

Е. Г. Демина, А. Б. Даринцева, И. Б. Мурашова

Уральский федеральный университет, 620002,

Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: a.b.darintseva@ustu.ru

Электрохимическое обезмеживание медно-сульфатного электролита

При электролитическом рафинировании меди в растворе электролита накапливаются ионы никеля и меди, которые необходимо периодически извлекать. В промышленности извлечение меди проводят в две стадии, снижая концентрацию меди до 1 г/л. Численным моделированием установлена зависимость скорости обезмеживания от отдельных параметров: перемешивания электролита, его объема, площади катодной поверхности. Экспериментально исследован процесс обезмеживания в спокойном электролите и при перемешивании раствора. Во всех опытах на катоде кристаллизовался гладкий, компактный осадок меди. Скорость обезмеживания при организации принудительного перемешивания выше, чем в спокойном электролите. Промышленный способ обезмеживания сульфатного электролита приводит к образованию на катоде дендритного осадка меди, ионы которой восстанавливаются в предельных условиях. Снижение концентрации меди при $I = \text{const}$ вызывает образование дендритного осадка, который легко осыпается на дно электролизера, обогащая медью шлам. Гарантией получения гладкого осадка при обезмеживании с получением компактной меди, исключаяющей к тому же восстановления мышьяка с выделением ядовитого арсина, является организация интенсивного перемешивания или циркуляции электролита, обеспечивающая восстановление ионов меди в допредельных условиях в виде гладкого осадка.

© Демина Е. Г., Даринцева А. Б., Мурашова И. Б., 2014

Введение

Электролитическое рафинирование меди проводят в ваннах ящичного типа. На электролиз поступают аноды после огневого рафинирования, содержащие примеси различных металлов.

Все примеси делятся на три группы [1]. Первую группу составляют более электроположительные, по сравнению с медью, металлы-примеси (Au, Ag, Pt, Pd), которые выпадают в виде

шлама. Во вторую группу входят более электроотрицательные примеси (Fe, Ni), которые накапливаются в растворе. Третью группу составляют примеси, которые могут восстанавливаться на катоде. Металлы с более электроотрицательным потенциалом накапливаются в растворе электролита, увеличивают его вязкость, снижают электропроводность, поэтому необходимо периодически часть электролита

отводить на извлечение этих металлов из раствора. Обязательной к извлечению из раствора примесью являются ионы никеля. Кроме того, из-за разных выходов по току (катодного и анодного) в электролите накапливаются ионы меди. В связи с этим часть электролита подвергают сначала обезмеживанию, а затем его передают на стадию извлечения никеля в виде никелевого купороса.

Обезмеживание электролита

На стадию обезмеживания поступает раствор, содержащий 100 г/л H_2SO_4 , 30 г/л Cu^{2+} и 50 г/л Ni^{2+} . На первой стадии обезмеживания снижают содержание электролита по ионам меди до 10 г/л. На второй стадии проводят электролиз при токовой нагрузке 3 кА с циркуляцией электролита 17 л/мин и нерастворимыми свинцовыми анодами. Концентрацию по меди снижают до 1 г/л.

В ходе электролиза на катодах выделяется медь на предельном токе,

восстанавливаются примеси металлов. При этом мышьяк, содержащийся в растворе, может выделяться на катоде с образованием ядовитого газа арсина.

В связи с этим необходимо решить следующие задачи: подобрать условия проведения электролиза такие, чтобы на катоде восстанавливалась медь в виде компактного осадка. Кристаллизация меди в допредельных условиях протекает при потенциалах, гарантирующих исключение образования арсина.

Моделирование процесса обезмеживания

При плотности тока выше предельной на катоде кристаллизуется дендритный осадок. Для получения компактного осадка меди рабочая плотность тока не должна превышать предельную. Для определения допустимой границы заданного тока в расчетах примем значение тока I , равное предельному:

$$i_{пр} = \frac{zFDC}{\delta}; I = S_k \frac{zFDC}{\delta}, \quad (1)$$

где S_k – площадь катода в ванне обезмеживания.

По закону Фарадея количество осевшего металла определяется по соотношению (2)

$$m = \frac{A}{zF} I \cdot t. \quad (2)$$

Приращение меди на катоде определяется, с одной стороны, по закону Фарадея (2), а с другой – уменьшением концентрации ее в объеме V_{Σ} :

$$-dm = \frac{A}{zF} I \cdot dt = -V_{\Sigma} \cdot A \cdot dC. \quad (3)$$

Тогда изменение концентрации

$$-dC = \frac{I}{V_{\Sigma} z F} \cdot dt. \quad (4)$$

Подставляя выражение для тока (1) в уравнение для dC (4), получаем:

$$-dC = \frac{C \cdot D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot dt. \quad (5)$$

Разделим переменные

$$-\frac{dC}{C} = \frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot dt \quad (6)$$

и проинтегрируем в пределах от начальной концентрации $C_{\text{нач}}$ до текущей C и по времени от нуля до t :

$$-\ln\left(\frac{C}{C_{\text{нач}}}\right) = \frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot t$$

или

$$\ln\left(\frac{C_{\text{нач}}}{C}\right) = \frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot t. \quad (7)$$

Таким образом, концентрация ме-

талла в ходе обезмеживания меняется во времени

$$C = C_{\text{нач}} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot t\right), \quad (8)$$

а общее время электролиза при заданных концентрациях $C_{\text{нач}}$ и C :

$$t = \frac{V_{\Sigma} \cdot \delta}{D \cdot S_k} \cdot \ln\left(\frac{C_{\text{нач}}}{C}\right). \quad (9)$$

Согласно полученному выражению (8) скорость процесса определяется следующими параметрами: начальной концентрацией металла в электролите, объемом раствора, подвергаемого электролизу, площадью катодной поверхности, условиями перемешивания и температурой электролита.

В приведенные уравнения входят параметры: коэффициент диффузии и толщина диффузионного слоя δ , которые определяются только экспериментально.

Численное моделирование процесса обезмеживания

При изучении эффективности влияния параметров электролиза на скорость обезмеживания проводили численное моделирование. При этом использовали следующие базовые параметры: объем электролита $V = 100$ мл, площадь катодной поверхности $S_k = 72$ см², толщина диффузионного слоя $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ м, коэффициент диффузии ионов $D = 4 \cdot 10^{-10}$ м²/с, начальная концентрация меди в растворе $C = 10$ г/л.

При увеличении объема электролита с 50 до 150 мл (рис. 1), при прочих равных параметрах, увеличивается время электролиза до достижения заданной концентрации. Согласно рас-

чету обезмеживание 50 мл электролита необходимо проводить в течение 1,1 часа, а 150 мл – в течение 3,3 часа.

При увеличении площади катодной

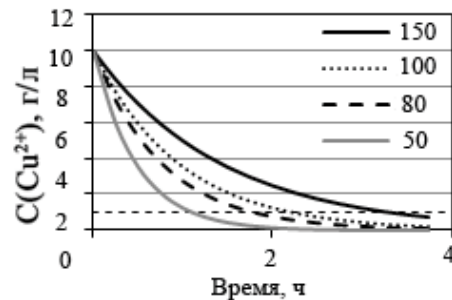


Рис. 1. Влияние объема поступающего на обезмеживание электролита на скорость процесса. Цифрами на диаграмме показан объем электролита V , мл

поверхности с 52 до 112 см² продолжительность процесса сокращается (рис. 2). Время электролиза с использованием катода площадью 52 см² составляет 3,1 часа, а с использованием катода площадью 112 см² – 1,3 часа.

Перемешивание электролита ускоряет процесс обезмеживания. Организация принудительного перемешивания электролита сказывается в первую очередь на значении толщи-

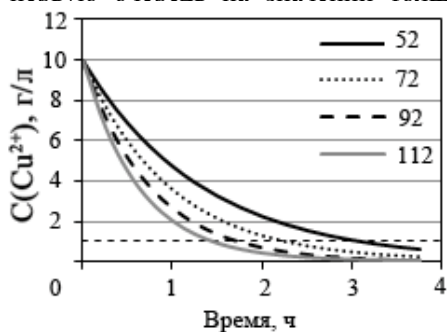


Рис. 2. Влияние площади катодной поверхности на скорость процесса. Цифрами на диаграмме показана площадь поверхности S_k , см²

ны диффузионного слоя δ . Численное моделирование проводили при разных значениях толщины диффузионного слоя, которую изменяли от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ м (рис. 3).

Численный эксперимент, конечно, не может отразить реальную картину процесса, но влияние отдельных параметров электролиза на скорость обезмеживания может быть наглядно выявлено.

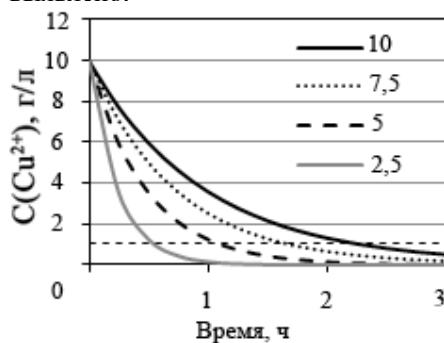


Рис. 3. Влияние толщины диффузионного слоя на скорость процесса. Цифрами на диаграмме показана толщина диффузионного слоя $\delta \cdot 10^5$, м

Эксперимент по обезмеживанию

В лабораторных условиях обезмеживание электролита проводили, используя модельный раствор, который содержал 10 г/л Cu^{2+} и 100 г/л H_2SO_4 . При обезмеживании в качестве анодов использовали свинцовые пластины, которые предварительно подвергали перманганатной обработке [2], катодом служила гофрированная медная фольга, потенциал катода измеряли относительно медного электрода сравнения. Во всех опытах обезмеживанию подвергали 100 мл раствора, при этом использовали катод площадью 72 см². Градуировочный график

зависимости предельной плотности тока от концентрации ионов меди в растворе получали экспериментально с помощью поляризационных исследований в трехэлектродной ячейке в растворах с различным содержанием ионов меди (10, 8, 6, 4, 2 и 1 г/л). С помощью потенциостата IPC-Pro при скорости разверки потенциала 1 мВ/с электрод поляризовали в отрицательную область на 300 мВ. В ходе обезмеживания через равные промежутки времени останавливали процесс, получали поляризационную кривую, по предельной плотности тока

которой определяли концентрацию меди в растворе электролита. Режим электролиза подбирали для достижения следующих целей: а) снижение концентрации меди с 10 до 1 г/л; б) получение гладкого осадка меди на катоде.

В первой серии опытов исследовали процесс обезмеживания без перемешивания, при этом поддерживали ток $I = 0,8 I_{пр}$. Электролиз проводили по следующей схеме: 15 минут электролиз, затем измерение поляризационной кривой. Зависимость предельной плотности тока от концентрации металла без перемешивания электролита представлена на рис. 4.

Обезмеживание электролита в спокойном растворе оказалось неэффективным (рис. 5); по истечении 3 часов удалось снизить концентрацию меди в растворе только до 5 г/л; при этом на катоде получили ровный осадок меди.

Для организации перемешивания электролита использовали мешалку с регулируемым числом оборотов Heidolph Mr Hei Standart. Опыты проводили при скорости 1000 об/мин. Результаты поляризационных исследований при перемешивании электролита в растворах с различной концентра-

цией меди представлены на рис. 6.

Перемешивание электролита приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя δ (1), увеличению предельной плотности тока и, соответственно, токовой нагрузки, при которой проводят обезмеживание. В результате расчета получилось, что первые 15 минут процесс необходимо проводить при $I = 6,5$ А, что невозможно ввиду ограничения источника тока. В связи с этим обезмеживание проводили в следующем режиме: первые 15 минут поддерживали ток $I_1 = 942$ мА; на последующих отрезках времени токовая нагрузка составляла $I = 754$ мА.

Обезмеживание электролита с перемешиванием увеличивает скорость процесса (рис. 7). В результате опытов удалось снизить концентрацию меди в растворе до 1 г/л через 2 часа электролиза; на катоде при этом кристаллизовался компактный розовый осадок меди.

Обезмеживание электролита при постоянной поляризации [3] в допредельных условиях позволяет получать в течение всего электролиза компактный осадок меди, но процесс при этом занимает длительное время.

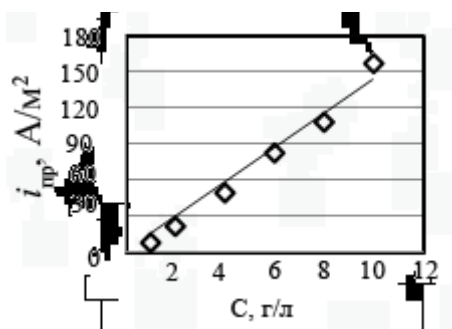


Рис. 4. Градуировочный график в электролите без перемешивания

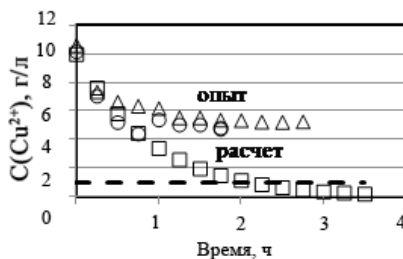


Рис. 5. Обезмеживание электролита без перемешивания раствора

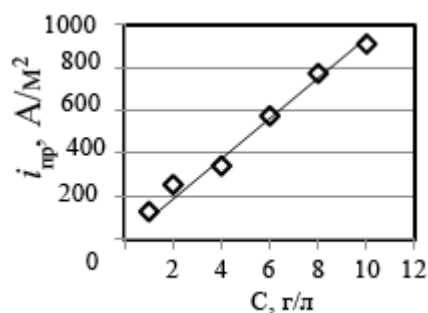


Рис. 6. Градуировочный график в электролите с перемешиванием

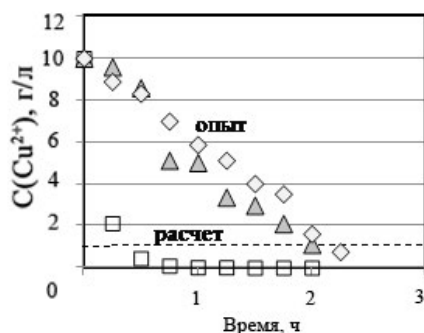


Рис. 7. Обезмешивание электролита с перемешиванием раствора

Обсуждение результатов

Промышленный способ обезмешивания сульфатного электролита приводит к образованию на катоде дендритного осадка меди, ионы которой восстанавливаются в предельных условиях. Снижение концентрации меди при $I = \text{const}$ вызывает образование дендритного осадка, который легко осыпается на дно электролизера, обогащая медью шлам. Гарантией

получения гладкого осадка при обезмешивании с получением компактной меди, исключая к тому же восстановления мышьяка с выделением ядовитого арсина является организация интенсивного перемешивания или циркуляции электролита, обеспечивающая восстановление ионов меди в допредельных условиях в виде гладкого осадка.

1. Baimanov J. V., Zhurin A. I. *Electrolysis in hydrometallurgy*. М: Metallurgizdat, 1977. 336 pp.
2. Ogorodnichuk V. I. *Tsvet.Metaly*, 1974, 25.
3. Demina M. G., Sabirov G. Yu., Darintseva A. B., Murashova I. B. / *Problems theoretical and experimental chemistry: abstracts of XXIII of the Russian youth scientific conference*. Yekaterinburg, Russia. 23–26.04.2013, 389.



E. G. Demina, A. B. Darintseva, I. B. Murashova

Ural Federal University, 19, Mira street, 620002,

Ekaterinburg.

E-mail: a.b.darintseva@ustu.ru

Electrochemical copper extraction from sulphate electrolyte

Copper and nickel ions are accumulated in the solution during electrolytic refining of copper. These ions need to be extracted from the solution from time to time. In industry copper extraction is carried out in two stages. It results in copper ions concentration reducing to 1 g/l. Numerical simulation was used to define dependence of the process of copper extraction from particular parameters: mixing of electrolyte, volume of electrolyte, area of cathodic surface. The process of copper extraction was investigated in still electrolyte and during mixing of the solution. Smooth and compact precipitate crystallized on the cathode in all experiments. Rate of copper extraction during mixing of electrolyte is higher than in still electrolyte. The industrial method of abusive sulphate electrolyte results in the formation on the cathode dendritic sediment copper ions which are restored in extreme conditions. The decrease in the concentration of copper at $I = \text{const}$ causes the formation of dendritic sludge that is easily crumbles to the bottom of the cell, enriching copper sludge. Guarantee smooth sediment when basmajian with obtaining compact copper, excluding besides the recovery of arsenic emitting poisonous arsina cars is the organization of intensive mixing or electrolyte circulation, ensuring the recovery of copper ions in limitless conditions smooth and sediment.