

УДК 669.537

## ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ВЫХОД ПО ТОКУ ЦИНКА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Канд. техн. наук, доц. *Алкацев В.М.*, асп. *Дарчиев И.В.*  
Кафедра металлургии цветных металлов.  
Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет)

*Выполнен обзор исследований по выяснению степени влияния примесей в электролите на выход по току цинка в процессе электролиза.*

Впервые классификацию примесей в электролите на показатели электролиза цинка предложили А.И. Гаев и О.А. Есин в работе [1].

**Первая группа:** щелочные, щёлочно-земельные металлы и алюминий, которые имеют более отрицательный стандартный потенциал и вследствие этого на катоде не разряжаются и не влияют на выход по току цинка. Металлы первой группы снижают удельную электропроводность электролита и в связи с этим увеличивают напряжение на ванне и удельный расход энергии.

**Вторая группа:** Катионы металлов, потенциалы которых более положительные, чем у цинка. К ним можно отнести: Cu, Sb, As, Ge, Co, Ni, Fe, Re и другие. Эти примеси существенно снижают выход по току цинка. По убыванию влияния на выход по току их можно ранжировать следующим образом: Ge, Sb, Co, Ni, Re, Fe, As, Cu. Отрицательное влияние примесей заключается как в снижении выхода по току и, следовательно, удельного расхода энергии, так и в снижении качества катодного цинка по содержанию в нем примесных элементов.

На рис. 1 показана зависимость выхода по току цинка от концентрации одиночных примесей (при отсутствии в растворе других) в электролите.

В 90-гг. XX столетия цинковые заводы СССР впервые непредсказуемо испытали на себе сильное негативное влияние олова на показатели электролиза. Источником «заражения» технологии электролиза цинка оловом явились цинковые

концентраты, импортируемые из Боливии. Другими источниками олова в цинковом производстве могут быть различные виды вторичного сырья, содержащие наряду с цинком олово. Так список примесей, снижающих выход по току цинка пополнился новой примесью.

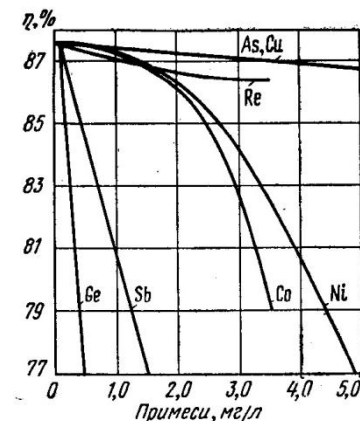


Рис. 1. Зависимость выхода по току цинка  $\eta$  от концентрации примесей в электролите.

В статье Маккиннона и Фенна (Mackinnon D. J., Fenn P. L.) [2], опубликованной в 1984 г., приведены материалы экспериментального исследования по влиянию олова и животного клея на выход по току цинка при постоянных значениях независимых переменных (температуры, плотности тока и времени электролиза). Авторы исследовали влияние олова на выход по току цинка при концентрациях 0-50 мг/л. при этом электролит имел состав, г/л: Zn 55, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150, животный клей 0-50 мг/л. Постоянными были: температура электролита 35 °С, плотность тока 430 А/м<sup>2</sup>, длительность осаждения 1 ч. В качестве материала катода использовали Al, а анода – Pt. Установлено, что увеличение концентрации олова в растворе от 0 до 2 мг/л сопровождается уменьшением выхода по току цинка от 96 до 68%. Дальнейший рост содержания олова в растворе до 5 мг/л приводит к возрастанию выхода по току до 75%, который остается практически неизменным до концентрации олова в растворе 50 мг/л. Введение в электролит, содержащий примесь олова, животного клея вызывает сначала уменьшение выхода по току цинка : от 88 до 65 (0,5 мг/л Sn) и от 72 до 57% (1 мг/л Sn) при

изменении концентрации клея от 0 до 10 мг/л. Присутствие в растворе олова приводит к деполяризации катодного процесса (на 30 мВ, 1 мг/л Sn). Введение клея несколько ослабляет этот эффект. Отмечается, что при электроосаждении цинка из раствора с примесью олова происходит совместное осаждение олова на катоде при концентрации олова в электролите 10 – 15; 30, 40 и 50 мг/л содержание олова в осадке составило 0,02; 0,038, 0,14, 0,33 и 0,27 %. Установлено, что увеличение концентрации олова в растворе от 0,2 до 50 мг/л сопровождается последовательным изменением ориентации осадка цинка: от  $|002| \rightarrow |105|$ ,  $|002| \rightarrow |103| \rightarrow |112|$ ,  $|101| \rightarrow |100|$ ,  $|101|$ .

В статье [3] изучено влияние примесей Ge, Sb, Co, As, а так же концентрации  $H_2SO_4$ , температуры и плотности тока на закономерности электролитического выделения цинка и морфологию осадков цинка, получаемых из электролита, содержащего, г/л: Zn 60 – 65,  $H_2SO_4$  0 – 250, температура 35 – 45 °С, плотность тока 40 – 70 мА/см<sup>2</sup>. Катод Al, анод Pt. Обнаружено, что концентрация серной кислоты в растворе с примесями ведет к снижению выхода по току цинка. Наиболее сильное влияние серной кислоты на выход по току наблюдается в растворе с примесями As и Co. Установлено также, что добавление животного клея в электролит с примесями Ge или Sb приводит к росту выхода по току.

В работе [4] описан гидрометаллургический процесс Sn, Pb и Sb из отходов их сплавов и дроссов. Характерный состав исходного вторичного сырья, %: Pb 80,0 – 81,4; Sb 4,4 – 5,0 и Sn 4,3 – 5,1. В процессе переработки отходов олово переходит в раствор, из которого оно гидролитически осаждается. Конечный гидроксид олова содержит, %: Sn 60,4, Sb 2,2, Pb < 0,1. Общее извлечение олова составляет 88 – 89 %.

В отличие от процитированных исследований, в которых был использован метод однофакторных экспериментов, авторы настоящей работы провели системное многофакторное исследование, позволяющее получить математические модели с более высокими прогностическими свойствами.

Предварительные опыты, проведенные с использованием как модельных, так и заводских позволили установить, что при

концентрациях олова в электролите более 0,5 мг/л выход по току цинка падает с 95,0 до 84 %. В связи с этим верхний предел концентрации олова в электролите был снижен до концентрации 0,2 мг/л.

Был использован нелинейный план Бокса-3 с числом опытов  $N = 14$ . Независимыми переменными при электролизе чистых модельных электролитов были: концентрация олова в электролите, плотность тока и температура, а при исследовании влияния клея: концентрация олова, плотность тока и содержание животного клея при постоянной величине температуры электролита 35 °С. Во всех опытах количество электричества составляло 1,0 А·ч.

Независимые переменные варьировали в следующих пределах:

$$0,001 \leq \text{Sn} \leq 0,200, \text{ мг/л}; \quad 400 \leq j \leq 800, \text{ А/м}^2;$$

$$10 \leq \text{Клей} \leq 50, \text{ мг/л}.$$

В результате математической обработки экспериментальных данных были получены следующие регрессионные модели:

$$Y = 0,9224 - 8,28 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 + 5,51 \cdot 10^{-3} \cdot X_2 - 0,0192 \cdot X_3 + 5,875 \cdot 10^{-3} \cdot X_1^2 - 8,075 \cdot 10^{-3} \cdot X_2^2 - 2,375 \cdot 10^{-3} \cdot X_3^2 + 1,45 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,275 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_3 + 2,278 \cdot 10^{-3} \cdot X_2 \cdot X_3, \quad (1)$$

где  $Y$  – выход по току цинка в долях ед.,

$X_i$  – независимые переменные в безразмерном масштабе:

$$X_1 = (\text{Sn} - 0,1005) / 0,0995; \quad X_2 = (j - 600) / 200;$$

$$X_3 = (G - 30) / 20.$$

$$Y = 0,8991 - 0,2813 \cdot \text{Sn} + 2,4541 \cdot 10^{-4} \cdot j - 1,061 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot G + 0,5976 \cdot \text{Sn}^2 - 2,0188 \cdot 10^{-7} \cdot j^2 - 5,9375 \cdot 10^{-6} \cdot G^2 + 7,2981 \cdot \text{Sn} \cdot j + 1,1406 \cdot \text{Sn} \cdot G + 5,6875 \cdot j \cdot G, \quad (2)$$

где Sn – концентрация олова в электролите, мг/л,

$j$  – плотность тока на катоде, А/м<sup>2</sup>,

$G$  – содержание клея в электролите, мг/л.

Адекватность моделей экспериментальным данным была подтверждена с помощью F-критерия Фишера..

На рис. 2 показаны частные графики зависимости выхода по току цинка при условии, что другие независимые переменные в модели (1) взяты на основном (нулевом) уровне, т.е.  $X_i = 0$ .

В соответствии с рис. 2 в условиях принятых ограничений произведено ранжирование независимых переменных по степени влияния на выход по току цинка. Наибольшее влияние (по убыванию) оказывает животный клей, затем следуют олово и плотность тока.

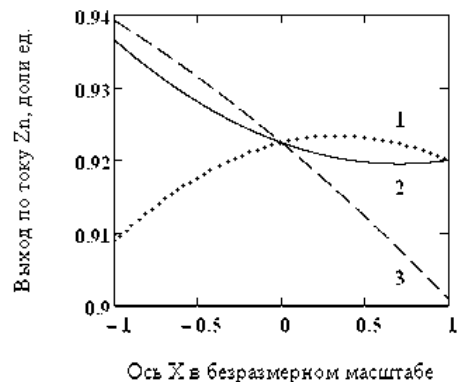


Рис. 2. Частные зависимости выхода по току цинка от:  
1 – плотности тока на катоде,  $A/m^2$ , 2 – концентрации олова в электролите, мг/л, 3 – содержания клея в электролите, мг/л.

Анализ модели позволил установить, что максимальный выход по току 92,6 % может быть получен при следующих параметрах:  $Sn = 0.001$  мг/л ;  $j = 622,2$   $A/m^2$  ; Клей = 10 мг/л.

### Выводы

1. Выполнено системное исследование по определению влияния олова на выход по току цинка в процессе электролиза сульфатных растворов, в результате которого установлено, что олово можно отнести к кластеру примесей Ge, Sb и др., существенно снижающих выход по току цинка.

2. Получены адекватные регрессионные модели, связывающие катодный выход по току цинка с содержанием олова в электролите,

плотностью тока на катоде, содержанием животного клея и температурой электролита.

3. На основе регрессионных моделей произведено ранжирование независимых переменных по уровню их влияния на выход по току цинка. В условиях принятых ограничений на независимые переменные наибольшее влияние оказывает содержание животного клея, затем идут по убыванию олово и плотность тока

4. Экспериментально установлен верхний предел допустимого содержания олова в электролите, равный 0,001 мг/л.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаев А.И. Есин О.А. Электролиз цинка. Свердловск- Москва: ОНТИ, 1937, 190 с.
2. РЖХим, 1985, 8Л449. The effect of tin on zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte. Mackinnon D.J., Fenn P.L. «J. Appl. Electrochem. », 1984, 14, № 6, 701-707 (англ).
3. РЖХим, 1985, 8Л445. The effects of certain impurities and their interactions on zinc electrowinning. Fosnacht D.R., O'Keefe T.J. «Met. Trans.», 1983, B 14, № 1-4, 645-655 (англ).
4. РЖМет 01.10-15Г.173П. Hydrometallurgical process for treating alloys and drosses to recover the metal components: Пат. 611729 США, МПК<sup>7</sup> с 21 В15/00. GNB Technologies, Inc., Adanuvor P.K. № 09/184376; Заявл. 0.2.11.1998; Опубли. 12.09.2000; НПК 75/739 (англ).