

А. Л. РОТИНЯН, В. Л. ХЕЙФЕЦ, Е. С. КОЗИЧ и О. П. КАЛГАНОВА

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО  
РАЗРЯДА ИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ  
РАФИНИРОВАНИИ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 11 XI 1952)

В предыдущих работах <sup>(1)</sup> был рассмотрен вопрос о совместном разделе ионов на катоде в условиях электролитического рафинирования металлов и выведены уравнения, дающие количественную связь между степенью загрязнения катодного осадка примесью  $A_i$  и концентрацией примеси в электролите  $C_i$ , концентрацией соли основного металла  $C_m$ , катодной плотностью тока, считая на сумму металлов,  $J$  и выходом по току.

Эти уравнения были получены для изотермических условий электролиза, в силу чего температура в явном виде в них не входит. Между тем, установление закономерностей влияния температуры на чистоту получаемого катодного металла в ряде случаев представляется весьма существенным. Эта задача может быть решена путем выявления температурных функций величин, входящих в выведенные уравнения.

Ранее для простоты были рассмотрены предельные случаи возможных зависимостей. В этой работе мы будем придерживаться той же системы изложения.

1-й и 2-й предельные случаи. Скорость выделения примеси на катоде лимитируется диффузией, а основного металла — диффузией или замедленным разрядом.

Для этих случаев, вне зависимости от стадии, определяющей разряд основного металла, содержание примеси в катодном осадке определяется уравнением:

$$A_i = \frac{K_{gi} C_i}{\eta J} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $K_{gi}$  — константа скорости конвективной диффузии;  $\eta$  — катодный выход по току.

При постоянной плотности тока  $A_i$  зависит только от  $\eta$  и  $K_{gi}$ , так как концентрацию ионов в растворе можно практически считать независимой от температуры.

Если электролиз проводится в условиях  $\eta = 1$ , то все изменение  $A_i$  с температурой будет определяться изменением  $K_{gi}$ . Рафинирование металлов производится, как правило, в проточном электролите. В этих условиях транспорт разряжающихся ионов к катоду опреде-

ляется конвективной диффузией, и величина  $K_{gi}$  в основном зависит от гидродинамических факторов. Поэтому изменение  $K_{gi}$  с температурой невелико.

Если же  $\eta < 1$ , то выход по току будет изменяться с температурой, и соответственно с этим содержание примеси в катодном осадке будет также зависеть от выхода по току согласно уравнению (1). Когда повышение выхода по току с ростом температуры будет сказываться сильнее, чем рост  $K_{gi}$ , то содержание примеси в катодном осадке будет падать. Для этого случая следует обратить внимание еще на один важный момент. Конвекция электролита у катода определяется не только скоростью его протекания, разницей удельных весов и температурой, но и количеством выделяющегося водорода, пузырьки которого интенсивно перемешивают прикатодный слой жидкости. Повышение выхода по току металла с ростом температуры, таким образом, будет не только увеличивать знаменатель формулы (1), но и уменьшать числитель в силу влияния на  $K_{gi}$  в сторону снижения.

Переход от вышеизложенных качественных соображений к количественным зависимостям вследствие обилия факторов, определяющих конечный результат, приводит к очень сложным уравнениям и здесь не рассматривается.

3-й случай. Скорость выделения как примеси, так и основного металла определяется замедленным разрядом.

В этом случае будет справедлива формула:

$$A_i = \frac{100BC_i J^{\frac{\alpha_i z_i}{\alpha_M z_M}} - 1}{\eta \left( 1 - \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_M z_M} C_M^{\frac{\alpha_M z_M}{\alpha_i z_i}} \right)}, \quad (2)$$

в которой  $B = \frac{J_{oi}}{J_{om}^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}} \exp \left\{ \frac{\alpha_i z_i F}{RT} \left[ \varphi_i^0 - \varphi_M^0 + \left( \frac{\beta_M}{\alpha_M} - \frac{\beta_i}{\alpha_i} \right) \psi_1 \right] \right\}$ . (3)

Здесь  $J_{oi}$  и  $J_{om}$  — токи обмена, соответственно, примеси и основного металла при активностях их ионов в растворе, равных единице;  $z$  — валентность ионов;  $\varphi_i^0$  и  $\varphi_M^0$  — стандартные электродные потенциалы;  $\psi_1$  — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода;  $\alpha$  и  $\beta$  — постоянные, в сумме равные единице. В дальнейшем для простоты мы будем считать  $\psi_1$  равным нулю.

Если выход по току металла при всех температурах равен единице, то все величины в формуле (2), кроме постоянной  $B$ , не зависят от температуры\*. Последняя же величина изменяется с температурой весьма существенно. Для выяснения этой зависимости подставим в (3) выражение для тока обмена:

$$J_0 = Ke^{\frac{U_0 + \alpha z F \varphi^0}{RT}}, \quad (4)$$

где  $U_0$  — энергия активации при отсутствии двойного слоя,  $K$  — константа скорости.

Получим:

$$B = \frac{K_i}{K_M^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}} e^{\left( \frac{\alpha_i z_i U_{0M}}{\alpha_M z_M} - U_{oi} \right) / RT}. \quad (5)$$

Таким образом, если  $\alpha_i z_i U_{0M} / \alpha_M z_M > U_{oi}$ , величина  $B$ , а следовательно, и  $A_i$ , будут с ростом температуры падать. Если же имеет

\* Постоянные  $\alpha$  и  $\beta$  приняты независимыми от температуры.

место обратное соотношение, то  $A_i$  с ростом температуры должна возрастать. Наконец, если  $\alpha_i z_i U_{0m} / \alpha_m z_m = U_{0i}$ , то содержание примеси в катодном осадке не будет зависеть от температуры.

При заметном выделении водорода приведенные выше закономерности усложняются, так как на них накладывается влияние изменения выхода по току с температурой.

4-й случай. Скорость выделения примеси лимитируется замедленным разрядом, а основного металла — диффузией. Этот случай

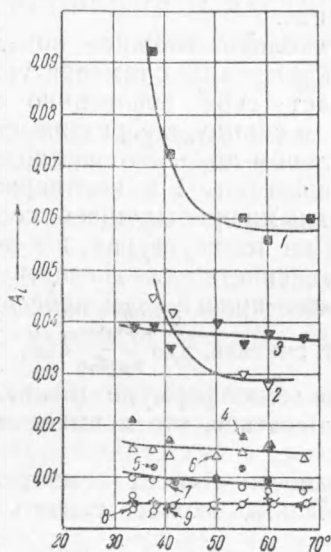


Рис. 1. Влияние температуры на загрязнение катодного никеля примесями меди, цинка, свинца и кобальта при электролитическом рафинировании. 1—Co,  $0,32 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 2—Co,  $0,15 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 3—Cu,  $0,165 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 4—Cu,  $0,07 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 5—Cu,  $0,038 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 6—Zn,  $0,07 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 7—Zn,  $0,038 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 8—Zn,  $0,021 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 9—Pb,  $0,021 \cdot 10^{-3}$  мол/л

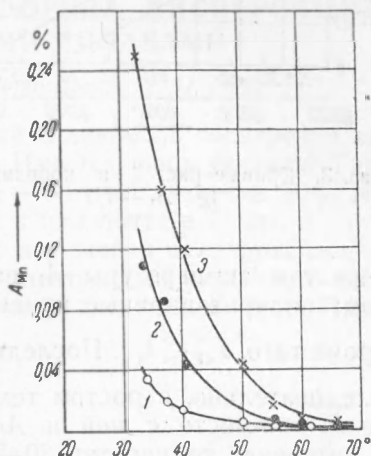


Рис. 2. Влияние температуры на загрязнение катодного никеля примесью марганца при электролитическом рафинировании. Концентрация  $MnSO_4$  в электролите; 1— $0,91 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 2— $1,82 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 3— $9,08 \cdot 10^{-3}$  мол/л

также можно рассмотреть с позиций предложенной теории, однако, поскольку его на практике пока что обнаружить не удалось, мы оставляем рассмотрение до другого раза.

Для проверки изложенных выше соображений были проведены лабораторные опыты электролитического рафинирования никеля при разных температурах.

Электролит во всех опытах содержал сульфата никеля 0,9 мол/л; сульфата натрия 0,17 мол/л; хлористого натрия 0,81 мол/л и борной кислоты 0,35 мол/л, рН 4,0. Катодная плотность тока равнялась 1,6 а/дм<sup>2</sup>. Поверхность катодов 1,4 дм<sup>2</sup>, скорость протекания электролита 80 мл/а-час. В качестве примесей были выбраны медь, кобальт, цинк и свинец. Первые три металла вводились в электролит в виде сернокислых солей, последний — в виде уксуснокислой соли. При наличии в электролите хлористого натрия осадка сернокислого свинца не образовывалось.

Сопоставление (где это возможно) полученных результатов с нашими более ранними данными показало вполне удовлетворительную сходимость, что позволяет считать их достаточно надежными. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 1 и 2. Как легко убедиться, содержание меди, цинка и свинца в катодном осад-

ке практически не меняется с температурой. Все эти примеси, как следует из их электрохимических свойств и было подтверждено ранее для Zn и Cu, должны в условиях электролиза никеля разряжаться на предельном токе. Следовательно, здесь справедливы приведенные выше рассуждения о незначительном изменении с температурой константы конвективной диффузии и возможной компенсации ее изменения одновременным изменением выхода по току, которое для низких температур должно быть заметным.

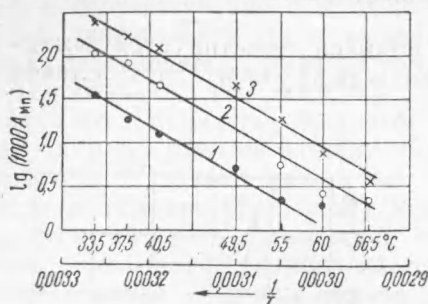


Рис. 3. Кривые рис. 2 в координатах  $\lg A_i - 1/T$

с ростом температуры  $A_i$  падает, что объясняется следующим образом: поляризационные кривые никеля более пологи, чем кобальта, и, кроме того,  $\alpha_{Ni} < \alpha_{Co}$ . Последнее позволяет считать, что  $\frac{\alpha_{Co} z_{Co}}{\alpha_{Ni} z_{Ni}} U_{0Ni} > U_{0Co}$ . Следовательно, с ростом температуры, согласно формуле (5), величина  $B$ , а вместе с ней и  $A_i$  будут уменьшаться, что и имеет место в интервале температур 30—50°.

На рис. 2 приведены кривые зависимости  $A_{Mn}$  от температуры. Для марганца, так же как и для кобальта, можно считать, что  $\alpha_{Ni} < \alpha_{Mn}$  и  $\frac{\alpha_{Mn} z_{Mn}}{\alpha_{Ni} z_{Ni}} U_{0Ni} > U_{0Mn}$ . В результате этого  $A_{Mn}$  также снижается с ростом температуры.

Исходя из формулы (5), зависимость  $\lg A_{Mn} - 1/T$  при различных концентрациях марганца должна выражаться параллельными прямыми, что действительно и получается (см. рис. 3).

Таким образом, можно считать полученные выше закономерности отвечающими действительности и на их основе судить о том, как будет меняться с температурой степень чистоты катодного осадка в том или ином конкретном случае рафинирования.

В заключение приносим благодарность О. Ч. Величко и П. М. Михайлову за выполнение количественных спектральных анализов полученных образцов катодного никеля.

Поступило  
28 VIII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян, ДАН, 82, 423 (1952).

#### ПОПРАВКА

В работу В. Л. Хейфеца и А. Л. Ротиняна, ДАН, т. 82, № 3 (1952) следует внести следующие исправления:

В знаменатель формулы (9) необходимо добавить множитель  $J$ .

Неравенство на стр. 426, 19-я строка сверху, имеет вид:  $\beta_{Ni} / \alpha_{Ni} > \beta_H / \alpha_H$ .

На рис. 2 кривая 1 отвечает концентрации  $CoSO_4$   $0,575 \cdot 10^{-3}$  мол/л, а кривая 2 — концентрации  $CuSO_4$   $0,189 \cdot 10^{-3}$  мол/л.

Кривые на рис. 3 отвечают катодной плотности тока  $0,7$  а/дм<sup>2</sup>.

Все кривые рис. 2 и 3 для марганца отвечают температуре 50°.

В. Хейфец, А. Ротинян