УДК 669.2/.8:657.372.01

С.В. КАРЕЛОВ, С.В. МАМЯЧЕНКОВ,
О.С. АНИСИМОВА, А.С. КИРПИКОВ
Уральский государственный технический университет –УПИ,
г.Екатеринбург

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ЭЛЕКТРОЦЕМЕНТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Приведены результаты исследований нового электроцементационного способа очистки сульфатных растворов при переработке цинксодержащих техногенных отходов предприятий цветной металлургии и химической промышленности.

The results of researches new electrocementation method of clearing sulfate solutions are adduced at processing zinc-containing wastes of non-ferrous metallurgy plants and chemical industry.

Вовлечение в переработку сложного по химическому и фазовому составу техногенного цинксодержащего сырья (пылей, шламов, кеков, других отходов) с использованием серно-кислотного выщелачивания, сопровождается образованием многокомпонентных сульфатных растворов. Кроме того, постоянно возрастают требования к качеству конечной продукции, что предопределяет необходимость разработки новых высокоэффективных и экономичных способов очистки цинковых растворов.

Наиболее распространены многостадийные схемы очистки растворов, сопряженные с введением дополнительных ионов. Существующие методы можно объединить в несколько групп: цементация, осаждение в форме труднорастворимых соединений, электрохимические методы, сорбция и экстракция. Внедрение ионообменных методов выделения меди и никеля из растворов затруднено высокой стоимостью и сложностями синтеза селективных экстрагентов и ионообменных смол, пригодных для реальных технологических систем. Химические методы очистки сопряжены с расходом специальных реагентов, вторично загрязняющих раствор, и необходимостью доработки полученных осадков.

Широко применяемый в настоящее время способ очистки цинковых растворов от электроположительных примесей (меди, кадмия) основан на реакции цементации на металлическом цинке. Значительное количество порошка при цементации затрачивается на нейтрализацию кислоты в очищаемом растворе. Образующиеся цементные осадки в большинстве случаев содержат свыше 30-45 % непрореагировавшего цинка и требуют дополнительной переработки. Проведение цементации всегда требует строгого контроля pH.

Наиболее рациональным следует считать электрохимический способ очистки цинковых растворов от меди с попутным осаждением основного количества никеля и с получением богатого по меди продукта. Кроме значительного сокращения расхода цинкового порошка, способ позволяет проводить операцию очистки в непрерывном режиме, а раствор не загрязнется посторонними ионами. Для очистки сульфатных цинковых растворов от электроположительных примесей предлагается использование комбинированного процесса, сочетающего катодный разряд цинка и примесей и цементацию примесей до заданных низких концен-

траций на свежеосажденном цинковом порошке, имеющем высокую активность.

Цели работы были сформулированы следующим образом:

- получение новых данных о поведении примесей в процессах электрохимической очистки;
- построение математических моделей, позволяющих прогнозировать технологические показатели в зависимости от параметров электролиза;
- создание технологии электроцементационной очистки цинковых растворов с извлечением ценных компонентов и получением товарных продуктов.

Процессы электроцементации электроположительных ионов в объеме раствора протекают параллельно с реакциями электроосаждения металла-цементатора и примесей. Для оптимизации параметров и конструкции электрохимических аппаратов необходимы исследования на термодинамических и кинетических моделях. Приведенные в литературе полиноминальные модели контактного вытеснения металлов учитывают небольшое количество факторов и не всегда адекватно описывают реально протекающие процессы.

Методом построения диаграмм потенциал E – pH в программной среде HSC 4,0 определены области существования соединений меди, никеля и цинка в зависимости от их концентраций в растворе. Анализ диаграмм позволил установить возможный фазовый состав пассивирующих оксидных, гидроксидных и оксисульфатных пленок при подщелачивании прикатодного слоя. При потенциалах выше 0,337 В и pH > 3,7 возможно образование оксида Cu_2O. Во всех диапазонах pH при потенциалах ниже 0,2-0,25 В термодинамически вероятно существование в растворе гидроксокатионов меди, а в твердой фазе – оксида CuO. В системе Ni-H_2O при pH > 4,8 образуется оксид NiO, а в системе Zn-H_2O – гидроксосоединения $HZnO_2^-$ (pH до 5,5), $ZnOH^+$ (pH от 7,8 до 10) и ZnO_2^{2-} (pH выше 10) в области катодных потенциалов.

С применением программы Ioncalc выполнен расчет равновесных потенциалов, что позволило определить изменение активности ионов в электролите и прогнозировать смещение равновесных потенциалов при образовании твердых растворов и интерметаллидов при катодном осаждении.

С применением программного пакета инженерных расчетов MathCad проведены расчеты равновесных потенциалов анодного растворения сплавов, образующихся при электроцементационной очистке растворов. Выведены уравнения, позволяющие определить потенциал ионизации образующейся твердой фазы при изменении условий электроцементационной очистки растворов.

Методом вращающегося дискового электрода проведено исследование парциальных поляризационных кривых разряда ионов цинка, меди и никеля при различных скорости вращения электрода и скорости развертки потенциала. Процесс совместного электроосаждения компонентов раствора необходимо рассматривать с учетом возможности сплавообразования.

Анализ поляризационных кривых, снятых в условиях катодного осаждения из растворов, содержащих цинк, медь и никель, позволил сделать заключение о механизме образования самостоятельных фаз металлов и сплавов: смещение потенциала разряда ионов цинка происходит за счет образования фаз типа сплав или интерметаллид на электроде. Поскольку процесс осаждения ионов подчиняется диффузионным ограничениям, можно ожидать зависимости смещения недонапряжения от гидродинамических условий.

Для двойных электрохимических систем Cu-Zn, Ni-Zn получены зависимости смещения потенциала разряда ионов цинка и предельного тока разряда от скорости вращения и от температуры. Недонапряжение разряда ионов цинка изменяется в диапазоне от 0,100 до 0,320 В.

Линейная зависимость предельного тока восстановления меди и никеля (4,7-17,2 мА/см^2) от скорости вращения электрода подтверждает выдвинутые предположения о механизме электроцементации. Предельный ток восстановления Ni^{2+} изменяется линейно. Методами потенциостатического

осаждения и последующего анодного растворения изучен состав образующихся при электроцементации металлических фаз. Потенциалы растворения свидетельствуют о существовании в осадке фаз чистой меди, чистого цинка и сплавов Cu_xZn_y, Cu_nNi_f и Ni_mZn_k. Установлены ориентировочные содержания меди и никеля для существующих в осадке сплавов, в том числе неравновесного состава.

Создана аппаратно-программная система компьютерного сбора данных лабораторного электролизера, позволяющая с высокой точностью и надежностью фиксировать параметры работы установки при изменяющихся условиях эксперимента с созданием базы данных для последующей обработки.

Лабораторные исследования, проведенные с использованием метода планирования эксперимента, позволили оптимизировать параметры электроцементационной очистки цинковых растворов от меди и никеля. Установлено, что при оптимальных параметрах (плотность тока 230 А/м^2, скорость циркуляции раствора 1 дм^3/ч, напряжение на электролизере 3 В) удается снизить содержание меди до 0,005 г/дм^3 и никеля до 0,013 г/дм^3. Извлечение меди выше 99 %, никеля около 80 % при расходе электроэнергии 16 кВт·ч/кг меди, извлеченной в осадок; pH раствора на выходе из аппарата 1-1,5. Состав цементного осадка, %: Zn 15-20, Cu 80-85, Ni 2-3.

Системная обработка и оптимизация данных лабораторных исследований с применением регрессионного анализа позволили предложить систему автоматизированного управления и контроля процессом очистки цинковых растворов от меди и никеля, сформулировать исходные данные и рекомендации для разработки промышленного аппарата электроцементационной очистки, встроенного в действующий технологический цикл предприятия вместо периодической и дорогостоящей операции цементации цинковым порошком.