

УДК 621.357.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.30660

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОДУКТИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ МЕДИ В ВИДЕ КОМПАКТНОГО МЕТАЛЛА

М. И. Донченко

Доктор технических наук, ведущий научный сотрудник*

E-mail: jadonchenko@gmail.com

О. В. Линючева

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: o_lin@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Д. Ю. Ущатовский

Аспирант*

E-mail: soltdim@gmail.com

М. В. Бык

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: bmv@ukr.net

Д. Н. Складанный

Кандидат технических наук, доцент**

E-mail: skl_den@ukr.net

*Кафедра технологии электрохимических производств***

**Кафедра кибернетики химико-технологических производств

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»***

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

Вивчено вплив зміни складу розчину в процесі електроекстракції на величину граничної густини струму осадження міді. Визначено максимально допустиме співвідношення робочої густини струму до граничної для електроосадження компактної міді без дендритних та порошкових агломератів. Розроблені високопродуктивні енергозберігаючі режими електролізу, для отримання компактних щільних осадів міді при майже 100 % виході за струмом

Ключові слова: гранична густина струму, міграція, поляризаційні криві, морфологія осаду, продуктивність процесу

Исследовано влияние изменения состава раствора в процессе электроэкстракции на величину предельной плотности тока осаждения меди. Определено максимально допустимое отношение рабочей плотности тока к предельной для электроосаждения компактной меди без дендритных и порошковых агломератов. Разработаны высокопродуктивные энергосберегающие режимы электролиза для получения компактных плотных осадков меди почти со 100 % выходом по току

Ключевые слова: предельная плотность тока, миграция, поляризационные кривые, морфология осадка, продуктивность процесса

1. Введение

Получение меди в гидрометаллургических производствах часто осуществляют методом электроэкстракции из концентрированных сульфатных растворов с содержанием медного купороса 160–200 г/дм³ [1, 2]. Такое содержание меди позволяет осадить компактный металл при почти 100 %-ном выходе по току, достигая высокой продуктивности процесса электроэкстракции. Однако по мере извлечения меди из раствора возникают проблемы, связанные с ростом доли побочных катодных реакций и формированием шероховатых дендритных осадков. Для устранения таких явлений приходится уменьшать плотность тока осаждения меди i_p , т. е. скорость процесса. Между скоростью осаждения металла и его концентрацией $C_{мет}$ существует противоречивая взаимосвязь: увеличение i_p способствует снижению $C_{мет}$, что, в свою очередь, требует уменьшения i_p . Закономерности необходимого изменения во времени режима электролиза являются

функцией переменного состава раствора и требуют оптимизации для интенсификации процесса и снижения энергозатрат.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

С целью интенсификации процесса электроэкстракции и повышения качества электролитического осадка осуществляют циркуляцию электролита [3], барботаж сжатым воздухом, подогрев раствора до температуры 50–65 °С [2], нестационарный электролиз [4] и т. д. Такие приемы дают возможность повысить предельную плотность тока осаждения металла i_L , которая является основным параметром, ограничивающим диапазон рабочих плотностей тока. Так, в работе [2] за счет подогрева рабочего раствора до 65 °С и интенсивной циркуляции электролита достигнуто увеличение предельной плотности тока в 1,2–1,5 раза.

Концентрированные растворы сульфата меди широко применяются также в гальванотехнике для нанесения защитных и функциональных покрытий, в гидрометаллургии при электрорафинировании меди. Особенность электроэкстракции по сравнению с указанными процессами заключается в использовании нерастворимых анодов и постепенном уменьшении концентрации в растворе ионов осаждающегося металла. Это приводит к снижению во времени предельной плотности тока i_L , которая определяется, главным образом, составом электролита. Рабочая плотность тока i_p обычно составляет определенную долю от i_L , поэтому возникает необходимость соответственного уменьшения i_p из-за опасности нежелательного образования дисперсных формирований на поверхности катода.

Поскольку на нерастворимом аноде происходит реакция выделения кислорода, кислотность раствора возрастает во времени, что, наряду с уменьшением содержания меди, влияет на величину i_L .

В научно-технической литературе приведены алгоритмы снижения во времени рабочей плотности тока электроэкстракции компактной меди из гидрометаллургических растворов и из растворов переработки медьсодержащих отходов. В [5, 6] исходным принципом для расчета алгоритма было известное из гальванотехники положение, что наиболее мелкокристаллические плотные гладкие осадки металлов можно получить при плотностях тока, которые близки к половине предельной плотности тока [7]. Однако требования к морфологии катодной электроэкстракционной меди не являются такими жесткими, как для гальванопокрытий. Основными требованиями к компактной катодной меди в гидрометаллургии является монолитность осадка, отсутствие дисперсных формирований и сферолитных агломератов, легко отделяющихся от основного осадка. С ростом толщины электролитического осадка меди увеличивается его шероховатость, что приводит к увеличению истинной площади катода по сравнению с геометрической и, соответственно, к снижению истинной плотности тока. Учитывая эти факторы, можно предположить, что процесс электроэкстракции меди можно ускорить, применяя рабочую плотность тока, которая превышает половину предельной.

В работе [8] отношение i_p/i_L принято равным 0,7, но обоснование этой величины отсутствует. Отношение i_p/C_m выбирали [9] как некоторое среднее значение на основе данных промышленного электролиза меди из сульфатных электролитов (было принято $k=0,05$ А·дм/г). Но в промышленном электролизе обычно применяют проток и нагрев электролита. Кроме того, определение предельной плотности тока во всех перечисленных работах выполнено без учета влияния на эту величину кислотности электролита, которая значительно повышается в процессе электроэкстракции.

3. Цели и задачи исследования

Цель работы – определение зависимости величины предельного тока от концентрации основных компонентов гидрометаллургического раствора в технологически обоснованном диапазоне электроосаждения

компактной меди; экспериментальное определение максимальных рабочих плотностей тока образования компактных медных осадков; разработка наиболее продуктивного электрического режима извлечения компактной меди без нагрева и перемешивания электролита.

Повышение температуры и использование других способов увеличения предельной плотности тока позволит достичь дополнительного ускорения процесса согласно известным закономерностям.

Для достижения поставленной цели решались такие задачи:

1. Установление количественной зависимости величины предельной плотности тока осаждения меди от концентрации медного купороса и серной кислоты, изменяющихся в процессе электроэкстракции.
2. Определение максимально допустимой рабочей плотности тока, которая обеспечивает образование компактного медного осадка без дендритов и порошка.
3. Расчет алгоритма ступенчатого уменьшения рабочей плотности тока с учетом изменения во времени предельного тока для обеспечения высокой продуктивности процесса
4. Измерение напряжения на электродах и оценка удельного расхода электроэнергии на электроэкстракцию меди в режиме ступенчатого снижения тока.

4. Материалы и методы исследования влияния состава раствора электроэкстракции на величины предельной и рабочей плотностей тока осаждения меди, морфологию катодной меди

4.1. Материалы, используемые при эксперименте

Объектом исследований являлись растворы сульфата меди с концентрацией $C_m = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 40–200 г/дм³ и разным содержанием серной кислоты (Ск). Для приготовления модельных растворов использовали сернокислую медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки (чда) и H_2SO_4 марки (хч); растворы готовили на дистиллированной воде. Рабочая температура составляла 20 ± 2 °С. Эксперименты проводили в стеклянной прямоугольной ячейке размерами 50x32x20 мм; рабочий объем электролита составлял 20 см³, расстояние между электродами – 50 мм. Катодами были прямоугольные образцы медной фольги марки М0 размерами 1x2 см²; торцы и нерабочую поверхность образцов изолировали нитролаком. Соотношение между площадью катода и объемом электролита составляло 0,1 см⁻¹ и отвечало технологически принятому для промышленных электроэкстракционных ванн [1, 2].

4.2. Поляризационные измерения

Величины предельной плотности тока осаждения меди определяли по катодным поляризационным кривым. Поляризационные измерения проводили в гальванодинамическом режиме со скоростью развертки тока 20 мА/с при помощи потенциостата ПИ – 50-1-1. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлор-серебряного электрода сравнения. Вспомогательным электродом (анодом) служила прямоугольная пластина из меди марки М1 площадью 4 см². Подготовка образцов перед снятием поляризационных кривых заключалась в обезжиривании вен-

ской известью и активации в 10 % растворе серной кислоты. Непосредственно перед поляризационными измерениями на образцы наносили свежий слой меди в рабочем растворе при плотности тока 0,5 А/дм² в течение 3 минут и затем образцы выдерживали без тока до установления стационарного потенциала.

4. 3. Методика определения максимально допустимой рабочей плотности тока формирования компактных осадков меди

Опыты по осаждению меди с истощением раствора (электроэкстракцию) проводили в той же ячейке, но в качестве анода использовали свинцовую пластину, покрытую слоем PbO₂, с рабочей площадью 3,5 см². Формирование слоя PbO₂ осуществляли путем анодной поляризации свинца в течение часа в 2 н растворе H₂SO₄ при плотности тока 3 А/дм². В качестве катода использовали не обезжиренную и не активированную медную фольгу с целью дальнейшего отделения осадка.

Катодный выход по току меди Вт определяли массометрическим методом. Взвешивания проводили на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до 5·10⁻⁵ г.

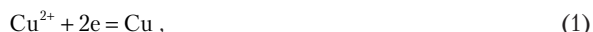
Для определения верхних токовых пределов образования осадков приемлемого качества был использован метод сканирования, который заключался в следующем. Электроосаждение проводили при определенном значении плотности тока в диапазоне (0,5–1) i_L с использованием медных анодов для сохранения постоянной концентрации ионов меди. В случае получения осадка меди приемлемого качества плотность тока увеличивали на (0,025–0,05) i_L; если же качество осадка ухудшалось (появлялось значительное количество сферолитов по краям, которое сопровождалось потемнением осадка), плотность тока, наоборот, уменьшали на такую же долю i_L.

Качество образцов катодной меди оценивали по фотографиям, полученным при помощи цифровой фотокамеры с использованием микроскопа МБС-9 и специального программного обеспечения, позволяющего фиксировать масштаб изображения.

5. Исследование влияния состава раствора на величину предельной и оптимальной рабочей плотностей тока

5. 1. Зависимость предельной плотности тока от состава раствора

Основными процессами электроэкстракции в сернокислых растворах являются восстановление ионов меди на катоде и выделение кислорода на аноде:



Протекание на катоде побочной реакции восстановления водорода исключено при положительных потенциалах осаждения компактной меди, а скорость восстановления растворенного кислорода является несоизмеримо малой по сравнению со скоростью осаждения меди в концентрированных растворах. Поэтому выход по току меди Вт практически равен 100 %. В случае неудовлетворительного качества осадка может

быть получено заниженное значение Вт из-за осыпания дендритов или порошка.

Анодная реакция (2) может оказывать влияние на катодную из-за изменения кислотности раствора. Так, при малой концентрации кислоты массоперенос ионов меди к катоду может осуществляться не только диффузией, но и миграцией. Участие миграции в массопереносе можно выявить по поляризационным кривым в электролитах с постоянной достаточно высокой концентрацией ионов меди (С_м=200 г/дм³) и разной концентрацией кислоты (рис. 1). Как показывают результаты поляризационных измерений, с увеличением С_к от 10 до 30 г/дм³ наблюдается резкое уменьшение величины предельного тока (рис. 2). Аномально высокое значение i_L при С_к=10 г/дм³ может быть обусловлено влиянием миграционной составляющей массопереноса ионов меди. При дальнейшем увеличении С_к приближительно до 90 г/дм³ происходит постепенное снижение предельной плотности тока, а далее i_L уже практически не зависит от содержания кислоты (рис. 2), что объясняется полной элиминацией миграционного массопереноса [4].

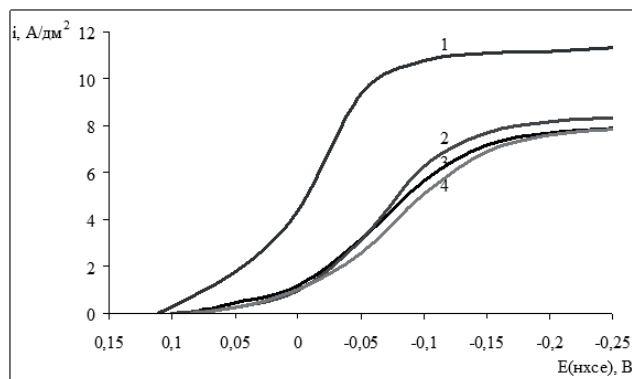


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые меди в растворе, содержащем 200 г/дм³ CuSO₄·5H₂O и H₂SO₄ г/дм³: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 94; 4 – 144

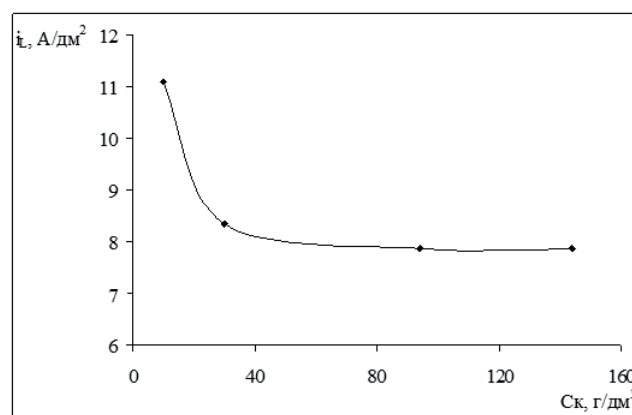


Рис. 2. Зависимость предельной плотности тока осаждения меди i_L в растворе, содержащем 200 г/дм³ CuSO₄·5H₂O, от концентрации кислоты С_к

В условиях работы гидрометаллургических производств [1], начальный состав раствора, направляемый на электроэкстракцию меди, соответствует С_м=200 г/дм³, С_к=30 г/дм³. В этом случае, как следует из

рис. 2, вклад миграции в массоперенос будет незначительным. Однако, изменение S_k и C_m в широких пределах может влиять также на коэффициент диффузии ионов меди D и толщину диффузионного слоя δ [10], а, следовательно, и на коэффициент массопереноса $K_m = D/\delta$ и предельный ток.

С целью определения эмпирической зависимости предельной плотности тока от двух переменных $i_L = f(C_m, S_k)$, было осуществлено ПФЭ по плану первого порядка 2^2 с учетом взаимодействия факторов [11].

Верхний уровень C_m и нижний S_k выбран в соответствии с начальным составом электролита в процессах электроэкстракции [1]. Нижний уровень концентрации медного купороса, до которой целесообразно извлекать компактную медь, составляет 40 г/дм^3 , поскольку дальнейшее осаждение является нерентабельным из-за малой скорости процесса [6]. При этом, как показывают расчеты, концентрация серной кислоты возрастет до 94 г/дм^3 . Исходные данные для ПФЭ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные для модели первого порядка ПФЭ

Фактор	Уровни факторов	
	Нижний (-1)	Верхний (+1)
$S_k, \text{ г/дм}^3$	40	200
$C_m, \text{ г/дм}^3$	30	94

Экспериментальные величины i_L на уровнях значений факторов приведены на рис. 3.

Приведенные на рис. 3 данные показывают противоположное влияние двух выбранных параметров на величину i_L .

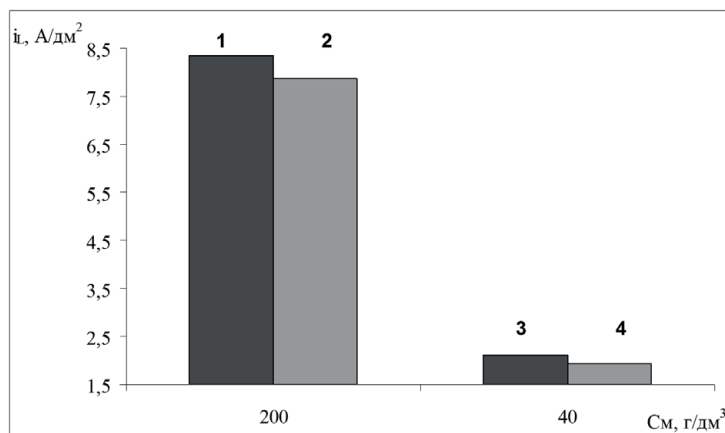


Рис. 3. Гистограмма зависимости предельной плотности тока i_L от концентрации меди C_m при значениях концентрации кислоты $S_k \text{ г/дм}^3$: 1, 3 – 30; 2, 4 – 94

Полученная модель после приведения к реальным координатам и проверки значимости коэффициентов имеет вид (в г/дм^3):

$$i_L = 0,5874 + 0,03987C_m - 0,001563S_k - 0,0000293C_m \cdot S_k \quad (3)$$

Следует отметить, что полученное из экспериментальных данных уравнение (3) может быть пригодным для расчета i_L только в выбранном диапазоне C_m и S_k .

В процессе электроэкстракции меди между C_m и S_k существует четкая взаимозависимость: уменьшение

количества меди ΔC_m в растворе соответствует такому же (по количеству молей) увеличению количества кислоты ΔS_k :

$$\Delta C_m / M_m = \Delta S_k / M_k, \quad (4)$$

где M_m и M_k – молярные массы сернокислой меди и серной кислоты.

Текущие концентрации медного купороса и серной кислоты в растворе могут быть представлены в виде следующих уравнений:

$$C_m = C_m^0 - \Delta C_m, \quad (5)$$

$$S_k = S_k^0 + \Delta S_k. \quad (6)$$

Совместное решение уравнений (4)–(6) с учетом выбранных начальных значений S_k^0 та C_m^0 и подстановка в (3) дает зависимость i_L от одного параметра $i_L = f(C_m)$:

$$i_L = 0,418 + 0,0373 C_m + 0,0000115 C_m^2. \quad (7)$$

С целью подтверждения адекватности зависимости (7) была получена серия поляризационных кривых в растворах, состав которых отвечает реальным условиям процесса электроэкстракции меди и колеблется в пределах указанных в табл. 1. С учетом уравнений (4)–(6) выбран ряд промежуточных растворов (табл. 2), которые имитируют изменение состава электролита при электроэкстракции меди.

Таблица 2

Предельные плотности тока в растворах, состав которых отвечает условиям электроэкстракции меди

$C_m, \text{ г/дм}^3$	$S_k, \text{ г/дм}^3$	$i_L, \text{ A/дм}^2$	
		Экспериментальная	Рассчитанная по уравнению (7)
200	30	8,34	8,338
160	46	7,10	6,680
120	62	5,10	5,060
80	78	3,40	3,476
40	94	1,91	1,928

В диапазоне исследуемых составов растворов экспериментальные данные и рассчитанные по уравнению (7) (табл. 2) с достаточно высокой точностью аппроксимируются уравнением:

$$i_L = 0,0401 C_m + 0,2842. \quad (8)$$

Полученное уравнение (8) является наиболее простым и удобным для расчета предельной плотности тока электроэкстракции меди по мере уменьшения ее концентрации с учетом изменения кислотности электролита в выбранных пределах.

5. 2. Определение оптимального значения плотности тока формирования компактной меди приемлемого качества

Разработка токового режима электроэкстракции меди предусматривает определение максимальной ра-

Таблица 4

Параметры определения оптимального токового предела образования компактной меди при длительности осаждения 2000 с

№	Концентрация составляющих, г/дм ³	Расчетная величина i_L , А/дм ²	Максимальная – рабочая плотность тока i_p , А/дм ²	Прирост толщины, мкм	Со-отношение i_p/i_L
1	CuSO ₄ ·5H ₂ O–200	8,30	6,85	50	0,825
	H ₂ SO ₄ – 30				
2	CuSO ₄ ·5H ₂ O–120	5,10	4,21	26	0,825
	H ₂ SO ₄ –62				
3	CuSO ₄ ·5H ₂ O–40	1,91	1,24	12	0,650
	H ₂ SO ₄ –94				

бочей плотности тока формирования компактных осадков металла для электролита, состав которого изменяется во времени. Для экспериментов было выбрано три раствора, состав которых отвечает начальным, средним и конечным условиям электроэкстракции меди (табл. 3, 4). Электроосаждение проводили в ячейке с растворимым анодом с целью сохранения постоянной для данного эксперимента концентрации ионов меди.

Длительность электроосаждения в каждом эксперименте была одинаковой, как это рекомендовано для процесса электроэкстракции со ступенчатым уменьшением плотности тока [5, 6] и составляла 2000 с. Прирост толщины осадков меди за одинаковый интервал времени уменьшается соответственно снижению концентрации меди и плотности тока (табл. 3, 4). Внешний вид и качество поверхности образца оценивали при помощи микрофотографий полученных осадков. В табл. 3 для сравнения приведены фотографии фрагментов катодных осадков, наиболее уязвимых для формирования дисперсных образований – нижние угловые фрагменты электродов.

В ходе экспериментов было установлено, что при концентрации CuSO₄·5H₂O – 200 и 120 г/дм³ и соответствующем содержании H₂SO₄ – 30 и 62 г/дм³ осадки меди приемлемого качества получаются при $i_p/i_L \leq 0,825$ (табл. 3, 4). При концентрациях CuSO₄·5H₂O 40 и H₂SO₄ – 94 г/дм³ токовый предел снижается до $i_p=0,65 i_L$, то есть при уменьшении концентрации меди и увеличении кислоты происходит снижение максимального допустимого предела i_p/i_L для формирования плотных осадков меди без дендритных и порошковых агломератов.

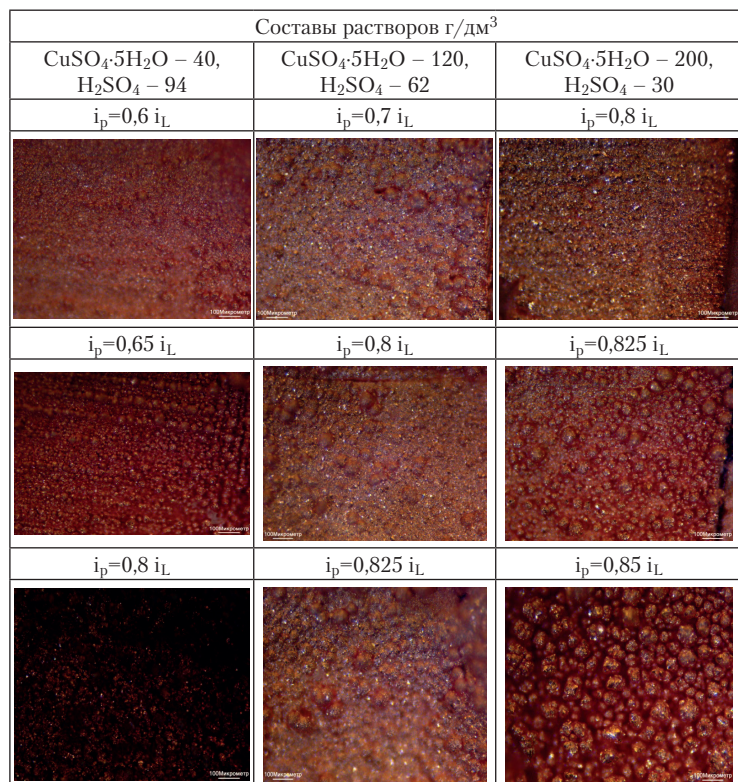
Полученные экспериментальные значения i_p (табл. 4) можно аппроксимировать таким линейным уравнением:

$$i_{p1} = 0,035 C_m - 0,098 . \tag{9}$$

Следует отметить, что определение i_p / i_L осуществляли в отдельных опытах на образцах с исходной гладкой поверхностью меди. Но в реальном процессе электроэкстракции по мере непрерывного наращивания толщины осадка его поверхность становится все более шероховатой. Соответственно истинная площадь поверхности осадка меди будет расти, а истинная плотность тока уменьшатся. Исходя из этого, было предложено использование рабочей плотности тока, которая соответствует постоянной доле предельного тока $i_p = 0,825 i_L$. Тогда из уравнения (8) была получена следующая зависимость:

Таблица 3 $i_{p2} = 0,033 C_m + 0,235. \tag{10}$

Поверхности осадков меди полученных за 2000 сек электроосаждения при $i_p/i_L = \text{const}$



Такой режим позволит несколько увеличить продуктивность процесса электроэкстракции.

Уравнения (9) и (10) могут быть использованы для разработки гальваностатических режимов электроэкстракции меди с уменьшением плотности тока.

5. 3. Режимы электроосаждения с уменьшением рабочей плотности тока в соответствии с истощением раствора по меди

Режимы электроосаждения со ступенчатым уменьшением рабочей плотности тока во времени приведены в работах [5–9]. В данной работе, в отличие от [5–9], экспериментально подтверждено, что рабочая плотность тока может превышать половину предельной. Последнее должно привести к ускорению электроэкстракции металла.

Предлагается два способа расчета поэтапного (ступенчатого) снижения плотности тока осаждения меди при постоянной длительности каждого этапа (Δt). В обоих способах принимали $\Delta t=2000 \text{ сек}=0,556 \text{ час}$.

Согласно первому способу (график 1 на рис. 4) начальное рабочее значение плотности тока рассчитывается по уравнениям (9) или (10) для исходной концентрации $C_m^0 =$

$=200 \text{ г/дм}^3$. Каждое следующее значение рабочей плотности тока рассчитывается для концентрации медного купороса, которая получается в начале данного этапа (в конце предыдущего).

Согласно второму способу (график 2 на рис. 4) рабочие значения плотности тока рассчитывается для концентрации медного купороса, которая образуется в конце данного этапа (в начале следующего).

Способ 1 характеризуется несколько большими, чем для графика 2 (рис. 4), рабочими плотностями токов, то есть, большей продуктивностью. Но при его использовании постоянное значение i_p поддерживается без учета постепенного снижения C_m и, соответственно i_L в течение этапа. В этом случае возникает опасность превышения токового предела в конце каждого этапа и ухудшения качества осадка. Зависимость 2 заранее предусматривает снижение i_L в течение этапа.

Наилучшим вариантом было бы плавное уменьшение величины i_p по зависимости 3, рис. 4.

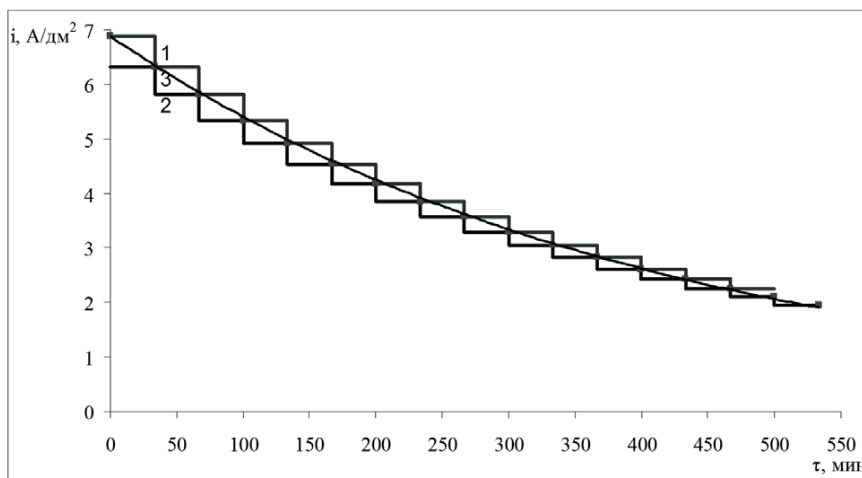


Рис. 4. Графики ступенчатого (1,2) и плавного (3) снижения плотности тока во времени при $i_p/i_L=0,825$, рассчитанные с использованием уравнения (10): 1 — по первому способу; 2 — по второму способу; 3 — график плавного снижения рабочей плотности тока

График 3 имеет экспоненциальную форму и для постоянного соотношения $i_p=0,825 i_L$ достаточно точно описывается уравнением:

$$i_p = 6,88 \cdot e^{-0,0024\tau} \quad (R^2=0,999). \quad (11)$$

В этом уравнении предэкспоненциальный коэффициент отвечает начальной плотности рабочего тока.

В работах [8, 9] приведено аналогичное по форме уравнение в общем виде, однако его вывод сделан без учета влияния концентрации серной кислоты на величину i_L и, следовательно, i_p , и без обоснования величины токового предела i_p/i_L .

6. Практическая реализация электроэкстракции меди со ступенчатым снижением тока во времени

Разработанные режимы процесса электроэкстракции стали базой для практического выбора оптималь-

ного высокопродуктивного токового режима получения высококачественной катодной меди. В связи с трудностями реализации в промышленности программируемого режима плавного снижения тока по экспоненциальной зависимости, перспективным является применение ступенчатого уменьшения рабочей плотности тока.

Продуктивность разработанных режимов оценивали, исходя из изменения во времени концентраций C_m та C_k (рис. 5). Было установлено, что выход по току меди в пределах концентраций $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $C_m=(200-40) \text{ г/дм}^3$ в среднем составляет 99,7 %, то есть близок к 100 %. Это подтверждает справедливость вывода математических зависимостей без учета V_t .

Как видно из рис. 5, наиболее продуктивным является режим (первый способ), где плотность тока соответствует начальным на данном этапе значениям концентраций медного купороса (линия 1, рис. 5): за 500 мин достигается $C_m=47,6 \text{ г/дм}^3$. Вторым по продуктивности является второй способ,

где плотность тока соответствует конечным на данном этапе значениям концентрации (кривая 2, рис. 5): за 500 мин достигается $C_m=60,5 \text{ г/дм}^3$. В этих режимах поддерживали $i_p/i_L=0,825$. Наименее продуктивным является режим, который учитывает уменьшение во времени соотношение i_p/i_L (уравнение 9): за 500 мин достигается $C_m=64 \text{ г/дм}^3$.

Сравнение морфологии катодных осадков, полученных с применением разных токовых режимов, представлено на рис. 6.

Во всех случаях осадки полученной катодной меди являются компактными, но, как видно из рисунка 6, нижняя часть катода покрыта дендритно-сферолитными образованиями, наиболее выраженными по краям. Осадок, полученный по второму

способу с использованием уравнения (10) является более равномерным и плотнее сформированным в сравнении с осадком, полученным по первому способу. Учет снижения i_p/i_L в ходе процесса (табл. 4), несмотря на несколько меньшие рабочие плотности тока, не дает улучшения качества осадка получаемой меди.

Таким образом, для наиболее продуктивного процесса электроэкстракции рекомендован ступенчатый режим уменьшения рабочей плотности тока, рассчитанного по C_m в конце каждого этапа. Соотношение рабочей и предельной плотности тока целесообразно поддерживать $i_p/i_L=0,825$.

В процессе электроосаждения измеряли напряжение на ячейке. Было установлено, что изменение напряжения на ячейке в целом отображает ступенчатое уменьшение рабочей плотности тока и составляет 3,2–2,1 В. На основе экспериментальных данных был осуществлен расчет удельных затрат электроэнергии на электроэкстракцию меди по формуле:

$$W_{\Pi} = \sum \frac{U_i I_i \tau_i}{m_i} \tag{11}$$

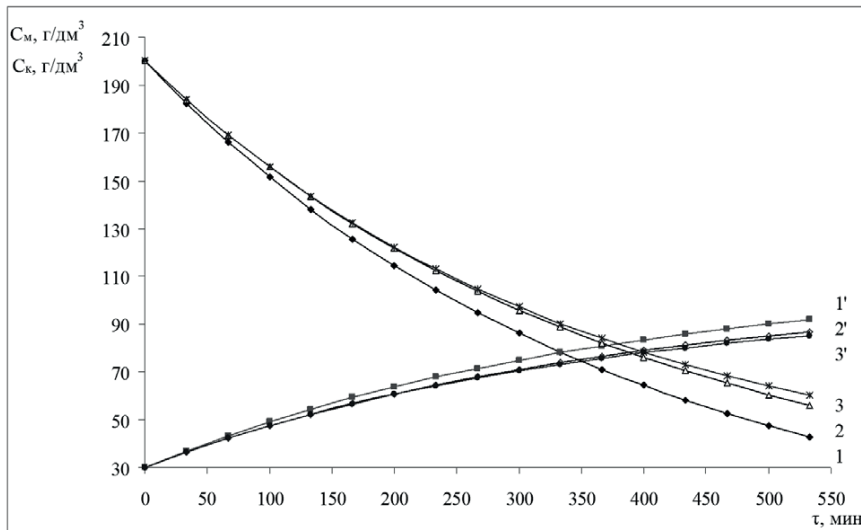


Рис. 5. Изменение во времени C_m и C_k для токовых режимов: 1,1' – рассчитанного по C_m в начале каждого этапа, $i_p/i_L=0,825$; 2,2' – рассчитанного по C_m в конце каждого этапа, $i_p/i_L=0,825$; 3,3' – рассчитанного по C_m в конце каждого этапа, i_p/i_L изменялось в интервале $0,825 - 0,65$

затраты электроэнергии составили приблизительно 2000 кВт·час/т меди. По данным источника [1] удельные затраты электроэнергии на электроэкстракцию меди составляют в среднем 2200–2800 кВт·час/т. Выявленное в данной работе уменьшение энергозатрат на получение меди обусловлено оптимизацией снижения во времени рабочей плотности тока.

Разработанный режим электроэкстракции меди можно сравнить с известными промышленными технологиями [2], параметры которых приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что разработанный стационарный режим осаждения не уступает по продуктивности промышленным технологическим способам электроэкстракции, в которых применяются специальные приемы для интенсификации процесса. Использование предложенного подхода к оптимизации токовых режимов позволит достичь дополнительного ускорения процесса электроэкстракции.

Использование предложенного подхода к оптимизации токовых режимов позволит достичь дополнительного ускорения процесса электроэкстракции.

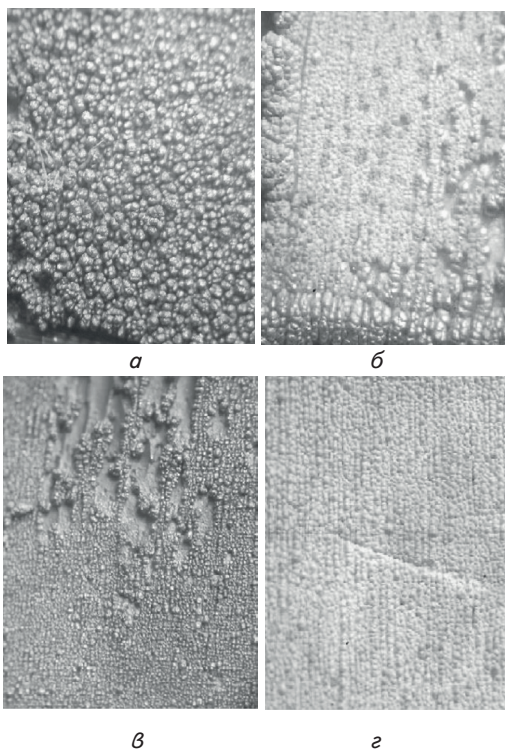


Рис. 6. Поверхность нижних угловых (а, б) и центральных (в, г) фрагментов катодных осадков меди (фотографии выполнены при увеличении x32): а, в – режим осаждения, разработанный по первому способу с использованием уравнения (10); б, г – режим осаждения, разработанный по второму способу с использованием уравнения (10)

При расстоянии между электродами 50 мм и наличием на аноде чехла из хлориновой ткани удельные

Таблица 5
Сравнение величин рабочих плотностей тока в технологических гальванических ячейках разных типов [2]

Тип электроэкстракционной ячейки	Значение рабочей плотности тока, А/дм ²	
	В начале процесса	В конце процесса
1. Обычная стационарная ячейка с ламинарным протоком электролита	3,5	1,1
2. Цилиндрические ячейки с усиленной циркуляцией электролита	6	2,5
3. Стационарная ячейка с патрубками на катодной поверхности, которые обеспечивают высокую скорость потока электролита	10	4,3
4. Стационарная гальваническая ячейка без протока электролита при температуре 20±2°С, предложенная в данной работе	6,34	2

7. Выводы

В данной работе на основе экспериментальных исследований получена математическая зависимость изменения предельной плотности тока осаждения меди i_L по мере снижения ее содержания в растворе и увеличения концентрации серной кислоты в процессе электроэкстракции. Изучено влияние состава раствора на морфологию осадков меди, полученных при различных плотностях тока i_p , и определены токовые пределы i_p/i_L получения компактной катодной меди: $i_p=0,825 i_L$.

Предложены варианты режимов электроосаждения меди со ступенчатым и плавным снижением

плотности тока и рекомендован оптимальный режим, сочетающий высокую продуктивность и приемлемое в гидрометаллургии качество осажденной меди.

Показано, что разработанный подход к оптимизации токового режима позволяет снизить удельные затраты электроэнергии на электролитическое извлечение меди из растворов.

Сравнение полученных результатов с литературными данными свидетельствует о том, что разработанный токовый режим электроосаждения является более продуктивным, чем известные, используемые для электроэкстракции в стационарных ячейках.

Литература

1. Schlesinger, M. E. Extractive Metallurgy of Copper, 5th Edition [Text] / M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport. – Elsevier. – 2011. – 472 p.
2. Beukes, N. T. Copper electrowinning: theoretical and practical design [Text] / N. T. Beukes, J. Badenhorst // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2009. – P. 343–356.
3. Houlachi, G. E. Copper Electrowinning and Electrorefining 5th Edition [Text] / G. E. Houlachi, J. D. Edwards, T. G. Robinson // Metsoc Publication, Cu 2007. – Vol. 5. – P. 703.
4. Гамбург, Ю. Д. Какие формы импульсного тока целесообразно применять на практике [Текст] / Ю. Д. Гамбург // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – № 4. – С. 60–65.
5. Донченко, М. І. Ступеневий гальваностатичний режим електроекстракції міді із сульфатних розчинів вилуговування природної руди [Текст] / М. І. Донченко та ін. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2012. – № 2. – С. 137–143.
6. Донченко, М. І. Електрохімічне отримання міді з карбонатної руди [Текст] / М. І. Донченко та ін. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 6. – С. 103–110.
7. Берсирова, О. Л. Зависимость размеров блоков электролитического серебра от перенапряжения разряда его комплексных ионов [Текст] / О. Л. Берсирова // Доповіді НАН України. – 2008. – № 5. – С. 137–140.
8. Бобров, М. Н. Стабилизация качества продукта при электролизе на истощение в процессах утилизации концентрированных отходов гальванических производств [Текст] / М. Н. Бобров, Т. В. Горева, Ю. П. Хранилов // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, Вып. 12. – С. 50–52.
9. Бобров, М. Н. Технология извлечения меди в компактном виде из концентрированных медьсодержащих солевых отходов [Текст]: автореф. ... дис. канд. тех. наук: 05.17.03 / М. Н. Бобров. - ГОУ ВПО «Вятский государственный университет». – Казань, 2011. – 20 с.
10. Никоненко, С. В. Смысл коэффициента диффузии в уравнении Пирса для расчета предельной плотности тока. Результаты численного анализа / С. В. Никоненко и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2009. - Т. 13, № 3. – С. 320–326.
11. Семенов, С. А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Т. 1 [Текст]: уч.-метод. пос. / С. А. Семенов. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. – 93 с.