

УДК 669.4.053.4.094

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ СВИНЦА ИЗ СВИНЦОВО-ТРИЛОНАТНОГО РАСТВОРА

© 2013 г. О.С. Анисимова, В.А. Сергеев, С.В. Мамяченков,
С.В. Карелов, Ю.Ф. Сергеева

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Выполнены лабораторные исследования катодного процесса электроэкстракции свинца из трилонатного электролита, полученного после очистки растворов от выщелачивания свинцовых кеков цинкового производства. Методом снятия потенциодинамических кривых определена скорость развертки потенциала, установлены оптимальные кислотность, состав и температура электролита. Получены значения энергии активации, подтверждающие концентрационную природу поляризации процесса.

Ключевые слова: свинец, трилон, электроэкстракция, потенциал, энергия активации, поляризация.

Laboratory studies of the cathodic process of lead electroextraction from EDTA electrolyte obtained after purification of the solutions from leaching of lead cakes of the zinc production have been performed. The potentiodynamic curve recording method was used for determination of potential sweep rate, pH optimum, temperature and composition of the electrolyte. The activation energy values confirming the concentration nature of the polarization process are obtained.

Key words: lead, EDTA, electroextraction, potential, activation energy, polarization.

В работах [1, 2] были предложены способ извлечения в раствор свинца из свинцовых кеков цинкового производства, а также метод очистки полученного раствора от металлов-примесей. В качестве выщелачивающего реагента использовали комплексобразователь — динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, известную как трилон Б. В работе [3] описана технология переработки свинцового куска. Заключительной операцией являлась электроэкстракция свинца из очищенного раствора выщелачивания.

Электровосстановлению различных металлов из комплексных электролитов посвящено много публикаций, однако представленные в них данные носят либо общетеоретический характер, либо узкоспециальный. В связи с этим нами проведены исследования закономерностей электровосстановления свинца из трилонатных электролитов при различных условиях: варьировали скорость развер-

тки потенциала, концентрацию катиона свинца, pH электролита, температуру процесса.

Катодное восстановление свинца из трилонатного раствора изучали методом снятия поляризационных потенциодинамических кривых на потенциостате IPC-Pro M, подключенном к персональному компьютеру. Испытания проводили в стандартной термостатированной электрохимической ячейке. Перемешивание рабочего раствора в ячейке с постоянной скоростью для всех опытов осуществляли посредством магнитной мешалки, установленной под ячейкой. В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод. Рабочий электрод площадью 0,5024 см², изготовленный из нержавеющей стали и запрессованный в винипластовую обойму, отделяли от электрода сравнения с помощью электролитического ключа. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Для поддержания температуры рабочего раствора через ру-

Анисимова О.С. – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр. кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-95-71.

Сергеев В.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (343) 375-47-95, 375-95-71. E-mail: vertex2003@mail.ru.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр., профессор той же кафедры. Тел.: (343) 375-95-71. E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Карелов С.В. – докт. техн. наук, зам. проректора по науке, нач. науч.-исслед. части УрФУ, профессор той же кафедры. Тел.: (343) 374-36-31. E-mail: ksv@nich.ustu.ru.

Сергеева Ю.Ф. – аспирантка этой кафедры.

башку электрохимической ячейки пропускали воду из термостата.

В электрохимическую ячейку заливали 100 см³ рабочего раствора, подключали электроды и кабели, включали перемешивание; задавали необходимые параметры скорости развертки потенциала, диапазоны потенциалов и токов и регистрировали вольт-амперную кривую. Полученные данные обрабатывали в пакете «Microsoft Excel», пересчитывая катодные токи в плотность тока.

Для раствора усредненного состава (рН = 7, Pb²⁺ — 20 г/дм³) снимали потенциодинамические кривые разряда катионов металла при различных скоростях развертки потенциала ($V_p = 5, 10, 20, 50$ мВ/с) в интервале E от -500 до -2500 мВ фиксированием катодных токов с пересчетом в плотность тока при помощи специального программного обеспечения на персональном компьютере. Перед каждым опытом рабочий электрод тщательно зачищали и полировали. Для обеспечения воспроизводимости результатов каждый опыт повторяли шестикратно, усредняя результаты. Далее усредненные кривые совмещали на общий график (рис. 1).

На кривых при $V_p = 20$ и 50 мВ/с (см. рис. 1, кр. 3 и 4) сглаживается увеличение i_k при $E = -1500$ мВ, диффузионное лимитирование не заметно. Повышение плотности тока и изменение угла наклона кривой отмечены как для скорости 5 мВ/с, так и для 10 мВ/с (см. рис. 1, кр. 1 и 2). Также наблюдается небольшой участок предельного тока диффузии. При этих условиях значение $V_p = 5$ мВ/с нецелесообразно из-за длительности процесса регистрации кривой. Таким образом, дальнейшие исследования проводили при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

При выбранной скорости развертки изучали восстановление свинца из трилонатного раствора с различной кислотностью (рН = 4, 7 и 10).

При различных рН этилендиаминтетраацетатного раствора меняется конфигурация лиганда, как было показано ранее [2]: при рН = 4 в растворе присутствуют ионы $H_3ЭДТА^-$ и $H_2ЭДТА^{2-}$, при рН = 7 преимущественно наблюдаются $H_2ЭДТА^{2-}$, при рН = 10 преобладают ионы $ЭДТА^{4-}$. В связи с этим и процесс электровосстановления зависит как от прочности существующих комплексов, так и от их зарядности, а также от электропроводности электролита, уменьшающейся в щелочной среде пропорционально концентрации водородных ионов.

Для каждого значения рН регистрировали результаты шести одинаковых опытов с последующим

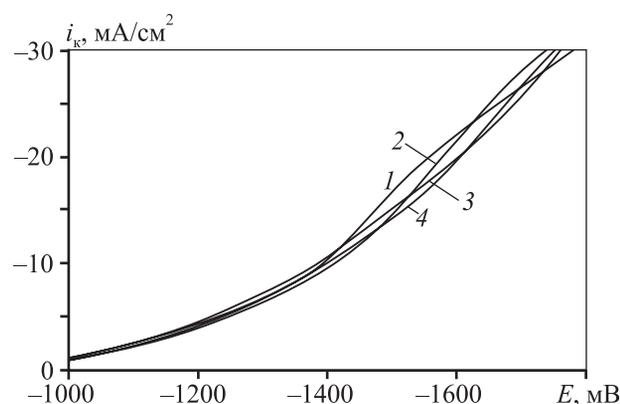


Рис. 1. Зависимость плотности катодного тока от скорости развертки потенциала V_p , мВ/с: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 50

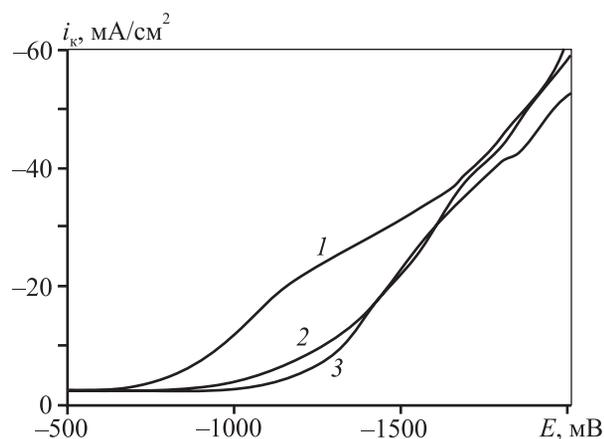


Рис. 2. Влияние рН на скорость электровосстановления свинца 1 — рН = 4; 2 — 7; 3 — 10

их усреднением. Полученные кривые наносили на общий график (рис. 2).

При рН = 4 на рабочем электроде начиналось обильное выделение газовых пузырей (водорода) от потенциала -600 мВ и выше, а при рН = 7 — от -900 мВ; потенциал начала процесса более электроотрицателен для раствора с рН = 10, чем для рН = 4. Свинец практически не выделялся, и был затруднен его съем с поверхности рабочего электрода. Наиболее вероятным объяснением является преобладание реакции восстановления водорода над процессом восстановления свинца, что обусловлено меньшей прочностью свинцово-трилонатных комплексов в слабокислой (рН = 4) и нейтральной (рН = 7) средах. Одновременно, концентрация ионов водорода в слабокислой и нейтральной средах выше, чем в щелочной, в связи с чем перенапряжение выделения водорода, соответственно, ниже.

Для электролита с $\text{pH} = 10$ наблюдали изменение угла наклона потенциодинамической кривой в области -1500 мВ. При этом до достижения потенциала -1500 мВ выделение газовых пузырей не фиксировали и не было затруднено удаление катодного осадка, как в случаях $\text{pH} = 4$ и 7 . Следовательно, область восстановления ионов свинца без параллельного выделения водорода можно считать диапазон потенциалов от -750 до -1500 мВ.

Расчет стационарного потенциала электровосстановления свинца с учетом константы нестойкости комплекса при неизменной концентрации комплексона (т.е. с учетом истинной концентрации свободных диссоциированных ионов Pb^{2+} в растворе) показывает, что эта величина составляет -667 мВ (относительно нормального водородного электрода), т.е. на шкале потенциалов относительно хлорсеребряного электрода ее значение определяется как -440 мВ:

$$E_{\text{Pb(компл)}} = E_{\text{Pb(H}_2\text{O)}}^0 + (0,059/2) \lg [K_{\text{нест}} C_{[\text{PbЭДТА}]}] = -0,136 + (-0,531) = -0,667 \text{ В (н.в.э.)}$$

Смещение потенциалов электровосстановления свинца в электроотрицательную область при всех испытываемых значениях pH свидетельствует о значительном торможении процесса, т.е. о перенапряжении восстановления свинца. Поскольку это явление связано с устойчивостью трилонатных комплексов, а следовательно, с концентрацией диссоциированных ионов Pb^{2+} , то поляризация при восстановлении свинца из комплексного электролита является исключительно концентрационной. Причем с увеличением pH раствора поляризация возрастает, так как повышаются зарядность аниона и, вследствие этого, его концентрация в прикатодном пространстве, что, в свою очередь, увеличивает экранизацию электрода. Следует учитывать при рассмотрении этого явления, что заявленные значения pH раствора соответствуют исходному состоянию — до включения тока. При электролизе в прикатодной области происходит существенный рост щелочности электролита за счет восстановления водородных ионов, поэтому невозможно указать истинное значение pH разряда.

Величина плотности предельного диффузионного тока при $\text{pH} = 4$ также наибольшая (см. рис. 2, кр. 1), она обусловлена максимальной концентрацией диссоциированных ионов свинца в этом растворе по сравнению с растворами в нейтральной и щелочной средах.

Наибольший вклад в общую электрохимическую реакцию вносит процесс восстановления водорода при $\text{pH} = 4$, наименьший — соответственно при $\text{pH} = 10$, что обусловлено максимальной концентрацией диссоциированных ионов водорода в слабокислой среде и минимальной — в щелочной.

Снижение величины предельного тока с увеличением pH раствора связано с затруднением доставки комплексных ионов свинца к поверхности электрода и их разрушением.

Таким образом, раствор, имеющий $\text{pH} = 10$, обладает рядом преимуществ для получения металлического свинца:

- наибольшая устойчивость трилонатных комплексов свинца позволяет получать более плотные компактные осадки;
- высокое значение перенапряжения выделения водорода в щелочном растворе тормозит нежелательную реакцию его восстановления, что обеспечивает высокий выход по току для свинца.

Изучение влияния состава электролита на закономерности процесса электровосстановления свинца проводили при скорости развертки потенциала 10 мВ/с, $\text{pH} = 10$, температуре 20 °С. В опытах варьировали концентрацию ионов свинца, г/дм^3 : 1 , 5 , 10 , 20 и 40 . В диапазоне потенциалов от -1000 до -2000 мВ регистрировали плотность катодного тока на рабочем электроде из нержавеющей стали (X18H10T). Все измерения повторяли шестикратно, усредненные значения их приведены на рис. 3.

Установлено, что процесс восстановления свинца реализуется с наибольшим предельным током и при менее электроотрицательном потенциале при концентрации ионов свинца 40 г/дм^3 . При ее снижении (см. рис. 3) предельная плотность катодного тока уменьшается, а потенциал начала восстановления

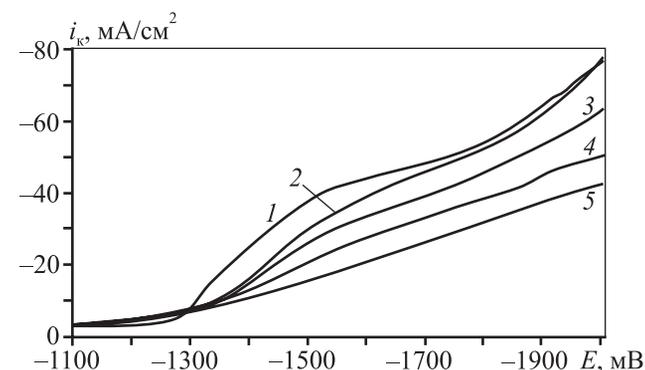


Рис. 3. Влияние состава раствора на скорость электровосстановления свинца
Концентрация Pb^{2+} , г/дм^3 : 1 – 40; 2 – 30; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 1

ния свинца смещается в электроотрицательную область. Понижение содержания Pb^{2+} в растворе приводит к формированию порошкообразных осадков. Это явление также свидетельствует о концентрационной природе поляризации процесса.

Соотношение концентраций компонентов раствора (ион металла : лиганд) менее 1 : 1 также влияет на перенапряжение выделения металла — чем больше в прикатодном пространстве свободных ионов ЭДТА⁴⁻, тем больше они экранируют электрод и в большей степени затрудняется процесс восстановления металла.

Исследование температурной зависимости катодного восстановления свинца проводили при температуре электролита 20, 50 и 80 °С. Для каждого значения температуры снимали набор кривых, из усреднения которого видим (рис. 4), что потенциал начала выделения свинца с ростом температуры

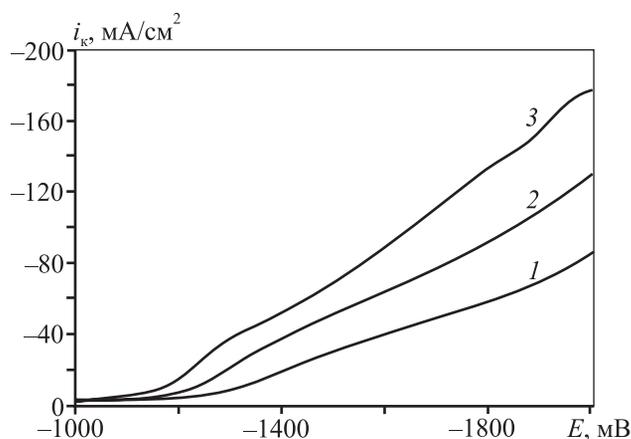


Рис. 4. Влияние температуры на скорость электровосстановления свинца
 t , °С: 1 – 20; 2 – 50; 3 – 80

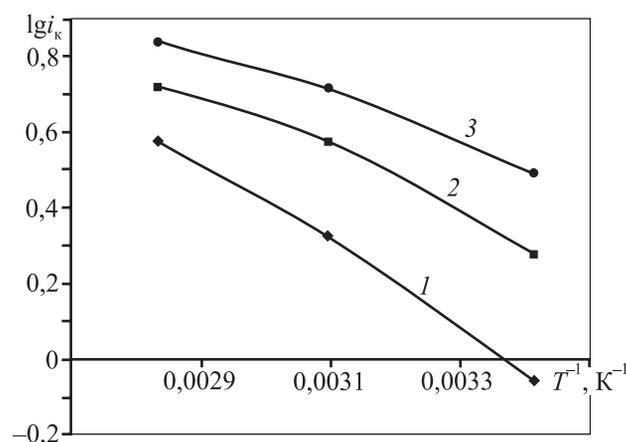


Рис. 5. Зависимость $lg i_k - T^{-1}$ для раствора трилоната свинца, содержащего 20 г/дм³ Pb^{2+}
 $E = -1300$ мВ (1), -1400 (2), -1500 (3)

сдвигается в менее электроотрицательную область от -1300 до -1200 мВ. При $t = 20$ °С процесс восстановления реализуется при меньших плотностях тока, т.е. с меньшей скоростью, и четко видна область потенциала начала восстановления водорода — около -1700 мВ. Увеличение температуры электролита при тех же потенциалах приводит к значительному повышению плотности тока, т.е. росту скорости реакции восстановления на поверхности рабочего электрода.

Природа катодной поляризации подтверждается анализом экспериментальных данных по методу Горбачева [4]. Температурные поправки при определении кажущейся энергии активации учитывали для хлорсеребряного электрода по уравнению, справедливому в интервале температур 0–100 °С [5]. По тангенсам угла наклона прямых зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры при $E = -1300, -1400, -1500$ мВ (рис. 5) вычислена величина энергии активации разряда ионов свинца, которая составила 12,5–20,9 кДж/моль, что характерно для концентрационной поляризации.

Таким образом, подтверждено, что поляризация восстановления свинца имеет в основном концентрационный характер, с повышением температуры на рабочем электроде преобладают процессы восстановления водорода, что является нежелательным. Следовательно, процесс электролиза энергетически выгоднее проводить при $t = 20$ °С.

ВЫВОДЫ

1. Максимальный выход по току для свинца при наибольшем перенапряжении выделения водорода реализуется в щелочном электролите с $pH = 10$.
2. Концентрацию электролита по ионам свинца для получения компактных осадков и высокого (до 95 %) выхода по току необходимо поддерживать на пределе растворимости комплексоната, т.е. около 40 г/дм³ Pb^{2+} .
3. Температурные зависимости электровосстановления свинца позволяют рассчитать энергию активации процесса, величина которой составляет 12,5–20,9 кДж/моль, что подтверждает гипотезу о природе поляризации, практически полностью концентрационной.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (гос. контракт № 16.740.11.0522).

ЛИТЕРАТУРА

1. Карелов С.В., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Сергеев В.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 2. С. 20.
2. Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Сергеев В.А. // Там же. № 3. С. 13.
3. Карелов С.В., Сергеев В.А., Панышин А.М. и др. // Цв. металлы. 2009. № 6. С. 29.
4. Горбачев С.В. // Четвертое совещание по электрохимии: Сб. науч. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 61.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984.

УДК 669.2 : 669.054.8; 66.067.16–911.49

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

© 2013 г. И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, А.Н. Савеня

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

По результатам проведенных восстановительных плавов кеков от выщелачивания смесей замасленной прокатной окалины (ЗПО) с 75 и 100 % красного шлама (КШ) и обожженных окатышей, приготовленных из этих кеков, установлена возможность селективного разделения компонентов исходных материалов с концентрированием Fe, P и Ga в чугунах, а Al_2O_3 , TiO_2 , Sc_2O_3 – в шлаке, пригодном для производства цемента. Показано, что в зависимости от продолжительности выдержки расплавов (20–60 мин при температуре 1620 °С) в чугун переходят, %: 98 Fe, 22–66 Si, 1 S, 99 P, 11–20 Ti, 98–99 Ga. В шлаке концентрируются, %: 95–99 Al_2O_3 , 55–65 SiO_2 , 88–90 TiO_2 , 98–99 Sc_2O_3 . Разработана технологическая схема совместной утилизации ЗПО и КШ.

Ключевые слова: замасленная прокатная окалина, красный шлак, утилизация отходов, технология совместной переработки.

From the results of reduction smelting of agglomerated cakes from leaching mixtures of greasy mill scale (GMS) with 75 and 100 % of red mud (RM) and fired pellets made from these agglomerated cakes, the possibility of selective separation of Fe, P and Ga in pig iron, and Al_2O_3 , TiO_2 , Sc_2O_3 – in slag suitable for cement production has been established. We found that, depending on the melt holding period (20–60 min at temperature of 1620 °C), the following elements (in %): 98 Fe, 22–66 Si, 1 S, 99 P, 11–20 Ti, 98–99 Ga pass into pig iron. The compounds (in %): 95–99 Al_2O_3 , 55–65 SiO_2 , 88–90 TiO_2 , 98–99 Sc_2O_3 are concentrated in the slag. The process flow diagram of GMS and RM joint utilization has been developed.

Key words: greasy mill scale, red mud, wastes utilization, joint processing practice.

Шламонакопители крупнейших заводов России содержат от сотен тысяч до сотен миллионов тонн техногенных отходов, а именно замасленной прокатной окалины (ЗПО) и красного шлама (КШ), что опасно для экологии регионов и создает большие экономические проблемы. Однако эти виды отходов являются ценным вторичным металлургическим сырьем.

Так, в прокатных цехах металлургических предприятий образуется большое количество ЗПО, содержащей 65–75 % Fe и до 30 % масел. Часть масла находится в свободном состоянии и может быть удалена известными способами. Другая часть (3–5 %) химически связана с поверхностью материала вследствие окисления предельных углеводородов (прокатной смазки) с возникновением нераствор-

Танутров И.Н. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
Тел.: (343) 232-90-93. E-mail: intan38@live.ru.

Свиридова М.Н. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 232-90-80. E-mail: marina-sviridova@list.ru.

Савеня А.Н. – студент Уральского федерального университета (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
Тел.: (343) 374-03-62. E-mail: psoriasa@mail.ru.