

М.В. МАРТИРОСЯН

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследовано поведение композиционного анода из двуокиси свинца, полученного электролитическим способом в сернокислых растворах. Показано, что такой анодный материал более коррозионностойкий и сравнительно меньше загрязняет катодный осадок.

Ключевые слова: нерастворимый анод, композиционный материал, электролиз, электроизвлечение, сернокислый раствор, осадок, коррозия.

Производство металлов методом выщелачивания бедных руд и последующего электроизвлечения (SX/EW-процесс) является одной из передовых технологий в современном этапе развития. Успешная реализация этого процесса позволит резко увеличить выпуск тяжелых цветных металлов с минимальным ущербом окружающей среды.

Процесс электроизвлечения в сернокислых электролитах осуществляется с помощью нерастворимых анодов, которые в основном изготавливаются из сплавов на основе свинца. Электроды из этих материалов не отличаются высокой коррозионной стойкостью при анодной поляризации в сильных сернокислых растворах, а продукты их разрушения загрязняют катодный осадок вследствие механического захвата и совместного разряда ионов при высоких плотностях тока. Формирование на аноде защитного слоя из двуокиси свинца происходит достаточно долго, и за это время образующийся катодный металл (осадок) сильно загрязняется различными примесями. При этом срывается непрерывность процесса, а следовательно, снижаются экономические показатели.

Известно, что в процессе электроокисления щелочно-хлоридных растворов в качестве анодов широко используют композиционные материалы, которые представляют собой металлические подложки, покрытые двуокисью свинца [1]. В качестве подложек могут быть использованы многие металлы и сплавы (Ni, Cu, Sn, Al, Ta, Ti, сталь, монель и т.д.), а также стекло, фарфор, керамика, пластмассы. Формирование двуокиси свинца на подложке производится электрохимическим путем в азотнокислых электролитах. Композиционные аноды отличаются высокой коррозионной стойкостью, улучшают эффективность электровосстановления, а также уменьшают энергетические затраты.

Целью настоящей работы является исследование поведения композиционного анода из двуокиси свинца, нанесенного на титановую подложку, при электроизвлечении цинка из сернокислого раствора.

Получение композиционного нерастворимого анода электрохимическим методом представляет собой процесс образования на инертной электропроводной подложке осадка двуокиси свинца с определенной структурой и

свойствами. В качестве подложки использовали пластину из титана марки ВТ1-0 толщиной 3 мм. Осаждение двуокиси свинца производили в азотнокислых электролитах, являющихся технически доступными и дешевыми, позволяющих работать с высокой концентрацией свинца и, следовательно, с высокими плотностями тока, получать осадки хорошего качества. Основным компонентом азотнокислого электролита служил азотнокислый свинец $[Pb(NO_3)_2]$ из расчета 250 г/л. Для предотвращения выделения свинца на катоде во время электролиза в азотнокислый раствор вводили 20 г/л нитрата меди. Катодом служила медная пластинка. Плотность тока поддерживалась в пределах 0,05...0,06 А/см², температура электролита составляла 20...22 °С.

Испытание композиционного анода производили в сернокислом растворе с содержанием 45 г/л цинка и 185 г/л H₂SO₄ при плотности тока 0,055...0,06 А/см² и температуре электролита 30±1°С. Результаты испытания сравнивали с данными, полученными при электролизе цинка из сернокислого раствора, где в качестве нерастворимого анода служил свинцово-серебряный сплав Pb-0,8% Ag, который подвергался предварительной подготовке в течение 2,5 суток, с целью формирования защитного слоя из двуокиси свинца при повышенной поляризации.

Изучение электроосажденных осадков показало, что осадки, сформированные на основе титана, более качественные по сравнению с наиболее коррозионностойким свинцово-серебряным анодом. На композиционном аноде образуется плотный, блестящий осадок толщиной 80...110 мкм, отличающийся хорошей сцепляемостью с подложкой. Исследование структуры электроосажденного осадка методом рентгеноструктурного анализа показало, что двуокись свинца кристаллизуется в α (орторомбической) модификации, отличающейся значительной прочностью. Возникновение α модификации двуокиси свинца объясняется тем, что на поверхности растущих кристаллов двуокиси свинца не происходит адсорбция серной кислоты в значительном количестве [2]. Сформировавшийся осадок состоит из сравнительно крупных кристаллов, плотно прилегающих друг к другу.

Осадки, сформировавшиеся на аноде Pb-0,8% Ag, менее плотные, матовые и отличаются слабой сцепляемостью с основой. В ходе электролиза, уже через несколько дней, поверхность анода разрыхляется. Это указывает на то, что в процессе разрушения свинцово-серебряного анода значительную роль играет поведение металлического свинца под слоем двуокиси свинца. Разрыхление поверхности анода, видимо, связано с образованием ряда промежуточных продуктов в виде свободных радикалов (OH[•], SO₄²⁻, O²⁻, HSO₄[•]). Взаимодействие этих радикалов между собой с образованием конечных продуктов протекает на поверхности анода; при этом двуокись свинца играет роль катализатора, в результате которого разрыхляется, облегчая растворение металлического свинца.

В таблице приведены данные усредненного режима и результаты испытаний анодов, из которых следует, что при почти одинаковом анодном потенциале выход по току цинка при работе с композиционным анодом несколько выше.

Усредненный режим и результаты испытаний анодов

Параметры	Традиционный анод Pb-0,8% Ag	Композиционный анод Ti-PbO ₂
Плотность тока, A/cm^2	0,05 ... 0,055	0,05 ... 0,055
Продолжительность электролиза, ч	168	168
Потенциал анода, В	2,00 ... 2,01	2,03 ... 2,04
Выход цинка по току, %	89,3	92,7
Содержание свинца в катодном цинке, %	0,009 ... 0,017	0,003 ... 0,006

Повышенный выход по току связан с меньшей степенью ионизации свинца и его поступления в электролит. Значительно увеличивается также чистота получаемого катодного цинка по содержанию свинца, количество которого снизилось в несколько раз.

Характер изменения поляризации испытуемых анодов одинаков (см. рис.).

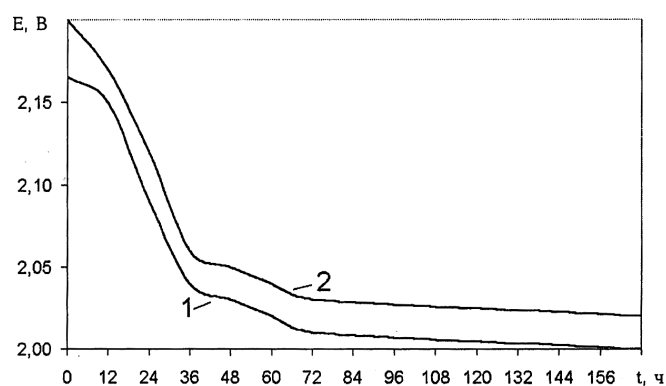


Рис. Изменение потенциала анода от времени поляризации:
1 - Pb-0.8% Ag; 2 - Ti-PbO₂

После 36...48 ч электролиза потенциалы анодов практически совпадают. Первоначальный высокий потенциал связан с тем, что при прохождении тока через анодную цепь его поверхность покрывается кристаллами непроводящего сульфата свинца. На свободных от них местах повышается плотность тока, что приводит к увеличению потенциала анода. При этом становится возможным окисление свинца до высокой валентности с образованием проводящей защитной пленки из двуокиси свинца. Продолжительность формирования защитной пленки обычно составляет 20...24 ч при плотности

тока 0,04...0,05 А/см². За это время идет увеличение рабочей поверхности анода из-за его коррозии, в результате которого потенциал анода снижается с максимального до установившегося.

Таким образом, композиционный анод, состоящий из пленки двуокиси свинца, электроосажденной на титановой подложке, обладает более высокой коррозионной стойкостью в сернокислых растворах по сравнению со свинцово-серебряным анодом. Применение композиционного анода при электроизвлечении цинка из сернокислых растворов позволит значительно снизить количество свинца в катодном цинке и получить цинк высокой чистоты - порядка 99,992 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Emery A.T., Parker J.** Elektrochem. Soc. // Reviews and News.-1973. - V. 120, N11.- P.323.
2. **Астахов И.И., Киселева И.Г., Кабанов Б.Н.** ДАН СССР. – 1959. - Т.126, N5.- С.1041-1043.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 22.09.2003.

Մ.Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՆՅՈՒԹ ԾԱՆԴ ԳՈՒՆԱՎՈՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿՈՐԶՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Հետազոտված է էլեկտրոլիտիկ եղանակով ստացված կապարի երկօքսիդի կոմպոզիցիոն անոդի վարքագիծը սուլֆատ-թթվային լուծույթում: Ցույց է տրված, որ այդպիսի անոդային նյութն ավելի կոռոզիոնակայուն է և համեմատաբար քիչ է աղտոտում կաթոդային նստվածքը:

M.V. MARTIROSYAN

COMPOSITE MATERIAL FOR ELECTROWINNING OF HEAVY NON- FERROUS METALS

The behaviour of a composite lead dioxide anode in the sulphuric acid solutions is investigated. It is shown that such an anode is more corrosion resistant and less contaminates the cathodic deposit.