Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ОЛОВА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

В. А. Смирнова, Г. В. Иллювиева

Электролитическое выделение олова из щелочных растворов широко применяется в промышленности при использовании вторичного сырья. Однако катодные реакции, имеющие место в этом процессе, исследованы недостаточно [1—3], что исключает четкие рекомендации параметров электролиза (состава электролита, плотности тока, связи между этими показателями). Настоящая работа имеет целью восполнить этот пробел.

Электродные реакции нами исследованы снятием поляризационных кривых в растворах различного состава и сопоставлением полученных результатов с показателями электролиза — выходом по току и плотностью тока. Для снятия поляризационных кривых прямым компенсационным методом использовали Н-образную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами. Анодом служила платиновая пластина, катодом — такая же пластина, электролитически покрытая оловом. Электролитические ключи, заполненные агар-агаром, насыщенным хлористым калием, вплотную подводили к поверхности электрода. Потенциалы измеряли при 70°С относительно насыщенного каломельного электрода. Электролиз проводили при той же температуре в течение двух часов из 50 *мл* раствора без разделения электродных пространств и при механическом перемешивании электролита. Влияние концентрации олова и свободной щелочи на показатели процесса характеризуют кривые рис. 1. Катодная поляризационная кривая в однонормальном растворе едкого натра имеет обычный характер и позволяет определить перенапряжение водорода на олове, которое в данных условиях равно 0,5 *в*. В растворах с постоянной щелочностью и различным содержанием олова в виде станната катодные поляризационные

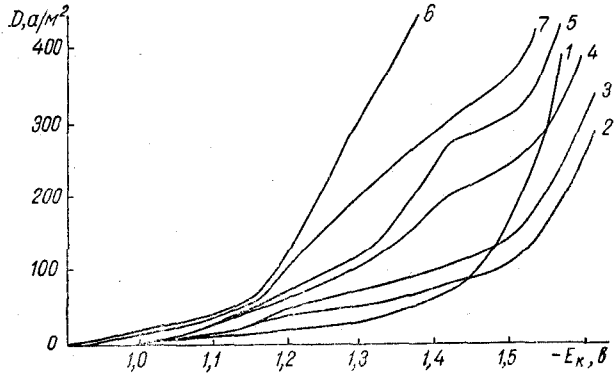


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые, полученные на растворах станната
Концентрация щелочи, *г/л*: *1*—*5* — 40,0; *6* — 4,0; *7* — 9,6.
Концентрация олова, *г/л*: *2* — 10,0; *3*, *6*, *7* — 15,0; *4* — 23,0; *5* — 30,0

кривые имеют перегиб, соответствующий предельному току для олова, величина которого пропорциональна концентрации металла в растворе (рис. 2, кривая *1*).

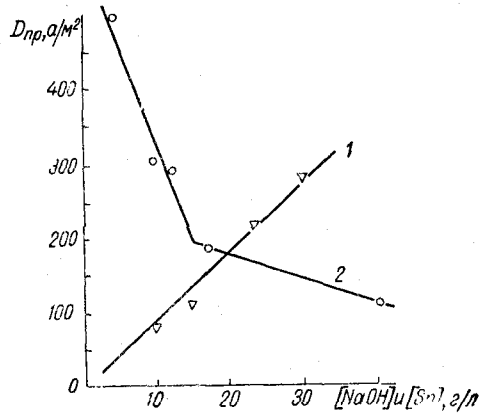


Рис. 2. Зависимость предельной плотности $D_{пр}$ тока от концентрации олова *1* и щелочи *2*

Близость значений нормальных потенциалов выделения водорода по реакции

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-, \quad E_0 = -0{,}828\ в$$

и восстановления олова из ионов любой валентности [4]

$$Sn(OH)_6^{2-} + 2e \rightarrow HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O; \quad E_0 = -0{,}90\ в,$$

$$HSnO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow Sn + 3OH^-, \quad E_0 = -0{,}91\ в$$

обусловливает неизбежность совместного протекания всех процессов. Только значительное по величине перенапряжение водорода на олове обеспечивает возможность выделения металла, однако с выходом по току меньше 100%.

При плотностях тока ниже предельных скорость выделения олова и водорода возрастает примерно одинаково, что должно обеспечивать постоянство выхода металла по току. При более высоких плотностях тока скорость выделения водорода возрастает при постоянной скорости восстановления олова, что неизбежно должно приводить к снижению показателей процесса. Таким образом, каждой концентрации металла в растворе соответствует оптимальная плотность тока. Это хорошо подтверждается данными рис. 3. Так, для раствора, содержащего 24,0 *г/л* олова и 14,0 *г/л* щелочи, выход по току сохраняется постоянным до плотности тока 250 *а/м²*, а при более высоких ее значениях понижается.

При возрастании концентрации олова в растворе постоянной щелочности и постоянной плотности тока выход олова по току возрастает. При постоянном содержании олова в растворе 15 *г/л* с повышением концентрации едкого натра от 4 до 40 *г/л* кривые становятся более пологими с менее выра-

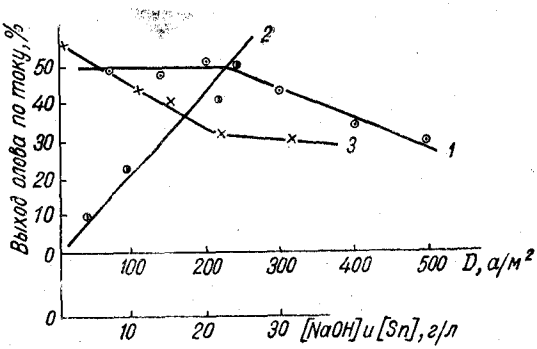


Рис. 3. Влияние плотности тока *1*, концентрации олова *2* и щелочи *3* на выход олова по току при 70° С.
Концентрация олова, *г/л*: *1* — 24,0; *3* — 20,0.
Концентрация щелочи, *г/л*: *1* — 14,0; *2* — 16,0.
2, *3* — $D = 200$ *а/м²*

женным перегибом (см. рис. 1), т. е. предельный ток восстановления олова понижается и почти исчезает в растворах с высокой щелочностью, что указывает на одновременность катодных процессов с равновозрастающими скоростями. Как видно из рис. 2, предельный ток восстановления олова понижается с увеличением свободной щелочи, причем наиболее резко — при концентрациях ниже 17 *г/л*. Изменение характера зависимости, по-видимому, свидетельствует об изменении электродных реакций.

При постоянном содержании олова в растворе (20,0 *г/л*) с ростом концентрации щелочи до 20 *г/л* выход олова по току падает, что хорошо согласуется с установленным при исследовании поляризационных кривых снижением величины предельного тока. При более высокой концентрации щелочи выход по току остается практически неизменным, что свидетельствует об одновременном протекании обоих катодных процессов с равновозрастающими скоростями.

Таким образом, избыток свободной щелочи снижает показатели электролиза.

Выводы

1. Для получения оптимальных результатов процесса электролитического выделения олова из щелочных растворов должно соблюдаться определенное соотношение между составом электролита и плотностью тока.

2. Предельная плотность тока восстановления олова возрастает с повышением его концентрации и понижением концентрации свободной щелочи.

3. Для получения максимального выхода металла по току необходимо поддерживать плотность тока, не превышающую величины предельного тока восстановления олова в соответствии с составом электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колодин С. М. Вторичное олово. Металлургиздат, 1970.

2. Гудкевич В. М. и др. Получение плотного металлического осадка олова при работе с растворимым анодом. Научн. тр. Всес. научно-иссл. и проектн. ин-та вторичн. цв. мет., г. Донецк, 1969, № 1.

3. Киреев А. В., Барабаш Р. М. Электролизная установка по извлечению олова из отходов белой жести. Бюлл. ЦИИН ЧМ, 1963, № 8.

4. Дей К., Селбин Д. Теоретическая химия. Химия, 1971.