

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ

Н. П. Федотьев

Ленинградский химико-технологический институт

Вступление

Известные в настоящее время пирометаллургические способы рафинирования никеля отличаются значительной сложностью, не всегда позволяют получить достаточно чистый никель и полностью использовать благородные металлы. С точки зрения чистоты никеля и полноты отделения благородных металлов, отличные результаты дает карбонильный способ Монда. Однако этот способ исключительно сложен в техническом оформлении, связан с применением ядовитых газов $[\text{CO}, \text{Ni}(\text{CO})_4]$ и требует высокого расхода топлива.

По способу Монда никель выпускается в форме шариков диаметром 3–10 мм и имеет следующий состав:

Ni	Co	Fe	Si	C	S	Cu
99,8–99,4	0,02–0,1	0,06–0,5	0,01–0,1	0,03–0,2	0,002	0,01–0,03%

Способ разделительной переплавки медно-никелевых фэйштейнов по способу Орфорда не дает полной очистки никеля от меди и благородных металлов и применяется ныне лишь как предварительная операция перед дальнейшим рафинированием (электролитическим). При переработке безмедистых окисленных никелевых руд, не содержащих благородных металлов, получение никеля может вестись и без рафинировки, но получить высшие сорта металла при этом не удастся. В этом случае никель выпускается в форме кубиков, гранул или слитков, состав которых колеблется в пределах:

Ni	Co	Fe	Si	C	S	Cu
99,3–98,5	0,15–1,0	0,3–0,6	0,1–0,5	0,1–0,5	0,02–0,06	0,1–0,6%

Утвержденный 31/X 1936 общесоюзный стандарт 2719 предусматривает следующие марки никеля:

Обозначение марок	Химический состав							Всего примесей
	никеля + кобальта не менее	в т. ч. кобальта не более	Прочих примесей не более					
			железа	кремния	углерода	серы	меди	
Н 1	99,7	0,4	0,1	Следы	0,01	Следы	0,05	0,3
Н 2	99,0	0,4	0,5	0,2	0,1	0,02	0,05	1,0
Н 3	98,5	1,0	0,7	0,4	0,3	0,03	0,6	1,5
Н 4	97,5	1,5	0,7	0,4	0,3	0,04	1,2	2,5

Высшие сорта никеля Н 1 и Н 2 потребляются промышленностью для изготовления ответственных высоконикелевых сталей и цветных сплавов, а также применяются для анодов в гальванотехнике. Марки никеля Н 1 и Н 2 могут быть получены электролитической рафинировкой или по способу Монда, однако, по указанным выше соображениям, этот последний способ не получил большого развития, применяется на единственном заводе в Клайдахе (Англия) и при выборе способа для рафинирования никеля на заводах СССР он был отвергнут.

Электролитическое осаждение никеля с нерастворимыми анодами из растворов его солей, полученных гидрометаллургической переработкой руд, не получило распространения. Причины этого связаны с неблагоприятным, основным характером большинства никелевых руд, требующих для разложения большого расхода кислот. Кроме того, при использовании нерастворимых анодов необходимо, ввиду отрицательного потенциала никеля, производить весьма частую и тщательную корректировку кислотности электролита, что весьма осложняет и удорожает электролиз.

Техническая сторона электролитического рафинирования никеля с растворимыми анодами была разработана Хибинеттом и в промышленном масштабе испытана впервые в 1904 г. После устранения некоторых технологических затруднений электролитическое рафинирование получило значительное развитие. Этот процесс используется в Канаде (Порт Кольборн), в Норвегии (Христианзанд) и в настоящее время также и в СССР.

При электролизе никеля могут применяться аноды, отлитые из никелевого или медно-никелевого файнштейна или же металлические аноды. При анодном растворении файнштейна образуется большое количество сернистого шлама, требующего частого удаления. Кислотность электролита, вследствие недостаточного растворения никеля при анодах из файнштейна, заметно возрастает*. Кроме того, такие аноды весьма хрупки. По этой причине аноды из файнштейна не получили пока заводского распространения.

Состав металлических анодов, идущих для электролиза, зависит от качества перерабатываемых руд и от подготовительных операций перед отливкой анодов.

В способе Хибинетта, применительно к богатым медью рудам, предусматривается предварительное извлечение меди из обожженного медно-никелевого файнштейна посредством выщелачивания растворами серной кислоты. После восстановительной плавки выщелоченного кэка, получают аноды, содержащие:

Ni + Co	Cu	Fe	S
68—80	18—29	0,2—0,5	1,0%

В практике американских заводов предварительное извлечение меди производится разделительной переплавкой медно-никелевого файнштейна с сернистым натрием по способу Орфорда. После отстаивания сплава, малорастворимый в сернистом натрии сернистый никель (боттом) собирается в нижней части отстойника и после остывания механическим путем отделяется от более легкого, верхнего слоя (топ), представляющего сплав Cu_2S и Na_2S . Для лучшего разделения 1-й боттом сплавляется с Na_2S вторично.

После обжига и восстановительной переплавки 2-го боттома, отливаются аноды, имеющие состав:

Ni + Co	Cu	Fe	S
96	2,5	0,75	0,75%

Из сопоставления приведенных данных по составу анодов видно, что способ Орфорда дает более чистый металл, облегчающий проведение электролиза.

При выборе той или иной схемы подготовки следует иметь в виду, что по способу Орфорда требуется больший расход топлива и значительные количества бисульфата (для образования Na_2S при разделительной плавке). Способ Хибинетта требует большого расхода электроэнергии. При проектировании технологической схемы для первого никелерафинировочного производства в СССР был выбран орфорд-процесс.

Аноды, поступающие на рафинировку, содержат ряд примесей, переходящих при растворении анода в электролит (в основном Cu, Fe и Co).

Отрицательное значение электролитического потенциала никеля не позволяет получать чистый катодный металл из загрязненных этими примесями растворов. По этой причине Хибинеттом было предложено вести электролиз с применением защитных катодных диафрагм из ткани. В каждую катодную диафрагму непрерывно подается чистый электролит, обеспечивающий получение катодов надлежащего качества. Электролит фильтруется через ткань диафрагм, омывает аноды и, вытекая после этого из ванны, уносит с собой примеси с растворяющихся анодов. Загрязненный раствор подвергается затем очистке в специальной аппаратуре и вновь поступает на питание катодных диафрагм.

Независимо от состава анодов, поступающих на рафинировку, принципиальная схема электролитического процесса остается одинаковой.

* Об электролизе файнштейна см. Гарнак. Гидрометаллургия никелевых руд, ОНТИ (1935); Журин и Кавицкая. Цветные металлы, № 1 (1940); Н. Федотьев и Р. Кинкульская. ГИПХ, Отчет 1939 г., № 68.

Электрохимические свойства никеля

а) Катодный процесс. Нормальный потенциал никеля равен $-0,231$ в.*. Равновесный потенциал никеля по отношению к норм. раствору NiSO_4 (при комнатной температуре) равен $-0,26$ в. При электролитическом выделении никеля обнаруживается свойственная металлам железной группы значительная химическая поляризация. Значение катодного потенциала при электролизе никелевых растворов различного состава проводится Macnaughtan и Hothersall (рис. 1).

Состав растворов для показанных на рис. 1 кривых дается в ниже-следующей таблице:

№№ кривых	Г р а м м ы н а л и т р				
	NiSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_3BO_3	KCl	Na_2SO_4
I	240	—	30	19	—
II	120	—	30	19	—
III	70	—	30	19	—
IV	120	21	—	8	—
V	70	21	—	8	—
VI	70	—	30	19	213

Из данных Dorrance и Gardiner видно, что введение в электролит хлористых солей увеличивает катодную поляризацию (для 1 н. NiSO_4 при 17°C , добавка 0,2 н. NaCl дает рост катодной поляризации на 0,2 в.)

Катодная поляризация никеля сильно уменьшается и повышением температуры **.

Кислотность раствора в пределах рН 1,0—6,0 существенного влияния на катодный потенциал не оказывает ***.

При электролитическом выделении никеля большое значение имеет перенапряжение для водорода.

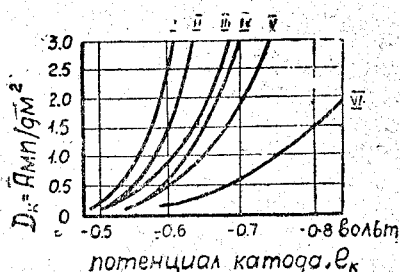


Рис. 1. Влияние состава ванны на катодную поляризацию Ni.

Измерения Тафеля в растворах 2 н. H_2SO_4 (в этом растворе равновесный потенциал водорода равен 0,0) дают при $D_k = 1,0—13,0$ А/дм² соответственные значения для водородного перенапряжения на никеле в пределах 0,55—0,75 в. При весьма малых плотностях тока (начало выделения пузырьков водорода) перенапряжение колеблется в пределах 0,09—0,14 в. Перенапряжение для водорода на никеле заметно ниже, чем на меди, олове, цинке, свинце. Влияние плотности тока на перенапряжение для водорода значительнее, чем на катодный потенциал выделения никеля. Повышение температуры понижает перенапряжение для водорода, но в меньшей степени, чем химическую поляризацию никеля.

Влияние различных факторов на катодные выходы по току (в. п. т.) при электролизе чистых растворов сульфата никеля было изучено проф. П. Федотьевым, М. Шубиным и Н. Макеевым ****. Было установлено, что повышению выходов по току способствует повышение концентрации NiSO_4 , уменьшение концентрации H_2SO_4 , повышение катодной плотности тока и в особенности повышение температуры.

* Haringa Borsche. J. phys. Ch., 33, 161 (1929).

** Foersfer. Elektrochemie Wässerigerlösungen, стр. 355 (1922).

*** Triandafil. Compt. rend, 180, 737 (1925); S. Glasstone. J. Chem. Soc., London, 2887 (1936).

**** П. Федотьев. Электролиз в металлургии, ОНТИ, стр. 100 (1933).

Зависимость выходов по току от условий электролиза находится в полном согласии с соответственными изменениями химической поляризации никеля и перенапряжения для водорода.

В исследованиях проф. Федотьева минимальная изучавшаяся кислотность составляла 1—1,5 г/л H_2SO_4 . При этих условиях для получения высоких выходов по току (95%) необходимо значительное повышение температуры и применение повышенных плотностей тока. Используя электролит с меньшей кислотностью, можно без ущерба для эффективности катодного процесса снизить температуру и плотность тока, что дает экономию в затратах на обогрев и электроэнергию.

Пределом понижения кислотности является гидролиз NiSO_4 , начинающийся при $\text{pH} = 6,5$. Практически приходится применять несколько более кислый электролит, отвечающий $\text{pH} = 5,5$. Понижение кислотности до этого предела позволяет снизить температуру электролита до 50—60°C и вести работу в более широком интервале плотностей тока. Следует иметь в виду, что вследствие близости потенциалов разряда Ni^{2+} и H^+ , на катоде, наряду с никелем, всегда выделяется и некоторое количество водорода, а по этой причине у поверхности катода освобождаются OH^- , а pH католита возрастает. Чтобы поддерживать в процессе рафинировки желаемую кислотность ($\text{pH} = 5,5$) стабильной (во избежание выпадения гидрата закиси никеля), необходимо вводить в электролит буферные добавки, например борную кислоту, и подкислять чистый электролит, питающий катодные ячейки. Для получения катодного никеля стандартного качества необходимо, помимо правильного режима электролиза, обеспечить также надлежащую очистку электролита, питающего катодные ячейки, от примесей, переходящих в раствор с анода.

Таковыми примесями являются: Cu , Fe и Co . Кроме того, в растворе могут находиться органические вещества, выщелачивающиеся из деревянных частей аппаратуры и ткани, применяющейся для катодных диафрагм. Органические примеси, Cu и Fe , отлагаясь вместе с Ni на катоде, не только загрязняют его, но могут при известных условиях существенно нарушить структуру осевшего металла. Что касается Co , то при не очень больших количествах он влияния на структуру и внешний вид катода не оказывает.

Хотя норм. потенциал выделения железа (—0,44 в.) отрицательнее, чем у никеля, все же при наличии железа в никелевом электролите, даже в небольшой концентрации, — оно в заметных количествах обнаруживается в никелевом осадке. Наличие железа повышает твердость осадка и увеличивает внутренние напряжения в нем. При содержании железа в растворе в количестве 3—4 г/л, осадок никеля разрывается на отдельные скручивающиеся лепестки.

Содержание меди в никелевом осадке до 0,5% не оказывает влияния на внешний вид катода. Благодаря высокому положительному потенциалу (+0,34 в.), медь даже при низкой концентрации в растворе переходит в никелевый катод полностью.

При обычном режиме электролиза ($Dk = 130 \text{ А/м}^2$ и подаче свежего раствора 15 л/час на 1 м^2 поверхности катода), 0,001 г/л меди в питающем растворе будет соответствовать 0,01% меди в катодном осадке. При содержании меди в осадке свыше 0,5%, последний покрывается темными пятнами, губчатыми наростами. В промышленных условиях подобное явление наблюдается иногда, при неправильной работе диафрагм, на нижних краях катода, где создаются условия, благоприятствующие проникновению меди из анолита. Содержание меди в нижней части катода обычно несколько большее, чем в верхней.

Характер влияния различных органических веществ на электролиз никеля изучен еще весьма мало. Сильное влияние оказывают дубильные вещества и смолы.

По этой причине следует избегать применения для изготовления частей аппаратуры дуба и сосны с большим количеством смолистых сучков. Деревянные части должны быть перед употреблением выщелочены горячей водой или, что более надежно, слабым раствором щелочи с последующей промывкой разбавленной серной кислотой*.

Хлопчатобумажная ткань низших сортов, содержащая остатки семенных коробочек (темные точки), оказывает также весьма вредное влияние на электролиз и совершенно не пригодна для изготовления диафрагм. Действие вредных органических примесей на внешний вид катода аналогично действию железа. Твердость и хрупкость осадков повышается, легко наступает растрескивание катода. Наличием абсорбированных осадком органических примесей следует объяснить нахождение в нем углерода.

Из других сравнительно редко встречающихся вредных примесей можно указать Zn, As, Pb.

Содержание Zn свыше 0,010 гр/л вызывает образование темных пятен и полос на катоде**. Вредное влияние As на прочность никелевых осадков отмечает Мороховым***, который считает предельным содержание As 0,010 г/л. Свинец также чрезвычайно резко понижает прочность никеля и не должен допускаться в растворе даже в ничтожных количествах. По этой причине нельзя изготавливать какие-либо части аппаратуры, соприкасающиеся с электролитом, из свинца или свинцовых сплавов****.

Никель, как и другие металлы железной группы, может растворять значительные количества водорода. По данным Гессенбруга*****, содержание водорода в электролитическом никеле составляет 79 объемных %. Клаусман, Биллон и Лантони дают на основании своих работ значительно более высокое содержание водорода, достигающее 660 объемных %. Содержание водорода понижается с ростом температуры электролита. Одновременно понижается твердость металла и увеличивается размер кристаллов никеля. Твердость металла, однако, не связана непосредственно с количеством растворенного водорода, так как после удаления последнего при невысоких температурах (169°C) твердость не изменяется.

Для получения толстых слоев электролитического никеля с однородной структурой необходимо вести электролиз без перерывов тока. В противном случае возможно расслоение осадка. Границы однородной структуры, образовавшиеся при перерывах тока, могут быть легко обнаружены на поперечных шлифах катодного осадка.

Твердость неотожженного электролитического никеля может достигать 245—365 по Бринелю. После отжига твердость падает до 35. Кроме температуры, твердость электролитического никеля зависит от кислотности электролита; наиболее мягкий металл получается при $pH = 5,5$. Добавка аммонийных солей и коллоидных органических веществ резко увеличивает твердость, а при получении толстых осадков вызывает их растрескивание. Прочность мягкого электролитического никеля на разрыв равняется 25—30 кг/мм².

* О влиянии на электролиз различных пород дерева см.: Hotherhall. Metal. Indust., London, № 22, 609 (1937); также Н. Федотьев, Кинкульская, Черкез. ГИПХ, Отчет № 109—38.

** Биллитер. Основы гальванотехники, ОНТИ, стр. 184 (1937).

*** ЖПХ, т. XIII, вып. 9 (1940).

**** О переходе свинца в никелевый осадок см. O s c a r d. Galvano, № 79, 19 (1938).

***** Z. Metallkunde, XXI, 46 (1929).

Катодный никель наращивается при рафинировке до толщины, примерно, 15 мм. При нормальных условиях осаждения поверхность получается серебристая, матовая, покрытая равномерно расположенными, небольшими почковидными наростами. Во избежание образования дендритов по краям катода (что может вызвать порчу диафрагмы), применяют экранирование краев деревянными планками, установленными внутри катодных диафрагм. Устройство рамки диафрагмы и экранирующих планок представлено на рис. 2*.

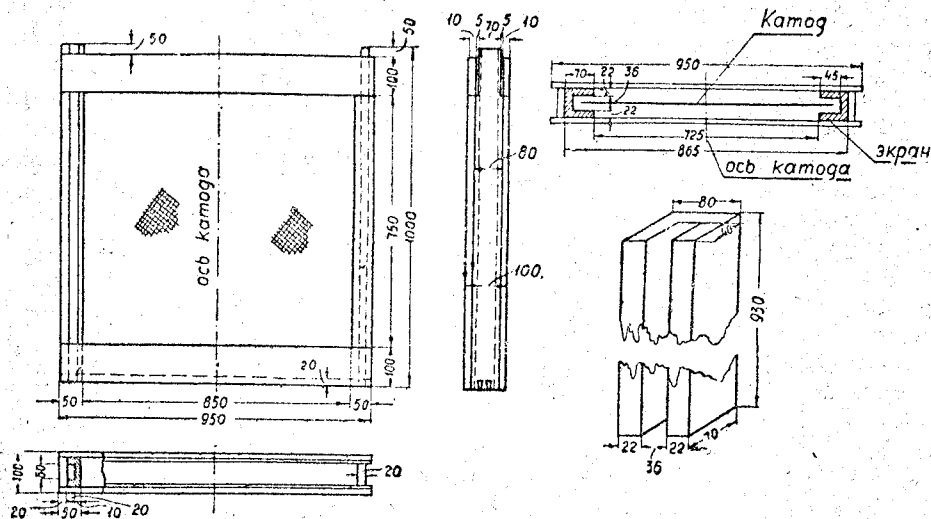


Рис. 2. Устройство катодной диафрагмы

Для наращивания толстых катодов заготавливаются в отдельных ваннах основы (маточные листы). Наращивание основ ведется на алюминиевых катодах, толщина основ 0,5—1,0 мм. Сдирка основ с алюминиевых катодов происходит без особых затруднений. На рис. 3 представлен алюминиевый катод с частично отделенной основой.

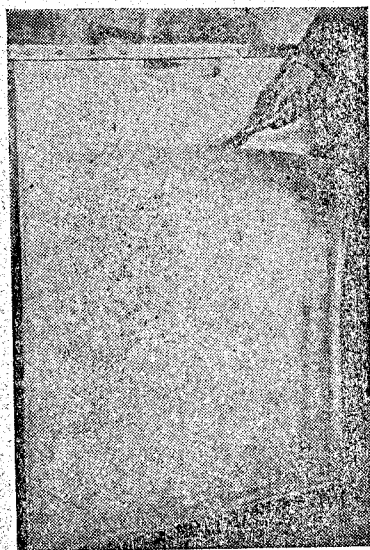


Рис. 3. Алюминиевый катод с частично отделенными осадками Ni

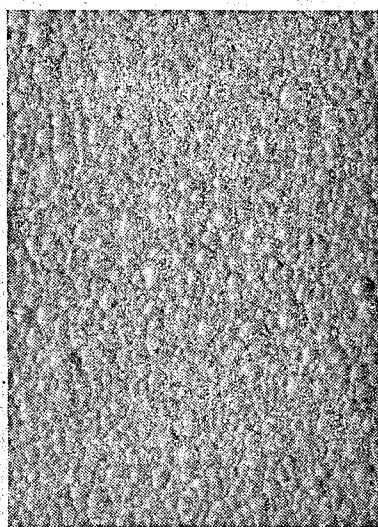


Рис. 4. Поверхность нормально толстого осадка Ni

* Федотьев, Чернобров и др. ГИПХ, Отчет № 37 — 40.

Поверхность нормального толстого катода видна на рис. 4. На рис. 5 показан разорвавшийся осадок из раствора, загрязненного органическими веществами.

б) Анодный процесс. Анодное растворение никеля происходит при значительной поляризации, которая при известных условиях приводит к полной пассивности анода. Анодная поляризация никеля зависит не только от условий электролиза, но также и от состава и способа приготовления анодов. Наиболее сильно поляризуется прокатанный никель, литые аноды поляризуются меньше. По указаниям Пауэля*, наличие в анодах кислорода до 0,25% значительно облегчает их растворение. Аналогичное действие оказывают небольшие количества серы (0,05%) и углерод.

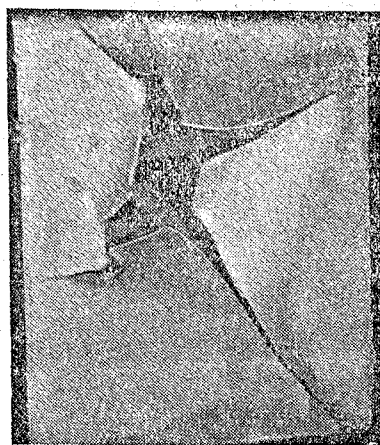


Рис. 5. Осадок Ni, треснувший благодаря загрязнению органическими веществами.

Пассивированию никеля способствует низкая температура и чисто сульфатный электролит. По мере пассивирования анода потенциал его возрастает и достигает, наконец, значений, отвечающих разряду кислорода (1,7—1,8 в.). При этом растворение анода прекращается, и процесс почти полностью может свестись к выделению кислорода.

Повышение температуры электролита и введение в него хлористых солей препятствуют пассивированию и снижают поляризацию анода**. Введение окислителей в электролит, наоборот, способствует пассивированию. Соли брома (отчасти иода) оказывают действие, аналогичное хлористым солям (снижают поляризацию). Фтористые соли не оказывают существенного влияния на потенциал анода. Колебания кислотности в пределах, имеющих место в процессе рафинирования, не оказывают влияния на анодную поляризацию никеля.

Анодная поляризация прокатанного никеля при температуре электролита 21°C, по данным Томаса и Блюма***, представлена на рис. 6.

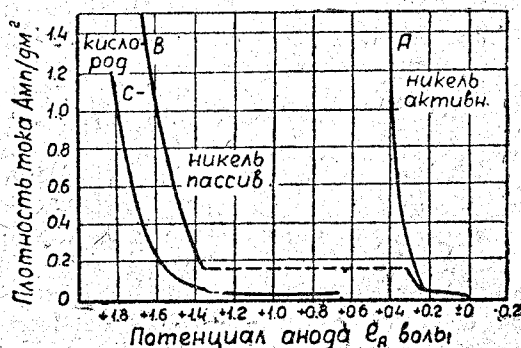


Рис. 6. Влияние состава раствора на анодную поляризацию Ni

* „Производство ковкого никеля“, под редакцией Цейдлера, ОНТИ, стр. 135 (1935).

** Foerster. Elektroch. Wässer. Lös., стр. 199 (1929).

*** Trans. Am. Electroch. Soc., XLV, стр. 203 (1934).

Кривая А—для раствора: 1 н. $\text{NiSO}_4 + 0,25$ н. $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,75$ н. H_3BO_3
 „ В— „ „ 1 н. $\text{NiSO}_4 + 0,75$ н. H_3BO_3
 „ С—для кислородного потенциала на никеле.

Как видно из диаграммы, в электролите, не содержащем хлоридов, уже при небольших плотностях тока наблюдается пассивирование анода. Ферстер указывает, что количество хлорида, необходимое для уничтожения пассивности анодов, зависит от общей концентрации SO_4 и увеличивается с возрастанием последней. При недостаточном количестве хлорида на запассивировавшихся анодах наблюдается выделение свободного хлора.

По данным Н. Федотьева и Б. Артамонова*, при отношении $\text{Cl}' : \text{SO}_4'' = 1 : 2$ (при комнатной температуре) обеспечивается полная растворимость никелевого анода даже при весьма высоких плотностях тока (до 100 А/дм^2). При отношении $\text{Cl}' : \text{SO}_4'' = 1 : 4$ пассивирование наблюдается уже при $D_A = 10 - 25 \text{ А/дм}^2$. В обычных условиях рафинирования никеля (температура $= 50^\circ\text{C}$, $\text{CSO}_4'' = 1$ н. $D_A = 1,3 - 1,6 \text{ А/дм}^2$) оказывается достаточной добавка $3 - 5 \text{ г/л NaCl}$. По мнению Ферстера**, пассивность никелевых анодов связана с образованием на них $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

При электролитическом рафинировании никеля существенное значение имеет поведение содержащихся в аноде примесей. Анализ нескольких анодов комб. Североникель, произведенный в ГИПХ***, показал следующий их состав:

Ni	Co	Cu	Fe	S	Si	C
93,1—95,8	0,3—0,92	2,1—2,6	1,3—2,5	0,11—0,34	0,1—0,16	0,04—0,6%

В результате опытной рафинировки 1,5 т металла (в ГИПХ) было установлено, что Co переходит в раствор пропорционально содержанию его в анодах. Fe в основном также переходит в раствор. Незначительное обогащение шлама железом (по сравнению с содержанием его в аноде) может быть объяснено осаждением гидрата окиси железа вследствие частично происходящего окисления. Что касается Cu, то она в значительной мере (30—50% от веса сработанной части анода) переходит в шлам. При исследовании последнего, в нем легко обнаруживаются многочисленные блестящие кристаллики Si. Повидимому, переход меди в шлам происходит, главным образом, за счет вторичного процесса вытеснения — цементации ее из раствора никелем, находящимся в шламе.

Из неметаллических примесей Si практически полностью переходит в шлам. S и C, повидимому, в известной мере окисляются на аноде (по данным материального баланса, около 20% S и 50% C). Более детальное исследование вопроса о поведении S и C при анодном растворении технического никеля представляет значительный интерес, так как этим процессом можно объяснить некоторое понижение выходов по току на аноде. Непосредственное определение анодного выхода по току представляется довольно трудным. Благодаря механической осыпи металла в шлам, для анодного выхода по току получаются преувеличенные значения. Можно, однако, подсчитать анодный выход по току, зная изменение состава электролита (по кислотности или по содержанию никеля) и степень использова-

* Труды ГИПХ, сб. 34, стр. 84 (1940).

** Z. S. Elektrochem., 33, 406 (1927).

*** Отчет ГИПХ, № 37 (1940).

ния тока на катоде. Применительно к обычным условиям рафинировки было установлено небольшое понижение кислотности электролита. Это показывает, что анодный выход по току несколько выше катодного. Соответствующий подсчет дает расхождение в выходах по току на аноде и катоде в пределах 0,5—1,0%. Таким образом, в обычных условиях рафинировки анодные выходы по току составляют 96,5—97%.

Побочные процессы, протекающие на аноде, экспериментально недостаточно еще выяснены. Выделение хлора и кислорода при нормальном (не пассивном) поведении анода не должно иметь места, так как потенциал его при этих условиях не превышает +0,5 в. и далеко отстоит от потенциала необходимого для разряда Cl^- (+1,36 в.) или кислорода (от +1,6 до 1,7 в.).

Наиболее вероятными процессами является окисление С и S. Окисление S при анодном растворении сернистого никеля установлено вполне определенно на основе материальных балансов, показывающих накопление в электролите серной кислоты*. При малых количествах серы составление точного материального баланса представляет известную трудность.

Помимо основных, уже указанных, составных частей анода, в нем могут содержаться различные количества металлов платиновой группы: Pd, Pt, Jг. В никеле, полученном из окисленных уральских руд, платиновых металлов не содержится. В металле, полученном при переработке отечественных сульфидных руд, характерно заметное преобладание Pd. Содержание Pt обычно в 10 раз ниже, Jг обнаруживается в виде следов. При растворении анода платиновые металлы переходят в шлам. Анодное растворение никеля происходит неравномерно, это вызывает переход значительного количества металла в шлам и необходимость оставления высокого процента анодного скрапа. Количества шлама и скрапа в сильной степени зависят от состава анодов. Применительно к более высококачественным анодам (см. вышеприведенный анализ), примерное количество шлама составляет 6—7% от веса сработанной части анода. При увеличении содержания углерода до верхнего значения (0,6% С), наблюдалось резкое возрастание шламообразования и количество его достигало 20%. Вес скрапа по отношению к сработанной части анода колеблется в пределах 17—20% (при анодах с подвеской за ушки).

в) Электролит. Состав электролита, применяемого для электролитической рафинировки никеля, определяется электрохимическими свойствами последнего. В электролите должна быть обеспечена достаточно высокая концентрация ионов никеля. Раствор должен быть свободен от загрязнений (Cu, Fe, Co, органические примеси и др.). Во избежание пассивирования анодов, необходимо добавлять хлористые соли. Для создания устойчивой концентрации H^+ , при высокой кислотности, вводятся буферные добавки (H_3BO_3). Электропроводность никелевых солей невелика, и для повышения проводимости раствора в него вводят „проводящие соли“. Таким образом, компонентами, входящими в состав электролита, являются: NiSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl и H_3BO_3 . Часто встречающиеся в гальванотехнической рецептуре аммонийные соли в процессе рафинировки не применяются, так как осадки никеля, отлагающиеся из растворов с аммонийными солями, более тверды и имеют, благодаря большому внутренним напряжениям, и большую склонность к растрескиванию.

* Журин и Кавицкая. Цветные Металлы, № 1 (1940); см. также Федотьев и Кинкульская. Отчет ГИПХ, № 68 (1939).

Состав электролита должен соответствовать принятому режиму электролиза. Для неинтенсифицированного процесса применяют в настоящее время электролит, содержащий:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 191,5 г/л (40 г/л никеля — металла)
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	— 91,5 г/л (40 г/л безводного сульфата)
NaCl	— 3 г/л
H_3BO_3	— 20 г/л

Температура электролита поддерживается около 60°C . Дальнейшее повышение температуры связано с заметным увеличением испарения раствора и быстрым повышением расходов на его подогрев. Плотность тока на катоде и аноде при указанных условиях рекомендуется 130—150 $\text{A}/\text{м}^2$, но может быть повышена и до 250 $\text{A}/\text{м}^2$ без особых осложнений.

Для обеспечения нормального хода катодного процесса необходимо поддерживать кислотность католита на уровне $\text{pH} = 5,5$. При протекании электролита через ванну наблюдаются известные колебания кислотности, связанные с побочными процессами у электродов. Опытным путем было установлено, что, при скорости циркуляции 15,5—16 л/час на 1 м^2 поверхности катода, плотности тока 130 $\text{A}/\text{м}^2$ и электролите вышеприведенного состава, кислотность питающего катодные ячейки раствора должна отвечать pH 3,5. При этом в катодной диафрагме устанавливается pH 5,5 и наращивание никеля на катоде протекает нормально. В анолите наблюдается обратное явление. Благодаря более низкому, чем теоретический, выходу по току на аноде кислотность повышается и pH вытекающего из ванны электролита понижается до 4,0. На рис. 7 представлена кривая изменения pH раствора вышеуказанного состава при добавлении к нему серной кислоты. В соответствии с этой диаграммой, может быть

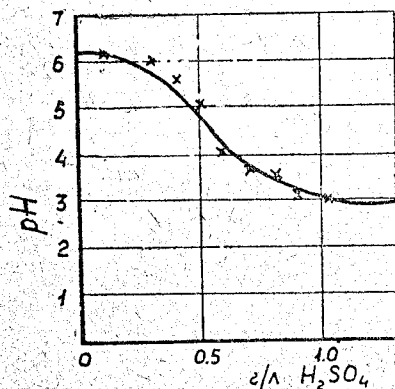


Рис. 7. Изменение pH с кислотностью

рассчитано количество кислоты для подкисления питающего ванну электролита. В результате операций очистки, кислотность раствора несколько падает, и pH очищенного электролита составляет около 4,5.

Для понижения pH чистого электролита с 4,5 до 3,5, необходимо добавить на 1 м^2 раствора около 250—300 г серной кислоты уд. в. 1,84.

При рафинировке никеля технически вполне возможна работа при более высоких плотностях тока. Как указывалось при описании электродных процессов, при известных условиях допустима плотность тока до 1000 $\text{A}/\text{м}^2$ *. Выбор рабочей плотности тока определяется экономическим подсчетом. При этом следует иметь в виду, что повышение плотности тока вызывает пропорциональное повышение напряжения на ванне и, следовательно (так как выход по току мало меняется), пропорциональное повышение расходов на энергию. В то же время расходы на амортизацию оборудования и зданий на 1 т никеля снижаются (так как производительность с 1 м^3 ванны и зданий возрастает). Таким образом, для данной стоимости энергии и оборудования соответствующим подсчетом можно определить экономически наивыгоднейшую

* См. выше работы П. Федотьева, Шубина и Макеева.

плотность тока *. Напряжение на ваннах в значительной мере зависит от электропроводности электролита. Поэтому весьма существенным является вопрос об оптимальном составе растворов. Электропроводность растворов сульфата никеля невелика, по данным Клейна **, для 18° С она составляет:

н. NiSO_4	0,5	1,0	2,0	3,0
$\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	0,0153	0,0254	0,0385	0,0452

Хаммондом *** для 25°С получены следующие цифры:

н. NiSO_4	1,0	2,0	3,0	4,0
$\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	0,0291	0,0450	0,0526	0,0547

Результаты Клейна и Хаммонда сведены в графике рис. 8.

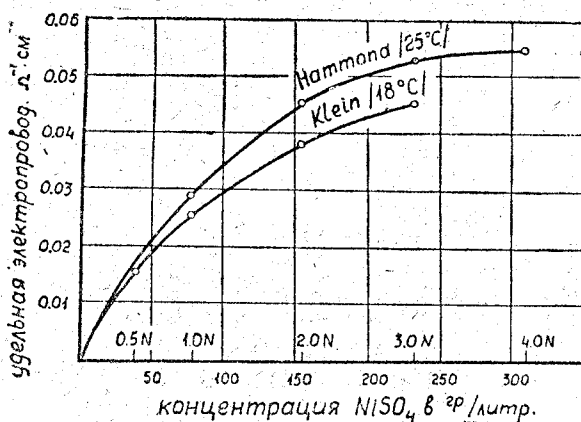


Рис. 8. Электропроводность растворов NiSO_4

Добавка сильно диссоциированных солей значительно повышает электропроводность растворов сульфата никеля. Изменение электропроводности 1 н. NiSO_4 при добавлении различных солей и борной кислоты, по Хаммонду, см. таблицу.

Электропроводность 1 н. NiSO_4 при добавке к раствору различных солей при 25° С, в $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$

Норм.	Na_2SO_4	K_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	MgSO_4	NaCl	NH_4Cl	NiCl_2 ***	NaF	H_3BO_3 ****
0,1	0,0340	0,0356	0,0357	0,0318	0,0371	0,0385	—	0,0347	0,0295
0,2	0,0382	0,0414	0,0417	0,0340	0,0445	0,0474	0,0368	0,0392	0,0294
0,4	—	—	0,0532	—	—	0,0654	—	—	—
0,5	0,0500	—	—	0,0396	0,0650	—	0,0488	—	0,0286
1,0	0,0666	—	—	0,0474	0,0954	—	—	—	—

* См. определение экономической плотности тока: А. А. Булах. Электролиз меди, ОНТИ, стр. 63 (1933).

** Landolt—Börnstein, 15 Aufl, П, (1073).

*** Trans. Am. Electrochem. Soc., XLV, 223 (1924).

**** Общая концентрация никеля сохранялась 1 н. NiCl_2 вводился при эквивалентом снижении количества NiSO_4 .

***** Концентрация дана в молях на литр.

Измерения при более высоких температурах были сделаны в ЛХТИ Н. П. Федотьевым и В. В. Свечниковой* (см. табл. на стр. 17 и рис. 9). Исходным электролитом в этих опытах был раствор, содержащий $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 100 г/л; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 57 г/л; NaCl — 2 г/л и H_3BO_3 — 20 г/л.

На графике (рис. 9) показано изменение электропроводности этого исходного раствора в зависимости от добавок к нему NiSO_4 , Na_2SO_4 и NaCl .

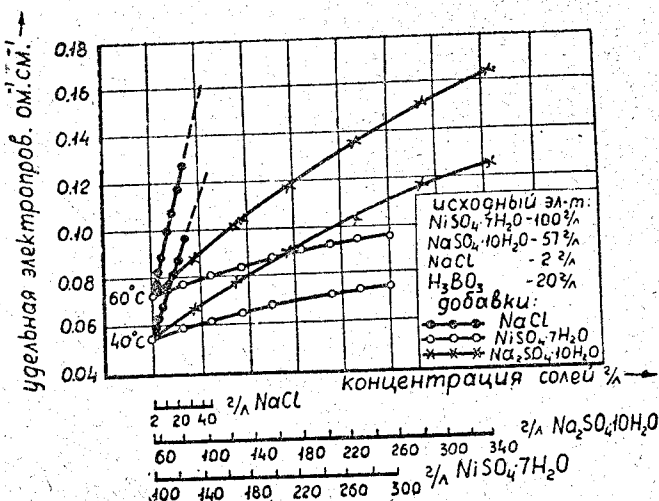


Рис. 9. Влияние различных добавок на электропроводность никелевого электролита

Данные Хаммонда, а также Федотьева и Свечниковой, показывают, что добавление NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl и Na_2SO_4 весьма значительно повышает электропроводность никелевого электролита. Из данных графика 9 можно приблизительно подсчитать электропроводность и для растворов промежуточного состава, исходя из допущения, что добавка каждого из компонентов вызывает независимое изменение электропроводности.

Требуется, например, определить электропроводность раствора: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 150 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 93,5 г/л, NaCl — 6 г/л и H_3BO_3 — 20 г/л при 60° С. По графику рис. 9 находим электропроводность раствора „А“ при увеличившейся концентрации NiSO_4 (150 г/л), равную $0,0807 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В заданном растворе содержание NaCl на 4 г/л больше, чем в растворе „А“, этому соответствует увеличение электропроводности на $0,0074 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Увеличение концентрации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на 36,5 г/л дает для раствора „А“ рост электропроводности на $0,0166 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность заданного раствора получается суммированием: $0,081 + 0,0074 + 0,0166 = 0,1050 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полученная величина отличается от измеренной и равной $0,1033 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ на 1%. С увеличением концентрации солей разница между измеренной электропроводностью и вычисленной становится больше, так как при вычислении не учитывается изменение активности солей. Влияние H_3BO_3 на электропроводность незначительно, и в приближенных расчетах им можно пренебречь.

* Дипломная работа В. Свечниковой. ЛЗИИ (1940).

Электропроводность никелевых электролитов различного состава

Состав растворов	Удельн. электропроводность в $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	
	40°	60°
Исх. состав „А“ $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г/л}; \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} - 57 \text{ г/л};$ $\text{NaCl} - 2 \text{ г/л}; \text{H}_3\text{BO}_3 - 20 \text{ г/л}$ Раствор „А“ + 25 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,0545 0,0583 0,0614 0,0635 0,0691 — 0,0714 0,0735 0,0746	0,0733 0,0768 0,0807 0,0837 0,0870 0,0898 0,0918 0,0945 0,0952
„ „ + 50 „ „	0,0580	0,0767
„ „ + 75 „ „	0,0621	0,0826
„ „ + 100 „ „	0,0664	0,0881
„ „ + 125 „ „	0,0740	0,0984
„ „ + 150 „ „	0,0812	0,1078
„ „ + 175 „ „	0,0875	0,1170
„ „ + 200 „ „	0,0952	0,1263
„ „ + 3 г/л NaCl	0,0660	0,0880
„ „ + 5 „ „	0,0762	0,1011
„ „ + 8 „ „	6,0887	0,1170
„ „ + 13 „ „	0,1020	0,1350
„ „ + 18 „ „	0,1150	0,1502
„ „ + 23 „ „	0,1242	0,1650
„ „ + 28 „ „		
„ „ + 34 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$		
„ „ + 68 „ „		
„ „ + 113 „ „		
„ „ + 170 „ „		
„ „ + 227 „ „		
„ „ + 283 „ „		

Так как влияние высоких концентраций NaCl на поведение благородных металлов (на аноде), на катодный процесс и на очистку электролита недостаточно еще изучено, то добавка этой соли ограничивается количествами, необходимыми для уничтожения пассивности анодов (3—5 г/л)*. Таким образом, из проводящих солей наибольшую роль играет Na_2SO_4 , концентрацию которой можно повышать значительно. С этой точки зрения представляет интерес вопрос о растворимости главных компонентов электролита. Приводим таблицу растворимости NiSO_4 по Steele и Johnson** (в граммах безводной соли на 100 г раствора).

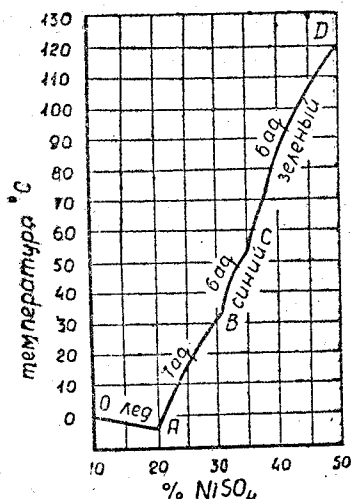
t°C	0	15	30	31,5 ¹⁾	32,3	44,7	50	53,3 ²⁾	60	70	80	99
NiSO_4 на 100 г раствора	21,4	25,5	29,8	30,2	30,4	32,4	33,4	34,5	35,4	37,3	38,7	43,4

1) Начало образования голубого 6-водного кристаллогидрата

2) „ „ зеленого 6-водного

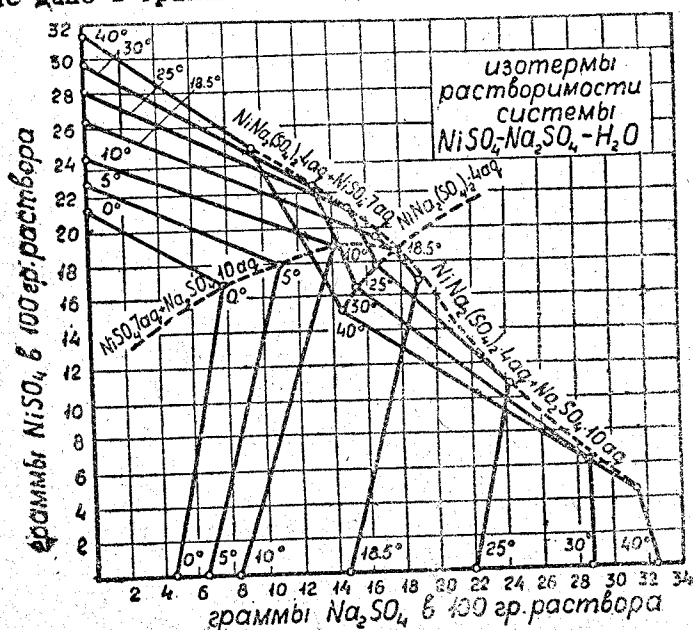
* Об электролизе хлористых электролитов см. Н. Федотьев и Р. Кинкульская. Z. f. anorg. Chem, 224, 4 (1935), а также Wesley a. Carey, Tr. Electrochem. Soc. 75, 209 (1939).

** V. Chem. Soc., 85, 113 (1904).

Рис. 10. Растворимость NiSO_4

Растворимость системы $\text{NiSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ изучалась Коппель*. Установлено, что до $+17^\circ\text{C}$ твердая фаза, выпадающая из раствора представляет смесь $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Начиная от 17°C состав раствора будет различен в зависимости от избытка того или иного компонента. При эквимолекулярном соотношении двойной соли: $\text{NiNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При избытке NiSO_4 , при температуре выше 17°C твердая фаза будет состоять из $\text{NiNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Наконец, при избытке Na_2SO_4 твердая фаза (выше 17°C) состоит из $\text{NiNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

На основе данных Коппеля, на рис. 11 нанесены изотермы растворимости $\text{NiSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ для разных температур в пределах $0^\circ - 40^\circ$ (содержание дано в граммах безводных солей на 100 г раствора).

Рис. 11. Растворимость системы $\text{NiSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (изотермы)

*) Z. f. Phys. Ch. 25, 400 (1905).

Влияние NaCl и H_3BO_3 на растворимость смеси сульфатов никеля и натрия не изучено; можно думать, что, поскольку эти компоненты находятся в небольших концентрациях, влияние их не очень значительно.

При выборе оптимального состава электролита нельзя руководствоваться только растворимостью солей и электропроводностью растворов. Добавка проводящих солей оказывает влияние и на процесс электролиза. При электролизе к катоду переносятся Ni^{2+} , Na^+ и H^+ . По мере повышения концентрации Na_2SO_4 (а также и NaCl), все большее значение в переносе приобретают Na^+ . Прикатодная пленка во время электролиза обедняется только теми ионами, которые разряжаются на катоде (Ni^{2+} и H^+). Ионы Na^+ не разряжаются и накапливаются в прикатодной пленке. При слишком высокой плотности тока или высокой концентрации проводящей соли, ионов Ni^{2+} в прикатодной пленке может оказаться недостаточно для обеспечения нормального хода процесса. При этом начнется усиленное выделение водорода, повысится концентрация OH^- , и может произойти выпадение осадка основных солей никеля.

Из сказанного следует, что для каждой плотности тока (при постоянной кислотности) должно существовать предельное допустимое соотношение между Ni^{2+} и Na^+ в растворе, выше которого не может протекать устойчивый электролиз. Н. Федотьев и В. Свечникова* показали, что по мере повышения плотности тока предельное отношение $\frac{\text{Ni}}{\text{Na}}$ должно возрастать, в противном случае наступает выпадение основных солей никеля, и катодный осадок портится.

Зависимость между плотностью тока и отношением $\frac{\text{Ni}}{\text{Na}}$ показана на рис. 12. Опыты были проведены в лабораторном масштабе. Для каждой плотности тока (в пределах 130—500 А/м^2) проверялись четыре концентрации NiSO_4 (100, 150, 200 и 250 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Кроме NiSO_4 и Na_2SO_4 растворы содержали постоянные количества NaCl —6 г/л и H_3BO_3 —20 г/л. Электролиз велся при 50° С, без перемешивания.

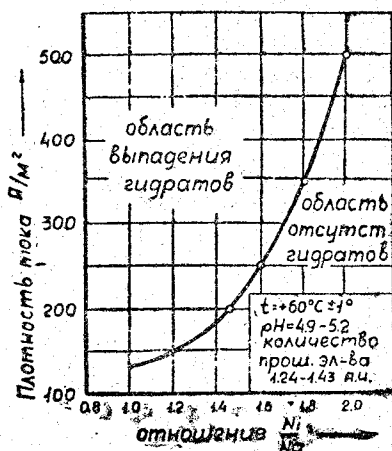


Рис. 12. Допустимая при различных отношениях $\frac{\text{Ni}}{\text{Na}}$ плотность тока

*) Дипломная работа Свечниковой (см. выше).

Как видно из графика, предельное отношение $\frac{Ni}{Na}$, равное при 130 А/м^2 — 1,0, постепенно повышается до 2,0 при 500 А/м^2 . Следует учесть, что полученные результаты относятся к конкретному типу электролита. При введении в раствор других компонентов, положение может резко меняться. Так, например, при добавке аммонийных солей возможна работа без выпадения гидратов при чрезвычайно больших плотностях тока*. Можно ожидать подобного же эффекта и при введении фтористых солей (например, NaF наряду с H_3BO_3)**. Однако эти электролиты недостаточно проверены применительно к условиям рафинировки никеля, и рекомендовать их пока еще нельзя.

Помимо правильного соотношения компонентов в электролите для получения высококачественного катодного металла требуется тщательная очистка раствора от вредных примесей. Как уже указывалось, такими примесями в основном являются Cu , Fe и Co , переходящие в раствор из анодов, и органические вещества, выщелоченные из деревянных частей аппаратуры и диафрагменной ткани. Очистка раствора от примесей ведется фракционно, и первой операцией является удаление меди.

При обычных условиях электролиза, содержание меди колеблется в пределах 75—250 мг/л (в зависимости от качества анодов). Медь может быть осаждена из раствора в виде сернистой меди, основного карбоната или гидрата, или же в металлическом состоянии. При обработке слабокислых растворов сероводородом или Na_2S происходит быстрое количественное осаждение CuS . Для этой операции может быть использован „топ“ от разделительной плавки по Орфорду. Следует, однако, помнить, что при таком способе очистки нарушается баланс никеля в растворе, повышается кислотность (при H_2S) или же, при использовании Na_2S („топа“), в электролите накапливается Na_2SO_4 . По этим причинам осаждение CuS может применяться ограниченное время. Осаждение меди в форме гидрата или основного карбоната достигается обработкой раствора $Ni(OH)_2$ или $3Ni(OH)_2 \cdot 2NiCO_3 \cdot 4H_2O$. При этом никель в количестве, эквивалентном осажденной меди, переходит в раствор. Так как осаждение основных соединений меди протекает при pH 5,5—6,0, то одновременно осаждается и гидрат окиси железа. Ниже приводятся данные, показывающие степень очистки раствора основным карбонатом никеля***.

Раствор до очистки	Раствор после очистки
$Cu = 0,179 \text{ г/л}$	$Cu = 0,003 \text{ г/л}$
$Fe = 0,076 \text{ „}$	$Fe = 0,002 \text{ „}$
$As = 0,061 \text{ „}$	$As = 0,0043 \text{ „}$
$Sb = 0,017 \text{ „}$	$Sb = 0,0049 \text{ „}$

Недостатком этого способа является длительность операции и получение смешанного медно-железного кэка.

Наиболее распространенным и удобным является выделение меди в металлическом виде — порошкообразным металлическим никелем (способ цементации). Никелевый порошок для этой цели готовится восстановлением NiO древесным углем при $700—750^\circ C$. Шихта берется с 3—4-кратным избытком восстановителя, исходя из реакции: $NiO + C = Ni + CO$. Восстановление длится 4,5 часа, после чего шихта охлаждается и полученный порошок никеля отделяется от

* Н. Федотьев, Б. Артамонов и Г. Размеров, Труды ГИПХ, № 34 (1940).

** Thompson, Trans. Am. Electroch. Soc. XLI 333 (1922).

*** Цейдлер, Сборник материалов по металлургии никеля, ОНТИ, стр. 85 (1935).

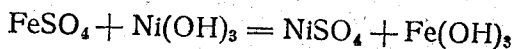
избытка угля отмучиванием последнего водой. Порошок никеля на воздухе поверхностно окисляется и теряет активность, поэтому следует сохранять его в слабом растворе H_2SO_4 . Скорость цементации зависит от дисперсности никелевого порошка. Ситовой анализ удовлетворительных образцов дает содержание фракции крупнее 50 меш 10%; от 70 до 100 м.—18%; 140 м.—32%; 200 м.—35%.

Для успешного хода цементации необходима весьма энергичная агитация раствора. Для этой цели следует пользоваться механическим перемешиванием (пропеллерные мешалки), так как при воздушной агитации наблюдается окисление присутствующего в растворе железа и вследствие этого обратное растворение уже осажденной меди.

Никелевый порошок берется с 5-кратным избытком против теоретического количества, кислотность раствора около pH 4,0, температура 80° С. Продолжительность очистки при этих условиях около 4 час. При этом основное количество меди выделяется в течение первых двух часов (концентрация меди падает до 10—15 мг/л), дальнейшее обезмеживание протекает медленнее. Расход никелевого порошка может быть снижен до 2,5—3 эквивалентов на 1 эквивалент меди за счет повторного использования осадка из цементаторов.

Очистка обезмеженного раствора от Fe сводится к его окислению и осаждению в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Содержание Fe в растворе к моменту очистки составляет 70—150 мг/л, заметное количество железа выделяется благодаря окислению воздухом с медным кэком. Продувая воздух через обезмеженный раствор, в присутствии основного карбоната никеля, можно достигнуть полного выделения железа, однако, удаление последних его остатков затягивает конец операции.

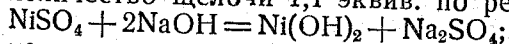
Значительно скорее и полнее достигается окисление и осаждение Fe при использовании черного гидрата никеля. Протекающая при этом реакция обычно выражается уравнением:



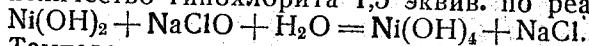
Необходимый для этой операции черный гидрат никеля готовится действием гипохлорита натрия и щелочи на раствор сульфата никеля (можно, но менее удобно, пользоваться белильной известью). Условия получения черного гидрата никеля и его применение для очистки никелевого электролита детально изучены Я. Песиным и О. Андреевой*. Ими было установлено, что черный гидрат никеля представляет твердый раствор $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_4$ и, в зависимости от условий получения, содержит различные количества активного кислорода. $\text{Ni}(\text{OH})_4$, благодаря высокой активности, легко окисляет не только железо, но и кобальт. Черный гидрат, не содержащий $\text{Ni}(\text{OH})_4$, окисляет железо и почти не окисляет кобальта.

Для получения черного гидрата высокой активности оптимальными являются следующие условия:

количество щелочи 1,1 эквив. по реакции:



количество гипохлорита 1,5 эквив. по реакции:



Температура при осаждении 15—20°С.

Подача щелочного раствора гипохлорита должна производиться фракционно, небольшими порциями.

При соблюдении этих условий получается черный гидрат, содержащий 60—65% активного кислорода (при определении активности

*) Цветная металлургия, № 8, стр. 29 (1941) и отчет № 33—39 ГИПХ.

принимается, что в Ni_2O_3 или, иначе, $\text{NiO}_{1,5}$ — 50% активного кислорода, а в NiO — 100%*). При отмывке продукта от маточного раствора происходит некоторое (на 4—5%) снижение активности. Меньшая потеря кислорода наблюдается при промывке 1%-ным раствором NaOH . Хранить черный гидрат следует под водой, при этом активность его все же со временем падает (за 30 дней с 65 до 50%). Кипячением черного гидрата (водной суспензии) можно полностью разрушить $\text{Ni}(\text{OH})_4$. Содержание активного кислорода при этом понижается до 40% ($\text{NiO}_{1,4}$). Применение кипяченого малоактивного черного гидрата весьма удобно при фракционном выделении железа, так как при этом можно полностью предотвратить осаждение кобальта. Для очистки электролита от железа берется 1,1—1,3 эквивалента черного гидрата, осаждение ведется при 50—60°C и $\text{pH} = 4-5$. Раствор энергично агитируется воздухом. Время осаждения 15—25 мин. При значительном содержании железа рекомендуется добавлять черный гидрат небольшими порциями (во избежание осаждения кобальта). При соблюдении перечисленных условий получается железный кэкс, не содержащий кобальта.

После освобождения от железа, раствор, содержащий 30—70 мг/л кобальта, поступает на осаждение последнего. Для этого применяют высокоактивный ($\text{NiO}_{1,55-1,60}$) черный гидрат, в количестве 4—5 эквив. по отношению к осаждаемому кобальту. Температура 55—60°C, $\text{pH} = 4-5$. Раствор агитируется воздухом. Для полного осаждения Со требуется 2—3 часа. Получение высокопроцентного кобальтового кэкса возможно лишь при работе с чистыми растворами. Нельзя по этому употреблять фильтрпрессы с железными рамами и железные трубопроводы для растворов, очищенных от железа, так как, вследствие коррозии, растворы вновь загрязняются железом, которое осаждается вместе с кобальтом. При соблюдении правильного режима отношение Со:Ni в кэке равняется 1:5.

Для получения доброкачественного катодного осадка необходимо помимо тщательной очистки раствора от примесей, производить удаление органических веществ, выщелачиваемых из деревянных частей аппаратуры и из диафрагменной ткани. Влияние органических веществ особенно заметно при пуске электролиза, когда в соприкосновении с раствором приходит одновременно большое количество древесины. По мере увеличения концентрации органических веществ осадки никеля становятся более гладкими, блестящими. Одновременно возрастают их твердость и внутренние напряжения, которые могут повлечь разрыв осадка. Методика контроля количества органических веществ не разработана. Можно рекомендовать проведение опытного электролиза с небольшими порциями раствора и определение механических свойств никелевых осадков. Удаление органических веществ из раствора может быть достигнуто окислением их энергичными окислителями. Для этого предлагается применять хлор, перманганат и черный гидрат никеля**. Однако эти способы сложны и не позволяют достигнуть полного освобождения раствора от органических веществ. Более удобной является очистка активированным углем, который добавляется в количестве 3—4 кг на 1 м³ раствора. Продолжительность очистки около 4 час. (при энергичной агитации воздухом).

* О приготовлении черного гидрата электролитическим путем, см. Н. Федотьев и В. Свечникова. Отчет ЛХТИ (1940).

** Macnaughtan and Hotherhall. 11. Trans. Faraday S., London, 26, 163—170 (1930); также Н. Федотьев, Р. Кинкульская, М. Черкез, ГИПХ, Отдел № 109—38.

Схема процессов

Схема процессов при рафинировке никеля представлена на рис. 13.

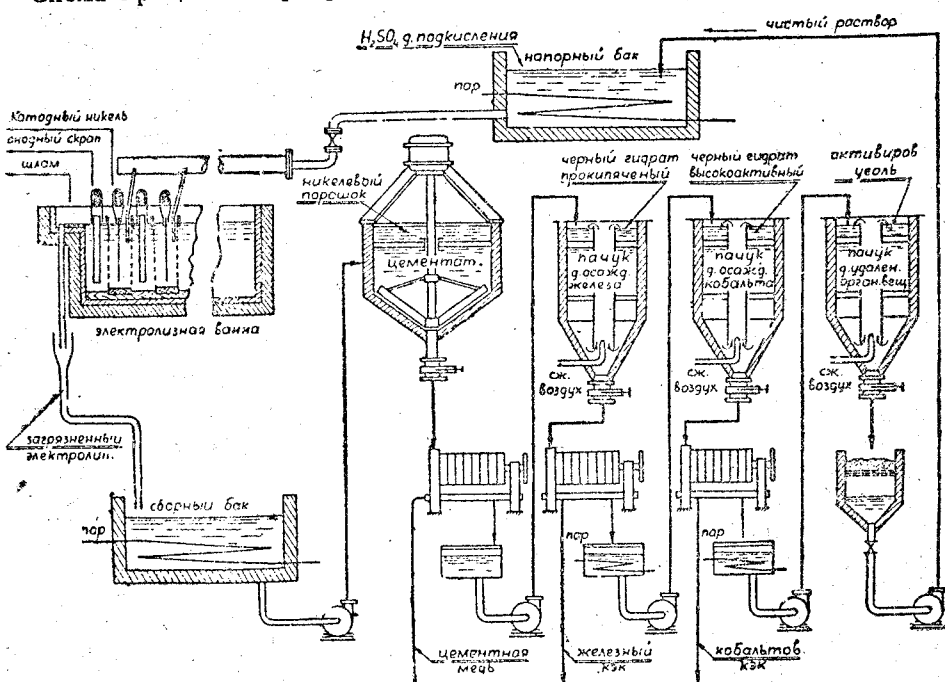


Рис. 13. Схема процессов при рафинировании Ni

Подогретый до 60—65°C чистый раствор из напорного бака подается в катодные ячейки (диафрагмы) электролизных ванн. Скорость подачи при плотности тока 130 А/м² составляет 15—16 л в час на 1 м² поверхности катода. Вытекающий из ванн загрязненный электролит поступает в сборный бак, где подогревается до 80°C и затем последовательно проходит очистку от меди, железа, кобальта и органических веществ, после чего вновь перекачивается в напорный бак.

Электролизные ванны — железобетонные с внутренней футеровкой из кислотоупорных кирпичей или керамических плиток, скрепленных кислотостойким цементом или битумными замазками. Аппаратура для очистки железная, с футеровкой из плиток на кислотостойком цементе. Трубы для растворов следует применять из фаянса или железные гуммированные. Фильтрпрессы для отделения медного, железного и кобальтового кэков изготавливаются с деревянными рамами. Центробежные насосы изготавливаются из „силекса“. Можно применять вентили из мельхиора, однако, они подвержены заметной коррозии. Возможно применение нержавеющей сталей, но лишь после опытной проверки. Ориентировочные испытания показали хорошую стойкость сталей типа V—4—A и Worthite, в то время как сталь ЭЯ 1-Т показала растворимость до 0,9 г/м² в час. Так как примесь хрома в электролите оказывает вредное влияние на электролиз, то применять можно лишь совершенно стойкие стали.

За время очистки раствора в пачуках объемом в 70 м³ происходит падение температуры на 5—8°C. В фильтрпрессах температура падает на 10—12°C. Для последних операций очистки следует предусматривать возможность подогрева. При составлении теплового баланса

электролизной ванны, следует учитывать довольно большое количество выделяющегося в ней джоулева тепла. Напряжение на ванне при обычных условиях колеблется в пределах 3,1—2,5 вольт. При этом потенциал катода составляет от $-0,6$ до $-0,7$ вольт; потенциал анода от $+0,25$ до $+0,35$ вольт. Падение напряжения в электролите и диафрагме 1,1—1,3 в. и падение напряжения в контактах около 0,1 в. Более высокое напряжение на ванне наблюдается к концу операции, когда на анодах накапливается слой шлама. Большие величины для падения напряжения в растворе вызываются невысокой электропроводностью электролита и необходимостью (из-за диафрагм) иметь большое расстояние между электродами. В настоящее время расстояние между центрами одноименных электродов принимается в 200 мм (к концу операции расстояние между поверхностями катода и анода увеличивается вследствие утоньшения анода).

Если учитывать катодный выход по току в 96% и принять среднее напряжение в 2,3 в., то расход энергии (постоянного тока) на 1 т рафинированного никеля составит 2300 квч.

Катодный никель отличается высокой чистотой. Исходя из анодов Североникеля, без особых затруднений был получен электролитный металл следующего состава:

Ni	Co	Cu	Fe	C
99,82—99,86;	0,02—0,03;	0,04—0,05;	0,03—0,09;	0,01—0,02%

Сера и кремний не обнаружены.

Наличие углерода следует объяснить адсорбцией органических веществ из раствора.

При более тщательной очистке последнего, можно, очевидно, понизить и количество углерода.

По балансу никеля в растворе точных данных не имеется. Если исходить из количества серной кислоты, необходимой для подкисления чистого электролита, поступающего в ванны, то должно иметь место некоторое накопление никеля в растворе, составляющее около 20 кг никеля на 1 т рафинированного металла.

Поступило в редакцию 4/XI-41 г.

ELECTROLYTIC REFINING OF NICKEL

By N. P. Fedotiev

Summary

The paper gives a systematic survey of literature on the question of refining nickel. It deals with the results reached by the author in his laboratory and experimental shop work. It examines the electrode processes, properties and the rôle of each constituent of the electrolyte and the process of its refining. The article includes a detailed scheme of the whole process as well as the most important technical coefficients. Experiments have been conducted to find out possible quantitative relations between sodium and nickel salts for various current densities and temperatures showing that an increase in current density makes it necessary to lower the concentration of the conducting salts. Studies have been carried on in respect of conductivity of electrolytes used for refining with various correlation of constituents; the paper suggests that additive calculation can be employed very extensively. The work as a whole may be recommended to those engaged both in designing refining installations and in their practical work.