

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найден способ расчета величины реального капиллярного давления $P_{кМ2}$ в пузырьке M . Установлено, что этот показатель является влиятельным фактором в процессе прилипания пузырька к подложке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Козлов П.С. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2009. № 2. С. 7.
2. Мелик-Гайказян В.И., Емельянов В.М., Емельянова Н.П. и др. // Там же. 2011. № 4. С. 3.
3. Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И. // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3, № 5-6. С. 351.
4. Фрумкин А.Н., Городецкая А.В. // Там же. 1938. Т. 12, № 5-6. С. 511.
5. Фрумкин А.Н. // Там же. № 4. С. 337.
6. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 4 С. 4.
7. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluids. Cambridge: University Press, 1883.
8. Мелик-Гайказян В.И. Исследование механизма действия аполярных флотореагентов при флотации частиц с гидрофобными и гидрофобизированными поверхностями: Дис. ... докт. хим. наук. Томский политехн. ин-т, Ин-т физ. химии АН СССР, 1966.

УДК 620.19

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕМЕНТАЦИИ ОЛОВА В ДИСПЕРСНОЙ ФОРМЕ

© 2013 г. В.В. Артамонов, Д.Р. Мороз, А.О. Быков, В.П. Артамонов

Павлодарский государственный университет (ПГУ) им. С. Торайгырова, Респ. Казахстан

Изложены результаты экспериментальных исследований цементационного извлечения олова в дисперсной форме из сернокислых растворов. Показана зависимость стационарного потенциала алюминия от концентрации ионов хлора в сернокислом растворе двухвалентного олова. Проведены поляризационные измерения электродных процессов гальванопары Al-Sn. Установлена зависимость дисперсности и насыпной плотности оловянного порошка от условий проведения цементации.

Ключевые слова: цементация, олово, алюминий, сернокислый раствор, дисперсность, насыпная плотность.

The results of experimental investigations related to cementation extraction of tin in the dispersion form from sulfate solutions are described. The dependence of stationary aluminum potential on chlorine ion concentration in sulfate solution of divalent tin is shown. The polarization measurements of electrode processes of the Al-Sn galvanic cell have been carried out. The cementation conditions dependence of the dispersivity and bulk density of tin powder is established.

Key words: cementation, tin, aluminum, sulfate solution, dispersivity, bulk density.

Цементационное извлечение металлов из растворов широко применяется в гидрометаллургии [1, 2]. Известно, что на процесс цементации значительное влияние оказывает кристаллизующийся

на поверхности металла-цементатора слой (осадок) цементруемого металла. Компактный слой изолирует поверхность металла-цементатора от раствора, и реакция цементации сильно замедляется или

Артамонов В.В. – канд. техн. наук, специалист отдела неразрушающего контроля спецуправления «Леноргэнергогаз» (196247, г. Санкт-Петербург, ул. Краснопутиловская, 70). E-mail: vaart1@mail.ru.

Мороз Д.Р. – студент ПГУ (140008, Респ. Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64). E-mail: supe_89@mail.ru.

Быков А.О. – специалист АО «Алюминий Казахстана» (140013, Респ. Казахстан, г. Павлодар, Восточная промзона). E-mail: bykov_andrey_o@mail.ru.

Артамонов В.П. – канд. хим. наук, профессор кафедры металлургии ПГУ. E-mail: 273_art@mail.ru.

вовсе прекращается. Напротив, порошкообразный (дисперсный) осадок не только не замедляет цементацию, но в ряде случаев даже увеличивает скорость процесса, чему способствует развитая поверхность катодных участков, на которых восстанавливаются ионы цементируемого металла [1, 2].

О возможности цементационного извлечения олова в порошкообразной (дисперсной) форме из растворов четыреххлористого олова сообщается в работе [3]. При этом в качестве цементирующего металла использовали цинк и алюминий. Авторы [4] отмечают, что в случае применения алюминия как металла-цементатора можно получать оловянный порошок только из растворов SnCl_2 . В растворе же SnSO_4 (0,85 моль/л) олово на поверхности алюминия кристаллизуется не в виде рыхлого (порошкообразного) слоя, а в компактной форме. Этот компактный слой изолирует поверхность металла-цементатора от раствора, и цементация прекращается [4].

Поскольку алюминий менее дорогостоящий металл, чем цинк, а сернокислое олово является побочным продуктом электролитического рафинирования некоторых металлов [5], представляет практический интерес более подробно изучить процесс цементационного восстановления олова из раствора SnSO_4 . Так как в [4] отмечается, что из растворов SnCl_2 олово цементируется в дисперсной форме, правомерно предположить, что добавление в раствор SnSO_4 ионов хлора будет способствовать цементационному восстановлению олова не в компактном, а в дисперсном виде. Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности получения оловянного порошка при цементации олова алюминием из растворов SnSO_4 .

Стационарные потенциалы и поляризацию электродов измеряли в растворе SnSO_4 концентрацией 0,85 моль/л на потенциостате П-5827. Поляризационные измерения выполняли в гальванодинамическом режиме при скорости задания тока 3,4 мА/(мм²·мин). Потенциалы рабочих электродов определяли по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения. Рабочие электроды представляли собой торцы залитых эпоксидной смолой алюминиевой и оловянной проволоки диаметром 2 мм. С тем чтобы исключить влияние выделившегося на поверхности алюминия олова, зависимость стационарного потенциала алюминия от концентрации ионов хлора и анодную поляризацию алюминия изучали в растворе MgSO_4 той же концентрации, что и раствор SnSO_4 , — правомерность такого приема для иссле-

дования анодного процесса контактных (цементационных) гальванопар показана в [6]. Химические соли, применяемые в данной работе, имели квалификацию ХЧ.

Для получения оловянного порошка использовали растворы SnSO_4 объемом 2 л. В качестве цементирующего материала применяли пластины алюминия с поверхностью 2 дм². После цементации порошок промывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Его гранулометрический состав и насыпную плотность определяли по стандартам [7, 8]. Количество выделившегося водорода измеряли объемным методом [9]. Средний размер частиц рассчитывали на основании результатов ситового анализа по общепринятой в порошковой металлургии методике [10].

Ионы хлора активируют поверхность алюминия, в связи с чем стационарный потенциал алюминия сдвигается в область более отрицательных значений (рис. 1). Вместе с тем зависимость на рис. 1 в интервале концентраций NaCl 0,48—0,65 моль/л асимптотически приближается к горизонтали, поэтому дальнейшее повышение концентрации NaCl нецелесообразно.

Ионы хлора мало влияют на стационарный потенциал олова (рис. 2), но поскольку в тех же условиях стационарный потенциал алюминия сильно смещается в область отрицательных значений (см. рис. 1 и 2), с увеличением содержания NaCl ЭДС цементации возрастает. В частности, в интервале концентраций 0; 0,32 и 0,65 моль/л NaCl ЭДС гальванопары Al—Sn равна 0,30, 0,57 и 0,64 В соответственно.

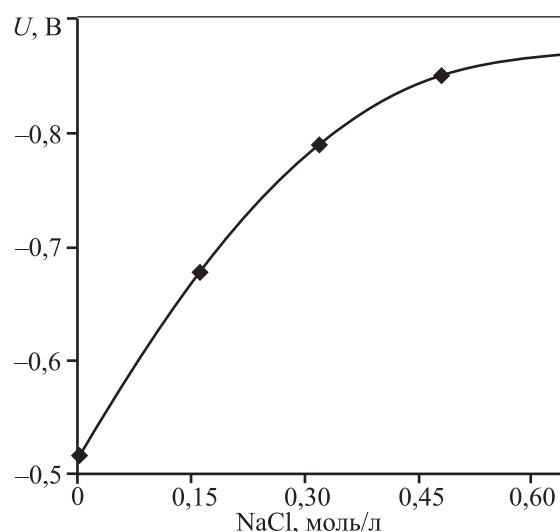


Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала алюминия от концентрации NaCl в растворе 0,85 моль/л MgSO_4

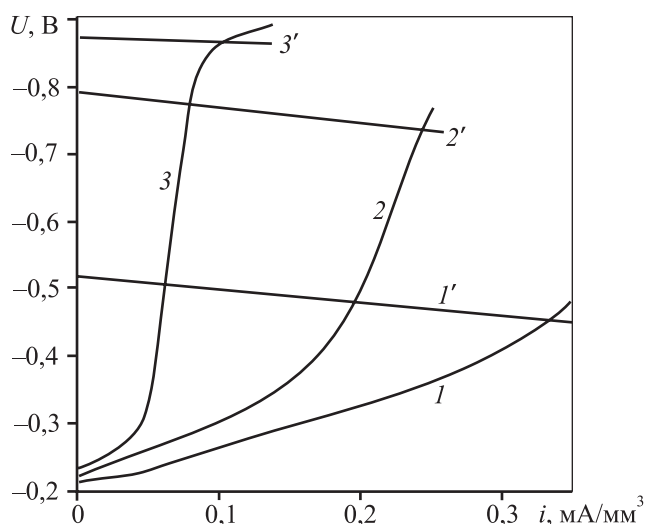


Рис. 2. Поляризационные диаграммы цементации гальванопары Al—Sn
 1'—3' — анодные кривые Al в растворе 0,85 моль/л MgSO₄
 1—3 — катодные кривые Sn в растворе 0,85 моль/л SnSO₄
 Концентрация NaCl, моль/л: 1, 1' — 0; 2, 2' — 0,32; 3, 3' — 0,65

Хлористый натрий в рассматриваемой системе является так называемым посторонним электролитом — ионы этого вещества непосредственно не участвуют в происходящих на электродах контактных гальванопар окислительно-восстановительных процессах. Однако введение NaCl в указанных количествах в раствор SnSO₄ приводит к повышению вязкости раствора, в связи с чем поляризация катода возрастает (см. рис. 2), и при добавках 0,65 моль/л NaCl наступает предельная плотность тока для восстановления ионов Sn²⁺ (см. кр. 3 на рис. 2). В целом же, как следует из рис. 2, с увеличением концентрации NaCl ток цементации контактной гальванопары Al—Sn уменьшается.

Известно, что размер образующихся при кристаллизации частиц зависит от соотношения скоростей зарождения центров кристаллизации и их дальнейшего роста. Применительно к цементационному осаждению это означает, что дисперсность порошка определяется соотношением ЭДС и тока цементации контактной гальванопары. Поскольку с повышением содержания NaCl в растворе ЭДС контактной гальванопары Al—Sn увеличивается, а ток цементации снижается (см. рис. 2), следует ожидать, что при прочих равных условиях с ростом концентрации NaCl должен осаждаться более дисперсный порошок олова. Такой порошок при свободной засыпке имеет более плотную упаковку, поэтому насыпная плотность оловянного порошка

с повышением концентрации NaCl должна возрастать. Однако соотношение ЭДС и тока цементации (см. рис. 2) указывает лишь на термодинамическую вероятность направления зависимости указанных характеристик порошка, которая на практике не всегда выполняется [1, 2, 5]. Кроме термодинамических условий, на свойства порошка влияют также и кинетические особенности процесса цементации.

В результате гидролиза водный раствор SnSO₄ имеет кислую среду. В частности, при концентрации 0,85 моль/л SnSO₄ pH раствора составляет 5,8. Поэтому наряду с восстановлением ионов Sn²⁺ на катоде протекает и конкурирующий процесс — восстановление ионов H⁺. При этом экспериментально показано, что скорость выделения водорода зависит от содержания NaCl в растворе (табл. 1).

Установлено, что в начальный момент цементации в растворе SnSO₄ концентрацией 0,85 моль/л (без добавок NaCl) на поверхности алюминия цементуется слой компактного олова, который изолирует поверхность цементующего металла от раствора, и дальнейшая цементация практически прекращается. То есть в этом случае олово в порошкообразной форме не кристаллизуется (в табл. 1 указано, что за 1 ч цементации количество выделившегося оловянного порошка равно нулю). При больших добавках NaCl (0,65 моль/л в сравнении с 0,32 моль/л) количество полученного порошка в полтора раза выше (см. табл. 1).

Восстановление водорода двояко влияет на процесс цементации [1, 2, 5]. Перемешивание электролита в прикатодных зонах выделяющимся водородом снижает концентрационные ограничения для разряда ионов Sn²⁺, способствуя тем самым росту менее дисперсного порошка. Вместе с тем выделение водорода обуславливает защелачивание прикатодных зон электролита, что приводит к образованию гидроксидов, которые обладают поверхностно-ак-

Таблица 1
Зависимость количества выделяющегося водорода за 1 ч цементации от концентрации NaCl

NaCl, моль/л	Выделение водорода, мл/ч	Выделение Sn-порошка, г/ч
0	0,1	0
0,32	2,1	10
0,65	3,2	15

Примечание. Концентрация SnSO₄ — 0,85 моль/л, площадь цементующей поверхности алюминия — 1 см².

тивными свойствами. Адсорбируясь на активных гранях растущих кристаллов, гидроксиды пассивируют их, способствуя формированию более дендритных частиц олова.

С целью более полного выявления зависимости дисперсности и насыпной плотности оловянного порошка от условий проведения цементации был выполнен полный двухфакторный эксперимент [11]. При этом в качестве функции отклика выбраны средний размер частиц (Y_1 , мкм) и насыпная плотность оловянного порошка (Y_2 , г/см³). В качестве факторов (независимых переменных) взяты концентрации SnSO₄ (X_1 , моль/л) и NaCl (X_2 , моль/л). Условия планированных опытов и натуральные значения факторов указаны в табл. 2.

Каждый опыт в матрице планирования был повторен 4 раза; представленные в табл. 3 значения Y_1 и Y_2 являются средними из 4-х параллельных измерений. Для проверки воспроизводимости опытов проведен дисперсионный анализ, в результате которого установлено, что экспериментальное значение критерия Кохрена ($G_{\text{эксп}}$) меньше его табличного значения при 5 %-ном уровне значимости, что свидетельствует об однородности дисперсий, т.е. о том, что опыты воспроизводимы [11].

По методике [11] с использованием расчетной матрицы определены коэффициенты регрессии, значения которых приведены в табл. 4.

Сопоставление табличного значения критерия Стьюдента ($\tau_{\text{табл}}$) с его экспериментальным значением ($\tau_{\text{эксп}}$) [11] показало, что для всех коэффициентов регрессии справедливо неравенство $\tau_{\text{эксп}} > \tau_{\text{табл}}$. Следовательно, все коэффициенты регрессии являются значимыми.

Знание коэффициентов регрессии позволяет записать уравнения регрессии, показывающие зависимость среднего размера частиц и насыпной плотности оловянного порошка от концентрации SnSO₄ и NaCl в цементуемом растворе:

$$Y_1 = 135,75 + 5,75X_1 - 16,25X_2 - 7,25X_1X_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 1,25 + 0,15X_1 - 0,2X_2 - 0,4X_1X_2. \quad (2)$$

Адекватность уравнений регрессии (1) и (2) проверена по критериям Фишера [11]. Установлено, что для выбранной модели опыта экспериментальное значение указанного критерия меньше его табличного значения. Следовательно, уравнения (1) и (2) адекватно отображают выбранную модель опыта в границах использованного интервала варьирования.

Таблица 2
Натуральные значения факторов и интервалы их варьирования

Уровень	Натуральные значения факторов, моль/л	
	X_1	X_2
Базовый (основной)	0,60	0,50
Верхний	0,85	0,85
Нижний	0,35	0,15
Интервал варьирования	0,25	0,35

Таблица 3
Матрица планирования и результаты опытов

№ опыта	Кодированные значения факторов		Результаты опытов	
	X_1	X_2	Y_1 , мкм	Y_2 , г/см ³
1	+1	+1	118	0,8
2	-1	+1	121	1,3
3	+1	-1	165	2,0
4	-1	-1	139	0,9

Таблица 4
Значения коэффициентов регрессии

Функция отклика	Коэффициенты регрессии	b_0	b_1	b_2	b_{1-2}
	Y_1		135,75	5,75	-16,25
Y_2		1,25	0,15	-0,20	-0,40

Из выражения (1) следует, что увеличение концентрации SnSO₄ приводит к цементации менее дисперсного порошка, — на это указывает положительное значение коэффициента регрессии b_1 . Напротив, как уже было предсказано на основании поляризационных измерений, повышение содержания NaCl способствует кристаллизации более дисперсных частиц олова — коэффициент b_2 имеет отрицательное значение. Более того, в выбранном интервале варьирования факторов влияние на средний размер частиц, т.е. на дисперсность, фактора X_2 примерно в 3 раза больше, чем фактора X_1 , — это следует из коэффициентов регрессии b_1 и b_2 . На дисперсность в сторону ее уменьшения также сильное влияние оказывает эффект взаимодействия X_1X_2 — причем оно даже несколько выше, чем влияние в сторону увеличения фактора X_1 ; данный вывод так-

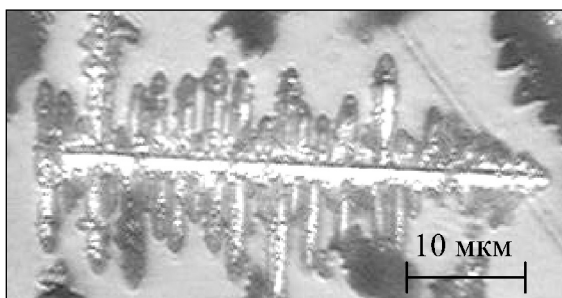


Рис. 3. Частица оловянного порошка, полученного в планированном опыте 1

же следует из сравнения значений коэффициентов регрессии b_{1-2} и b_1 .

Аналогичным образом по уравнению регрессии (2) можно оценить влияние факторов и эффекта взаимодействия на насыпную плотность. В данном случае также имеет место разнонаправленное влияние — в сторону повышения насыпной плотности действует фактор X_1 , в сторону ее снижения — фактор X_2 и эффект взаимодействия X_1X_2 .

Более дисперсный порошок имеет меньшую насыпную плотность, что особенно характерно для опыта 1 (см. табл. 3). По-видимому, разряд ионов Sn^{2+} на предельном токе (кр. 3 на рис. 2) и, как указывалось выше, пассивирующее влияние на растущие грани кристаллов гидроксидов и основных солей в результате выделения водорода способствуют формированию более дендритных частиц олова. Наблюдения порошка в металлографическом микроскопе подтверждают это предположение — осажденный в опыте 1 порошок имеет весьма развитую поверхность (рис. 3). Столь дендритных частиц в оловянных порошках, полученных в других опытах матрицы планирования, обнаружить не удалось. Несмотря на меньший ток цементации контактной гальванопары при максимальном содержании в растворе NaCl (см. рис. 2), более развитая поверхность частиц порошка увеличивает площадь катодных участков, в связи с чем скорость осаждения порошка по мере повышения концентрации NaCl возрастает (см. табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить, что исследования цементации олова в дисперсной форме из сернокислых растворов с использованием в качестве цементирующего металла алюминия проведены впервые. Экспериментально установлено, что для реализации процесса цементационного извлечения порошкообразного олова из растворов SnSO_4 цементирующий металл алюминий необходимо активировать ионами хлора. Результаты поляризационных измерений электродных процессов контактной гальванопары Al—Sn согласуются с результатами планированных опытов по получению оловянного порошка цементацией олова алюминием из растворов SnSO_4 с учетом влияния конкурирующего процесса выделения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981.
2. Антропов Л.И., Донченко М.И. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита металлов. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1973. С. 113.
3. Артамонов В.П., Ахметжанова Р.Р. // Порошковая металлургия. 1986. № 1. С. 6.
4. Артамонов В.П., Шетинина Т.В. // Там же. 1990. № 4. С. 1.
5. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургиздат, 1967.
6. Артамонов В.П., Помосов А.В. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 12. С. 1649.
7. ГОСТ 18318-94. Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием.
8. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности.
9. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Металлургия, 1966.
10. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980.
11. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976.