

УДК 669.537.4

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-20-24

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СУРЬМЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЦИНКА

© 2015 г. **В.М. Алкацев, М.И. Алкацев, И.В. Дарчиев, В.А. Линьков**Северо-Кавказский горно-металлургический институт (СКГМИ)
(государственный технологический университет), г. Владикавказ*Статья поступила в редакцию 25.05.14 г., доработана 24.06.14 г., подписана в печать 27.06.14 г.*

Исследовано влияние ионов сурьмы (Sb^{3+}) в диапазоне концентраций 0,001–0,200 мг/л на выход по току цинка при электролизе сульфатных растворов. Установлено, что сурьма, в отличие от германия и олова, в определенных условиях способствует увеличению выхода цинка по току. Обусловлено это тем, что в процессе электролиза на отдельных участках катода осаждается сплав цинка с сурьмой, обладающий более положительным, чем цинк, потенциалом, в результате чего разряд ионов цинка протекает в режиме деполяризации с более высоким выходом по току. Снижение выхода по току цинка при доле сурьмы более 0,2 мг/л связано с превалированием действия гальванических пар сурьмы с цинком над электролизом с деполяризацией. Установлено, что сурьма усиливает отрицательное влияние кобальта на выход по току цинка вследствие образования сплава кобальта с сурьмой, на котором перенапряжение выделения водорода меньше, чем на цинке.

Ключевые слова: электролиз цинка, выход по току цинка, сурьма и ее сплавы.

Для цитирования: Алкацев В.М., Алкацев М.И., Дарчиев И.В., Линьков В.А. Некоторые особенности влияния сурьмы на показатели электролиза цинка // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 20–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-20-24.

Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Darchiev I.V., Lin'kov V.A.

Certain peculiarities of the influence of antimony on electrolysis parameters of zinc

The influence of antimony ions (Sb^{3+}) in a concentration range of 0,001–0,200 mg/L on the current yield of zinc during the electrolysis of sulfate solutions is investigated. It is established that antimony, in contrast to germanium and tin, promotes an increase in current yield of zinc under definite conditions. This is caused by the fact that the alloy of zinc with antimony, which possesses the potential more positive compared with zinc, is deposited on separate cathode segments, due to which, the discharge of zinc ions proceeds in the depolarization mode with a higher current yield. A decrease in the current yield of zinc with the fraction of antimony higher than 0,2 mg/L is associated with the prevalent effect of galvanic pairs of antimony with zinc over the electrolysis with the depolarization. It is established that antimony enhances the negative effect of cobalt on the current yield of zinc due to the formation of the alloy of cobalt with antimony, on which the isolation overvoltage of hydrogen is lower than on zinc.

Keywords: electrolysis of zinc, current yield of zinc, antimony and its alloys.

Citation: Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Darchiev I.V., Lin'kov V.A. Nekotorye osobennosti vliyaniya sur'my na pokazateli elektroliza tsinka. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 20–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-20-24.

Введение

Роль сурьмы в электролизе цинка является многофункциональной. Можно отметить ее прямое влияние на выход по току цинка (η) и усиление под действием ее ионов «вредного» воздействия кобальта на показатель η .

В зависимости от условий электролиза на катоде параллельно с осаждением цинка могут протекать следующие процессы: осаждение сурьмы, осаждение сплава сурьмы с цинком (антимонида цинка ZnSb), осаждение сплава кобальта с сурьмой (анти-

Алкацев М.И. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов СКГМИ (362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44). Тел.: (8672) 40-73-29. E-mail: mikchail@list.ru.

Алкацев В.М. — канд. техн. наук, доцент, зав. этой кафедрой. Тел. и e-mail те же.

Дарчиев И.В. — инженер-металлург, ассистент той же кафедры.

Линьков В.А. — канд. техн. наук, профессор той же кафедры.

мониды кобальта CoSb) и образование газообразного гидроксида сурьмы (стибина SbH_3).

Роль сурьмы и других «вредных» примесей при электролизе цинка рассмотрена в учебниках по металлургии свинца и цинка [1–7].

Влияние сурьмы на выход по току цинка

В работах [8, 9] установлено, что влияние сурьмы на выход по току цинка является экстремальным с максимумом. Разработана математическая модель процесса. Следует отметить, что нелинейность такого влияния сурьмы впервые в 1968 г. экспериментально обнаружил Г.М. Штейнгатт (тогда директор завода «Электроцинк», г. Владикавказ). Авторы [2] наличие максимума на указанной кривой объяснили повышенным содержанием органических примесей в электролите.

На рис. 1 показано раздельное и совместное (с другими примесями) влияние сурьмы на выход по току цинка в следующих условиях: состав электролита, г/л: [Zn] — 60, $[H_2SO_4]$ — 60, клей животный — 0,01; плотность тока $J = 600 \text{ A/m}^2$, температура $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из рис. 1 следует, что сурьма при одиночном использовании в диапазоне концентраций 0,001–0,200 мг/л увеличивает выход по току цинка. Для объяснения этого факта предложен следующий физический смысл происходящего: в процессе электролиза на отдельных участках катода осаждается

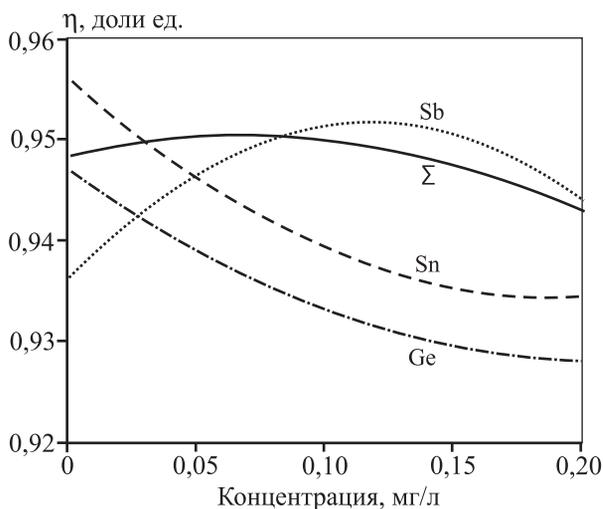


Рис. 1. Зависимость выхода по току цинка (η) от концентрации примесей — раздельной (Sb, Sn и Ge) и совместной ($\Sigma = \frac{1}{3}Sb + \frac{1}{3}Sn + \frac{1}{3}Ge$)

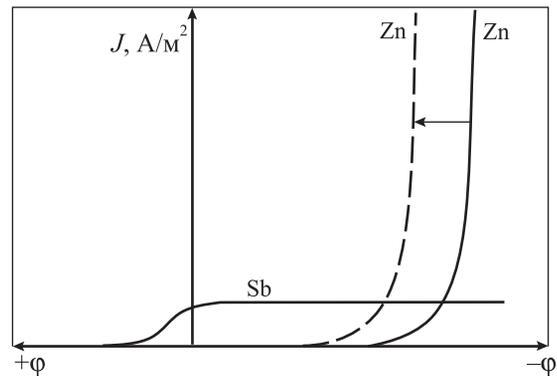


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые цинка в режиме поляризации (сплошные кривые) и деполяризации (штриховые), а также сурьмы в режиме предельной плотности тока

сплав цинка с сурьмой ZnSb (антимонид цинка), обладающий более положительным, чем цинк, потенциалом, в результате чего разряд части ионов цинка протекает в режиме деполяризации с более высоким выходом по току.

Снижение величины η при $[Sb] > 0,2 \text{ мг/л}$ связано с преобладанием действия гальванических пар Sb и Zn над режимом деполяризации. Более подробно о получении сплавов металлов электролизом рассмотрено в [10, 11].

График $\eta_{\Sigma} = f(Sb, Sn, Ge)$ выполнен на основе экспериментально полученной модели для смеси:

$[Me_{\Sigma}]$, мг/л.....	0,001	0,05	0,10	0,15	0,20
η_{Σ}	0,948	0,950	0,950	0,947	0,943

Регрессионная модель выглядит следующим образом:

$$\eta_{\Sigma} = 0,948 + 0,0606[Me_{\Sigma}] - 0,4319[Me_{\Sigma}]^2, \quad (1)$$

где $[Me_{\Sigma}]$ — суммарная концентрация примесей, мг/л; $\eta_{\max} = 0,950$ при $[Me] = 0,070 \text{ мг/л}$.

На рис. 2 (в демонстрационном варианте) показаны поляризационные кривые цинка в режиме как поляризации, так и деполяризации, с одной стороны, и осаждения сурьмы в режиме предельного тока — с другой.

Согласно производственным данным [12, 13], медный порошок получают электролизом в следующих условиях: состав электролита, моль/л: $[CuSO_4] = 0,1 \div 0,2$, $[H_2SO_4] = 0,5 \div 1,0$; $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $J = 1000 \div 2000 \text{ A/m}^2$, циркуляция электролита — $50 \div 60 \text{ л/мин}$. В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии применительно к порошкам промышленного назначения:

$$J = 1,0 \cdot 10^4 \text{ [Me]}, \quad (2)$$

где J — предельная плотность тока, необходимая для образования на катоде металлического порошка, А/м^2 ; $[\text{Me}]$ — концентрация в электролите металла, образующего порошок, моль/л.

Формула (2) в равной мере применима и к другим металлам (в данном случае сурьме), стандартный потенциал которых в электрохимическом ряду напряжений находится положительнее марганца ($\varphi_0 > -1,0 \text{ В}$).

Следует при этом иметь в виду, что в растворе концентрация кислоты должна быть достаточной для того, чтобы предотвратить образование на катоде гидратов металлов и, кроме того, обеспечить высокую электропроводность электролита.

Синергетическое влияние сурьмы на выход по току цинка при электролизе растворов, содержащих кобальт

На рис. 3 показано влияние сурьмы на процесс усиления отрицательного воздействия кобальта на выход по току цинка. В электролитах, содержащих в качестве примеси только кобальт, даже при высоких его концентрациях (до 100 мг/л) выход по току цинка снижается незначительно. Однако с введением в электролит сурьмы (до 0,5 мг/л) величина η резко падает, т.е. возникает так называемый синергетический эффект, когда одно вещество (Sb) усиливает влияние другого вещества (Co) на показатель η . Условия электролиза: состав электролита — $[\text{Zn}] = 100,0 \text{ г/л}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 100,0 \text{ г/л}$; $J = 700 \text{ А/м}^2$; $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 2 \text{ ч}$.

Математическая обработка экспериментальных данных [14] позволила получить следующие линейные модели влияния кобальта на выход по току цинка без присутствия в растворе сурьмы и при ее наличии:

$$\eta(\text{Co}) = 0,968 - 0,662 \cdot 10^{-3} [\text{Co}], \quad (3)$$

$$\eta(\text{Co, Sb}) = 0,738 - 0,678 \cdot 10^{-2} [\text{Co}]. \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4), а также рис. 3 следует, что при электролизе растворов, не содержащих сурьму, изменения концентрации кобальта от 0,5 до 100 мг/л вызывают уменьшение выхода по току цинка лишь на 6,6 %, в то время как при наличии в растворах сурьмы ($[\text{Sb}] = 0,5 \text{ мг/л}$) наблюдается снижение η на 67,5 %, что в 10,6 раз больше.

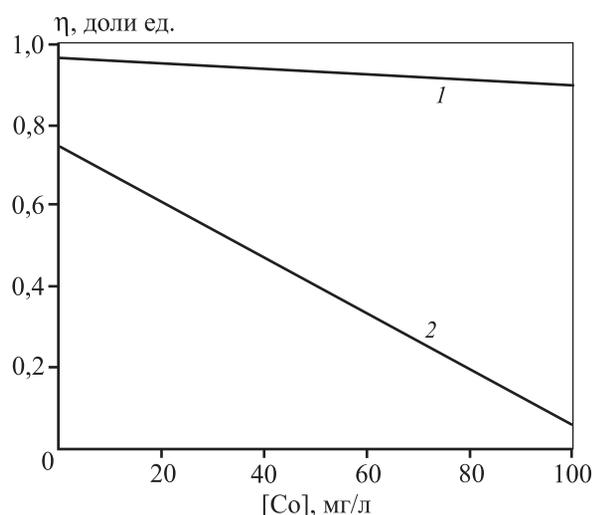
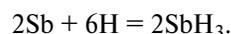
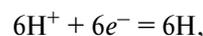
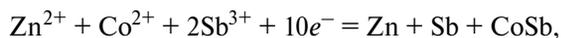


Рис. 3. Зависимости выхода по току цинка от концентрации кобальта в электролите
1 — без сурьмы, 2 — с ее добавкой 0,5 мг/л

Ниже приведены протекающие на цинковом катоде процессы осаждения цинка, сурьмы и сплава кобальта с сурьмой CoSb , усиливающего отрицательное влияние на выход по току цинка вследствие того, что перенапряжение выделения водорода на нем ниже, чем на цинке. Одновременно на катоде происходит процесс образования SbH_3 в результате взаимодействия сурьмы с атомарным водородом:



Роль сурьмы в устранении «трудной сдирки» цинка с поверхности алюминиевых катодов

Для снижения эффекта «трудной сдирки», возникающего при повышенном содержании фтора и хлора в электролите, применяют добавку в электролит сурьмы, которая в режиме предельной плотности тока образует на поверхности алюминиевых катодов тонкий слой порошкообразного осадка, не позволяющего цинку прилипать к матрице. Раствор сурьмы добавляют в ванны непосредственно перед снятием катодного цинка с таким расчетом, чтобы ее концентрация в ванне была не более 0,3 мг/л [3].

Влияние примесей, в частности сурьмы, на процесс электролиза цинка рассмотрено также в работах [15, 16].

Обсуждение результатов

Актуальность проведенного исследования обусловлена прежде всего необходимостью выбора таких режимов электролиза, которые позволили бы получить продукт (в данном случае цинк) высокой марки при минимальном расходе энергии.

Извлечение цинка электролизом из сульфатных растворов относится к разряду энергоемких процессов (3000—3500 кВт·ч/т). В соответствии с законами электрохимии удельный расход энергии при электролизе является функцией многих переменных — таких, как плотность тока, электрохимический эквивалент превращаемого на катоде вещества, температура, наличие «посторонних» ионов в растворе (например, Na_2SO_4), присутствие поверхностно-активных веществ, а также процессы, протекающие на аноде. Ниже приведена обобщенная (на основе законов Фарадея и Ома) формула, связывающая удельный расход энергии при электролизе (W , кВт·ч/т) с напряжением на ванне (U , В), выходом по току (η) и электрохимическим эквивалентом (q , г·А⁻¹·ч⁻¹):

$$W = 1000U/(q\eta). \quad (5)$$

Для случая $U = 3,5$ В, $q = 1,22$ г/(А·ч) и $\eta = 0,92$ удельный расход энергии составляет $W = 3118,3$ кВт·ч/т, а для $\eta = 0,91$ получим $W = 3152,6$ кВт·ч/т. Отсюда следует, что для цинкового завода, производящего 100 тыс. т/год катодного цинка, экономия электроэнергии составит $3,43 \cdot 10^6$ кВт·ч.

Вместе с тем нужно отметить, что при использовании сурьмы необходимо в целях увеличения выхода по току цинка учитывать ограничения, обусловленные следующими факторами:

— активация ионов кобальта и никеля (при наличии их в электролите) сурьмой и существенное снижение, в связи с этим, выхода по току цинка;

— нежелательность загрязнения катодного цинка сурьмой;

— опасность загрязнения атмосферы цеха ядовитым стибинном (SbH_3).

Что касается борьбы с трудной сдиркой катодного цинка, связанной с наличием в электролите хлора и фтора, путем создания электролизом на поверхности алюминиевой матрицы слоя порошкообразной сурьмы, то целесообразнее очистить электролит от фтора и хлора, являющихся вредными примесями. Дело в том, что фтор и хлор (при определенной концентрации их в электролите) электрохимически

разрушают как свинцовый анод, так и алюминиевый катод.

Выводы

1. Сурьма, в отличие от других вредных примесей в цинковых электролитах, ведет себя аномально, а именно: при определенных концентрациях она увеличивает выход по току цинка, существенно усиливает отрицательное воздействие кобальта (никеля) на данный показатель и способна устранять «трудную сдирку» цинка с поверхности алюминиевых катодов.

2. Установлено, что сурьма усиливает отрицательное влияние кобальта на выход по току цинка в результате образования на катоде сплавов сурьмы с цинком и кобальтом (антимонидов цинка и кобальта), на которых перенапряжение выделения водорода меньше, чем на цинке.

3. Использование сурьмы в целях повышения выхода по току цинка и устранения «трудной сдирки» не является конструктивным вследствие возникновения опасности образования ядовитого гидрида сурьмы SbH_3 и разрушения анода и катода.

Литература

1. Лоскутов Ф.М. *Металлургия свинца и цинка*. М.: Металлургиздат, 1956.
2. Лакерник М.М., Пахомова Т.Н. *Металлургия цинка и кадмия*. М.: Metallurgia, 1969.
3. Баймаков Ю.В., Журин А.И. *Электролиз в гидрометаллургии*. М.: Metallurgia, 1977.
4. Снурников А.П. *Гидрометаллургия цинка*. М.: Metallurgia, 1981.
5. Шиврин Г.Н. *Металлургия свинца и цинка*. М.: Metallurgia, 1982.
6. Казанбаев Л.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. *Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз)*. М.: Руда и металлы, 2006.
7. Кляйн С.Э., Козлов П.А., Набойченко С.С. *Извлечение цинка из рудного сырья*. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
8. Алкацев В.М., Алкацев М.И., Линьков В.А., Дарчиев И.В. Влияние примесей в электролите (на примере олова, германия и сурьмы) на выход по току цинка // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2014. No. 3. С. 20—24.
9. Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Linkov V.A., Darchiey I.V. Influence of impurities in electrolyte (tin, germanium and antimony) on current efficiency within electro-winning

- of zinc // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 4. P. 327–330.
10. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
 11. *Гриликес С.Я., Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990.
 12. *Бахчисарайцыян Н.Г., Буркат Г.К., Варыпаев В.Н.* Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, 1990.
 13. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980.
 14. *Алкацев В.М., Еналдиев В.М., Алкацев М.И.* Системный анализ влияния различных факторов на показатели электролиза сульфатных цинковых растворов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 1988. No. 5. С. 46–49.
 15. *Biegler T.I., Frazer E.I.* Effect of impurities on coulombic efficiency in zinc electro-winning // *Res. Rept. CSIRO. Div. Miner Chem.* 1984. P. 96.
 16. *Fosnacht D.R., O'Keefe T.J.* The effects of certain impurities and their interactions on zinc electro-winning // *Met. Trans.* 1983. Vol. 14. No. 1–4. P. 645–655.
 7. *Klyayyn S.E., Kozlov P.A., Naboichenko S.S.* Izvlechenie tsinka iz rudnogo syr'ya [Extraction of zinc from ore raw materials, purification and electrolysis]. Ekaterinburg: UPI, 2009.
 8. *Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Lin'kov V.A., Darchiev I.V.* Vliyanie primesei v elektrolite (na primere olova, germaniya i sur'my) na vykhod po toku tsinka [Influence of impurities in electrolyte on current efficiency of zinc]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2014. No. 3. P. 20–24.
 9. *Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Lin'kov V.A., Darchiev I.V.* Influence of impurities in electrolyte (tin, germanium and antimony) on current efficiency within electro-winning of zinc. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 4. P. 327–330.
 10. *Spravochnik po electrohimii.* Ed. A.M. Sukhotin [Handbook of Electrochemistry. Electrodeposition of alloys]. Leningrad: Khimiya, 1981.
 11. *Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I.* Elektroliticheskie i khimicheskie pokrytiya. Teoriya i praktika [Electrolytic and chemical coatings. Theory and practice. Leningrad: Khimiya, 1990.
 12. *Bakhchisarayts'yan N.G., Burkat G.K., Varypaev V.N.* Praktikum po prikladnoy elektrokhemii [Workshop on applied electrochemistry]. Leningrad: Khimiya, 1990.
 13. *Kiparisov S.S., Libenson G.A.* Poroshkovaya metallurgiya [Powder metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1980.
 14. *Alkatsev V.M., Enaldiev V.M., Alkatsev M.I.* Sistemny analiz vliyaniya razlichnykh faktorov na pokazateli elektroliza sul'fatnykh tzinkovykh rastvorov [System analysis of the impact of various factors on the electrolysis of zinc sulfate solutions]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 1988. No. 5. P. 46–49.
 15. *Biegler T.I., Frazer E.I.* Effect of impurities on coulombic efficiency in zinc electro-winning. *Res. Rept. CSIRO. Div. Miner Chem.* 1984. P. 96.
 16. *Fosnacht D.R., O'Keefe T.J.* The effects of certain impurities and their interactions on zinc electro-winning. *Met. Trans.* 1983. Vol. 14. No. 1–4. P. 645–655.

References

1. *Loskutov F.M.* Metallurgiya svintsa i tsinka [Metallurgy of lead and zinc]. Moscow: Metallurgizdat, 1956.
2. *Lakernik M.M., Pakhomova T.N.* Metallurgiya tsinka i kadmiiya [Metallurgy of lead and kadmium]. Moscow: Metallurgiya, 1969.
3. *Baimakov Yu.V., Zhurin A.I.* Elektroliz v gidrometallurgii [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
4. *Snurnikov A.P.* Gidrometallurgiya tsinka [Hydrometallurgy of zinc]. Moscow: Metallurgiya, 1981.
5. *Shivrin G.N.* Metallurgiya svintsa i tsinka [Metallurgy of lead and zinc]. Moscow: Metallurgia, 1982.
6. *Kazanbaev L.A., Kubasov V.L., Kolesnikov A.B.* Gidrometallurgiya tsinka [Hydrometallurgy of zinc (purification and electrolysis)]. Moscow: Ruda i metally, 2006.