

Химия

УДК 669.243.822

Л. Е. САРГСЯН, М. В. МАРТИРОСЯН, С. К. ГРИГОРЯН

ПОВЕДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СВИНЦОВЫХ АНОДОВ В ПРОЦЕССЕ
ЭЛЕКТРОИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Исследовано поведение анодов, состоящих из сплавов Pb–0,8% Ag и Pb–6,3% Sb, в сернокислом растворе выщелачивания обожженного медного концентрата. Показано влияние технологических факторов на анодные процессы и на чистоту катодного осадка при электроизвлечении меди.

Анодное поведение сплавов Pb–0,8% Ag и Pb–6,3% Sb в сернокислом растворе выщелачивания медного огарка (обоженного концентрата состава Pb–Cu–Zn–Fe–Ag–Au) исследовалось с целью определения электрохимических и энергетических параметров, а также чистоты катодного осадка в процессе электроизвлечения меди.

Материалы и методы исследования. Опыты проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке. Электролит (выщелоченный раствор) содержал 25 г/л Cu^{2+} и 120 г/л H_2SO_4 . Температуру электролита автоматически регулировали термостатом U10 с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ посредством постоянной циркуляции воды по наружному кожуху электрохимической ячейки.

В качестве анодов использовали призматические бруски из исследуемых сплавов, полученных на базе местного полиметаллического сырья, и чистого свинца (для сравнения) с рабочей поверхностью 0,13 cm^2 . Перед каждым опытом аноды обрабатывались переменным током, затем поверхности очищались шлифовальной бумагой с последующей промывкой в дистиллированной воде. Для измерения анодного потенциала применяли электрод сравнения Ag/AgCl, установленный в насыщенный раствор KCl. Измерения проводили с помощью потенциостата П-5827М.

Изучали влияние плотности тока, материала анода и температуры (20, 30, 40 $^\circ\text{C}$) на величину анодной поляризации, чистоту осаждаемого металла и напряжение на ванне.

Для устранения отрицательного воздействия ионов Fe^{3+} раствор перед электролизом подвергали очистке известковым молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При pH 2,5 трехвалентное железо выпадает в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Результаты и обсуждения. Из полученных анодных поляризационных кривых (рис. 1) следует, что при одинаковых температурных условиях наименьший потенциал выделения кислорода по основной анодной реакции



наблюдается на аноде из сплава Pb-0,8% Ag, а наибольший – на аноде из Pb-6,3% Sb. Причем наблюдается снижение анодного потенциала с повышением температуры электролита вне зависимости от материала анода. При плотности тока 300 A/m^2 и температуре 30°C поляризация анода из Pb-6,3% Sb на 83 мВ выше поляризации анода из Pb-0,8% Ag. С повышением температуры раз-

ница между потенциалами этих анодов уменьшается и при 40°C составляет уже 62 мВ .

При плотностях тока выше 200 A/m^2 наблюдается нестабильность анодных потенциалов в течение электролиза, они колеблются в пределах некоторого интервала. При дальнейшем повышении плотности тока этот интервал увеличивается, причем наименьший интервал колебания наблюдается у анода из сплава Pb-0,8% Ag, а наибольший – из чистого свинца.

При достижении предельного значения плотности тока, т.е. 400 A/m^2 , повышается скорость восстановления

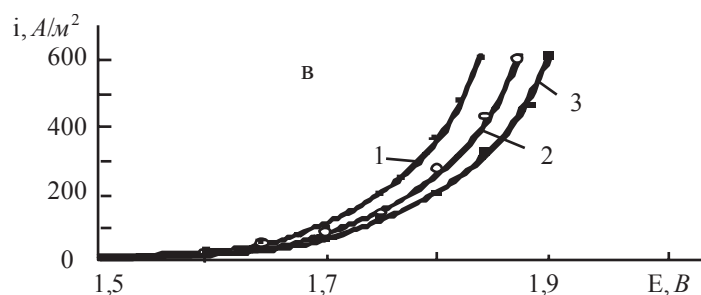
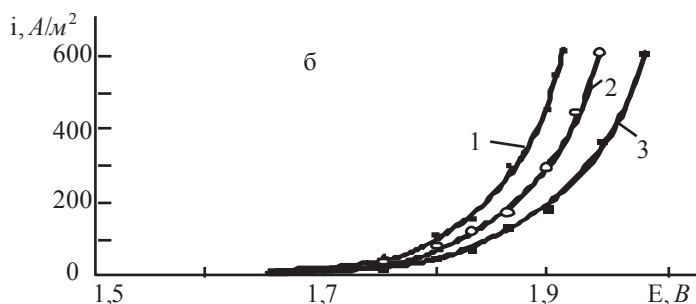
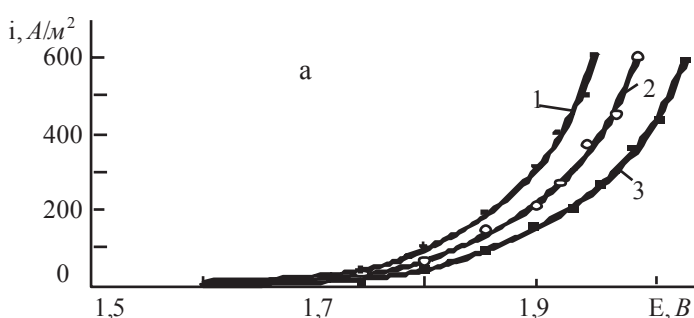


Рис.1. Поляризационные кривые анодов из Pb-0,8% Ag (1), Pb чистый (2), Pb-6,3% Sb (3) в сернокислом растворе меди при следующих температурах, $^\circ\text{C}$: а – 20; б – 30; в – 40.

ния ионов Cu^{2+} по основной катодной реакции



в результате чего катодит обедняется этими ионами. Из-за уменьшения содержания Cu^{2+} в катодите, а также концентрационной поляризации катода

на нем начинают восстанавливаться ионы примесей, создаются также благоприятные условия для растворения анода и перехода в электролит двухвалентных ионов свинца.

С повышением температуры увеличивается подвижность ионов Cu^{2+} . При этом повышается также скорость растворения анода, вследствие чего электролит может загрязняться свинцом. Ионы Pb^{2+} попадают в прикатодное пространство и могут выделяться на катоде, но в незначительном количестве из-за большого содержания Cu^{2+} в катодите.

Следует отметить, что в процессе электроизвлечения растворение анодов может протекать по-разному в зависимости от величины поляризации. В большей степени в раствор будут переходить ионы Pb^{2+} из анода $\text{Pb}-6,3\% \text{Sb}$, который в равных условиях электролиза поляризуется больше по сравнению с анодом из $\text{Pb}-0,8\% \text{Ag}$. Одновременно в раствор попадут ионы сурьмы, которые, выделяясь на катоде, будут служить центрами выделения водорода и тем самым снижат выход меди по току.

Для подтверждения данных рассуждений была проведена серия экспериментов с раствором медного купороса. Условия электролиза оставались теми же, с той лишь разницей, что содержание меди в растворе увеличили до 35 г/л . В некоторых опытах применяли также микродобавки кобальта (до 3 г/л).

С повышением концентрации меди в растворе колебания анодных потенциалов имели место при более высоких плотностях тока и отличались более узким интервалом. Эти колебания, по всей вероятности, были вызваны разрушением и растворением анода за счет высокой плотности тока, а также низкой концентрации Cu^{2+} в катодите.

Установлено, что при электролизе раствора медного купороса значения потенциала выделения кислорода на всех трех анодах выше, чем при электролизе раствора, полученного выщелачиванием медного огарка. Это может быть вызвано присутствием ионов двухвалентного кобальта, которые в количестве до 3 г/л оказывают понижающее воздействие на анодный потенциал, что было отмечено также в работах [1, 2].

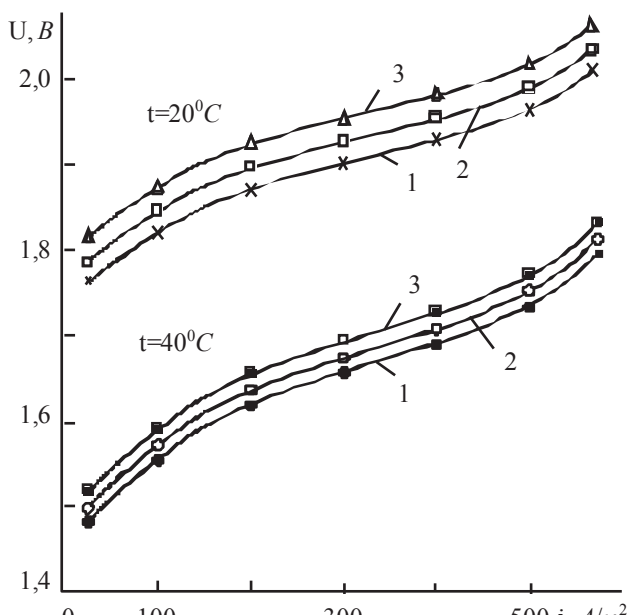


Рис. 2. Зависимость напряжения на ванне от плотности тока при электроизвлечении меди анодами из чистого свинца (2) и сплавов $\text{Pb}-0,8\% \text{Ag}$ (1), $\text{Pb}-6,3\% \text{Sb}$ (3) при температурах 20 и 40°C .

С увеличением плотности тока электролиза напряжение на ванне возрастает (рис. 2), что приводит к увеличению удельного расхода электроэнер-

гии. При повышении температуры раствора наблюдается спад разности потенциалов на ванне. В одних и тех же условиях процесса напряжение наименьшее при использовании электродной пары Pb–0,8% Ag (анод)–медь (катод).

В таблице приведены данные по химическому составу катодной меди, извлеченной из раствора выщелачивания огарка при различных плотностях тока, полученные эмиссионно-спектральным анализом.

Состав катодной меди при электролизе с плотностями тока (A/m^2): 200 ± 10 (числитель) и 400 ± 10 (знаменатель); температура электролита $40 \pm 1 (^{\circ}C)$

Элемент	Cu	Bi	Sb	Fe	Mn	Pb	Sn	Zn	As	Ag	S
Содержание, %	$\frac{99,912}{99,824}$	$\frac{0,002}{0,002}$	$\frac{0,005}{0,005}$	$\frac{0,005}{0,016}$	$\frac{0,025}{0,028}$	$\frac{0,013}{0,047}$	$\frac{0,004}{0,004}$	$\frac{0,015}{0,034}$	$\frac{0,005}{0,005}$	$\frac{0,004}{0,006}$	$\frac{0,01}{0,029}$

Из данных таблицы следует, что катодная медь, полученная в процессе электролиза с плотностью тока $200 A/m^2$, по своему химическому составу незначительно отличается от стандартной меди марки М1 по ГОСТу 859-78. Однако при плотности тока $400 A/m^2$ не обеспечивается должная чистота извлечения катодной меди. Наличие значительного количества примесей в осаждаемой меди, особенно свинца, обусловлено частичным растворением анода и соосаждением двухвалентных катионов свинца. Поэтому, во избежание загрязнения примесями катодного осадка, процесс следует вести при плотностях тока не более $200-220 A/m^2$.

Таким образом, в процессе электроизвлечения меди из сернокислых растворов выщелачивания огарка медного концентрата следует рекомендовать применение нерастворимого анода из сплава Pb – 0,8% Ag, а процесс проводить в следующем оптимальном режиме: плотность тока $200 \pm 10 (A/m^2)$; температура электролита $40 \pm 1 (^{\circ}C)$; электролитная добавка кобальта 3 г/л.

ГИУА, кафедра неорганической химии ЕГУ

Поступила 25.09.2006

ЛИТЕРАТУРА

1. Gendrom A.S., Ettl V.A., Shinichiro Abe. – Canadian Metallurgical Quarterly, 1975, v. 14, p. 59–61.
2. Bounoghaz M., Manzini M., Ghali E. – Canadian Metallurgical Quarterly, 1995, v. 34, № 1, p. 21–24.

Լ. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Մ. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ԼԵԳԻՐԱՅՎԱԾ ԿԱՊԱՐԱՅԻՆ ԱՆՈՂՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՊՂՆՁԻ ԾՃՄԱԹԹՎԱՅԻՆ ՏԱՐԲԱԼՈՒԾՄԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է Pb–0,8% Ag և Pb–6,3% Sb համաձուլվածքներից պատրաստված անոդների վարքը պղնձի խտանյութի բովվածքի ծծմբա-

թթվային տարրալուծման լուծույթներում: Ցույց է տրված պղնձի էլեկտրա-
կորզման տեխնոլոգիական գործոնների ազդեցությունը անոդային պրոցես-
ների և կաթոդային նստվածքի մաքրության վրա:

L. Ye. SARGSYAN, M. V. MARTIROSYAN, S. K. GRIGORYAN

BEHAVIOR OF LEGIRING LEAD ANODES IN PROCESSES
ELECTROWINNING FROM SULPHURIC ACID LEACHING SOLUTIONS

Summary

The behavior of anods consisting Pb–0,8% Ag and Pb–6,3% Sb alloys in sulphuric acid leaching solution of calcining copper concentrate has been investigated. The influence of the technological factors of copper electrowinning on the anodic processes and the purity of cathodic deposition has been shown.