

Электрохимическое выделение меди из металлосодержащих отходов инструментального производства

Студентка IV к. 8 гр. факультета ТОВ Фалей А.А.

Научный руководитель – Курило И.И.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Решение проблемы рационального использования имеющихся в стране сырьевых ресурсов предполагает разработку комплексных экологически безопасных технологий извлечения дорогостоящих металлических компонентов из бракованного и отработанного инструмента, а также отходов инструментального производства. Для решения этой задачи наиболее перспективным является использование электрохимических методов переработки, которые в отличие от распространенных в настоящее время химических методов, позволяют:

- использование разбавленные экологически безопасные растворы;
- исключить образование агрессивных жидких и газообразных продуктов процессов растворения, включая нитрозные газы, хлор, фтор и т.д.;
- обеспечить высокую скорость растворения и производительность;
- избежать безвозвратной потери реагентов;
- организовать замкнутый цикл «переработка металлосодержащих отходов – регенерация рабочих электролитов».

Целью данной работы является исследование процесса электрохимического выделения меди из металлосодержащих отходов на основе сплава Cu–Sn, который в настоящее время широко используется при производстве высококачественного алмазно-абразивного инструмента. В качестве анодов использовали оловянистую бронзу, содержащую, масс. %: Cu – 80, Sn – 20. Катодом служили титановые пластинки. Исследование кинетики электродных процессов и изучение адсорбции ионов-депассиваторов проводили хроновольтамперометрическим методом в щелочных, кислых окислительных и неокислительных электролитах.

Как показали исследования, в щелочных и комплексных электролитах с $pH > 6$ анодное растворение оловянистой бронзы осложнено процессами частичной или полной солевой пассивацией. Дальнейшие исследования процессов рекуперации алмазов в этих электролитах не представляются целесообразным из-за крайне низких анодных выходов по току (1–20 %) и образования малорастворимых продуктов в объеме электролита.

Процесс растворения сплава Cu–Sn в растворах азотной кислоты (1 М HNO_3) протекает практически во всей области потенциалов, что объясняется отсутствием процессов пассивации анода и высокой растворимостью нитратов. Однако, несмотря на высокие скорости растворения сплава, для азотнокислого электролита наблюдается протекание крайне нежелательных побочных процессов с образованием экологически опасных нитрозных газов (NO_x). При этом в процессе электролиза изменение состава электролита, необратимый расход компонентов, что приводит к частой корректировке и замене рабочего раствора. Кроме того, ввиду высокой окислительной способности нитрат-ионов и их катодного восстановления с образованием нитрозных газов, затруднена возможность катодной утилизации растворенных металлов.

При анодном растворении исследуемых образцов в солянокислых электролитах (1 М HCl) практически не наблюдаются области пассивации, что объясняется сильным депассивирующим действием хлорид-ионов. Процесс катодного восстановления металлов протекает в две стадии: в области потенциалов от $-0,4$ до $-0,22$ В – и в области потенциалов от $-0,12$ до $+0,2$ В. Однако промышленное использование концентрированных солянокислых электролитов также затруднено, так как при высокой анодной поляризации наблюдается процесс выделения газообразного хлора.

С точки зрения возможности катодного выделения металлических составляющих сплава Cu–Sn наибольший интерес представляли исследования в сернокислых электролитах. Хроновольтамперометрические исследования процессов катодного осаждения металлов показали, что при растворении оловянистой бронзы в сернокислых растворах наблюдается процесс двухстадийного восстановления ионов меди (в области потенциалов от $-0,33$ до $-0,23$ В и от $-0,15$ до $0,25$ В). Олово накапливается в объеме электролита в виде малорастворимого осадка SnO_2 .

Введение в сернокислый электролит добавок хлорид-ионов в количестве 5 г/л приводит к увеличению предельного тока и, следовательно, скорости осаждения меди в 1,5–2,5. Дополнительное введение сульфат-ионов в сернокислый электролит также несколько увеличивает предельный ток и скорость осаждения меди, а также смещает потенциал начала осаждения металла в область положительных значений.

В сульфат-хлоридных средах в результате образования комплексных ионов $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^{2-}$ концентрация Cu^+ увеличивается. По этой причине при анодном растворении оловянистой бронзы ионизация меди идет по двум механизмам: в одну стадию до двухвалентного состояния и стадийно с образованием одновалентной меди и ее окислением до двухвалентного состояния. Установлено, что

устойчивость одновалентного состояния меди растёт при увеличении концентрации ионов хлора в растворе, и в солянокислых растворах ионизация меди идет преимущественно с образованием устойчивых комплексов Cu^+ .

Проведенные исследования показали, что в растворах кислот катодное осаждение металлических составляющих оловянистой бронзы происходит на предельных токах. Ограничение скорости катодного процесса предельными токами обусловлено низким содержанием разряжающихся ионов металлов и приводит к их совместному разряду с образованием дисперсных осадков. Необходимо отметить, что проведение катодного процесса на предельных токах затрудняет получение чистых порошков в случае присутствия в растворе нескольких металлических компонентов.

С целью извлечения меди в виде компактных катодных осадков проводились исследования в электролитах с повышенным содержанием ионов меди.

Установлено, что при растворении оловянистой бронзы в медно-сульфатном сернокислом электролите максимальная скорость катодного осаждения меди на титане увеличивается от 20 до 220 $г/(м^2 \cdot с)$ при увеличении содержания ионов меди от 2,5 до 25 $г/л$. При более высоких концентрациях ионов меди в растворе существенно усиливается солевая пассивация поверхности анода.

Введение в медносульфатный сернокислый электролит депассиваторов (5–10 $г/л$ хлорид-ионов), комплексообразователей (10 $г/л$ аммиака; 10 $г/л$ Трилона Б) не только позволяет достичь максимальных скоростей анодного растворения сплава $Cu-Sn$, но и существенно интенсифицировать катодный процесс с получением более компактных осадков меди. При этом энергозатраты при осаждении меди снижаются на 20–30%, что объясняется разрядом хлоридных комплексов одновалентной меди.

При повышении температуры электролита возрастает растворимость исходных компонентов и продуктов электродной реакции. Это приводит к существенному уменьшению пассивации анодов и позволяет применять более концентрированные растворы. Кроме того, с ростом температуры увеличивается электропроводность электролита, что, в свою очередь, приводит к значительному уменьшению общего напряжения электролиза и снижению удельных энергозатрат на извлечение меди. В ходе хроновольтамперометрических исследований также установлено, что повышение температуры приводит к значительному увеличению предельных токов осаждения металлов. Так, в сернокислом электролите меднения предельные токи осаждения меди увеличиваются от 6,5 до 8,7 $А/дм^2$ при увеличении температуры от 20 до 300С.

Установлено, что перемешивание электролита способствует устранению диффузионных ограничений, выравниванию концентрации ионов металла в приэлектродных областях и в объеме электролита, уменьшению поляризации и увеличению предельных токов осаждения катодного выделения меди.

Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность использования электрохимических методов для выделения меди из лома и отходов инструментального производства на основе оловянистой бронзы.