

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

© 2018 г. С.В. Мамяченков, С.А. Якорнов, О.С. Анисимова, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин

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

ОАО «УГМК-Холдинг», Свердловская обл., г. Верхняя Пышма

Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма

ПАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ)

Статья поступила в редакцию 18.12.17 г., доработана 26.04.18 г., подписана в печать 17.05.18 г.

В лабораторных условиях исследовано влияние основных параметров электролиза цинка из щелочного цинкатного раствора на выход по току и расход электроэнергии. В качестве варьируемых параметров выбраны концентрации цинка (начальная и конечная), плотность тока и температура. Электролиты использовали как модельные (приготовленные из стандартных реактивов), так и реальные, полученные выщелачиванием прокаленного промпродукта переработки цинксодержащих пылей черной металлургии. Показано, что выход цинка по току может быть достаточно высоким (более 90 %) даже при начальной концентрации цинка в щелочном электролите 10 г/дм³. Однако для этого требуются низкие токовые нагрузки (100–400 А/м²), использование которых для промышленного электролиза с получением порошкообразного металла нецелесообразно, так как по мере развития поверхности катодного осадка фактическая плотность тока будет снижаться, в том числе ниже предельного тока диффузии комплексных ионов. При этом ожидается рост укрупненных дендритов с образованием «короткозамкнутых» участков в межэлектродном пространстве, что в целом будет снижать выход цинка по току. Укрупненные лабораторные исследования по электролизу цинка из реального цинкатного раствора позволили определить наиболее энергоэффективные (с наибольшим выходом цинка по току и наименьшим расходом электроэнергии) параметры процесса: плотность тока 1000–2000 А/м²; температура электролита 50–80 °С; исходная концентрация цинка 20–50 г/дм³; остаточная концентрация цинка не менее 15 г/дм³. В этих условиях будут обеспечиваться высокий выход по току (85–95 %) и приемлемый расход электроэнергии (2,28–3,20 кВт·ч/кг_{Zn}). Для «истощенного» цинкатного раствора с содержанием цинка 10 г/дм³ максимальный выход по току (более 90 %) реализуется при плотности тока $j = 125 \text{ А/м}^2$, близкой к плотности тока диффузии (около 95,7 А/м²). При $j > 500 \text{ А/м}^2$ выход по току значительно снижается, что обусловлено интенсивным выделением водорода. При исследованиях на укрупненной электролизной ячейке выполнена качественная оценка получаемого катодного осадка (по видимым размерам кристаллов).

Ключевые слова: щелочной электролит, электролиз, цинковые порошки, выход по току, расход электроэнергии.

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17, оф. С-108). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Якорнов С.А. — канд. техн. наук, зам. тех. директора по металлургии ООО «УГМК-Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 1). E-mail: syakornov@ugmk.com.

Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: osanis@mail.ru.

Козлов П.А. — докт. техн. наук, зам. директора по науке ТУ УГМК (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 3). E-mail: p.kozlov@tu-ugmk.com.

Ивакин Д.А. — канд. техн. наук, зав. лабораторией Инженерного центра ПАО «ЧЦЗ», (454008, г. Челябинск, Свердловский тракт, 24). E-mail: dai@zinc.ru.

Для цитирования: Мамяченков С.В., Якорнов С.А., Анисимова О.С., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-12-19.

Mamyachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A.

Research of the influence of technological parameters on efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions

The effect that the main parameters of zinc electrolysis from an alkaline zincate solution have on current efficiency and power consumption was studied in laboratory conditions. Zinc concentration (initial and final), current density and temperature were chosen as variable parameters. The study used both model electrolytes (prepared using standard reagents) and real ones produced by leaching the

calcined middling product obtained when processing zinc-bearing dusts of ferrous metallurgy. It was shown that the current efficiency of zinc can be quite high (more than 90 %) even at an initial zinc concentration in the alkaline electrolyte of 10 g/dm^3 . However, this requires low current loads ($100\text{--}400 \text{ A/m}^2$) that are impractical in industrial electrolysis used to produce powdered metal, since the actual current density decreases as the cathode deposit surface develops and may fall below the limiting diffusion current of complex ions. In this case, the growth of enlarged dendrites is expected with the formation of «short-circuited» sections in the interelectrode space, which as a whole will reduce the zinc current efficiency. Larger-scale laboratory studies focused on zinc electrolysis from a real zincate solution made it possible to determine the most energy-efficient (with the highest zinc current efficiency and the lowest power consumption) process parameters: current density — $1000\text{--}2000 \text{ A/m}^2$; electrolyte temperature — $50\text{--}80^\circ\text{C}$; initial zinc concentration — $20\text{--}50 \text{ g/dm}^3$; residual zinc concentration — not less than 15 g/dm^3 . These conditions will ensure high current efficiency (85–95 %) and electric power consumption ($2,28\text{--}3,20 \text{ kW}\cdot\text{h/kg}_{\text{Zn}}$). For the «depleted» zincate solution with a zinc content of 10 g/dm^3 , the highest current efficiency (more than 90 %) is achieved at a current density of 125 A/m^2 , close to the diffusion current density $j = 95,7 \text{ A/m}^2$. With $j > 500 \text{ A/m}^2$, the current efficiency is significantly lower due to the intensive hydrogen release. A qualitative evaluation of the resulting cathode deposit was made (by the visible dimensions of crystals) in studies on an enlarged electrolytic cell.

Keywords: alkaline electrolyte, electrolysis, zinc powders, current efficiency, electric power consumption.

Mamyachenkov S.V. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 17, off. C-108). E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Yakornov S.A. — Cand. Sci. (Tech.), Deputy technical director for metallurgy, LLC «UMMC-Holding» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspensky ave., 1). E-mail: s.yakornov@ugmk.com.

Anisimova O.S. — Cand. Sci. (Tech.), Docent, Department of metallurgy of non-ferrous metals, UrFU. E-mail: osanis@mail.ru.

Kozlov P.A. — Dr. Sci. (Tech.), Deputy director, TU «UMMC» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspensky ave., 3). E-mail: p.kozlov@tu-ugmk.com.

Ivakin D.A. — Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory, Engineering Center of PJSC «CZP» (454008, Russia, Chelyabinsk, Sverdlovsk tract, 24). E-mail: dai@zinc.ru.

Citation: Mamyachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Research of the influence of technological parameters on efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 12–19 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-12-19.

Введение

При вовлечении в цинковое производство новых видов сырья, в частности пылей черной металлургии, возникает необходимость реализации специфических подходов к их переработке. Новизна разрабатываемой технологии по переработке пылей электродуговых печей (ЭДП) заключается в их вельцевании, предварительном обжиге полученных возгонов для удаления хлора, фтора, свинца и растворении оксида цинка в щелочи с получением раствора, пригодного после минимальной очистки для прямого извлечения металлического цинка электроэкстракцией с получением цинковых порошков [1–3].

Щелочной (цинкатный) способ не получил широкого распространения для извлечения цинка из рудного сырья, несмотря на очевидные преимущества:

- избирательную растворимость амфотерных металлов в щелочных растворах (что особенно важно при переработке сырья, содержащего оксиды цинка и железа) [4–8];

- возможность применения стали в качестве материала для аппаратуры, в том числе для изготовления электродов для электроэкстракции [9–11];

- повышенную электропроводность щелочных растворов по сравнению с сульфатными [12–14].

Главная причина непопулярности этого метода — невозможность получения компактного металла при длительном электролизе: цинк может осажаться на катоде в компактной форме только в течение первых нескольких минут процесса, далее происходит образование рыхлых губчатых осадков вследствие выделения газообразного водорода на поверхности электрода [15–18]. По этой причине щелочной электролиз рационально использовать для целенаправленного получения цинкового порошка с заданной крупностью и определенными физико-химическими свойствами [19–23]. Литературные сведения об условиях проведения электроэкстракции многообразны и противоречивы [24–26]. Концентрации электролита по цинку и щелочи, применяемые плотности тока, температурные режимы, а следовательно, и выход по току, изменяются в широком интервале.

В связи с этим актуально выявить возможности и закономерности извлечения цинка электроэкстракцией из щелочных растворов «вторичного»

происхождения, т.е. полученных в процессе переработки пылей ЭДП.

Целью настоящего исследования являлось определение технологических параметров, обеспечивающих максимальную эффективность извлечения цинка из щелочных растворов.

Экспериментальная часть

Некоторые литературные сведения, описывающие условия проведения электроэкстракции цинка из щелочных электролитов, представлены в табл. 1. Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод о том, что для практического применения основными критериями эффективности в качестве оптимизируемых параметров должны служить выход по току цинка (η_{Zn}) и удельный расход электроэнергии (W).

В экспериментах использовали пластиковую двухэлектродную ячейку с термостатирующей рубашкой и регулируемой скоростью перемешивания, источник постоянного тока Б5-47 с точностью поддержания тока 0,010 А. Катод из нержавеющей стали Х18Н10Т (рабочий электрод) полировали с помощью SiC-бумаги, затем последовательно отмывали дистиллированной водой и этанолом. В качестве противоположного (вспомогательного) электрода также применяли нержавеющую сталь.

С целью оптимизации условий (плотность тока, состав электролита и др.) серии экспериментов проводили с различными рабочими параметрами. Для исследования электроосаждения цинка модельный электролит готовили в соответствии со стандартной методикой из оксида цинка, кристаллического NaOH (реактивы квалификации ХЧ производства России) и дистиллированной воды.

Выход по току цинка рассчитывали по формуле

$$\eta_{\text{Zn}} = \frac{m_i - m_0}{1,219 I \tau} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где m_0 и m_i — массы чистого катода и после электролиза; 1,219 — электрохимический эквивалент Zn, г/(А·ч); I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, ч. Точность определения выхода по току $\pm 1 \%$.

Удельный расход электроэнергии (кВт·ч/кг) определяли следующим образом:

$$W = \frac{1000U}{1,219 \eta_{\text{Zn}}}, \quad (2)$$

где U — напряжение на ванне, В.

На рис. 1 показано изменение выхода по току цинка как функции продолжительности электроэкстракции и плотности тока. Состав электролита в этой серии следующий, г/дм³: 100 Zn, 200 NaOH. Выход по току снижается с 98 до 80 % при увеличении плотности тока от 125 до 500 А/м² из-за осла-

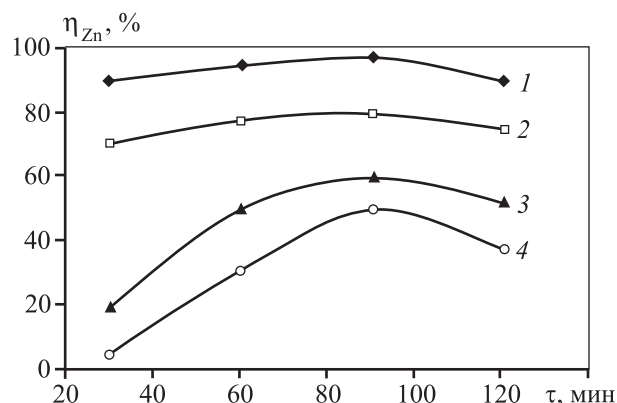


Рис. 1. Изменение выхода по току цинка в ходе электролиза при различной плотности тока $j = 125$ (1), 250 (2), 375 (3) и 500 А/м² (4)

Таблица 1

Условия проведения электролиза цинка из щелочных электролитов

Концентрация реагентов, г/дм ³		j , А/м ²	t , °С	η_{Zn} , %	W , кВт·ч/кг	Лит. источник
Zn	NaOH					
25	240	1000	65	—	2,46	[4]
60	300	2000–8000	75	~100	1,93–2,5	[5]
10	200	125–500	—	80–100	—	[6]
30–70	280–440 (KOH)	500–3500	25–30	93–98	—	[7]
60	300	50–1000	24–74	78–100	1,75–2,17	[8]

блечения влияния концентрационной поляризации на уменьшение концентрации ионов цинка в прикатодном слое. При $j = 500 \text{ А/м}^2$ замечено интенсивное увеличение числа зародышей и их быстрый рост при образовании значительного количества пузырьков водорода на поверхностях как цинка, так и нержавеющей стали, что является причиной снижения выхода по току в ходе продолжительного электролиза при всех рассматриваемых значениях плотности тока.

Увеличение выхода по току в период электролиза до 90 мин связано с сокращением площади стали на катоде вследствие зарождения и роста количества частиц цинка, на которых перенапряжение выделения водорода значительно выше.

В условиях концентрационной поляризации, когда градиент концентрации на границах диффузионного прикатодного слоя достигает максимума, скорость диффузии является максимальной, а плотность тока диффузии равна предельной плотности тока стационарного состояния процесса массопереноса. Значение диффузионной плотности тока можно вычислить из следующего уравнения:

$$j_d = nFDC_{\text{Zn}}/\delta, \quad (3)$$

где n — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — число Фарадея; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; C_{Zn} — объемная концентрация цинка, моль/л; δ — толщина диффузионного слоя, см.

В соответствии с рабочими параметрами предельная величина j_d оказалась равной $95,7 \text{ А/м}^2$. Тем не менее при $j > 500 \text{ А/м}^2$ в электролитах, содержащих около $100 \text{ г/дм}^3 \text{ Zn}$, можно предположить, что предельная диффузионная плотность тока сильно зависит от концентрации цинка.

Самый высокий выход по току из указанного выше раствора за короткое время достигается за 90 мин при $j = 125 \text{ А/м}^2$, при этом система находится вблизи предельной диффузионной плотности тока. Следует учитывать тот факт, что при электролизе щелочных растворов реальные рабочие плотности тока гораздо ниже расчетных по площади вследствие развитой поверхности катодного осадка цинка, т.е. практический рабочий ток может быть значительно выше, чем предельный ток диффузии.

Для выбора оптимальных условий щелочного электролиза цинка проведены серии лабораторных экспериментов при постоянном составе

электролита, г/дм^3 : 25 Zn и 240 NaOH. Варьировали температуру электролита ($t = 35, 50$ и 65°C) и плотность тока ($j = 500, 1000, 1500$ и 2000 А/м^2). Контролировали изменение напряжения на ванне и выхода по току (рис. 2).

Как видно из рис. 2, а, в конце 1-го часа электролиза при $j = 500, 1000, 1500$ и 2000 А/м^2 получены средние значения напряжения на ванне $U = 2,7, 2,9, 3,3$ и $3,7 \text{ В}$ соответственно. С увеличением плотности тока наблюдается значительный рост дендритов, образуются осыпающиеся ветвевидные дендриты, а осадки цинка в порошкообразной и губчатой формах легко отслаиваются от стальной подложки. При повышении значений j более 1500 А/м^2 зафиксирован резкий рост напряжения на ванне.

В течение первых минут электролиза цинк осаждается в компактной форме, затем за счет интен-

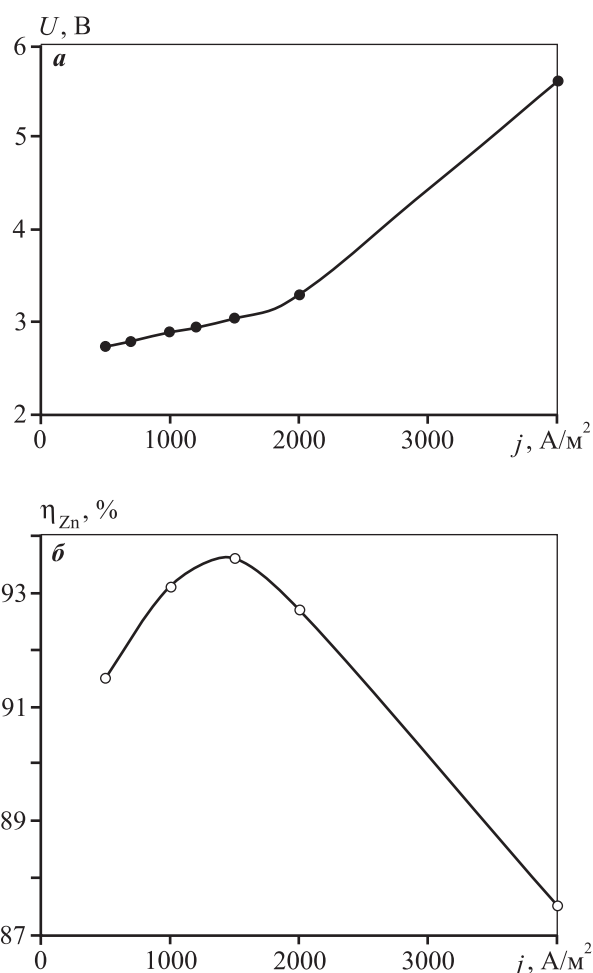


Рис. 2. Влияние плотности тока на напряжение электролизера (а) и выход по току цинка (б)
 $t = 35^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин

сивного выделения водорода формируются губчатые отложения.

Повышение плотности тока сказывается неоднозначно на величине выхода по току (см. рис. 2, б): до $j = 1500 \text{ А/м}^2$ он стабильно увеличивается, дальнейший рост токовой нагрузки вызывает усиление восстановления водорода на катоде и, следовательно, падение значений выхода по току для цинка.

При увеличении температуры от 35 до 50 и 65 °С потенциалы снизились в среднем с 2,9 до 2,7 и 2,6 В соответственно. При этом заметного изменения структуры катодного осадка не наблюдалось.

Расчетное значение расхода электроэнергии во всех экспериментах составляло $W = 2,4 \pm 2,7 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ катодного металла.

В следующей серии экспериментов проведена электроэкстракция цинка при повышенных значениях плотности тока из реальных растворов выщелачивания прокаленных возгонов пылей ЭДП.

При выщелачивании получен цинкатный раствор, содержащий $63,7 \text{ г/дм}^3$ ($0,98 \text{ моль/дм}^3$) цинка и 320 г/дм^3 (8 моль/дм^3) NaOH, из которого разбавлением водой и щелочью получены растворы с содержанием цинка $22,6 \text{ г/дм}^3$, щелочи 80 и 320 г/дм^3 .

Электролизная установка, аналогичная описанной выше, состояла из химического стакана объемом $1,5 \text{ дм}^3$, расположенного в емкости термостата. Катоды и аноды изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Электролиз выполняли при постоянной силе тока, установленной на выпрямителе-стабилизаторе. Выбранные плотности тока несколько выше применяемых в лабораторных сериях, что обусловлено значительным

увеличением площади катодной поверхности при формировании губки.

В табл. 2 представлены основные параметры электролиза и полученные результаты, анализируя которые можно сформулировать следующие закономерности:

— при низких концентрациях цинка и гидроксида натрия возрастает электрическое сопротивление раствора, что сказывается на росте напряжения и выходе цинка по току;

— выход по току уменьшается при увеличении плотности тока, причем данный эффект усиливается при снижении концентрации цинка в растворе;

— при повышении температуры электролита снижается напряжение на ванне и возрастает выход цинка по току;

— при увеличении плотности тока возрастает напряжение на ванне и, соответственно, удельный расход электроэнергии.

Относительно низкие значения выхода цинка по току при электролизе раствора, содержащего $22,6 \text{ г/дм}^3$ цинка, связаны с тем, что в процессе восстановления металла с образованием губки концентрация цинка в электролите снижалась до величин менее 10 г/дм^3 , т.е. электролиз протекал «на истощение».

Для определения минимальной концентрации цинка в щелочном растворе, при которой сохраняется высокий выход по току, выполнен длительный (в течение 6 ч) электролиз раствора с отбором и взвешиванием губки через каждый час. При этом установлена оптимальная плотность тока 1500 А/м^2 (см. рис. 2). Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 2

Параметры и результаты лабораторных исследований по электролизу цинка из реального щелочного раствора

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{Zn}}^{\text{нач}}, \text{ г/дм}^3$	$C_{\text{NaOH}}^{\text{нач}}, \text{ г/дм}^3$	$j, \text{ А/м}^2$	$\tau, \text{ ч}$	Масса Zn-губки, г	$\eta_{\text{Zn}}, \%$	$U_{\text{ср}}, \text{ В}$	$W, \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$
50	63,7	320	2000	1,5	18,45	87,74	3,05	2,85
50	63,7	320	4000	2	49,05	87,47	4,25	3,98
50	22,6	80	4000	2	28,35	50,56	4,20	6,82
75	22,6	80	2000	2	24,70	88,12	3,10	2,89
75	22,6	80	4000	1,3	29,71	79,47	3,90	4,03
20	22,6	80	2000	2	24,30	86,67	4,32	4,09
20	22,6	80	4000	0,75	15,34	72,95	5,60	6,29
20	22,6	320	2000	1,5	14,45	68,72	3,71	4,42

Таблица 3

Параметры и результаты электролиза щелочного раствора «на истощение»

Время от начала электролиза *, ч	C_{Zn} , г/дм ³			Масса Zn-губки, г	η_{Zn} , %	U_{cp} , В	W , кВт·ч/кг
	до электролиза	после электролиза	средняя				
1	35,82	30,52	33,17	6,46	94,63	3,5	3,03
2	30,52	25,32	27,92	6,35	93,02	3,3	2,91
3	25,32	20,15	22,74	6,3	92,29	3,3	2,29
4	20,15	15,47	17,81	5,71	80,72	3,3	3,24
5	15,47	11,49	13,48	4,86	71,19	3,3	3,80
6	11,49	8,94	10,21	3,11	45,56	3,3	5,94

* Электролиз цинка из раствора протекал 6 ч, каждый час проводилась зачистка катода и взвешивалась полученная цинковая губка.

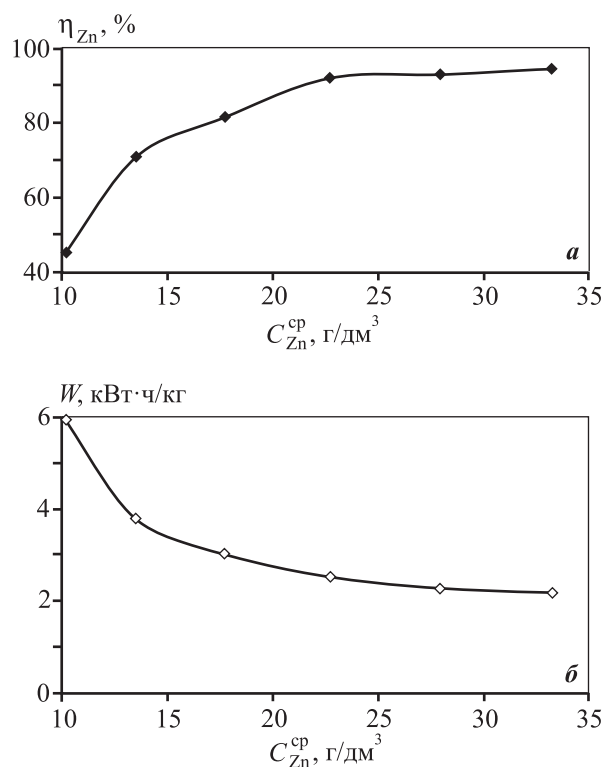


Рис. 3. Зависимости выхода цинка по току (а) и удельного расхода электроэнергии (б) от средней концентрации цинка

$j = 1500 \text{ А/м}^2$, $t = 22^\circ \text{C}$

Полученные результаты показывают, что существенное снижение выхода цинка по току и рост удельного расхода электроэнергии при электролизе щелочного раствора с $j = 1500 \text{ А/м}^2$ наблюдаются при снижении концентрации цинка менее 15 г/дм^3 , что подтверждается данными [4, 5, 8].

Обсуждение результатов

В лабораторных условиях исследовано влияние основных параметров электролиза цинка из щелочного цинкатного раствора, таких, как начальная и конечная концентрации цинка, плотность тока и температура. Показано, что выход цинка по току может быть достаточно высоким ($\eta_{Zn} > 90\%$) даже при его исходном содержании в щелочном электролите 10 г/дм^3 , однако для этого требуются низкие токовые нагрузки ($100\text{—}400 \text{ А/м}^2$), использование которых для промышленного электролиза с получением порошкообразного металла нецелесообразно, так как по мере развития поверхности катодного осадка фактическая плотность тока будет снижаться, в том числе ниже предельного тока диффузии комплексных ионов. При этом ожидается рост укрупненных дендритов с образованием «короткозамкнутых» участков в межэлектродном пространстве, что в целом будет снижать выход цинка по току.

Оптимальный диапазон плотности тока для электролиза щелочных цинкатных растворов с получением порошкообразного продукта, подтверждаемый ранее проведенными исследованиями и примерами из практики электролиза, — от 1000 до 2000 А/м^2 .

Увеличение значения $j > 2000 \text{ А/м}^2$ представляется нецелесообразным, так как возрастает напряжение на ванне и, соответственно, удельный расход электроэнергии. Так, при повышении плотности тока с 500 до 4000 А/м^2 величина U при $t = 20\text{—}35^\circ \text{C}$ увеличилась на $3,1 \text{ В}$ (с $2,5$ до $5,6 \text{ В}$). При этом возрастает расход электроэнергии с $2,3$ до

5,1 кВт·ч/кг_{Zn} (в 2,2 раза) и одновременно снижается выход по току с 94,6 % при токовой нагрузке 1500 А/м² до 88 % при повышении ее более 2000 А/м².

Начальное содержание цинка определяется возможностями технологии получения раствора посредством выщелачивания соединений цинка из вторичного сырья в NaOH. Изученный диапазон концентраций Zn составил 10–65 г/дм³. Для получения щелочных растворов с большим содержанием цинка (100 г/дм³ и более) потребуется использовать растворы, в которых щелочи более 10 моль/дм³. При этом возрастут плотность и вязкость растворов, что ухудшит условия отделения твердого остатка после выщелачивания промпродукта.

Для практически получаемых концентраций цинка в щелочных растворах (до 50 г/дм³) и плотностей тока (1000–2000 А/м²) выход цинка по току достигается высокий (более 90 %), а расход энергии составит менее 3,5 кВт·ч/кг при $C_{Zn} > 15$ г/дм³.

Показано влияние температуры на процесс электролиза, выразившееся в падении электрического сопротивления раствора (и напряжения на ванне) при повышении температуры с 20–35 °С до 65–75 °С: так, напряжение на ванне снизилось на 0,2–0,3 В при токовых нагрузках 500 А/м², на 1,22 В при 2000 А/м² и на 1,7 В при 4000 А/м².

Уменьшение напряжения носит нелинейный характер: так, при повышении температуры раствора с 20 до 50 °С значение U снизилось на ~1,0 В, а при дальнейшем ее росте с 50 до 75 °С — только на 0,25 В.

Исходя из полученных данных по влиянию температуры, для электролиза цинка из щелочного раствора она является фактором, существенно снижающим расход электроэнергии, и с точки зрения экономии процесс оптимально вести при $t = 50 \div 80$ °С.

Помимо определения выхода цинка по току и удельного расхода электроэнергии при исследованиях на укрупненной электролизной ячейке выполнена качественная оценка получаемого катодного осадка (по видимым размерам кристаллов). В частности, обнаружено, что крупность кристаллов возрастает:

- при увеличении концентрации цинка в электролите;
- при снижении плотности тока;
- при повышении температуры электролита.

Поэтому при необходимости получения очень тонких и монодисперсных цинковых порошков

требуемые оптимальные режимы электролиза могут существенно отличаться от наиболее энергетически эффективных.

Исходя из этого дальнейшим направлением исследований по разработке технологии получения порошкообразного металлического цинка из щелочного электролита должно быть изучение влияния продолжительности непрерывного наращивания губчатого осадка и ввода коллоидных добавок.

Выводы

1. Выполненные лабораторные исследования по электролизу цинка из щелочного цинкатного раствора позволили определить наиболее энергоэффективные (с наибольшим выходом цинка по току и наименьшим расходом электроэнергии) параметры процесса:

- плотность тока 1000–2000 А/м²;
- температура электролита 50–80 °С;
- исходная концентрация цинка 20–50 г/дм³;
- остаточная концентрация цинка не менее 15 г/дм³.

В этих условиях будет обеспечиваться высокий уровень выхода по току (85–95 %) и относительно низкий расход электроэнергии (2,28–3,20 кВт·ч/кг_{Zn}).

2. Для цинкатного раствора с содержанием цинка 10 г/дм³ самый высокий выход по току (около 100 %) реализуется при плотности тока 125 А/м², близкой к плотности тока диффузии (около 95,7 А/м²). При $j > 500$ А/м² выход по току значительно снижается, что обусловлено интенсивным выделением водорода.

3. В ходе экспериментов по электролизу цинка из щелочных цинкатных растворов при высоких плотностях тока установлены следующие отличия от классического («кислого») электролиза:

- расход электроэнергии при $j = 1500$ А/м² и $t = 65$ °С в электролите, содержащем 25 г/дм³ Zn и 240 г/дм³ NaOH, составил $W = 2,46$ кВт·ч/кг_{Zn}, что на 17–23 % ниже этого показателя при электролизе в кислых сульфатных электролитах (2,95–3,20 кВт·ч/кг_{Zn});

- напряжение на электролизере и удельный расход электроэнергии возрастают по мере увеличения плотности тока;

- напряжение на электролизере уменьшается с повышением температуры без снижения выхода цинка по току;

— на поверхности катода формируются отложения цинка в виде пористой губки, легко рассыпающейся в порошок.

Литература/References

1. Orhan G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 78. P. 236—245.
2. Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Mikia T., Nagasaka T. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 159. P. 120—125.
3. Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. P. 478—485.
4. Youcai Z., Stanforth R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *J. Hazard. Mater.* 2000. Vol. 80. P. 223—240.
5. Frenay J., Ferlay S., Hissel J. Zinc and lead recovery from EAF dusts by caustic soda process electric furnace proceedings, treatment options for carbon steel electric arc furnace dust. *Iron Steel Soc.* 1986. Vol. 43. P. 417—421.
6. Chen A.L., Zhao Z.W., Jia X.J., Long S., Huo G.S., Chen X.Y. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 97. P. 228—232.
7. Feng L.Y., Yang X.W. Pelletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 89. P. 305—310.
8. Gurmen S., Emre M. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. P. 559—562.
9. Zhang Y., Deng J., Chen J., Yua R., Xing X. The electrowinning of zinc from sodium hydroxide solutions. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 146. P. 59—63.
10. St-Pierre J., Piron D.L. Electrowinning of zinc from alkaline solutions. *J. Appl. Electrochem.* 1986. Vol. 16. P. 447—456.
11. Qiang L., Youcai Z., Jiachao J., Chenglong Z. Optimized hydrometallurgical route to produce ultrafine zinc powder from industrial wastes in alkaline medium. *Proc. Environ. Sci.* 2012. Vol. 16. P. 674—682.
12. Piron D.L., Sider M. Comparison of energy-consumption in improved sulfate process and alternative technologies for zinc electrowinning. *CIM Bull.* 1988. Vol. 81. Iss. 914. P. 131—132.
13. Eacott J.G., Robinson M.C., Busse E. Techno-economic feasibility of zinc and lead recovery from electric-arc furnace baghouse dust. *CIM Bull.* 1984. Vol. 77. Iss. 866. P. 41—41.
14. Muresan L., Maurin G., Oniciu L., Gaga D. Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 43. P. 345—354.
15. Kahanda G., Tomkiewicz M. Morphological evolution in zinc electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136. No. 5. P. 1497—1502.
16. Chen C.P., Jorn J. Fractal analysis of zinc electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137. No. 7. P. 2047—2051.
17. Sharifi B., Mojtahedi M., Goodarzi M., Vahdati J.K. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. P. 72—76.
18. Diggle J.W. Crystallographic and morphological studies of electrolytic zinc dendrites grown from alkaline zincate solutions. *J. Mater. Sci.* 1973. Vol. 8 (1). P. 79—87.
19. Chandrasekar M.S., Shanmugasigamani P. Synergetic effects of pulse constraints and additives in electrodeposition of nanocrystalline zinc: Corrosion, structural and textural characterization. *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124. P. 516—528.
20. St-Pierre J., Piron D.L. Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities. *J. Appl. Electrochem.* 1990. Vol. 20. P. 163—165.
21. Arouete S., Blurton K.F., Oswin H.G. Controlled current deposition of zinc from alkaline solution. *J. Electrochem. Soc.* 1969. Vol. 116. P. 166—169.
22. Sharifi B., Mojtahedi M., Goodarzi M., Vahdati Khaki J. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. P. 72—76.
23. Despic A.R., Popov K.I. The effect of pulsating potential on the morphology of metal deposits obtained by mass-transport controlled electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* 1971. No. 1. P. 275—278.
24. Banik S.J., Rohan A. Suppressing dendritic growth during alkaline zinc electrodeposition using polyethylenimine additive. *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 179. P. 475—481.
25. Popov K.I., Maksimovic M.D., Trnjancev J.D. Dendritic electrocrystallization and the mechanism of powder formation in the potentiostatic electrodeposition of metals. *J. Appl. Electrochem.* 1981. Vol. 11. P. 239—246.
26. Divyaraj Desai, Xia Wei, Daniel A. Steingart, Sanjoy Banerjee. Electrodeposition of preferentially oriented zinc for flow-assisted alkaline batteries. *J. Power Sources*. 2014. Vol. 256. P. 145—152.