

УДК 541.138:669.691

И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
А. А. Черник, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Изучены кинетические особенности и предложены механизмы катодного восстановления меди из сернокислых электролитов. Установлены зависимости скорости процесса восстановления и катодного выхода по току от состава электролита, температурного и гидродинамического режимов электролиза. Оптимизированы технологические параметры катодного выделения меди из сернокислых электролитов в процессе переработки медьсодержащих промышленных отходов.

The kinetic laws and mechanisms of the cathodic reduction of copper from sulfuric acid electrolytes are studied. The influence of ionic structure of electrolyte, temperature and hydrodynamical modes of electrolysis on the speed of cathodic process and the cathodic current efficiency are studied. Technological parameters of the cathodic reduction of copper from sulfate electrolytes in the electrochemical processing of copper-containing industrial waste are optimized.

Введение. Комплексная переработка промышленных отходов – сравнительно новая отрасль белорусской экономики, которая сейчас достаточно активно развивается [1]. Одним из приоритетных направлений является разработка высокоэффективных технологий переработки металлосодержащих промышленных отходов, в том числе отработанного и некондиционного алмазно-абразивного и режущего инструмента.

В настоящее время в мировой практике наиболее распространенными являются химические методы переработки металлосодержащих отходов, которые основаны на использовании высококонцентрированных растворов минеральных кислот и солей. Основными недостатками химических методов являются однократное использование экологически опасных растворов и одновременное применение повышенных температур. [1, 2].

Применение электрохимических методов для переработки металлосодержащих отходов позволяет не только утилизировать их, но и извлекать цветные металлы в пригодном для повторного использования виде, многократно использовать рабочие растворы, селективно извлекать металлические составляющие сплавов [2].

Для разработки комплексных электрохимических технологий переработки металлосодержащих промышленных отходов необходимы данные исследования катодных процессов селективного и совместного выделения металлов из рабочего раствора.

Основными факторами, определяющими возможность извлечения металлов в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования, являются состав электролита и технологические режимы электролиза.

Основные требования, предъявляемые к исследуемым электролитам:

- обеспечение высоких скоростей селективного катодного восстановления и анодного растворения металлов;
- использование нетоксичных доступных компонентов, исключая образование агрессивных побочных продуктов;
- возможность реализации электрохимических процессов при невысоких температурах;
- возможность регенерации отработанных растворов;
- экологическая безопасность.

Целью работы является изучение процессов катодного восстановления меди из сернокислых электролитов, образующихся при электрохимическом растворении меди и ее сплавов.

Основная часть. Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. В качестве рабочего использовали платиновый электрод площадью $1,0 \text{ см}^2$. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с помощью термостата марки $U2^C$ с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Составы электролитов приведены по тексту и в подрисуночных подписях. В качестве материала катода использовали титан.

Проведенные хроновольтамперметрические исследования катодных процессов, протекающих при растворении меди в сернокислых растворах, показали (рис. 1), что в области потенциалов от $-0,23$ до $+0,35$ В на потенциодинамических кривых наблюдается пик катодного тока, соответствующий процессу восстановления меди.

Дополнительное введение в электролит сульфат-ионов в виде Na_2SO_4 смещает потенциал начала осаждения металла в область положительных значений и увеличивает предельный ток и, соответственно, скорость осаждения меди, что отчасти объясняется увеличением электропроводности и ионной силы раствора.

Введение в сернокислый электролит ионов Cl^- в количестве 0,01–0,14 моль/дм³ приводит к увеличению скорости осаждения меди в 1,5–2,5 раза (рис. 1). Это объясняется увеличением концентрации ионов меди (I) в результате образования комплексных ионов CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} .

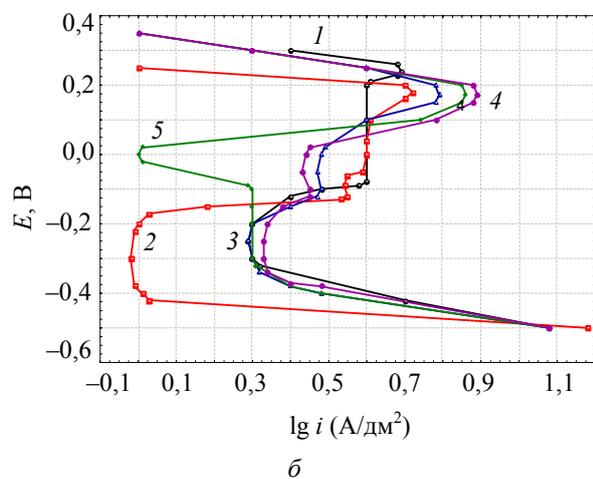
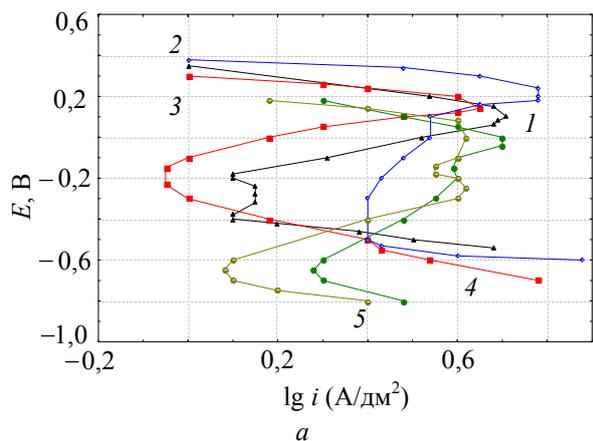


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые титанового электрода в 1 М H_2SO_4 (скорость развертки 20 мВ/с; температура 25°C; аноды медь):
 а – содержание Na_2SO_4 , моль/дм³:
 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2;
 б – содержание NaCl , моль/дм³: 1 – 0,015;
 2 – 0,03; 3 – 0,06; 4 – 0,09; 5 – 0,14

Учитывая устойчивость хлоридных комплексов одновалентной меди, необходимо отметить их участие в катодном процессе. Поскольку электрохимический эквивалент меди (I) в два раза больше, чем меди (II), количество электроэнер-

гии, затрачиваемой на единицу массы меди, будет в два раза ниже. Это одно из важнейших преимуществ использования электролитов, содержащих ионы Cl^- . При этом энергозатраты при осаждении меди снижаются на 20–30%.

Анализ квазистационарных катодных и анодных поляризационных кривых меди показал (рис. 2), что в 1 М H_2SO_4 на катодных поляризационных кривых можно выделить два участка с различными угловыми коэффициентами.

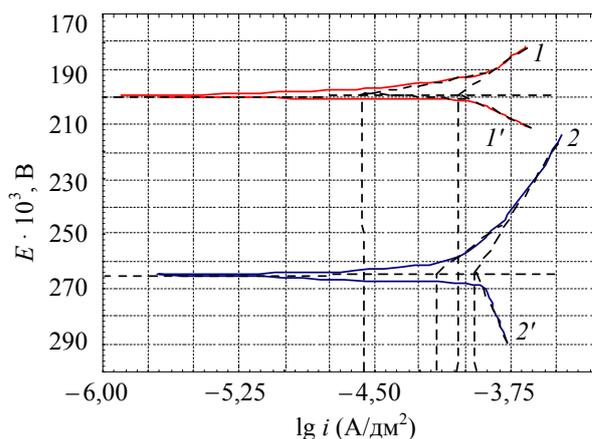
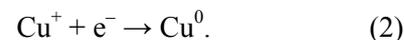
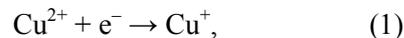


Рис. 2. Квазистационарные поляризационные кривые меди в сернокислом растворе:
 1, 2 – катодные кривые; 1', 2' – анодные кривые (состав электролита, моль/дм³:
 1, 1' – H_2SO_4 1, Cl^- 0,28; 2, 2' – H_2SO_4 1)

На первом участке (таблица) сумма коэффициентов переноса характеризует двухстадийный двухэлектронный электродный процесс, а отношение коэффициентов переноса $\alpha / \beta = 3$ характерно для процессов с лимитирующей стадией присоединения последнего электрона [3]. Следовательно, можно предположить, что на этом участке протекает двухстадийный процесс восстановления со второй лимитирующей стадией:



Угловые коэффициенты катодных (b_k) и анодных (b_a) поляризационных кривых и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (α) и анодного (β) процессов для меди

Состав электролита	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
	b_k	b_a	α	β	$\alpha + \beta$	α / β
1 М H_2SO_4	0,04	0,12	1,5	0,5	2	3
	0,12	0,12	0,5	0,5	1	1
1 М H_2SO_4 + + 0,03 М Cl^-	0,01	0,04	1,5	–	–	–
	0,12	0,04	0,5	1,5	2	0,33

Для вторых участков поляризационных кривых сумма коэффициентов переноса и их соотношение равны единице, что соответствует одностадийному одноэлектронному процессу, протекающему по реакции (2).

В сульфатно-хлоридных средах на первом участке поляризационных кривых низкие значения угловых коэффициентов свидетельствуют о протекании процессов комплексообразования и специфической адсорбции хлорид-ионов, которые предшествуют лимитирующей стадии. На втором участке соотношение $\alpha / \beta = 0,33$ и сумма $\alpha + \beta = 2$ характеризуют двухстадийный двухэлектронный процесс восстановления меди с замедленной стадией присоединения первого электрона в соответствии с реакциями (1, 2) [3].

В исследуемых электролитах катодное осаждение меди происходит на предельных токах, что обусловлено низким содержанием разряжающихся ионов, что приводит к образованию дисперсных осадков.

С целью извлечения меди в виде компактных катодных осадков проводились исследования в электролитах с повышенным содержанием ионов меди. Установлено, что с увеличением концентрации ионов Cu^{2+} от 0,04 до 0,50 моль/дм³ предельный ток осаждения (ток пика) на титане увеличивается почти в 9 раз (с 0,011 до 0,092 А/см²), при этом максимальная скорость осаждения меди увеличивается более чем в 10 раз (рис. 3). Кроме того, присутствие в сернокислых электролитах указанных количеств ионов меди (II) не оказывает заметного влияния на скорость электрохимического растворения металла и анодный выход по току, что объясняется хорошими окислительными свойствами Cu^{2+} .

При более высоком содержании меди в растворе инициируется солевая пассивация анода, поэтому использование более концентрированных по ионам меди электролитов для переработки промышленного лома нецелесообразно. Введение в медносульфатный сернокислый электролит депассиваторов (0,14–0,28 моль/дм³ Cl^-), комплексообразователей (0,6 моль/дм³ NH_3 , Трилона Б) не только приводит к увеличению скорости восстановления меди и получению качественных компактных катодных осадков, но и позволяет достичь максимальных скоростей анодного растворения медьсодержащего лома.

При совместном присутствии в сернокислом электролите ионов меди и олова их совместное катодное осаждение возможно при введении в электролит комплексообразователей или поверхностно-активных веществ. При отсутствии добавок в сернокислом сульфатном

электролите бронзирования (рис. 3) наблюдается процесс селективного извлечения металлов связки: в области потенциалов от 0,22 до 0,3 В – выделение меди в области потенциалов от 0,08 до 0,15 В – восстановление меди (II) до меди (I) и восстановление олова (IV) до олова (II). В области потенциалов от –0,16 до –0,14 В наблюдается восстановление Sn^{2+} до Sn.

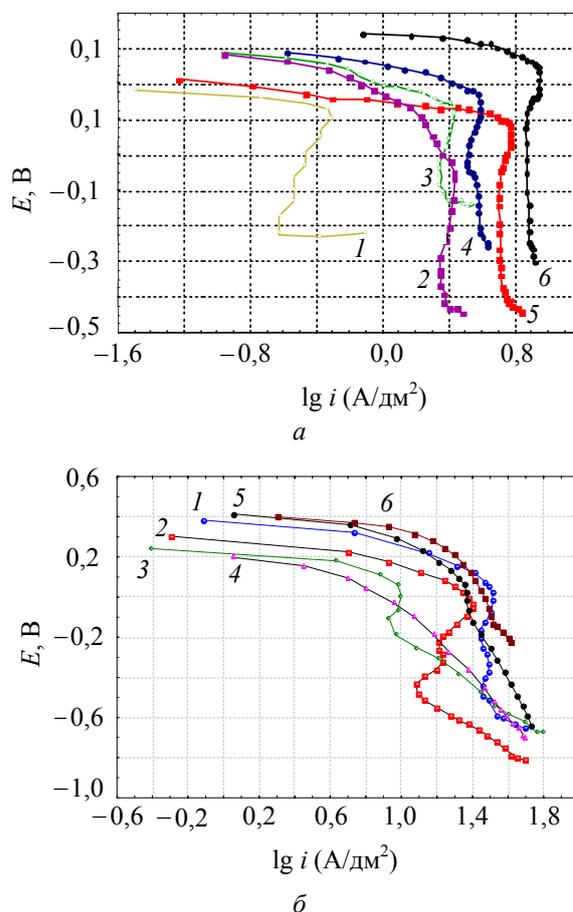


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые титанового электрода (скорость развертки 20 мВ/с; аноды медь): а – состав электролита 1 М H_2SO_4 , содержащий ионы Cu^{2+} , моль/дм³: 1 – 0,08; 2 – 0,16; 3 – 0,23; 4 – 0,32; 5 – 0,40; 6 – 0,48 (температура 25°C); б – состав электролита, моль/дм³: CuSO_4 0,19 – 0,22; SnSO_4 0,14–0,16; H_2SO_4 1,0–1,1 (дополнительные количества ионов, моль/дм³: 3 – Cl^- 0,14; 4 – NH_4^+ 0,33); 1, 3, 4, 5 – без перемешивания; 2, 6 – при перемешивании электролита (температура, °C: 1–4 – 20; 5, 6 – 35)

При совместном присутствии в сернокислом электролите ионов меди и кобальта при катодной поляризации в области потенциалов 0,7–1,5 В и отрицательнее 0,4 В наблюдается процесс селективного катодного восстановления меди и окисленных форм кобальта до ме-

талла (рис. 3). Увеличение содержания ионов кобальта от 0,06 до 1,94 моль/дм³ приводит к увеличению скорости осаждения кобальта почти в 2,5 раза (рис. 4).

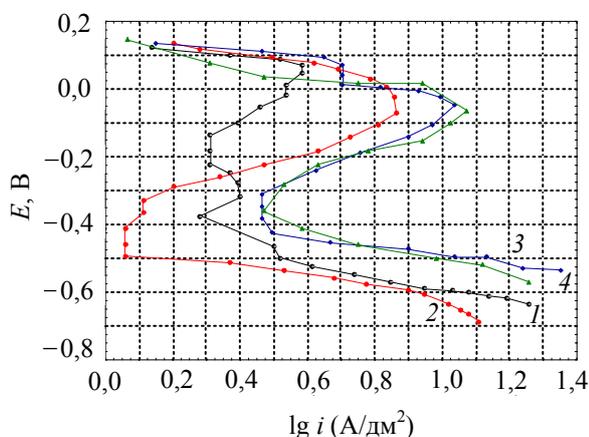


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые титанового электрода.

Состав фонового электролита 1 М H₂SO₄, содержащий ионы Co²⁺, моль/л: 1 – 0,07; 2 – 0,32; 3 – 0,97; 4 – 1,94 (температура 25°C)

Повышение температуры с 20 до 30°C во всех исследуемых электролитах приводит к увеличению предельных токов осаждения меди на 30% (с 0,065 до 0,087 А/см²), однако катодный выход по току меди при этом уменьшается.

Перемешивание электролита способствует устранению диффузионных ограничений, выравниванию концентраций ионов металла в приэлектродных областях и в объеме электролита, уменьшению поляризации и, как следствие, ухудшению структуры катодного осадка. Кроме того, при интенсивном гидродинамическом режиме наблюдается значительное увеличение предельных токов осаждения, особенно в условиях повышенных температур: на 30% при температуре 20°C и на 50% при температуре 35°C. Негативное влияние перемешивания на структуру катодного осадка компенсируется повышением плотности тока.

В результате оптимизации технологических параметров процесса переработки медьсодержащих технологических отходов с одновременным извлечением меди в пригодном для дальнейшего использования виде, получены зависимости катодного выхода по току от ионного состава электролита.

Установлено, что процесс переработки медьсодержащих технологических отходов целесообразно проводить из сернокислого электролита меднения при температуре 18–20°C, катодной плотности тока 0,005–0,025 А/см². Кроме того, повышение температуры приводит к ухудшению качества катодного осадка и интенсификации химических процессов в прикатодной области. В качестве катода следует применять титан с гладкой поверхностью, который обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы и обеспечивает легкость съема катодного осадка.

Заключение. На основании анализа установленных кинетических параметров катодных процессов определено, что катодное восстановление меди из сернокислых растворов протекает по двум механизмам: в две стадии с лимитирующей стадией присоединения второго электрона; а также в одну стадию с участием одного электрона. В сульфатно-хлоридных средах восстановление меди протекает в две стадии с замедленной стадией присоединения первого электрона.

Установлены зависимости скорости процесса восстановления и катодного выхода по току от состава электролита, температурного и гидродинамического режимов электролиза. Оптимизированы технологические параметры катодного выделения меди из сернокислых электролитов в процессе переработки медьсодержащих промышленных отходов.

Проведенные исследования могут служить теоретической основой для разработки экологически безопасных комплексных технологий переработки лома и отходов абразивного и режущего инструмента на основе меди и ее сплавов, предусматривающих извлечение цветных металлов в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

Литература

1. Прищепов, А. А. Рециклинг отходов – «прорывной проект XXI века» / А. А. Прищепов // Изобретатель. – 2010. – № 7 (127). – С. 13–25.
2. Флеров, В. Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. – М.: Радио и связь, 1988. – 375 с.
3. Козин, Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 464 с.

Поступила 28.02.2011