

Исследование влияния пиридина на показатели электролиза цинка из кислых и нейтральных растворов

© Колесников*⁺ Александр Васильевич и Цыганова Ирина Владимировна

Челябинский государственный университет. ул. Братьев Кашириных, 129.

г. Челябинск, 454001. Россия. Тел: (351) 794-25-12. E-mail: avkzinc@csu.ru

*Ведущий направление; ⁺ Поддерживающий переписку

Ключевые слова: электролиз, цинк, катодные процессы, серная кислота, электролит, токи разряда, токи обмена, числа переноса.

Аннотация

Особое значение для практики электролиза цинковых растворов имеет знание причин, влияющих на показатели этого процесса. Ранее были опубликованы данные об отрицательных влияниях на выход цинка по току, расход электроэнергии, качество катодного осадка неоптимального состава смеси поверхностно-активных веществ: лакрицы костного клея, лигносульфоната, флокулянтов, экстрагентади-2-этил-гексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) различных машинных масел, керосина, уайт-спирита, полиакриламида. Электрохимические исследования проводили на трех составах электролитов: 0.25 М ZnSO₄, 0.25 М ZnSO₄ + 48 г/л H₂SO₄; 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄. Потенциостатические, гальваностатические исследования проводили на потенциостате «Potentiostat P-30J com» фирмы «Elins» с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод (катод) выполнен из меди площадью 0.1 см²; вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки площадью 0.20 см², электрод сравнения – хлорсеребряный (AgCl/Ag). Измерения проводили при комнатной температуре при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. Вначале, перед снятием экспериментальных кривых, осуществляли наращивание цинка на катоде при постоянном потенциале - 1200 мВ (AgCl/Ag) в течение 5 мин, используя электролит состава 0.25 М ZnSO₄. При потенциометрических измерениях результаты представлены усредненными данным, полученным за 30 с протекания электролиза, а при гальвано-статических измерениях – по времени 0.05 с от начала электролиза.

В данной работе рассмотрено влияние добавок пиридина на показатели разряда катионов из электролитов сульфата цинка, включающих серную кислоту. Соотношение в одном из трех электролитов массы цинка к массе серной кислоты соответствовало составу промышленных растворов, направляемых на электролиз цинка. Показано, что с повышением содержания в электролите кислоты, возрастания катодного потенциала скорость разряда катионов увеличивается, а с добавкой пиридина уменьшается. Повышение скорости разряда катионов при низких добавках пиридина 0.1 мг/л для электролитов состава: 0.25 М ZnSO₄ и 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄, и снижение токов разряда с добавкой 0.6 мг/л пиридина при электролизе раствора, содержащего 18 г/л H₂SO₄, по сравнению с электролизом без добавки, свидетельствовало о приоритетном влиянии пиридина на разряд катионов водорода. В работе отмечено, что при снятии зависимостей с добавками пиридина на конечной стадии происходит ускоренное возрастание перенапряжения, а без добавки наоборот замедление возрастания. Объяснено это тем, что добавка пиридина, в виду своей способности к протонированию и поглощению значительного количества водорода, в большей степени замедляет разряд водорода, чем цинка в областях повышенной плотности тока.

Показано, что на конечных участках кривых вольтамперограмм ток обмена при повышенных катодных потенциалах возрастает почти в девять раз при увеличении концентрации пиридина до 0.3 мг/л. Однако, при увеличении концентрации пиридина до 0.6 мг/л ток обмена (i_0), также же как скорость разряда ионов падает, что согласуется с уравнением Батлера – Фольмера для катодного процесса при высоких перенапряжениях.

Расчеты чисел переноса позволили сделать заключение, что при низких числах переноса, связанных с добавками пиридина, функция переходного состояния Гиббса будет возрастать, и катион будет медленнее подходить к электроду из-за увеличения перенапряжения. В этом случае считают, что реакция восстановления протекает в безактивационном режиме.