

О. В. АНТОНОВ, В. Г. МИХАЙЛЕНКО, канд. техн. наук, ХДУХТ,
Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХП»

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПЛЮМБУМ ДВООКСИДНОГО ПОКРИТТЯ З ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджено внутрішні напруження в осадах плюмбум двооксиду, отриманих з різних електролітів. Встановлено, що ненапружені покриття цієї речовини можна одержати з лужних електролітів. Лужний етилендіамінтетраацетатний електроліт має високу розсіюючу здатність та дозволяє покривати товстим шаром плюмбум двооксиду деталі складного профілю. Розроблено методику визначення концентрації іонів Pb(IV) та досліджено кінетику їх накопичення в електроліті, що зрештою призводить до утворення донних відкладень сурику Pb₃O₄. Розроблено технологію отримання одностороннього ненапруженого плюмбум двооксидного покриття анодів складного профілю. Процес покриття не супроводжується утворенням донних відкладень.

The explored internal voltages in precipitated dioxide lead, got from different electrolytes. It is installed that covering without internal voltages possible to get, from alkaline electrolytes. It is installed that alkaline EDTA electrolyte has high diffusing ability and allows to cover thick layer dioxide lead of the detail of the complex profile. The designed methods of the determination to concentrations ion Pb(IV) and explored kinetic of their accumulation in electrolyte that, brings about forming the bottom sediment the red lead Pb₃O₄. Designed technology of the reception anode complex profile with unilateral slack covering from dioxide lead. Process of the covering does not be accompanied forming the bottom sediments.

Постановка задачі. У промисловості досить часто виникає потреба стійкого анодного матеріалу, який був би недорогим та не руйнувався б у різних середовищах і процесах. Особливо це актуально для переробки сильно кислих сульфатно – хлоридних розчинів та багатьох інших агресивних середовищ. Конструкційні матеріали на основі нікелю, що широко використовуються у лужних середовищах, є нестійкими у нейтральних та кислих розчинах. Металевий плюмбум достатньо стійкий у процесі електролізу сірчаної та хромової кислот, але швидко руйнується у присутності хлоридів або нітратів [1]. Графіт є малостійким у процесах, що супроводжуються виділенням кисню [2]. Матеріалом, стійким у всіх цих середовищах є платинований титан, але цей матеріал надто дорогий. Більш дешевим є титан, покритий двооксидом рутенію, але цей матеріал придатний лише для електролізу концентрованих розчинів хлоридів [3]. Так виникла необхідність у розробці малозношуваних оксидних анодів.

Роботи попередників. Ще 40 років тому запропоновано новий анодний матеріал – двоокис свинцю. Цей матеріал недорогий, та за умови відсутності реверсу струму є досить стійким у більшості середовищ, що зустрічаються в технічній електрохімії [3]. Більшість авторів пропонує осаджувати двооксид плюмбуму на металевий носій електрохімічним методом з кислих нітратних електролітів [4 – 6]. Цей розчин стійкий при протіканні струму, має досить велику швидкість осадження, і тому він зручний у роботі. Але у шарі PbO_2 , отриманому з цього електроліту, виникають великі внутрішні напруження, які призводять до розтріскування покриття. Оскільки у нашому випадку мова йде про осадження біполярного електроду з одностороннім анодним покриттям, напружені осади є вкрай небажаними. Тому нашу увагу привернули досліді Е.А. Джафарова, присвячені осадженню анодів з лужних електролітів [7].

Автор ретельно дослідив лужні електроліти й довів, що у межах густин струму електроосадження PbO_2 від 0 до 2 A/дм^2 напруга в шарі анодного покриття практично відсутня. Проте, у цих електролітах після проходження певної кількості електрики відбувається утворення значної кількості донних відкладень.

Метою цієї роботи є дослідити можливість осадження ненапружених осадів двооксиду свинцю та розсіюючу здатність різних електролітів, а також розробити спосіб електроосадження PbO_2 без утворення донних відкладень. Дослідження виконувалися на лабораторному обладнанні. Сконструйований нами пристрій для вимірювання внутрішніх напружень в осаді PbO_2 являв собою анод у вигляді гнучкої полоски з нержавіючої сталі, ізольованої з однієї сторони. Під час осадження шару PbO_2 завтовшки 0,05 мм анодна платівка відхилялася від прямої лінії. При цьому край платівки переміщувався, і величина цього переміщення вимірювалася за допомогою катетометра. Перед нанесенням покриття з азотнокислого електроліту, неіржавіюча основа покривалася тонким (0,01 мм) шаром ненапруженого двооксиду свинцю з лужного плюмбітного електроліту.

В результаті експериментів встановлено, що внутрішні напруження в осаді PbO_2 знижуються з 7,3 до 3,0 умовних одиниць при знаженні густини струму від 10 A/дм^2 до 2 A/дм^2 , лишаючись у подальшому незмінними. Застосування домішок ОП-7, желатину та паратолуолсульфаміду також не призводить до зникнення внутрішніх напружень. Лужні електроліти – плюмбітний та етилендіамінтетраацетатний – дають ненапружені осади. Лише домі-

шка гліцерину до останнього електроліту збільшує напруження в осаді від 0 до 7,5 умовних одиниць. Тому для осадження одностороннього покриття анодної сторони біполярних електродів найбільше підходять лужні електроліти.

Для покриття анодів складної будови необхідно мати електроліт з високою розсіюючою здатністю. Нами встановлено, що лужні електроліти для осадження PbO_2 мають саме такі властивості. Особливо вирізняється у цьому випадку етилендіамінтетраацетатний електроліт – його показник розсіюючої здатності наближається до 100 % (рисунок).

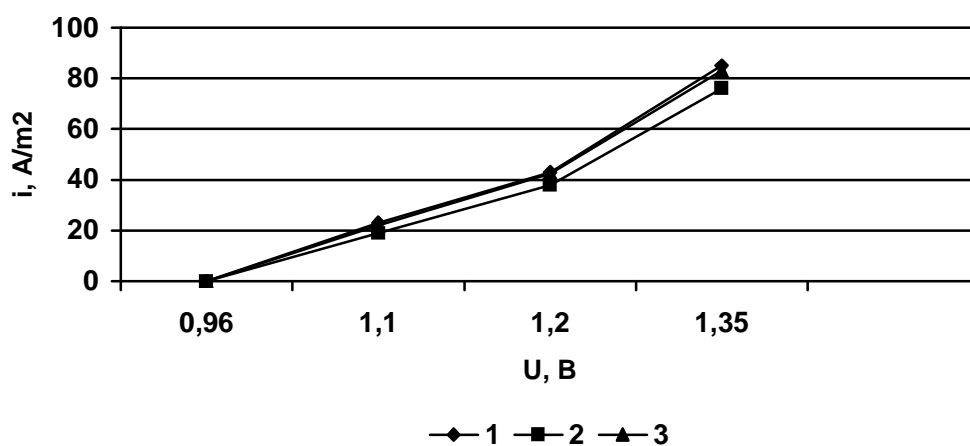


Рисунок – Результати експериментів з визначення розсіюючої здатності лужних електролітів.

- 1, 2 – плюмбітний електроліт, міжелектродна відстань відповідно 20 та 40 мм;
 3 – етилендіамінтетраацетатний електроліт, міжелектродна відстань 20 і 40 мм.

На жаль, лужні електроліти для осадження PbO_2 є недостатньо стабільними – після протікання певної кількості електрики у них починається утворення донних відкладень, що складаються переважно з оксидів Pb змішаної валентності: Pb_2O_3 та Pb_3O_4 . Нами встановлено, що це явище має своїми причинами як накопичення розчинених сполук Pb (VI) за рахунок анодного процесу, так і розчинення Pb_3O_4 під час підживлення електроліту товарним PbO . Розроблено йодометричну методику визначення в електроліті малих кількостей Pb (VI) у присутності значних концентрацій Pb (II). Визначено насичену концентрацію чотиривалентного плюмбуму у лужному електроліті, яка за температури розчину $60\text{ }^\circ\text{C}$ становить $7 \cdot 10^{-5}$ екв/дм³. Додавання луку та етилендіамінтетраацетату динатрієвої солі збільшує розчинність сполук чотиривалентного плюмбуму, яка сильно залежить від температури і за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ становить $7 \cdot 10^{-4}$ екв/дм³. Встановлено, що обробка електроліту під час електролізу металевим Pb призводить до відновлення сполук чотирива-

лентного Pb до двовалентного стану. Експериментально встановлено константу швидкості у рівнянні реакції відновлення Pb(IV) на поверхні металевого свинцю.

$$\frac{dm}{d\tau} = KSC \quad (1)$$

У даній формулі: $\frac{dm}{d\tau}$ – швидкість зниження кількості чотиривалентного плюмбуму; S – площа поверхні металевого плюмбуму у розчині.

Константа K дорівнює 10^{-2} м/год.

Формулу можна записати в іншому вигляді:

$$\frac{dC}{d\tau} = K \frac{S}{V} C, \quad (2)$$

де $\frac{S}{V}$ – питома поверхня металевого плюмбуму, m^{-1} .

Висновки. Розроблено експериментальні засади процесу отримання біполярних електродів складної будови з активним анодним покриттям з PbO₂, який не супроводжується утворенням донних відкладень.

Список літератури: 1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 316 с. 2. В.И. Панов, В.Г. Михайленко, И.Г. Микулина Выбор устойчивого анодного материала для очистки суспензии осажденного кремнезема от примесей соды электролизом // Интенсификация технологических процессов и аппаратов содового и смежных производств: Сб. науч. тр. – Харьков: ХНПО «Карбонат», 1985. – С. 52 – 57. 3. Евдокимов С.В. Кинетика выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах в области высоких токов. Развитие представлений о самоускоряющемся электродном процессе // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 265 – 268. 4. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, О.В. Кравцов и др. Влияние полиэлектролитов на электроосаждение PbO₂ // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2003. – № 2. – С. 114 – 118. 5. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Р.А. Амадели и др. Влияние полимерной добавки Nafion® на электроосаждение PbO₂ // Украинский химический журнал. – 2004. – V. 70, № 3. – С. 45 – 50. 6. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, О.В. Кравцов и др. Влияние ПАВ на электроосаждение PbO₂ // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2004. – № 2. – С. 151 – 155. 7. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. – Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967. – 101 с.

Надійшла до редколегії 07.04.08

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук, **Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук,
Т.М. ГОРОВА, Т.В. ОРЕХОВА, НТУ “ХПІ”

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ СРІБЛА

В роботі представлена математична модель процесу селективного вилуговування срібного покриття з поверхні мідних сплавів. Розроблена математична модель дозволяє підібрати оптимальний склад розчину для селективного вилучення срібла, побудувати кінетичні залежності, на підставі яких можна прогнозувати швидкість вилучення срібла, запропонувати шляхи інтенсифікації та конструкції апаратів для проведення процесу вилуговування.

Mathematical model allows to choose optimum composition of solution for the selective leaching of silver, to build kinetic dependences on the basis of which it is possible to define speed process of leaching, to recommend the ways of intensification and construction of devises for conducting of process of leaching.

Вступ. Розвиток сучасної металургії дорогоцінних та рідкісних металів в Україні пов'язаний, перш за все, з розробкою нових та удосконаленням існуючих методів вилучення цінних компонентів з вторинної сировини, адже Україна не має власних природних запасів цих металів. Металовмісна вторинна сировина, з одного боку, завдає величезної шкоди навколишньому середовищу, з іншою – є ресурсом, який за вмістом корисних складових в сотні і тисячі раз перевершує природні джерела. Останні дослідження в галузі гідроелектрометалургії [1, 2, 3] свідчать про розвиток теоретичних основ процесів вилучення корисних компонентів з різних видів сировини. При цьому недостатня увага приділяється питанню їх математичного моделювання, яке б дозволило ефективно оптимізувати технологічні параметри проведення процесів на підставі основних фізико-хімічних залежностей.

Математична модель. Розглядається процес селективного вилучення (вилуговування) срібного покриття з поверхні мідних сплавів у розчині 14,56 моль/дм³ H₂SO₄, 1,02 моль/дм³ HNO₃.

Вивчення кінетики хімічної реакції, що протікає при вилуговуванні, необхідно насамперед для того, щоб встановити граничну швидкість процесу та в багатьох випадках зробити висновки про її механізм, що дозволить керува-

ти процесом та розробити ефективну та економічну схему переробки вторинної сировини.

При створенні достовірної моделі слід перш за все виявити визначальні фактори, які впливають на поведінку системи, зробити математичний опис, який відображає механізм і закономірності впливу цих факторів при фіксації введених припущень.

При розробці математичної моделі були зроблені наступні припущення:
- процес вилуговування відбувається за реакцією (1):



- змінення об'єму та теплоємності системи не враховується;
- реакція взаємодії срібла із сульфатною кислотою є формально простою, тобто підпорядковується закону діючих мас.

Математична модель хімічного процесу являє собою систему покомпонентних кінетичних рівнянь, які характеризують швидкість хімічного перетворення кожного з реагентів [4].

Швидкість реакції за даною речовиною уявляє собою змінення кількості цієї речовини за одиницю часу в одиниці реакційного простору.

Швидкість змінення кількості будь-якого i -того компоненту dc_i/dt описується співвідношенням [5]:

$$\frac{d\dot{n}_i}{dt} = g_i \times w, \quad (2)$$

де g_i – стехіометричний коефіцієнт при i -тому компоненті; w – швидкість реакції, яка визначається законом діючих мас:

$$w = k \times \dot{n}_a^{Y_a} \times \dot{n}_b^{Y_b}, \quad (3)$$

де k – константа швидкості реакції; $\dot{n}_a^{Y_a}, \dot{n}_b^{Y_b}$ – концентрації реагентів у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів.

Тоді математична модель реакції вилуговування срібла має вигляд:

$$\begin{aligned}
\dot{n}_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= -2k \times \dot{n}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 \\
\dot{n}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} &= k \cdot \dot{n}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \\
\dot{n}_{\text{SO}_2} &= k \cdot \dot{n}_{\text{SO}_2} \\
\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} &= 2k \times \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^2
\end{aligned}
\tag{4}$$

Ця математична модель являє собою систему звичайних диференційних рівнянь. Для її вирішення доцільно скористатися методом Ейлера з постійним кроком інтегрування.

Для розрахунку константи швидкості реакції за сульфатною кислотою використовували інтегральний метод, відповідно до якого ліву частину кінетичного рівняння швидкості процесу (4) інтегрували від c_0 до c , а праву – від 0 до t . Тоді рівняння для константи швидкості приймає вигляд:

$$k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\dot{n}_0 - \dot{n}}{\dot{n}_0 \times \dot{n}} \tag{5}$$

Рівняння (5) уявляє собою пряму, яка проходить через початок координат, а тангенс куту нахилу цієї прямої до вісі абсцис буде дорівнювати константі швидкості реакції k .

Значення константа швидкості процесу при температурі 80 °С, за якої проводиться процес вилуговування, дорівнює 0,028 хв⁻¹.

Технологічно направлений кінетичний аналіз визначає теоретичний оптимальний режим проведення реакції і буде використаний при виборі типу реактора для здійснення цієї хімічної реакції.

На підставі представленої математичної моделі можна побудувати ряд кінетичних кривих (рисунок), які дозволяють визначити концентрацію реагентів у будь-який момент часу, а, отже, прогнозувати хід процесу.

Висновки. В роботі представлена математична модель процесу селективного вилуговування срібного покриття з поверхні мідних сплавів. Розроблена математична модель дозволяє підібрати оптимальний склад розчину для

селективного вилучення срібла, побудувати кінетичні залежності, на підставі яких можна прогнозувати швидкість вилучення срібла, запропонувати шляхи інтенсифікації та конструкції апаратів для проведення процесу вилуговування.

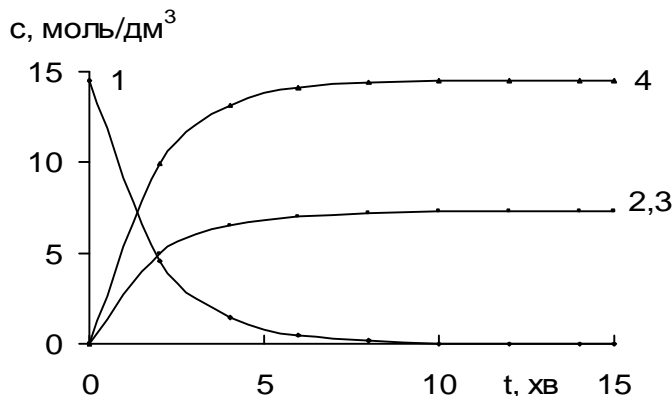


Рисунок – Кінетичні залежності змінення концентрації реагентів в процесі вилуговування срібла з поверхні мідних сплавів у розчині 14,56 моль/дм³ H₂SO₄, 1,02 моль/дм³ HNO₃:
1 – H₂SO₄; 2 – Ag₂SO₄; 3 – SO₂; 4 – H₂O.

Список літератури: 1. Карпов Ю.А. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы. – М.: Гиналмазолото, 1996. – 290 с. 2. Благородные и редкие металлы: Сборник информационных материалов 3-й Международной конференции “Благородные и редкие металлы”. – Донецк, 2000. – 462 с. 3. Букин В.И. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М., 2002. – 556 с. 4. Царёва З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов (компьютерный курс): Учеб. для химико-техн. спец. / Под ред. З.М. Царёвой. – Харьков: ХГПУ, 1997. – 624 с. 5. Лабораторный практикум по курсу «Компьютерные технологии»: Учеб. Пособие / Л.Л. Товажнянский, Т.Г. Бабак. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2002. – 232 с.

Надійшла до редколегії 05.04.08