УДК 624.131:551.3

М.В.МАРТИРОСЯН, *д-р техн. наук, marmartin@ mail.ru*
Р.Б.ДЖОРУХЯН, *гл. инженер, marmartin@ mail.ru*
«Мика цемент» Республика Армения, г.Ереван
В.А.МАЗМАНЯН, *начальник ПЦ*
ОАО «Кольская ГМК», г.Норильск

M.V.MARTIROSYAN, *Dr. in eng. sc., marmartin@ mail.ru*
R.B.JORUKHYAN, *chief engineer, marmartin@ mail.ru*
«Mika cement» Armeniya, Erevan
V.A.MASMANYAN, *chief of PC*
«Kolsky MMC» Co, Norilsk

ПОВЕДЕНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СВИНЦА, ПРИ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ МЕДИ ИЗ СЕРНО-КИСЛОГО РАСТВОРА

Изучено поведение нерастворимых анодов на базе вторичного свинцового сырья, полученного из свинцовых аккумуляторных батарей, отходов в серно-кислом растворе. Показано, что анодные материалы, полученные этим методом, коррозионно долговечны, обладают высокими физико-механическими и технологическими свойствами и оказывают деполяризационное воздействие на реакции окисления. Рекомендуется использовать нерастворимые аноды из этих материалов в процессе электролиза меди.

***Ключевые слова*:** нерастворимые аноды, вторичный свинец, коррозионная долговечность, электролиз меди.

BAHAVIOR OF INSOLUBLE ANODS OBTAINED ON THE BASE OF SECONDARY LEAD BY ELECTROWINNING COPPER FROM SULFURIC SOLUTION

The behavior of insoluble anodes on the base of the secondary lead, obtained from lead accumulator batteries, waste, in sulfuric solution has been studied. It has been shown that anodic materials obtained by this method are corrosively durable, possess high physical, mechanical and technological properties and have depolarization action on water oxidation reaction. It is recommended to use insoluble anods from these materials in copper electrowinning process.

***Key words*:** insoluble anodes, secondary lead, corrosive durable, copper electrowinning process.

В последние десятилетия из-за увеличения цен на сырье значительно возрос интерес к использованию вторичных металлов и неорганических соединений из отработанных изделий, а также промышленных и бытовых отходов. Переработка сырья нерудного происхождения различными способами позволяет успешно решать такие важные современные проблемы, как уменьшение дефицита ряда металлов (особенно благородных, редкоземельных, цветных и т.п.), их экономию, а также охрану окружающей природной среды, к которой предъявляются серьезные санитарно-гигиенические требования. Кроме того, использование отходов способствует сохранению природных ресурсов.

Производство свинца из вторичного свинецсодержащего сырья занимает значительное место в общем объеме его добычи – около 55 %, а в отдельных странах – 85-100 % [4]. Повышенный интерес к переработке этого металла объясняется тем, что, с одной стороны, в мировом масштабе добыча рудного свинцового сырья существенно снизилась, а с другой – интенсивным увеличением количества техногенных свинцовых отходов, особенно в виде отработанных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Немаловажное значение имеют также низкие энергетические затраты (в несколько раз) при переработке вторичного свинцового сырья по сравнению с переработкой концентратов, а также высокий коэффициент рециклинга свинца. Поэтому в ряде развитых промышленных стран действуют отдельные подотрасли по металлургической переработке свинецсодержащего сырья, где обрабатывающиеся производственные мощности позволяют выпускать в год 1-120 тыс.т свинца и сплавов на его основе [3].

Вторичное свинцовое сырье преимущественно перерабатывается пирометаллургическим способом, в результате которого получаются сплавы на основе свинца, малолегированные сурьмой, оловом и другими элементами [3]. С целью получения «мягкого» свинца высокой марки эти сплавы подвергаются пирометаллургическому или электролитическому рафинированию. Несомненно, что для осуществления рафинирования вторичного или «жесткого» свинца, в зависимости от качества вторичного свинцового сырья и метода выплавки свинца, требуется применить ту или иную технологическую схему и соответствующее ей дорогостоящее, специальное оборудование, в результате чего резко возрастают производственные затраты и, как следствие, себестоимость металла.

С экономической и экологической точек зрения определенный интерес представляет возможность использования сплавов, полученных металлургической переработкой вторичного свинцового сырья, минуя процесс рафинирования. Одно из наиболее целесообразных и перспективных направлений – использование указанных сплавов для изготовления нерастворимых анодов, широко применяемых в области гидроэлектрометаллургии и прикладной электрохимии.

Повышение качества нерастворимых анодов актуально не только с точки зрения увеличения их физико-механических, электрохимических и коррозионных свойств, но и из экономической целесообразности применения дешевых и недефицитных материалов. Это может быть достигнуто использованием свинцовых сплавов, полученных из вторичного сырья и дополнительно легированных *s*-, *p*- или *d*-элементами.

В работе исследовано поведение нерастворимых анодов на основе сурьмянистого свинца, полученного переработкой вторичного свинцового сырья, в серно-кислом растворе меди с целью определения электрохимических и энергетических параметров электроэкстракции меди, а также чистоты катодного осадка.

Исходным материалом служила активная масса – оксидно-сульфатная фракция (ОСФ), извлеченная после удаления из отработанных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Переработку ОСФ осуществляли пирометаллургическим низкотемпературным способом по разработанной нами технологии [2], в результате которой получили сплав на основе свинца следующего химического состава, %: 0,48 Sb; 0,13 Sn; остальное – Pb. Наличие в сплаве в небольших количествах сурьмы и олова может играть роль модификатора структуры свинца. На наш взгляд, олово, как модификатор, является более подходящим, так как его содержание в сплаве намного меньше, чем сурьмы и, кроме того, оно хорошо растворяется в свинце [5]. Из диаграммы состояния свинец – сурьма следует, что сурьма 3,5 % (по массе) со свинцом образует твердые растворы, обладающие повышенной механической прочностью и хорошим литейным свойством [5]. Следовательно, взяв в качестве базового материала сплав (Pb + 0,48 % Sb + 0,13 % Sn), полученного на основе переработки ОСФ аккумуляторных батарей и, добавляя в него сурьму 3,5 % (по массе), можно формировать трехкомпо-

Таблица 1

Физико-механические свойства и жидкотекучесть анодных материалов и чистого свинца марки С00

Химический состав анодного материала	Твердость, (НВ), МПа	Удельное электросопротивление, 10^{-7}, Ом·м	Жидкотекучесть, мм
Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn	93-95	8,99	127
Pb + 0,48 % Sb + 0,13 % Sn	56-58	4,08	84
Pb (C00)	50-52	3,37	75

Таблица 2

Коррозиестойкость анодных материалов в серно-кислых растворах

Состав электролита, г/л H_2SO_4	Потеря массы анодов, мг/см^2		
	Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn	Pb + 0,48 % Sb + 0,13 % Sn	Pb (C00)
49	42	63	87
98	61	104	115
196	94	130	167

нентную металлическую систему. Это может быть хорошей предпосылкой для разработки нерастворимых анодных материалов, отличающихся высокой коррозиестойкостью (в результате измельчения структуры посредством модификатора), механическими и технологическими свойствами.

Опытные образцы анодных материалов были получены путем переплавления базового сплава в графитовом тигле под древесным углем толщиной 15-20 мм, используя сурьмянисто-свинцовую лигатуру. Для обеспечения гомогенности сплава в процессе плавки и перед литьем расплав подвергался механическому перемешиванию.

Для оценки обобщенных механических свойств опытных образцов измеряли их твердость по Бринелю на твердомере типа ТШ-2, которая в определенной степени коррелируется коррозионной стойкостью металлов [1]. Электросопротивление образцов измерили на автоматическом цифровом измерителе LCR типа Е7-8. Жидкотекучесть сплавов, которую необходимо знать для оценки литейных свойств анодных материалов, определяли с помощью технологических образцов, имеющих форму спирали. Коррозиестойкость образцов рассчитывали по методу потери массы при плотности тока 50 мА/см^2 в серно-кислых электролитах с различными концентрациями в течение 168 ч при комнатной температуре. Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата П-5827М. Для потенциометрических измерений рабочие электроды в качестве анодов были изготовлены из исследуемых сплавов в виде призматических брусков размером 5,0 × 4,0 × 55 мм. Боковые поверхности анодов были изолированы эпоксидной смолой. Катодом служила медная пластинка марки МО. Для измерения анодного потенциала исследуемых образцов применяли насыщенный хлор-серебряный электрод марки ЭВЛ-1М1, потенциал которого относительно стандартного водородного электрода равен 201±0,3 мВ. Потенциометрические измерения осуществляли в условиях, близких к стационарным, поэтому при каждом заданном значении потенциала анода величину тока измеряли после 20-минутной выдержки. В качестве электролита служил раствор, содержащий 25 г/л Cu^{2+} и 120 г/л H_2SO_4. Температуру электролита автоматически регулировали термостатом U10 посредством постоянной циркуляции воды по наружному кожуху электрохимической ячейки.

В табл.1 сопоставлены данные физико-механических и технологических свойств анодных материалов различного состава, а также чистого свинца марки С00 (для срав-

нения), из которых следует, что добавка сурьмы приводит к существенному увеличению твердости и жидкотекучести по отношению к базовому сплаву и чистому свинцу. При этом наблюдается небольшое повышение удельного электросопротивления.

Повышение твердости и удельного электросопротивления анодных материалов объясняется в основном изменением их структуры, в частности, измельчением зернистого строения сплавов, благодаря модифицирующему действию олова.

В табл.2 приведены результаты испытаний коррозионной стойкости анодных материалов и чистого свинца, выполненных в условии поляризации в серно-кислых растворах различной концентрации за 168 ч при $i = 50$ мА/см^2 и $t = 22$ °С. Согласно данным, с увеличением концентрации серной кислоты уменьшается коррозионная стойкость как в рассматриваемых анодных материалах, так и в чистом свинце.

Потеря массы анодных материалов связана с ионизацией свинца, легирующих добавок и соединений, образующихся в серно-кислом растворе при поляризации. Скорость ионизации составляющих сплавов на основе свинца, накопление их ионов в растворе, а также защитный эффект по коррозии анодов во многом зависят от физико-химических свойств этих добавок.

Образцы из чистого свинца проявляют наименьшую коррозионную стойкость по сравнению с образцами, полученными из различных сплавов, что обусловлено крупнозернистой структурой свинца после литья. В результате поляризации образующийся фазовый защитный слой из диоксида свинца не полностью покрывает поверхность анода и поэтому ионы свинца с легкостью переходят в раствор из незащищенных участков металла.

Из сопоставления данных табл.2 следует, что образцы из сплава Pb + 3,47 % Sb + + 0,13 % Sn обладают наибольшей коррозиестойкостью по сравнению с образцами, полученными из базового сплава и чистого свинца. Это объясняется тем, что сурьма и в небольшом количестве олово в сплаве способствуют измельчению и образованию однородной структуры, что является одной из важных причин увеличения коррозионной стойкости анодов. Кроме того, при поляризации атомы сурьмы могут образовывать высокоокисленные соединения в защитном фазовом слое диоксида свинца по следующим реакциям [6]:

$$2Sb + 3H_2O \rightarrow Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e,$$
$$E = 0{,}152 + 0{,}0591\ \text{pH}, \quad (1)$$

$$Sb_2O_3 + 2H_2O \rightarrow Sb_2O_5 + 4H^+ + 4e,$$
$$E = 0{,}671 - 0{,}0591\ \text{pH}. \quad (2)$$

Эти соединения, по-видимому, способствуют уплотнению защитного слоя из PbO_2, в результате чего затрудняется растворение металлического свинца, находящегося под слоем оксида.

Структура и свойства фазового защитного слоя нерастворимых анодов оказывают существенное влияние на перенапряжение выделения кислорода на аноде в процессе электроизвлечения меди из серно-кислых растворов. При этом в результате окисления воды в кислой среде происходит разряд молекул воды с выделением свободного кислорода на аноде электрохимическим путем по реакции

$$H_2O - 2e \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+,\ E^o = +1{,}23\ \text{В}. \quad (3)$$

От эффективности реакции (3) в основном зависит протекание сопряженной ей реакции, т.е. осаждение металла на катоде. Чем ниже потенциал анодной реакции (3), тем меньше растворяется анодный материал и, следовательно, меньше загрязняется электролит и соответственно – катодный металл. Уменьшение перенапряжения выделения кислорода приводит к повышению коррозиестойкости анодов и уменьшению энергетических затрат процесса электроэкстракции металлов.

Потенциометрические измерения в области поляризации $E > 1{,}75$ В (рис.1) показали, что при одинаковых температурных условиях наименьший потенциал анодной реакции (3) фиксируется на аноде из сплава Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn, а наибольший – на аноде из чистого свинца. С повышением температуры раствора наблюдается сниже-

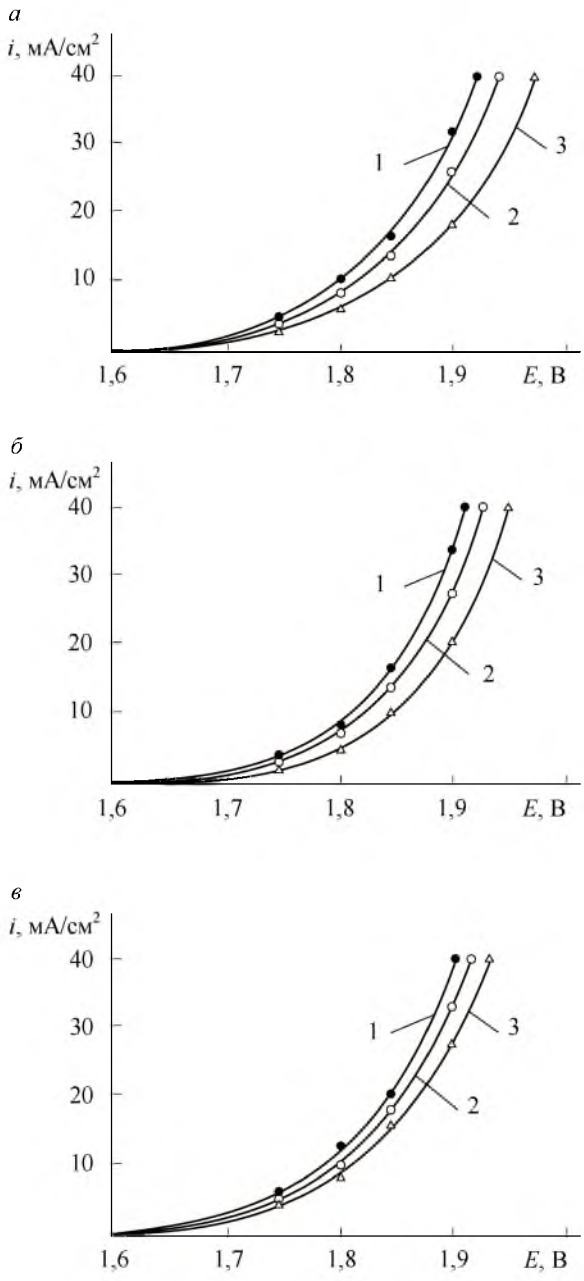


Рис.1. Поляризационные кривые анодов из сплавов Pb + 3,47 % Sb + 0,13% Sn (1), Pb + 0,48% Sb + 0,13% Sn (2) и свинца марки С00 (3) в серно-кислом электролите при температуре, °С: *а* – 22; *б* – 32; *в* – 42

ние потенциала анода вне зависимости от анодных материалов. Так, при температуре 22 °С и плотности тока 35 мА/см^2 разность перенапряжений выделения кислорода по основной электродной реакции выше указанных анодов составляет 45-47 мВ, а при 42 °С – 32-34 мВ.

Снижение потенциала основной анодной реакции при высоких поляризациях (свыше 1,75 В), наблюдаемое на многокомпонентных анодах, по сравнению с анодом из чистого свинца, связано с деполяризующим воздействием легирующих добавок, которые, по-видимому, модифицируют структуру диоксида свинца. При этих условиях на поверхности анода в процессе формирования фазового слоя возможно образуется PbO_2 со сложной конструкцией, состоящей из α- и β-модификаций, что в конечном итоге оказывает влияние на протекание электродных реакций, а также на коррозионные и электрохимические свойства анодов.

При электролизе с i = 25 мА/см^2 отмечается нестабильность анодного потенциала, величина которого колеблется в пределах некоторого интервала. Дальнейшее повышение плотности тока увеличивает интервал колебаний потенциала, причем наименьший наблюдается у анода из сплава Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn, а наибольший – из свинца марки С00.

Эти колебания, по-видимому, вызваны разрушением и растворением анодов за счет высокой плотности тока, а также низкой концентрации меди в католите. Последнее обусловлено тем обстоятельством, что при высокой плотности тока (35 мА/см^2 и более) увеличивается скорость восстановления ионов меди по основной катодной реакции

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0, \qquad (4)$$

в результате которой католит обедняется Cu^{2+}. Уменьшение ионов меди в прикатодном пространстве способствует концентрационной поляризации на катоде, в результате которой создаются благоприятные условия для растворения анода и перехода в раствор ионов свинца и легирующих добавок. Сплав Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn обладает высокой коррозиестойкостью по сравнению с чистым свинцом (табл.2), и поэтому анод, изготовленный из такого сплава, проявляет большую стабильность в процессе электролиза при высокой поляризации, чем анод из чистого свинца. Немаловажное значение имеет также сравнительно низкое перенапряжение выделения кислорода на много-

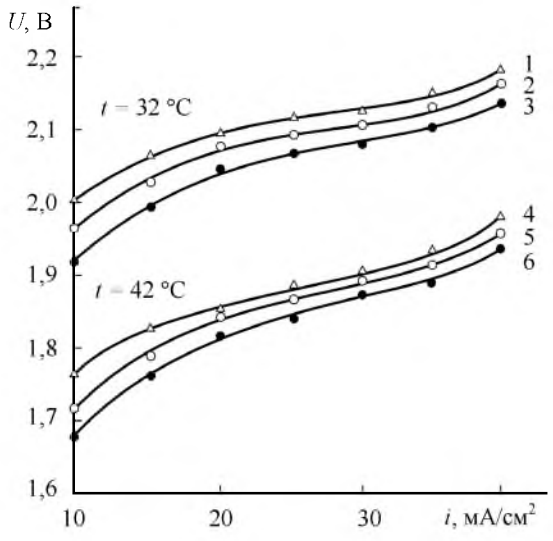


Рис.2. Зависимость напряжения на ванне от плотности тока при электроизвлечении меди анодами из сплавов Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn (3,6), Pb + 0,48 % Sb + 0,13 % Sn (2,5) и свинца марки С00 (1,4) в серно-кислом электролите при температуре 32 и 42 °С

компонентном аноде по сравнения с анодом из свинца марки С00.

С увеличением плотности тока электролиза напряжение на ванне повышается, что приводит к увеличению удельного расхода электроэнергии (рис.2). С повышением температуры электролита наблюдается уменьшение напряжения на ванне. В одних и тех же условиях электроизвлечения меди из серно-кислого раствора наименьшее напряжение при применении электродной пары сплав Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn в качестве нерастворимого анода и меди – в роли катода.

Проводились испытания анодов из многокомпонентного сплава и из чистого свинца при электроизвлечении меди из серно-кислого раствора с целью определения чистоты металла и его выхода по току. Результаты испытаний показали, что содержание свинца в качестве примеси в катодной меди, полученной при $i = 35$ мА/см^2, $t = 42$ °С и $\tau = 48$ ч с применением нерастворимого анода из сплава Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn, составляет 0,017 %, а выход по току 95,6 %. С использованием анода из свинца марки С00 эти параметры равны 0,043 и 92,1 % соответственно.

Из полученных данных следует, что анод из сплава Pb + 3,47 % Sb + 0,13 % Sn обладает большей степенью стойкости в серно-кислом растворе, меньше подвергается ионизации и, следовательно, мало загрязняет электролит и катодную медь по сравнению с анодом из чистого свинца.

Таким образом, установлено, что анодный материал на основе сурьмянистого свинца, полученного переработкой вторичного свинцового сырья, обладает хорошими физико-механическими и технологическими свойствами, а также отличается высокой коррозиестойкостью при поляризации в серно-кислом растворе по сравнению с чистым свинцом. Получение такого сплава в качестве анодного материала экономически выгодно и может быть рекомендовано для изготовления нерастворимых анодов, применяемых в электроизвлечении тяжелых цветных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гутман Э.М.* Механохимия металлов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1981. 272 с.

2. *Мартиросян М.В.* Технологические особенности окислительно-восстановительной плавки лома свинцовых аккумуляторных батарей / М.В.Мартиросян, Р.Б.Джорухян // Вестник инженерной академии Армении. Ереван, 2010. Т.7. № 2. С.311-314.

3. Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья / А.В.Тарасов, А.Д.Бессер, В.И.Мальцев и др. М.: Гинцветмет, 2005. 224 с.

4. *Морачевский А.Г.* Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов // Журнал прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.9. С.1467-1476.

5. *Хансен А.* Структура двойных сплавов / А.Хансен, К.Андерко. М.: Металлургиздат, 1962. Т.2. 1488 с.

6. *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueouse Solutions. Houston, NACE, 1974. P.584.

REFERENCES

1. *Gutman E.M.* Mechanochemistry metals and corrosion protection. Moscow: Metallurgiya, 1981. 272 p.

2. *Martirosian M.V., Dzhoruhyan R.B.* Technological features of the oxidation-reduction smelting of scrap lead-acid batteries // Bulletin of the Engineering Academy of Armenia. Yerevan, 2010. Vol.7. N 2. P.311-314.

3. *Tarasov A.V., Besser A.D., Mal'tsev V.I.* and other metallurgical processing of secondary lead materials. Moscow: Gintsvetmet, 2005. 224 p.

4. *Morachevsky A.G.* Actual problems of recycling of scrap batteries svitsovyh // Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol.76. Issue 9. P.1467-1476.

5. *Hansen A., Anderko K.* Constitution of binary alloys. Moscow: Metallurgizdat, 1962. Vol.2. 1488 p.

6. *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueouse Solutions. Houston, NACE, 1974. P.584.