

На правах рукописи

Михайлов Андрей Игоревич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ НИКЕЛЯ В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ,
СКЛОННЫХ К МИКРОРАССТАИВАНИЮ**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Ватолин Анатолий Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Истомин Сергей Александрович

кандидат химических наук, доцент
Половов Илья Борисович

Ведущая организация: ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН

Защита состоится «___» _____ 2013 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Учреждении Российской академии наук Институте металлургии Уральского отделения РАН по адресу:
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

А.Н. Дмитриев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Установление связи между структурой оксидных расплавов, их транспортными свойствами и скоростью электрохимического взаимодействия с твердыми металлами – одна из актуальных проблем высокотемпературной физической химии.

Важным направлением исследований в рамках указанной проблемы является экспериментальное изучение кинетики электродных процессов с участием ионов никеля в боросиликатных системах, склонных к микрорасплаиванию. В подобных системах катионы Ni^{2+} и анионы O^{2-} могут обособляться в микрогруппировки, что оказывает существенное влияние на структурно-чувствительные свойства расплавов (вязкость, электропроводность, коэффициенты диффузии), а следовательно механизм и скорость электродных процессов.

До настоящего времени практически не изучено влияние микрорасплаивания на форму стационарных вольтамперных характеристик, величину предельных токов диффузии. Отсутствуют сведения о влиянии физико-химических параметров на скорость электролитического растворения никеля и восстановления его ионов из подобных расплавов. Исследование механизма и кинетических особенностей указанных процессов необходимо для более полного раскрытия закономерностей электрохимической кинетики в ионных расплавах. Эта область высокотемпературной физической химии применительно к жидким оксидам является одной из наименее разработанных.

Ожидаемые результаты исследований могут быть использованы и для решения прикладных вопросов: разработки новых экологически чистых ресурсосберегающих технологий в области электролитического легирования, рафинирования и получения металлов из расплавленных руд.

В настоящее время металлический никель находит широкое применение. Никель используется как компонент сталей и сплавов с особыми свойствами (жаропрочными, антикоррозионными, магнитными), как конструкционный материал реакционных аппаратов, применяется для протезирования в медицине, изготовления химических источников тока, нанесения антикоррозионных покрытий. Оксидные системы, содержащие NiO , используют в процессах эмалирования и электролитического легирования сталей и сплавов, выплавке стекол специального назначения, производстве никеля. Представляет интерес изучение процессов электролитического получения никеля непосредственно из оксидных расплавов.

Исследования выполнялись в соответствии с тематическим планом аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2011 годы)" Министерства образования и науки Российской Федерации (Тема № 01200701660 "Исследование физико-химических свойств металлургических расплавов, их структуры и кинетики межфазного

взаимодействия"), а также при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт № 02.740.11.0641)

Цель работы: исследование кинетических закономерностей электродных процессов с участием ионов никеля в оксидных расплавах, склонных к микрорасплаиванию.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния микрорасплаивания жидких боросиликатов на форму вольтамперных характеристик никелевого электрода;
- исследование влияния природы оксидного электролита, его состава и температуры на стационарную поляризацию твердого никеля;
- изучение зависимости выхода по току никеля от плотности тока, температуры при его электрохимическом растворении и восстановлении в процессе электролиза на твердых и жидких металлических электродах;
- обобщение опытных данных, создание теоретических моделей и кинетических схем, описывающих влияние структуры оксидных расплавов на механизм и скорость электродных процессов.

Научная новизна:

- показано, что влияние микрорасплаивания жидких боросиликатов на стационарную поляризацию никелевого электрода обусловлено существенным изменением коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} внутри диффузионного слоя;
- получены стационарные поляризационные зависимости никелевого электрода в расплаве боросиликата натрия и алюмосиликата кальция с добавками оксида никеля;
- предложено уравнение, описывающее вольтамперные характеристики для случая экспоненциальной зависимости коэффициентов диффузии компонента от его концентрации в диффузионном слое;
- найдены температурные и концентрационные зависимости кинетических параметров, определяющих величину предельных токов диффузии ионов никеля в оксидном расплаве;
- оценено влияние концентрации оксидов железа на стационарную поляризацию никелевого электрода;
- определены выходы по току никеля при его электролитическом окислении и восстановлении из оксидных расплавов на твердых и жидких металлических электродах;
- предложена модель, описывающая влияние структуры оксидных расплавов на механизм и скорость электродных процессов.

Практическая значимость.

Получены кинетические константы, предложена модель оценки скорости взаимодействия металла с оксидным расплавом, склонным к микрорасплаиванию. Показана возможность электролиза оксидных систем, содержащих оксид никеля, с

высоким выходом по току как при катодном восстановлении никеля, так и при его анодном растворении. Результаты работы могут быть использованы для оптимизации технологических процессов, включающих взаимодействие расплавленных оксидов с металлом, например, при эмалировании металла, электрохимическом легировании сплавов никелем, а также при пирометаллургических способах получения никеля из окисленных никелевых руд.

На защиту выносятся:

- результаты исследования поляризации твердого никелевого электрода в боро- и алюмосиликатных расплавах, содержащих оксиды никеля и железа;
- результаты экспериментального определения выходов по току никеля с использованием жидких и твердых электродов;
- математическая модель катодной поляризации никеля в оксидных системах, склонных к микрорасплавлению;
- результаты численного расчета скорости электролитического окисления никеля и толщины диффузионного слоя в расслаивающейся оксидной системе.

Апробация работы.

Результаты работы представлены на Российских и международных конференциях: Российская конференция «Современные аспекты электрокристаллизации металлов», Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2005; Российская конференция «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005; межрегиональная конференция «Теория и технология металлургического производства» Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2005; межрегиональная конференция «Теория и технология металлургического производства» Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2006; 12 Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2008; XVI международная конференция «Студент и научно-технический прогресс» сборник тезисов докладов Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009; 15 Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Нальчик: КБГУ, 2010; 15 международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали» Челябинск: ЮУрГУ, 2010; Российская конференция «Новые тенденции рационального природопользования. Вторичные ресурсы и проблемы экологии», Москва: МИСиС, 2010; 13 Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ в том числе: 3 в журналах, рекомендованных ВАК, 4 в трудах Российских и межрегиональных конференций, 10 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Работа изложена на 133 страницах,

включая 57 рисунков и 14 таблиц. Библиографический список содержит 88 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе рассмотрены современные представления о строении оксидных расплавов. Отмечено, что в последнее время развитие методов спектроскопии инфракрасного рассеяния позволило экспериментально подтвердить существование полимерных анионных группировок. Проанализировано влияние структуры расплавленных оксидов на их физико-химические свойства. Представлены результаты применения электрохимических методов к исследованию физико-химических свойств оксидных расплавов. Большое внимание уделено результатам, полученным с помощью вольтамперометрических методов. На литературном материале обоснована возможность получения металлов с помощью электролиза оксидных расплавов с высокими выходами по току. Рассмотрены факторы, влияющие на величину выхода по току извлекаемого металла. Отмечены преимущества электрохимического способа получения металлов из оксидных систем.

Чувствительность полимерной структуры оксидных расплавов к внешним воздействиям обуславливает существенные изменения транспортных свойств жидкости: вязкости, электропроводности, диффузионной подвижности частиц. Перечисленные свойства определяют скорость взаимодействия металла со шлаком. В диффузионной зоне, при восстановлении или окислении металла оксидным расплавом, происходит изменение концентрации ионов реагирующего металла, что в свою очередь должно приводить к преобразованию структуры шлака, изменению его свойств внутри диффузионной зоны. Следовательно, в таких системах кинетика взаимодействия электрода с оксидным расплавом будет иметь отличительные особенности. Данный вопрос крайне слабо освещен в литературе.

Во второй главе описана методика измерения поляризации на твердом никелевом электроде. Приведена принципиальная электрическая схема измерительной установки. С помощью виртуального анализатора импеданса, работающего под управлением ПК, применена оригинальная методика оценки сопротивления электролита. Измерения реализованы в двухэлектродной электрохимической ячейке с противоэлектродом существенно большей площади, по сравнению с исследуемым, что позволяет пренебречь поляризацией вспомогательного электрода.

Получены стационарные вольтамперные характеристики никелевого электрода в оксидных системах двух составов (№1 – мол. %: 33,3 Na₂O, 33,3 SiO₂, 33,3 B₂O₃ и

№2 – мас. %: 40 CaO, 40 SiO₂, 20 Al₂O₃), содержащих добавки оксида никеля до 3 мас. %.

Обоснован выбор состава расплавов. Известно, что боратные и боросиликатные системы, содержащие в небольших количествах оксид никеля, склонны к раслаиванию. Концентрация насыщения NiO невелика и близка к 3 мас. %. При достижении этой концентрации оксид никеля выделяется в виде отдельной фазы. Склонность систем к микрораслаиванию должна проявляться и при концентрациях NiO, меньших предела растворимости. В узком концентрационном интервале (0 - 3 мас. %) активность оксида никеля, нормированная по твердому оксиду, резко возрастает от 0 до 1, что приводит к существенному изменению структуры расплава и появлению сложной зависимости транспортных свойств от состава. Это делает боросиликатные системы, содержащие NiO, удобным объектом для изучения влияния микрораслаивания на стационарное перенапряжение электрода.

Второй (алюмосиликатный) расплав выбран в качестве системы сравнения, так как растворимость NiO в нем велика и раслаивания не наблюдается. Оба модельных расплава являются основой ряда промышленных оксидных систем, используемых в металлургической практике.

На рис. 1–4 представлены катодные поляризационные зависимости $i - \eta$ для различных T и C_{NiO} . Установлено, что на электроде протекает процесс



Выявлены площадки предельных токов диффузии, величина которых возрастает с увеличением концентрации оксидов никеля в расплаве (рис. 2, 3) и температуры (рис. 1, 4).

Используя известные соотношения:

$$i = i_{\text{п}} \left(\exp\left(\frac{zF\eta}{RT}\right) - 1 \right), \quad i_{\text{п}} = 2F\beta D_{Ni^{2+}}^{2/3} c_{Ni^{2+}}^V; \quad (2)$$

$$D_{Ni^{2+}} = D_0 \exp -E/RT, \quad (3)$$

рассчитали кажущуюся энергию активации диффузии Ni²⁺, которая оказалась равной 315 кДж/моль в расплаве алюмосиликата кальция и 200 кДж/моль в расплаве боросиликата натрия. Несколько завышенные значения E для алюмосиликата кальция возможно связаны с увеличением конвективной постоянной β при повышении температуры.

Характер концентрационных зависимостей предельных токов диффузии в расплавах боросиликата натрия и алюмосиликата кальция существенно различается (рис. 5). В алюмосиликате кальция предельный ток линейно увеличивается с ростом концентрации оксида никеля, что свидетельствует о независимости коэффициентов диффузии ионов никеля от их концентрации и справедливости выражения (2).

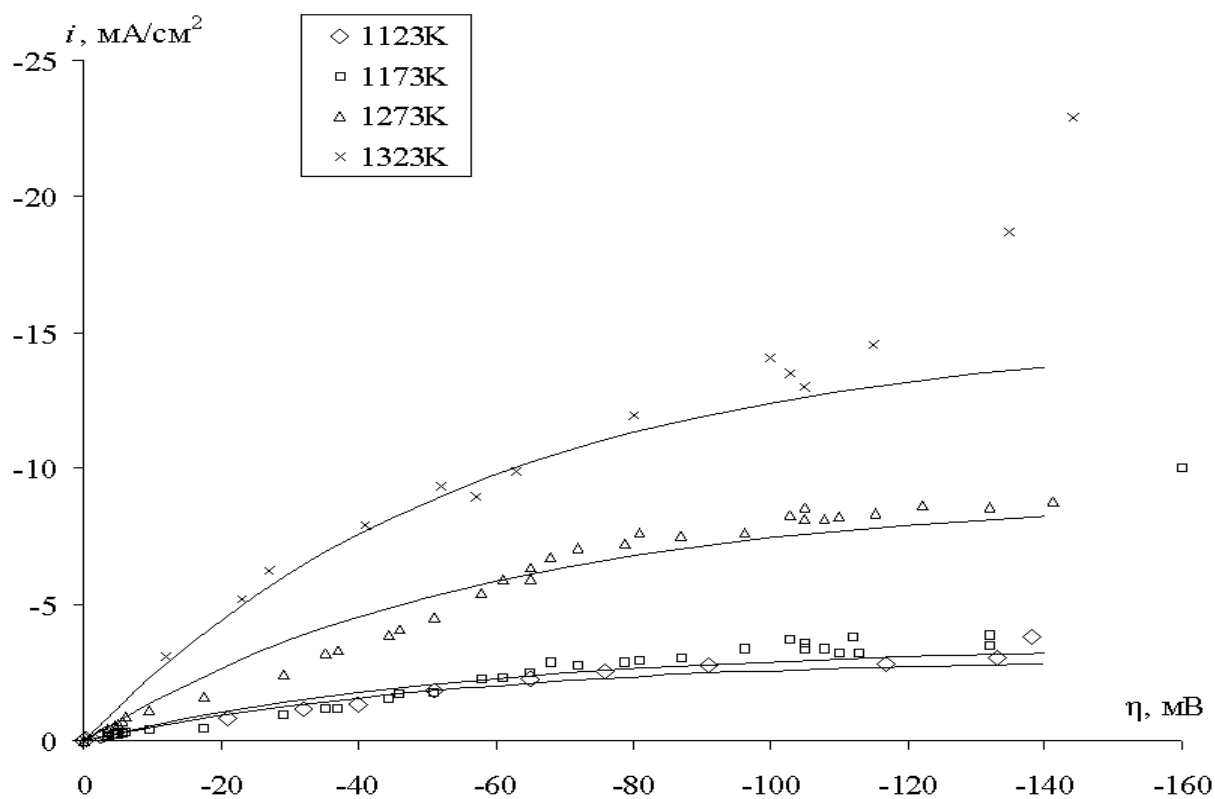


Рис. 1. Поляризационные характеристики никелевого электрода в расплаве боросиликата натрия при различных температурах. $C_{NiO} = 3$ мас.%

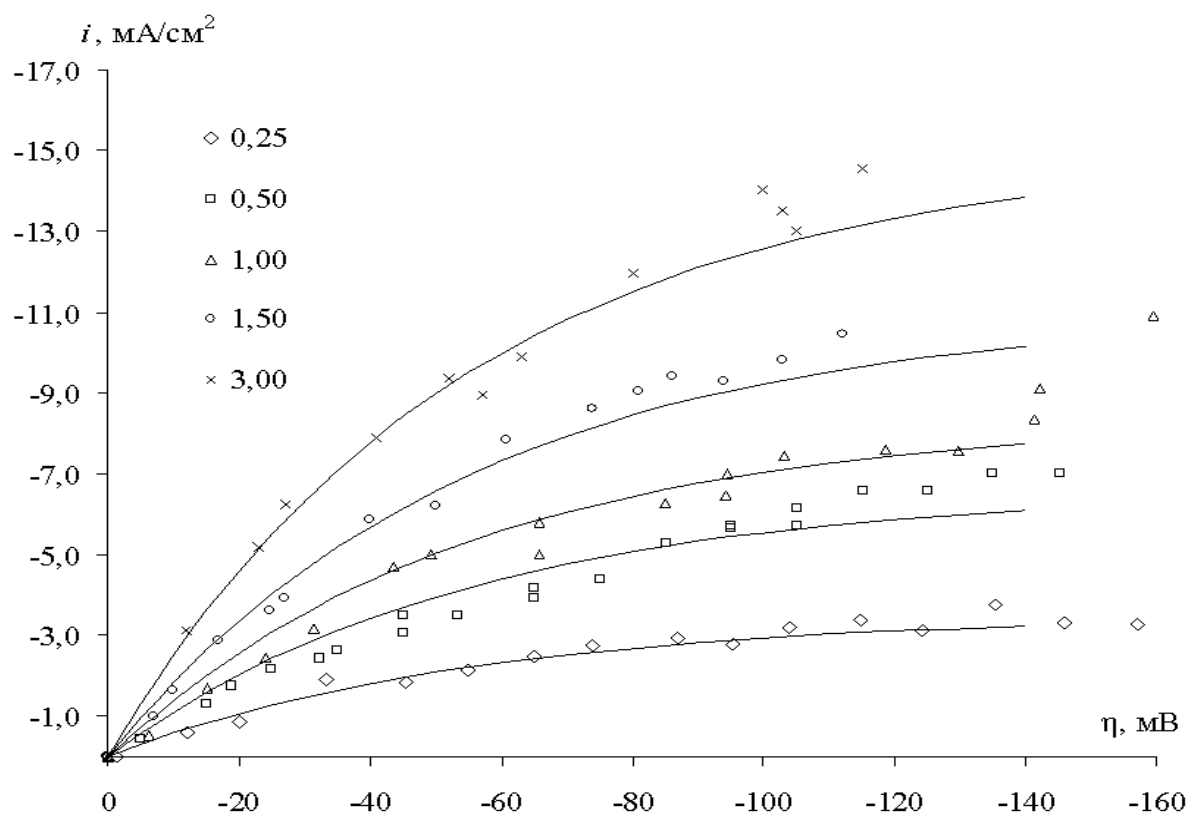


Рис. 2. Поляризационные характеристики никелевого электрода в расплаве боросиликата натрия при различных концентрациях NiO (мас.%). $T = 1323$ К

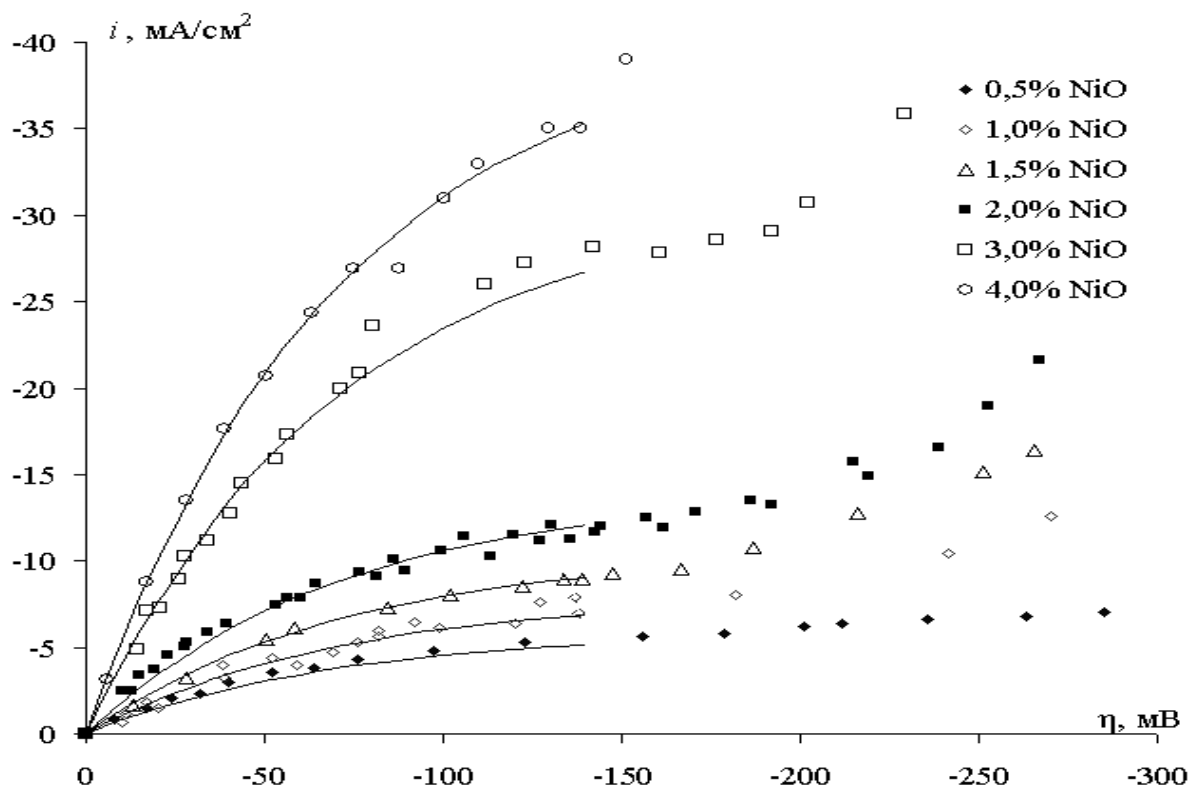


Рис. 3. Поляризационные характеристики никелевого электрода в алюмосиликате кальция при различных концентрациях NiO (мас.%). $T = 1643$ К

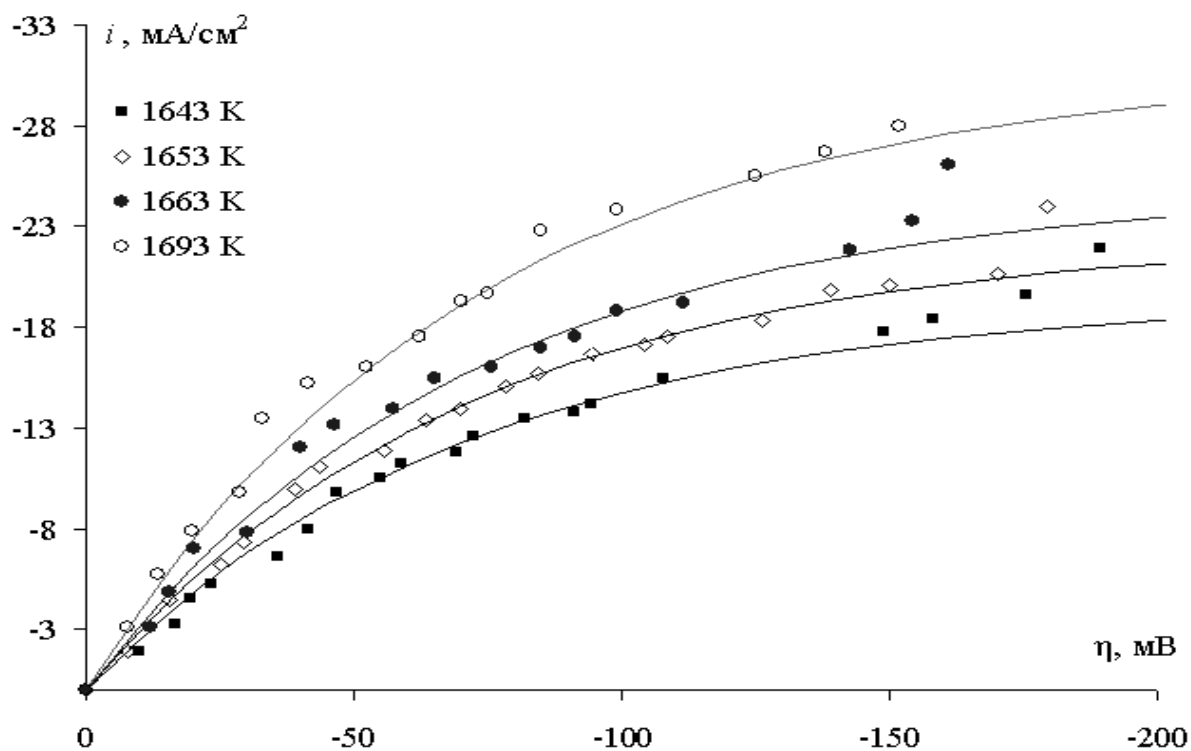


Рис. 4. Поляризационные характеристики никелевого электрода в алюмосиликате кальция при различных температурах. $C_{NiO} = 3$ мас.%

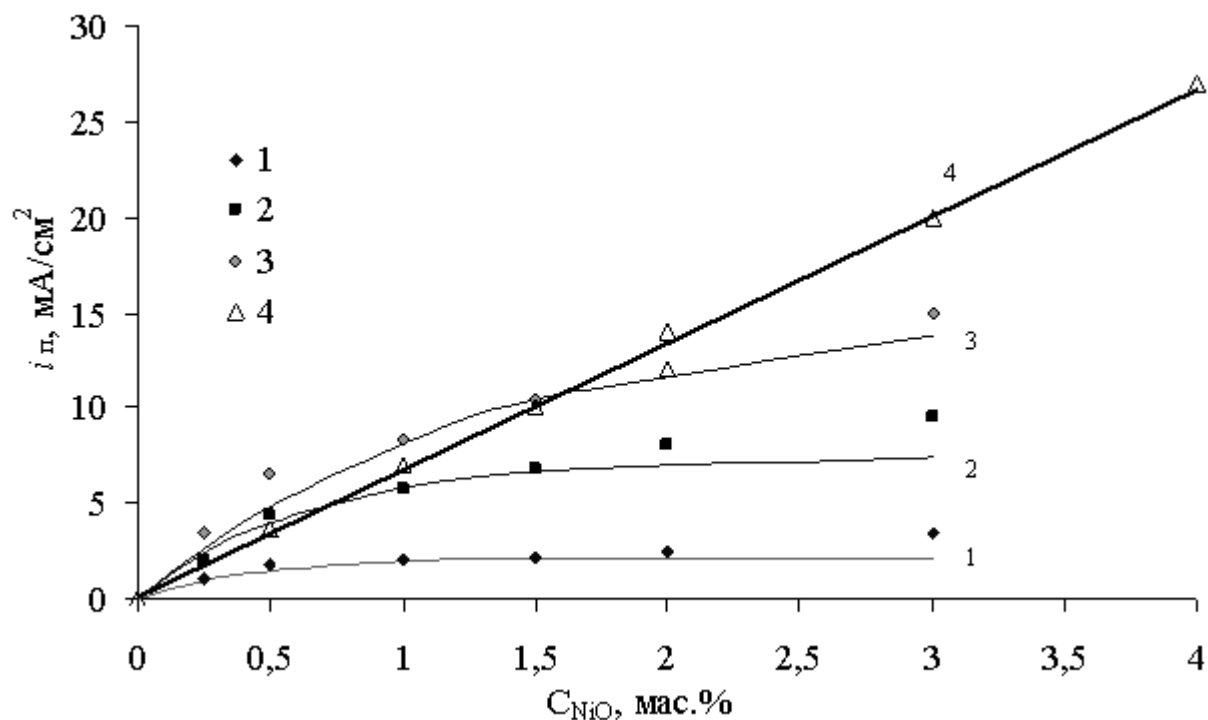


Рис. 5. Концентрационная зависимость плотности предельного тока диффузии в расплаве боросиликата натрия (T , К)– 1 (1173), 2 (1223), 3 (1273) и алюмосиликата кальция – 4 (1643)

В расплаве боросиликата натрия предельный ток диффузии увеличивается нелинейно с ростом концентрации NiO. Причиной этого является микрорасплаивание расплава, которое оказывает существенное влияние на коэффициенты диффузии ионов Ni^{2+} . Влияние небольших добавок NiO на коэффициент диффузии можно объяснить существенным изменением структуры расплава при добавлении оксида модификатора. По имеющимся в литературе данным незначительные добавки NiO в расплав (до 0,5 мас.%) приводят к его деполимеризации и, соответственно, возрастанию значений коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} . При дальнейшем увеличении содержания NiO происходит образование микрогруппировок, обогащенных оксидом никеля, за пределами которых в более полимеризованном расплаве концентрация ионов Ni^{2+} снижается, а их транспорт затрудняется. Это приводит к значительному уменьшению D на 1,5-2 порядка величины.

С ростом температуры и повышением растворимости NiO в расплаве эффекты микрорасплаивания проявляются меньше, что приводит к сглаживанию экстремумов на концентрационных зависимостях коэффициентов диффузии. Соответственно отклонение концентрационной зависимости предельного тока от линейной ярче выражено при низких температурах (рис. 5).

В главе также приведены данные по анодной поляризации никелевого электрода в исследуемых расплавах. Специфических особенностей поляризации никеля в алюмосиликате кальция не выявлено, так как данный расплав не проявляет

склонности к расслоению в изученном концентрационном интервале. Анодная поляризация удовлетворительно описывается уравнением (2) с использованием $i_{\text{п}}$, полученного обработкой катодных ветвей вольтамперной характеристики.

Анодная поляризация никелевого электрода в расплаве боросиликата натрия не подчиняется уравнению концентрационной поляризации – расчетные значения анодных плотностей тока существенно превышают экспериментальные величины (рис. 6). Это связано с тем, что при смещении потенциала в анодном направлении процессу (1) начинает сопутствовать процесс окисления кислорода:



сопровождающийся дополнительным растворением металлического никеля и образованием труднорастворимого оксида NiO. Насыщение расплава вблизи поверхности электрода по ионам никеля может вызвать расслоение оксидной системы на две фазы. К такому расплаву, с концентрацией ионов никеля близкой к насыщению, модель бесконечно разбавленных растворов становится неприменимой. Выявлено, что повышение концентрации оксида никеля в объеме расплава не приводит к ожидаемому увеличению плотности анодного тока. С ростом температуры плотность анодного тока и скорость растворения никеля увеличиваются, причем интенсивнее возрастает ток в боросиликатном расплаве с большей концентрацией NiO.

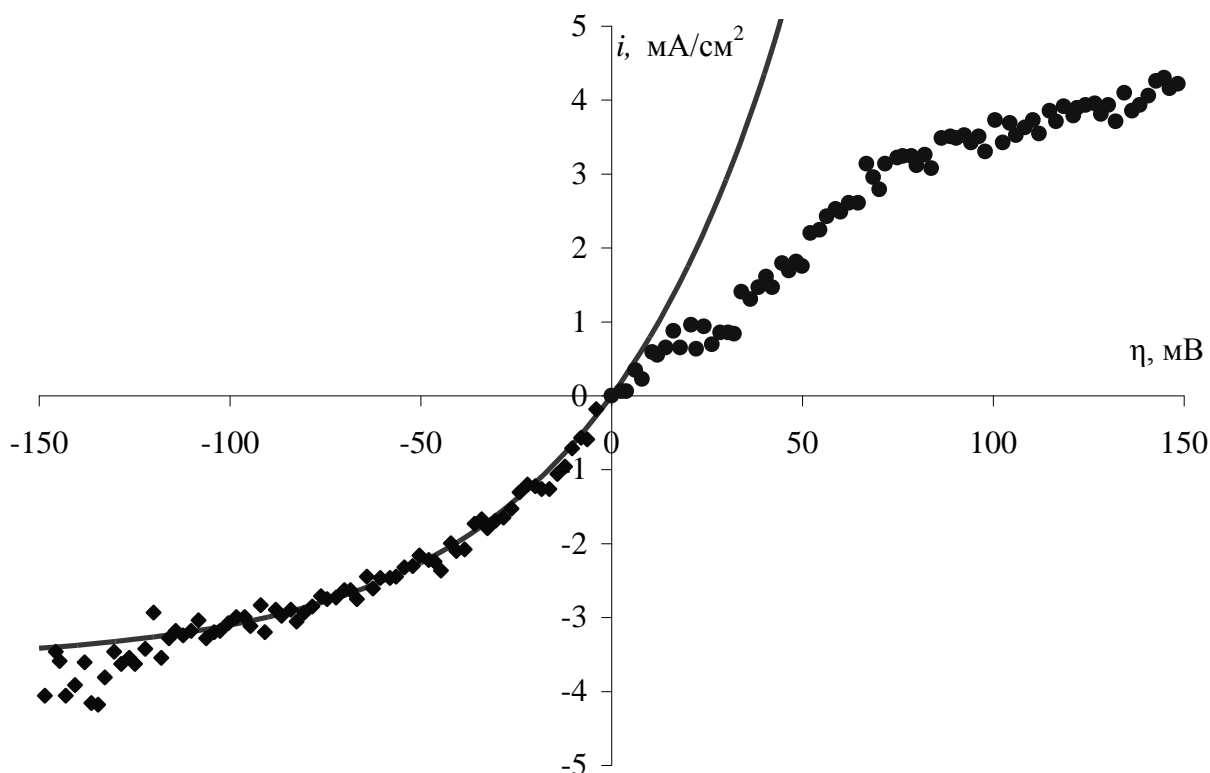


Рис. 6. Вольтамперная характеристика никелевого электрода в расплаве $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $C_{\text{NiO}}=3$ мас. %, 1173 К. Точки – эксперимент, линия – расчет

В третьей главе исследовали коррозионное растворение твердого никеля в отсутствие внешнего тока и катодную поляризацию никелевого электрода в боросиликатном расплаве, содержащем добавки 0-3 мас. % FeO и 2 мас. % NiO. Сведения о влиянии добавок оксидов железа на кинетику взаимодействия фаз могут быть полезными при разработке новых перспективных методов получения металлов из окисленных руд и отходов производства, а также электрохимического разделения металлов, близких по свойствам (например, Fe и Ni).

Расплав выдерживали до равновесия в атмосфере воздуха, поэтому большая доля ионов Fe^{2+} окислялась кислородом до Fe^{3+} . Бестоковое растворение никеля осуществляется по реакции



состоящей из двух электродных стадий:



Растворение вели при температуре 1273 К в течение 1-2 часов. По окончании опыта измеряли изменение массы образца и рассчитывали скорость растворения никеля. Используя закон Фарадея, находили плотность тока растворения никеля:

$$i_{\text{раств}} = zFV_{\text{раств}} \quad (8)$$

Для случая катодного контроля процесса (5), при определяющей роли транспорта частиц Fe^{3+} к границе раздела фаз, значение $i_{\text{раств}}$ характеризует предельный ток диффузии ионов Fe^{3+} . Фоновые процессы, с участием ионов гидроксила, практически не оказывают влияния на скорость растворения, так как в расплавах без добавок FeO изменения массы никеля не обнаружено. Зависимость $i_{\text{раств}}$ от содержания оксидов железа в расплаве представлена на рис. 7.

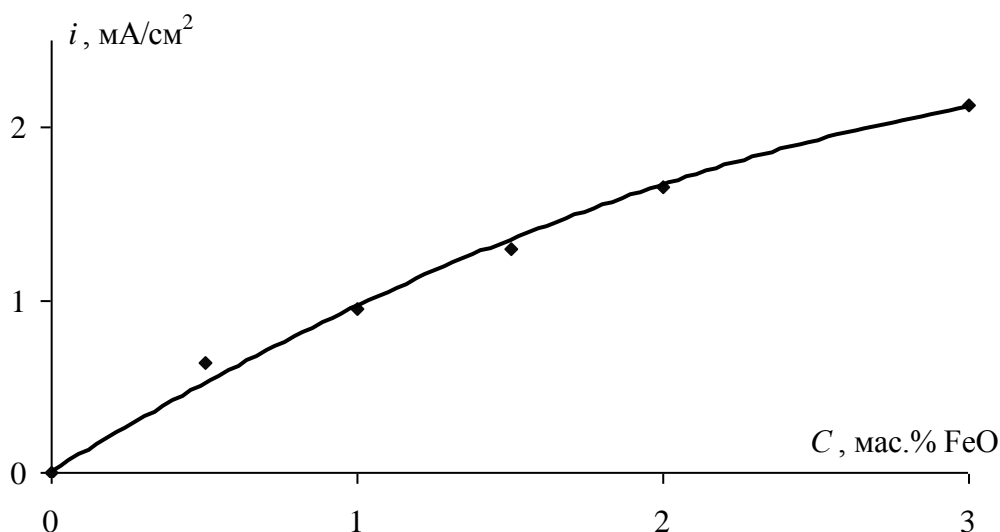


Рис.7. Зависимость скорости растворения никеля в оксидном расплаве от концентрации оксидов железа. $C_{NiO} = 2$ мас. %

Как видно, наблюдается существенное увеличение скорости растворения никеля с ростом концентрации FeO, что подтверждает предположение о заторможенности стадии (7). Нелинейность зависимости может быть связана со сближением равновесных потенциалов процессов (6) и (7) при увеличении концентрации оксидов железа в расплаве.

Экспериментальные вольтамперные характеристики для температуры 1273 К представлены на рис. 8. Как видно, на поляризационных кривых проявляются две полувольты. Первая из них характеризует совместное протекание процессов (6) и (7). Предельный ток, наблюдаемый на первой полувольте, является суммой предельных токов диффузии ионов Fe^{3+} и Ni^{2+} .

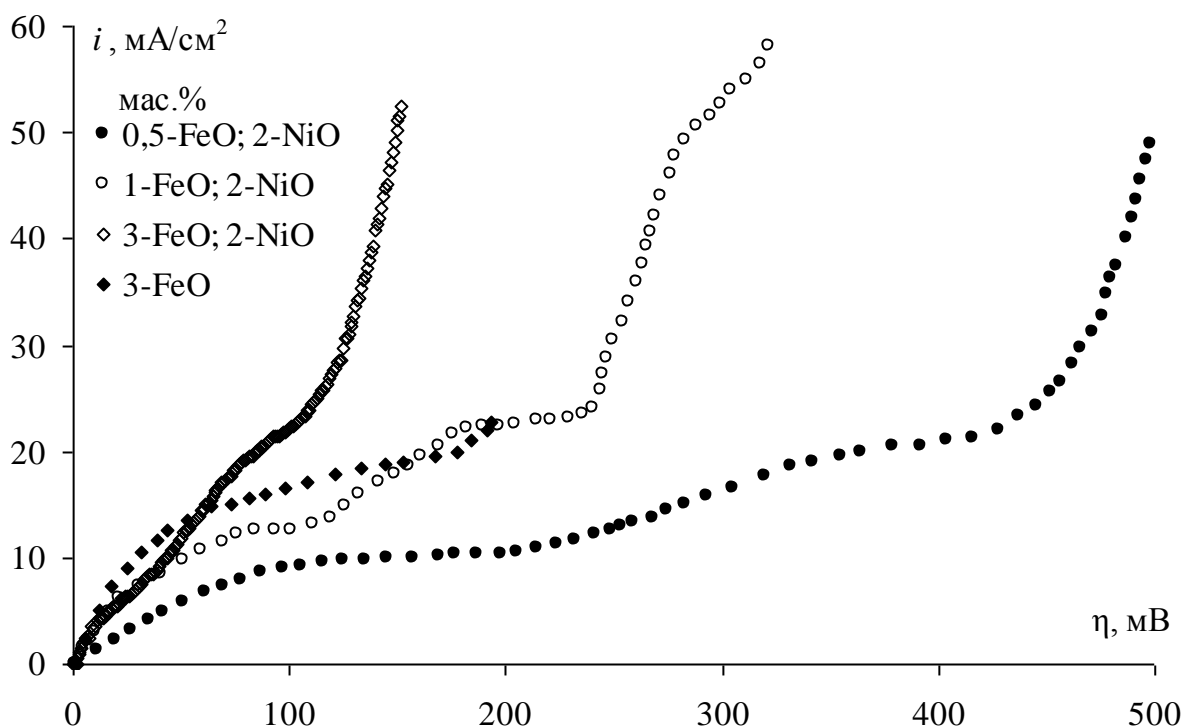


Рис. 8. Катодные вольтамперные характеристики никелевого электрода при различных содержаниях оксида железа. $C_{NiO} = 2$ мас. %, $T=1273$ К

Вторая полувольта относится к процессу восстановления ионов двухвалентного железа до металлического:



Разность предельных токов второй и первой полувольт характеризует предельный ток диффузии ионов Fe^{2+} . Дальнейшее повышение плотности тока происходит вследствие восстановления компонентов расплава (B, Si).

Найденные предельные токи диффузии частиц представлены в таблице.

Таблица – Предельные токи диффузии ионов Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}

Содержание оксидов в расплаве	$i_{nFe}^{3+ 2+} / Fe$	i_{nFe}^{2+} / Fe	i_{nNi}^{2+} / Ni
0,5мас.%FeO+2мас.%NiO	2,5	8	8
1мас.%FeO+2мас.%NiO	4,3	10	8
3мас.%FeO+2мас.%NiO	7	14,2	8
3мас.%FeO+0мас.%NiO	6,7	13,4	0

Полученные результаты подтверждают возможность электролитического извлечения никеля из оксидных расплавов. Часть пропускаемого тока, равная $i_{\text{раств}}$, будет при этом расходоваться на перезарядку ионов железа (7).

В четвертой главе гравиметрическим методом изучены зависимости выхода по току никеля (B) от плотности тока и температуры при его электрохимическом растворении и восстановлении в процессе электролиза на твердых и жидких металлических электродах. Полученные сведения необходимы для учета фоновых процессов, сопутствующих электролитическому выделению никеля.

В отсутствие внешнего тока уменьшения массы твердого никеля в боросиликатном расплаве не наблюдается. При пропускании анодного тока происходит растворение электрода в результате протекания процесса (1). При малых значениях i выход по току близок к 100%, то есть весь ток расходуется на процесс окисления никеля (рис. 9). Процесс с участием ионов гидроксила не оказывает заметного влияния на B вследствие низкой концентрации OH^- в расплаве. При увеличении плотности тока происходит уменьшение B , так как часть тока начинает расходоваться на процесс образования молекулярного кислорода:



Повышение температуры приводит к увеличению выхода по току ионов никеля (рис. 9) вследствие роста их коэффициентов диффузии. Изменение концентрации оксида никеля в расплаве оказывает слабое влияние на вид зависимостей " $B - i$ " (рис. 10). Скорость растворения никеля оказалась значительно выше предельной скорости катодного восстановления его ионов. Высокие скорости растворения никеля, их слабая зависимость от концентрации NiO обусловлены протеканием сопутствующего процесса (4) и образованием труднорастворимого оксида никеля.

На рис. 11 приведены выходы по току никеля при его катодном осаждении из боросиликатных расплавов на твердом электроде. Как видно, выход по току никеля остается близким к 100% в интервале плотностей пропускаемого тока от 0 до 20 mA/cm^2 . Плотности поляризующего тока, большие чем предельная плотность тока ионов никеля, смещают потенциал электрода в отрицательном направлении, что вызывает восстановление на катоде других компонентов расплава:

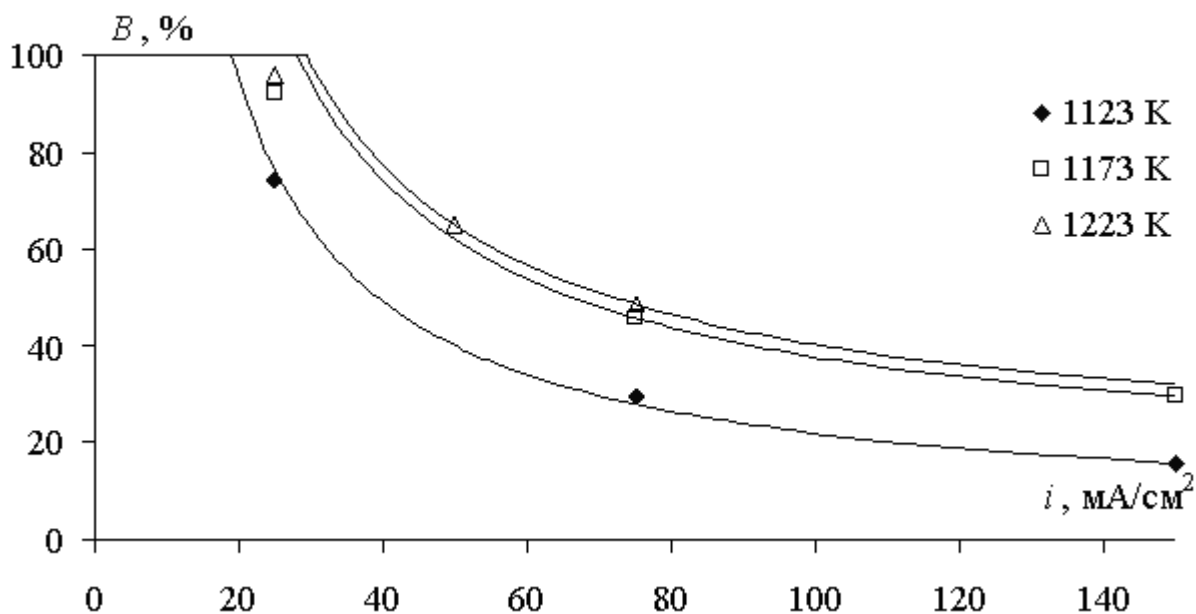


Рис. 9. Зависимость выхода по току никеля от плотности анодного тока и температуры в боросиликатном расплаве, содержащем 1,5 мас. % NiO.

Точки – эксперимент, линия – расчет.

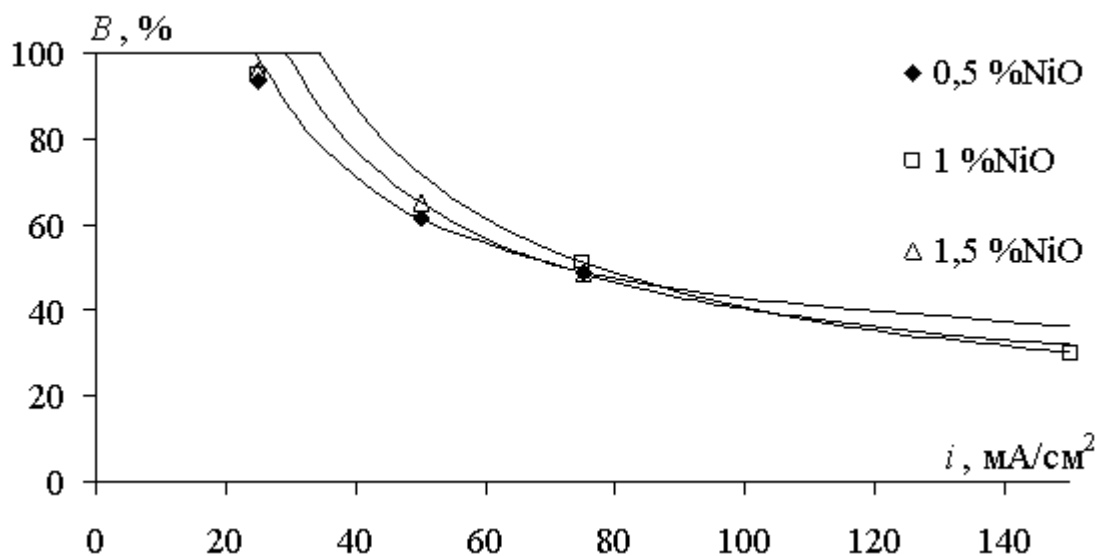


Рис. 10. Зависимость выхода по току никеля от плотности анодного тока и концентрации NiO в боросиликатном расплаве, $T = 1223$ К.

Точки – эксперимент, линия – расчет.

При протекании процесса (11) образуется продукт, растворимый в исследуемом расплаве, то есть осуществление данной полуреакции не увеличивает массу электрода. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к восстановлению кремния и бора по реакциям (12, 13) и увеличению массы катода. Используя экспериментальную зависимость « $V - i$ », определили предельный ток диффузии ионов никеля, величина которого хорошо согласуется с данными поляризационных измерений, изложенными во второй главе.

Полученное значение предельного тока никеля на твердых электродах ($i_{\text{п}} \approx 20 \text{ mA/cm}^2$) свидетельствует об относительно низкой скорости процесса восстановления никеля в диффузионном режиме. Так, при данной плотности тока за 1 час на 1 cm^2 электрода выделится $\approx 22 \text{ mg}$ металлического никеля. В связи с этим представляет интерес рассмотреть возможность электролитического получения никеля на жидких металлических электродах, где скорость рассматриваемых процессов может существенно возрасти.

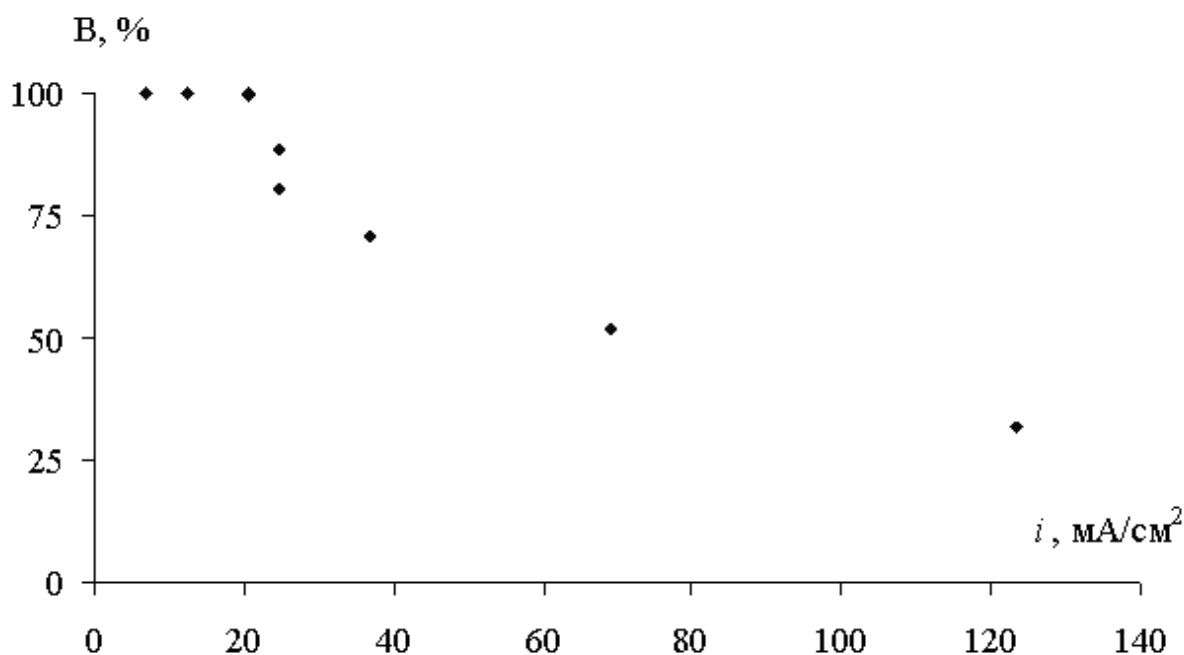


Рис. 11. Зависимость выхода по току никеля от плотности катодного тока в боросиликатном расплаве, содержащем 3 мас. % NiO, $T=1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

Материал жидкого катода должен удовлетворять нескольким требованиям:

- плотность жидкого электрода должна в 2 и более раза превышать плотность шлака. Это обусловлено тем, что при близких плотностях фаз металл эмульгируется в оксидном расплаве в виде небольших капель;
- катод должен обладать положительным стандартным потенциалом, по сравнению с никелем, во избежание растворения электрода в шлаке;

- иметь низкую температуру плавления;
- образовывать жидкие растворы с никелем.

Для проводимых экспериментов были выбраны два вида жидких катодов, удовлетворяющих перечисленным требованиям – медный и висмутовый.

Металл, являющийся жидким катодом, перед опытом взвешивали, затем помещали в тигель с расплавом и пропускали через границу фаз постоянный катодный ток. По увеличению массы катода определяли фактическое количество выделившегося никеля, которое сравнивали с расчетным значением по закону Фарадея.

Полученные результаты представлены на рис. 12. При низких плотностях тока выход по току никеля приблизительно равен 100%, то есть наиболее электроактивными ионами являются ионы Ni^{2+} . С ростом плотности тока наблюдается уменьшение B . Повышение температуры приводит к увеличению B при одних и тех же плотностях тока.

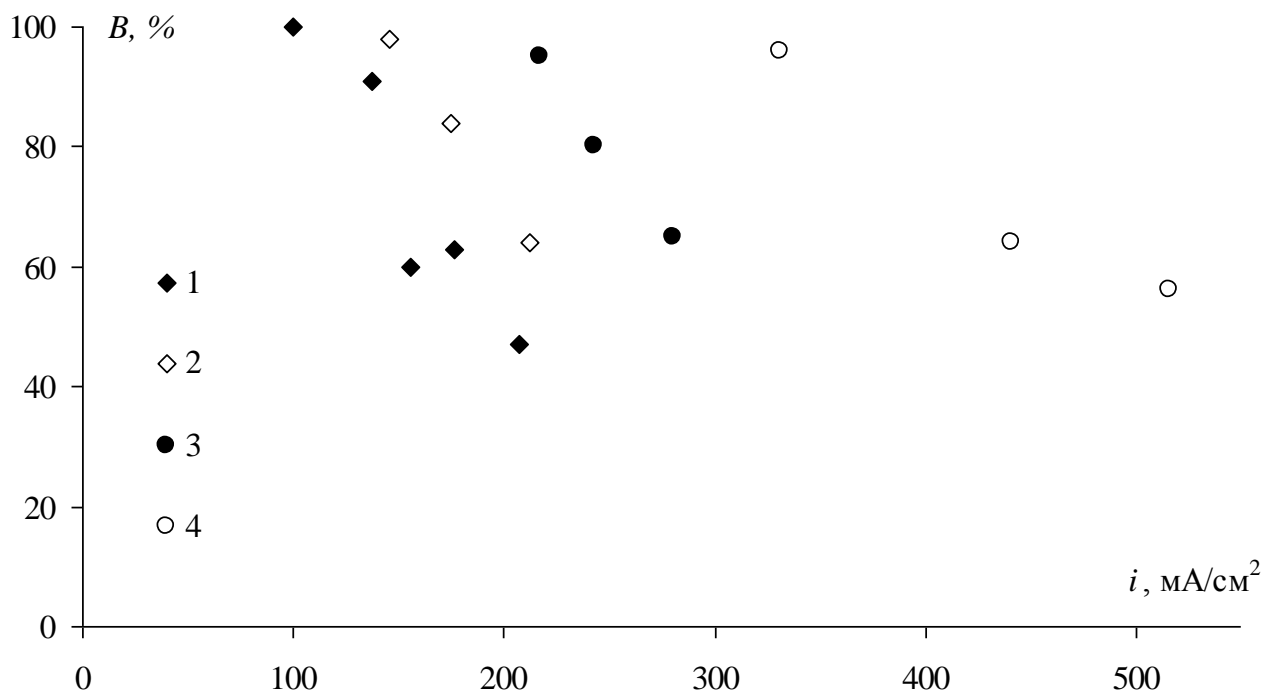


Рис. 12. Зависимость выхода по току никеля от плотности катодного тока в боросиликатном расплаве: 1 – висмутовый катод, $T = 1050$ °C, 2 – висмутовый катод, $T = 1100$ °C, 3 – медный катод, $T = 1135$ °C, 4 – медный катод, $T = 1175$ °C

Используя экспериментальные зависимости " $B - i$ ", определили предельные плотности токов диффузии ионов никеля в исследуемых расплавах. Значения предельных плотностей тока восстановления никеля на жидких электродах практически на порядок величины превышают i_n процесса восстановления на твердых

электродах. Следовательно, осуществление восстановления никеля на жидких электродах позволяет существенно ускорить процесс электролиза.

В пятой главе предложена модель, описывающая влияние структуры оксидных расплавов на механизм и скорость электродных процессов. Показано, что влияние микрорасплаивания жидких боросиликатов на стационарную поляризацию никелевого электрода обусловлено существенным изменением коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} внутри диффузионного слоя. Приведен вывод кинетического уравнения концентрационной поляризации для случая экспоненциальной зависимости коэффициентов диффузии ионов никеля от их концентрации внутри диффузионного слоя:

$$\frac{i}{i_{\text{п}}} + 1 = \frac{1 - \exp\left(-kc_{\text{Ni}^{2+}}^V \exp\left(\frac{zF\eta}{RT(1+p)}\right)\right)}{1 - \exp(-kc_{\text{Ni}^{2+}}^V)}. \quad (14)$$

Предельный ток диффузии $i_{\text{п}}$ нелинейно зависит от объемной концентрации ионов никеля $c_{\text{Ni}^{2+}}^V$

$$i_{\text{п}} = \frac{zF}{\delta} (1+p) \frac{D_0}{k} (1 - \exp(-kc_{\text{Ni}^{2+}}^V)). \quad (15)$$

Выражение (14) хорошо описывает полученные нами катодные вольтамперные характеристики (рис. 1 – 4). Три неизвестных параметра: k , p и $\frac{D_0}{\delta}$ находили методом нелинейной регрессии, обрабатывая одновременно несколько имеющихся вольтамперных характеристик в интервале концентраций NiO от 0,5 до 1,5 мас. % при заданной температуре. Затем по уравнению (15) рассчитывали предельные токи диффузии. Расчетные значения предельных токов согласуются с экспериментальными данными (рис. 5).

Для расчета анодных ветвей поляризационных характеристик и выявления характера зависимости скорости растворения электрода от концентрации NiO в расплаве использовали уравнение конвективно-молекулярной диффузии:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] = -kx^2 \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (16)$$

Численными методами рассчитывали концентрационные профили ионов никеля внутри диффузионного слоя с учетом конвекции и непостоянства $D_{\text{Ni}^{2+}}$ (рис. 13). Зависимость концентрации ионов Ni^{2+} от расстояния до электрода x имеет более сложный характер, чем в модели Нернста. Градиент концентрации $c_{\text{Ni}^{2+}}$ при $x \rightarrow 0$ определяет скорость растворения никеля. Рассчитанные по этим данным анодные поляризационные кривые удовлетворительно описывают экспериментальные

зависимости в интервале перенапряжений до 35 мВ. При дальнейшем смещении потенциала в положительном направлении начинают протекать сопутствующие процессы (4) и (10).

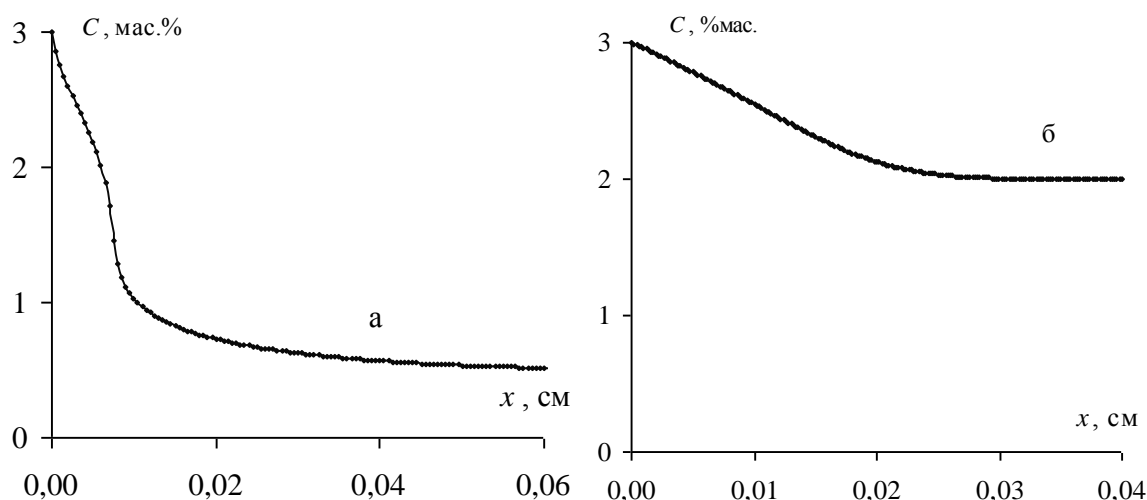


Рис. 13. Концентрационные профили ионов Ni^{2+} внутри диффузионного слоя при анодном растворении никеля в боросиликатных расплавах, содержащих 0,5 (а) и 2 мас.% NiO (б)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом вольтамерометрии исследована катодная поляризация твердого никелевого электрода в расплаве боросиликата натрия и алюмосиликата кальция с добавками оксида никеля. Установлено, что потенциалопределяющим является процесс с участием ионов Ni^{2+} . Выявлены площадки предельных токов диффузии, величина которых возрастает с увеличением концентрации оксидов никеля в расплаве и температуры. Найдены энергии активации диффузии Ni^{2+} . Выявлено, что в расплаве боросиликата натрия предельный ток диффузии увеличивается нелинейно с ростом концентрации NiO. Причиной этого является микрорасплаивание расплава, которое оказывает существенное влияние на коэффициенты диффузии ионов Ni^{2+} . Влияние небольших добавок NiO на коэффициент диффузии объясняется существенным изменением структуры расплава при добавлении оксида модификатора.

2. Приведены данные по анодной поляризации никелевого электрода в исследуемых расплавах. Выявлено, что алюмосиликат кальция не проявляет склонности к расслоению в изученном концентрационном интервале, анодное перенапряжение удовлетворительно описывается обычным уравнением концентрационной поляризации. В жидких боросиликатах расчетные значения анодных плотностей тока существенно превышают экспериментальные величины. Это связано с протеканием сопутствующего процесса анодного окисления ионов

кислорода, сопровождающегося дополнительным растворением металлического никеля и образованием труднорастворимого оксида NiO. С ростом температуры плотность анодного тока и скорость растворения никеля увеличиваются, причем интенсивнее возрастает ток в боросиликатном расплаве с большей концентрацией NiO.

3. Исследовано влияние добавок оксидов железа на кинетику коррозионного растворения твердого никеля в отсутствие внешнего тока. Выявлено существенное увеличение скорости растворения никеля с ростом концентрации FeO, что свидетельствует о заторможенности стадии восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} . На катодных поляризационных кривых, в присутствии ионов железа, проявляются две полуволны. Первая из них характеризует совместное протекание процессов восстановления ионов Ni^{2+} и Fe^{3+} . Вторая полуволна относится к процессу восстановления ионов двухвалентного железа до металлического. Предельный ток, наблюдаемый на первой полуволне, является суммой предельных токов диффузии ионов Fe^{3+} и Ni^{2+} . Разность предельных токов второй и первой полуволн характеризует предельный ток диффузии ионов Fe^{2+} . Полученные результаты подтверждают возможность электролитического извлечения никеля из оксидных расплавов.

4. Гравиметрическим методом изучены зависимости выхода по току никеля (B) от плотности тока (i) и температуры при его электрохимическом растворении и восстановлении в процессе электролиза на твердых и жидких металлических электродах. Полученные сведения необходимы для учета фоновых процессов, сопутствующих электролитическому выделению никеля. При малых значениях i выход по току близок к 100%, то есть весь ток расходуется на процесс окисления никеля. При увеличении плотности тока происходит уменьшение B , так как часть тока начинает расходоваться на сопутствующие процессы. Используя экспериментальные зависимости " $B - i$ ", определили предельные плотности токов диффузии ионов никеля в исследуемых расплавах. Значения предельных плотностей тока восстановления никеля на жидких электродах практически на порядок величины превышают $i_{\text{н}}$ процесса восстановления на твердых электродах. Следовательно, осуществление восстановления никеля на жидких электродах позволяет существенно ускорить процесс электролиза.

5. Предложена модель, описывающая влияние структуры оксидных расплавов на механизм и скорость электродных процессов. Показано, что влияние микрорасплаивания жидких боросиликатов на стационарную поляризацию никелевого электрода обусловлено существенным изменением коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} внутри диффузионного слоя. Приведен вывод кинетического уравнения катодной поляризации для случая экспоненциальной зависимости коэффициентов диффузии ионов никеля от их концентрации внутри диффузионного слоя.

6. Численными методами рассчитаны концентрационные профили ионов никеля внутри диффузионного слоя с учетом конвекции и непостоянства $D_{Ni^{2+}}$. Показано, что зависимость концентрации ионов Ni^{2+} от расстояния до электрода (x) имеет более сложный характер, чем в модели Нернста. Рассчитаны скорости анодного растворения никеля при различных концентрациях его оксида на границе фаз. Построены анодные поляризационные кривые, которые удовлетворительно описывают экспериментальные данные в интервале небольших перенапряжений.

ПУБЛИКАЦИИ

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Михайлов А.И., Сотников А.И., Ватолин А.Н. и др. Влияние микронеоднородности боросиликатного расплава на стационарную поляризацию никелевого электрода // Расплавы, 2007, № 1, с. 23–35.

2. Михайлов А.И., Ватолин А.Н. Электрохимическое восстановление никеля из оксидных расплавов // Расплавы, 2010, № 4, с. 15–25.

3. Михайлов А.И., Ватолин А.Н. Анодное растворение никеля в расслаивающихся оксидных системах // Расплавы, 2012, № 2, с. 46–54.

Другие статьи и материалы конференций:

1. Михайлов А.И. Катодные процессы с участием ионов никеля в боросиликатном расплаве // Сборник тезисов докладов 8 отчетной конференции молодых ученых УГТУ–УПИ. Екатеринбург, 2004. С. 52.

2. Михайлов А.И., Ватолин А.Н., Никитенко Д.А. Поляризация никелевого электрода в расплаве боросиликата натрия // Теория и технология металлургического производства: Межрегиональный сборник научных трудов Вып. 5. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2005. С. 61–68.

3. Михайлов А.И., Ватолин А.Н., Никитенко Д.А. Электролиз жидких боросиликатов, содержащих оксид никеля // Тезисы докладов юбилейной конференции металлургического факультета. Екатеринбург, 2005. С. 37–38.

4. Михайлов А.И., Ватолин А.Н., Родькин П.М., Добрынина Н.Ю. Выход по току никеля при электролизе жидких боросиликатов // Тезисы докладов конференции «Современные аспекты электрокристаллизации металлов». Екатеринбург: УрО РАН, 2005. С. 74–77.

5. Михайлов А.И., Ватолин А.Н., Ватолина Н.Д., Никитенко Д.А. Катодная поляризация никелевого электрода в боросиликатном расплаве // Тезисы докладов конференции в УГТУ–УПИ "Физические свойства металлов и сплавов", Екатеринбург, 2005. С. 32–33.

6. Михайлов А.И., Никитенко Д.А., Ватолин А.Н. Катодная поляризация никелевого электрода в боросиликатном расплаве // Студент и научно–технический

прогресс: сборник тезисов докладов студенческой научной конференции. Екатеринбург: ГОУ ВПО "УГТУ–УПИ", 2005. С. 54–45.

7. Михайлов А.И., Ватолин А.Н., Никитенко Д.А. Поляризация никелевого электрода в расплаве боросиликата натрия, содержащем оксиды никеля и железа // Теория и технология металлургического производства: Межрегиональный сборник научных трудов Вып. 6. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2006. С. 45–48.

8. Михайлов А.И., Добрынина Н.Ю., Рогачев В.В., Ватолин А.Н. Влияние добавок оксида никеля на транспортные свойства жидких боросиликатов // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Труды 12 Российской конференции. В 3–х т. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. Т.3. С. 56–59.

9. Михайлов А.И., Резник П.Л., Ватолин А.Н. Кинетика электрохимического восстановления никеля из оксидных расплавов // Студент и научно–технический прогресс: сборник тезисов докладов XVI Уральской международной конференции молодых ученых. В 4–х ч. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. Ч. 2. С. 169–170.

10. Михайлов А.И., Резник П.Л., Ватолин А.Н. Исследование зависимости выхода по току от плотности тока при электролитическом выделении никеля из оксидного расплава на жидком катоде // Студент и научно–технический прогресс: сборник тезисов докладов XVI Уральской международной конференции молодых ученых. В 4–х ч. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. Ч. 4. С. 125–126.

11. Михайлов А.И., Ватолин А.Н. Извлечение никеля на жидких катодах при электролизе оксидных расплавов // Современные проблемы электрометаллургии стали: сборник тезисов докладов 15 международной конференции. Челябинск: ЮУрГУ, 2010. С. 71–72.

12. Михайлов А.И., Ватолин А.Н. Катодное восстановление никеля из оксидных расплавов // Сборник тезисов докладов 15 Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик: КБГУ, 2010. С. 76–78.

13. Михайлов А.И., Ватолин А.Н. Кинетика электролитического извлечения никеля из расплавленных оксидов // Российская конференция «Новые тенденции рационального природопользования. Вторичные ресурсы и проблемы экологии». М.: 2010, с. 63–65.

14. Михайлов А.И., Ватолин А.Н. Анодная поляризация никелевого электрода в расслаивающихся оксидных системах // Труды 13 Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург 2011.

Тираж 100 экз. _____ Объем 1,0 п.л. _____ Заказ № _____.

Ризография НИЧ ФГАОУ ВПО УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19