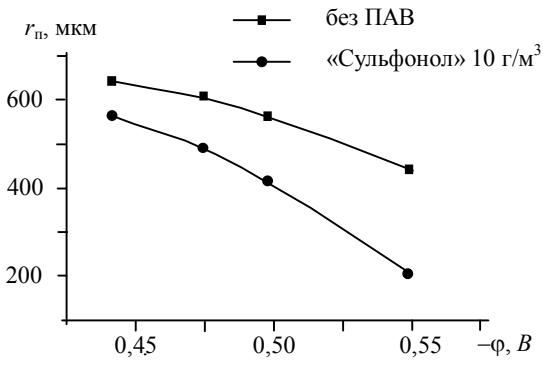


Рис. 2. Зависимости средних критических значений радиусов пузырьков водорода, образующихся на никелевом катоде, от его потенциала

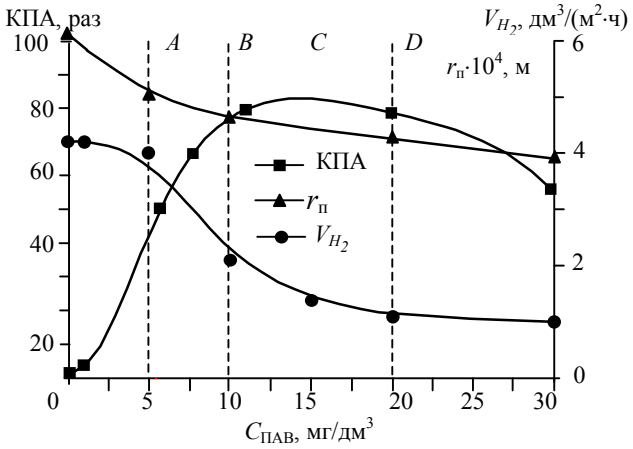


Рис.3. Зависимости КПА, объема водорода, восстанавливающегося на никелевом катоде, и среднего критического радиуса пузырьков от концентрации ПАВ «Сульфонол»

частотой съемки 2000 кадров/с как средний по результатам измерения не менее 100 пузырьков.

Проведенные ранее исследования* показали, что присутствие в электролите ПАВ оказывает влияние на все стадии процесса образования ГА. Было обнаружено ингибирование реакции выделения водорода на никелевом катоде. Сдвиг катодной поляризации в положительную сторону в присутствии добавки ПАВ обусловлен именно уменьшением доли побочной реакции выделения водорода на никеле в суммарном катодном процессе.

Увеличение анодной поляризации в присутствии ПАВ, по-видимому, связано с затруднениями ионизации атомов никеля и перескоком через абсорбционный слой анионного ПАВ.

Потенциалы коррозии, определенные из поляризационных характеристик никелевого электрода в таффелевских координатах, зависят от присутствия ПАВ в электролите. Наблюдали смещение коррозионного потенциала в положительную сторону, что также свидетельствует о кинетических затруднениях реакции анодного растворения никеля.

* *Юрьев А.И.* Влияние поверхностно-активных веществ на процессы гидроаэрозолеобразования при электроосаждении никеля: Автореф. дис… канд. техн. наук / Саратов. гос. технич. ун-т. Саратов, 2004.

Наиболее интересным с точки зрения влияния ПАВ на гидроаэрозолеобразование является катодный процесс выделения водорода. Данные, полученные объемным методом (рис.1), показывают снижение объема выделившегося водорода с увеличением концентрации ПАВ до некоторого постоянного предела в области высокой концентрации.

Вероятно, это обусловлено достижением максимальной степени заполнения поверхности катода, после чего толщина и свойства пленки адсорбированного ПАВ практически не изменяются. Снижение количества образующихся ГА может происходить не только за счет уменьшения объема выделяющегося водорода, но и вследствие уменьшения радиуса выделяющихся на катоде пузырьков водорода. В присутствии ПАВ происходит повышение перенапряжения электрохимической реакции выделения водорода, в результате чего средний радиус пузырьков газа, формирующихся на поверхности катода, уменьшается более чем в 3 раза (рис.2).

Эффективность влияния поверхностно-активных веществ на процесс гидроаэрозолеобразования оценивали по значениям коэффициента подавления аэрозолей КПА = $C_0/C_{ПАВ}$, где C_0 – концентрация ГА в отсутствие ПАВ, мг/м^3; $C_{ПАВ}$ – концентрация ГА при введении ПАВ в электролит, мг/м^3.

Были построены зависимости скорости выделения водорода, размера пузырьков и КПА при плотности тока 250 А/м^2 и температуре электролита 65 ^{o}С (рис.3). С учетом всех изученных факторов на графике можно выделить четыре области концентраций ПАВ.

В области A при $C_{ПАВ} < 5$ г/м^3 наблюдается некоторое уменьшение выброса аэрозолей за счет снижения среднего размера пузырьков водорода.

В области B ($C_{ПАВ} = 5 \div 10$ г/м^3), наряду с уменьшением радиуса пузырьков, значительно снижается скорость выделения водорода, усиливая аэрозолеподавление.

В области C ($C_{ПАВ} = 10 \div 20$ г/м^3) влияние ПАВ на выделение водорода и размер пузырьков стабилизируется. При этом коэффициент аэрозолеподавления практически не изменяется.

В области D ($C_{ПАВ} > 20$ г/м^3), несмотря на то, что дальнейшее повышение концентрации ПАВ «Сульфонол» снижает поверхностное натяжение электролита и не изменяет $\bar{r}_{п}$ и V_{H_2}, количество выбросов ГА начинает увеличиваться.

По видимому, при $C_{ПАВ} > 20$-25 г/м^3 в никельсодержащем электролите происходит уменьшение упругости пленки ПАВ. В результате облегчается процесс схлопывания пузырьков, что приводит к увеличению выброса капель электролита.

Лабораторные исследования показали, что с учетом технологических особенностей ведения процесса, наиболее эффективное аэрозолеподавление происходит при концентрациях ПАВ «Сульфонол» от 5 до 10 г/м^3. При этом выброс электролита в электролизных ваннах снижается почти в 70 раз.

Научный руководитель доц. *Л.А.Большаков*