УДК 253.07

Д.В.ГОРЛЕНКОВ
Санкт-Петербургский горный институт
(*технический университет*)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ, И ВЫБОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Из металлической фазы, полученной после сортировки на отдельные элементы на электротехнических предприятиях, отливают аноды, содержащие цветные и драгоценные металлы. В статье отражены основные аспекты определения потенциалов растворения сплавов на основе меди и никеля, содержащих драгоценные металлы, в лабораторных условиях и выбор электролита для их растворения. Приведены состав исследуемого анода и графики зависимости полученных потенциалов от времени и напряжения. Показано влияние некоторых примесей на ход процесса. Сделан вывод о рациональности использования соляно-кислого электролита.

Anodes containing non-ferrous and precious metals are cast from the metal phase received at electrotechnical enterprises after sorting by separate elements. The given article studies basic aspects to define dissolution potentials of copper and nickel alloys, containing precious metals, in laboratory conditions and the choice of electrolyte for their dissolution. Chemical composition of the studied anode is given. Diagrams of the received potentials dependence on time and voltage are given. Influence of some impurities on the process is explained. A conclusion is drawn about rationality of muriatic electrolyte application.

Анализ металлизированных фаз, полученных при переработке изделий электронной промышленности, подтверждает, что металлизированная фаза изделий содержит значительное количество благородных металлов.

По составу цветных металлов металлизированная фаза может быть условно разделена на продукты с повышенным содержанием никеля, кобальта, железа и с повышенным содержанием меди. Причем содержание в металлизированной фазе меди в пределах 77-90 % может обеспечить при сплавлении ее с железо-никель-кобальтовым продуктом содержание в сплаве 50-55 %.

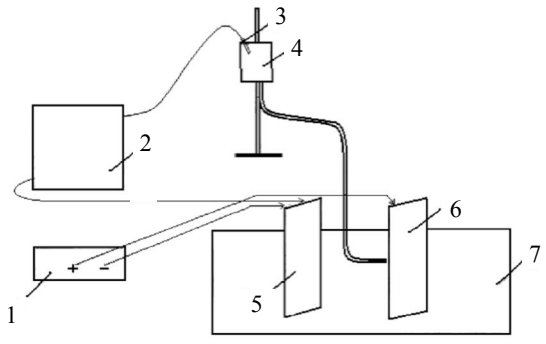


Рис.1. Лабораторная установка
1 – источник питания; 2 – потенциометр; 3 – вспомогательный электрод; 4 – KCl (концентрированный); 5 – катод; 6 – анод; 7 – электролит

Анод, отлитый из такого сплава, способен растворяться в серно-кислом электролите, что было проверено опытным путем. В результате получен шлам с повышенным содержанием драгоценных металлов. Вместе с тем было отмечено, что растворение протекает неравномерно и наблюдается пассивация анода, что делает необходимым детальное изучение процесса электролитического растворения данного анода с целью создания специального электролизера.

Электрохимическое растворение позволяет разделить и селективно выделить цветные металлы (медь, никель, цинк, вольфрам, молибден) и драгоценные металлы (золото, серебро, платину, палладий).

В ходе лабораторных исследований была создана лабораторная установка (рис.1),

на которой проводилось изучение растворения анода, содержащего драгоценные металлы.

Ниже приведены примеры состава анода, растворение которого было проведено в лаборатории, и значения нормальных потенциалов:

Компонент анодного сплава	Поступило с анодами, кг (%)	Нормальный потенциал, В
Ni	11,50	–0,24
Cu	39,05	+0,34
Co	0,95	–0,28
Fe	10,10	–0,44
Au	0,56	+1,51
Ag	2,3	+0,80
Pb	2,3	–0,36
Zn	1,32	–0,76
Pd	0,15	+1,00
Pt	0,03	+1,20
Sn	3,8	–1,40
W	0,4	–0,12
Прочие	29,84	
Итого	100,0	

По известным величинам нормальных потенциалов металлов, входящих в состав исследуемого анода, рассчитан его собственный потенциал. Данный расчет показал, что потенциал анода лежит в положительной области.

Для проведения процесса использовался серно-кислый ($CuSO_4 \cdot 5H_2O + H_2SO_4$) и солянокислотный (HCl) электролиты.

При использовании серно-кислого электролита наблюдалась пассивация анода.

Медно-никелевый анод, содержащий 0,1-0,5 % Pb, покрывается мелким плохо проницаемым осадком $PbSO_4$, образующимся из насыщенного раствора $PbSO_4$ в прианодном слое. Высокое переходное сопротивление вызывает значительное увеличение потенциала. Анодное растворение меди в растворе, содержащем 60 г/л Cu^{2+} и 100-150 г/л H_2SO_4, при слабом перемешивании и температуре 25-30 °С в конечном итоге может вызвать абсолютную пассивность анода вследствие образования очень плотной стекловидной пленки $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Говоря об анодных процессах на металлических электродах в целом, нужно отметить, что они по своей природе менее устойчивы по сравнению с катодными. В процессе анодного растворения прианодный слой легко переобогащается катионами. В связи с этим возникает пассивность анода как результат образования слоя пересыщенного раствора и выпадения из него пленки кристаллов солей или основных соединений, в некоторых случаях это может вызвать прекращение электролиза.

При чрезмерном повышении потенциала на аноде возможно возникновение предельного тока, сопровождаемого разрядам анионов хлора, гидроксила и т.д.

Пассивирование анодов может возникнуть в результате различных явлений; оно может быть вызвано образованием труднопроницаемых осадков, плохо растворимых и плохо проводящих ток соединений, образующихся на аноде, или возникновением монослоя атомов кислорода, блокирующего поверхность металла.

При достижении на аноде потенциала растворения металлической фазы твердого раствора начинается окисление и переход в раствор компонентов, входящих в его состав:

$$Ni^\circ - 2e \rightarrow Ni^{2+}; \quad Cu^\circ - 2e \rightarrow Cu^{2+};$$

$$Co^\circ - 2e \rightarrow Co^{2+}; \quad Cu^\circ - e \rightarrow Cu;$$

$$Fe^\circ - 2e \rightarrow Fe^{2+}; \quad Pt^\circ - 4e \rightarrow Pt^{4+}.$$

В сульфатном растворе медь окисляется с образованием двухвалентного иона, в смешанном сульфат-хлоридном растворе присутствуют одно- и двухвалентные ионы меди.

Расчеты и лабораторные исследования показали, что свинец значительно повышает потенциал анода. С увеличением потенциала анода нам необходимо повышать напряжение на ванне, что приведет к повышенному испарению электролита и его разложению.

Пассивацию анода при использовании серно-кислого электролита можно снять добавлением ионов хлора.

При измерении потенциалов данного анода были получены данные, по которым были построены графики зависимости потенциала от напряжения (рис.2).

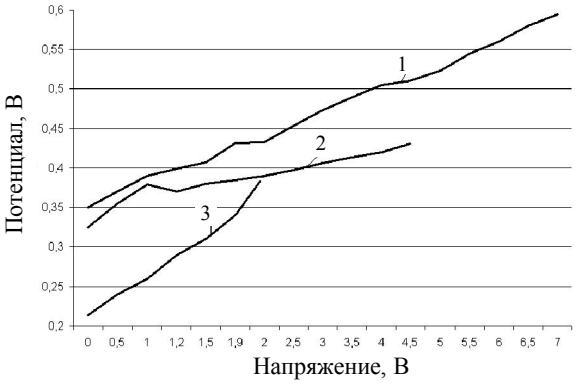


Рис.2. График зависимости потенциалов от напряжения
1 – медная пластина в сульфатном электролите;
2 – анод в серно-кислотном электролите;
3 – анод в соляно-кислом электролите

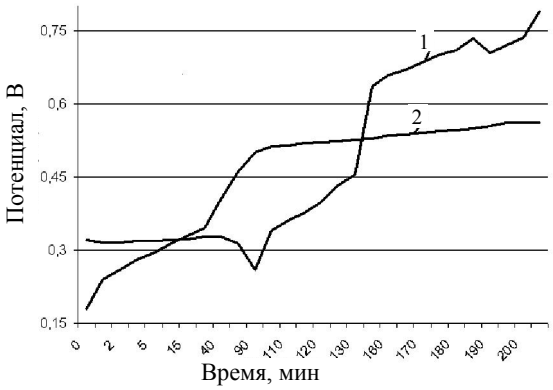


Рис.3. График зависимости потенциала растворения анода от времени
1 – серно-кислотный электролит; 2 – соляно-кислый электролит

При использовании серно-кислого электролита наблюдалось постепенное повышение потенциала анода. Потенциал со временем увеличивается и приближается к потенциалу разложения электролита (1,47 В).

При использовании соляно-кислотного электролита потенциал со временем выполаживается на уровне 0,57 В (потенциал разложения соляно-кислотного электролита 1,31 В).

На рис. 3 показана зависимость потенциалов от времени

На основании полученных данных были сделаны выводы о целесообразности использования соляно-кислого электролита для растворения анода, содержащего драгоценные металлы.

Научный руководитель проф. д.т.н. *Н.М.Теляков*