

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ

В.Б. Дроздович, А.Ф. Мазец, И.М. Жарский
(БГТУ, г. Минск)

Значительные количества технологических отходов, а также продуктов переработки радиоэлектронного лома приводят к образованию шлаков, шламов оловянно-свинцовых припоев с примесями драгоценных и цветных металлов (ДМ и ЦМ), содержание которых может достигать 2 и более %. Комплексный подход к рекуперации таких отходов обусловлен получением двух промышленно значимых целевых продуктов: сплава ПОС-60 и выделение примесей ДМ и ЦМ в металлической форме.

В процессе электрохимической рекуперации возможно накопление ДМ и ЦМ в ионной форме и включения этих металлов в катодный осадок. В связи с этим проведены исследования с менее агрессивным метансульфоновым электролитом. Установлено, что стабильность метансульфонового электролита определяется в основном присутствием различных форм олова. Процесс коллоидообразования в ряде случаев наблюдался при $\text{pH}=1,5\div 2$. Хроновольтамперометрические исследования показывают наличие и возможность разряда ионных форм Sn (II) и Sn (IV).

Электрокинетические параметры анодного растворения переплавленных оловянно-свинцовых композиций с примесями ДМ и ЦМ и катодного осаждения ПОС изучались в трех типах электролизеров: с плоскопараллельным расположением электродов, ячейках Хулла, Молера со сплошным и разборным катодами.

Предварительно оценивалась кроющая способность метансульфонового электролита для профилированных образцов стали, меди и меди с покрытием олова. Использование подложки с покрытием олова обусловлено необходимостью выяснения влияния наиболее активного компонента на процесс сплавообразования и возможности эпитаксиального роста катодного осадка. Для всех типов подложек кроющая способность равнялась 100%. Значение критической плотности тока соответственно составляло в $\text{A}/\text{дм}^2$ для стали 1,5, для меди 4 и меди с покрытием олова 3,5. Следует

отметить, что материал катода в начальный момент формирования покрытия существенно влияет на выход по току и характер распределения сплава ПОС. Для всех случаев максимальные выходы по току 88–94 % и толщины катодного покрытия получены при плотностях тока 0,4–0,8 А/дм². С увеличением плотности тока существенно активизируется процесс выделения водорода за исключением оловянной подложки.

Рассеивающая способность метансульфонового электролита, рассчитанная через распределение металла, достигала 75–80 %, а через распределение тока не более 65 %. Эти данные подтверждают обратную зависимость выхода по току сплава от плотности тока. В процессе анодного растворения промышленных заготовок ПОС–60 с примесями ДМ и ЦМ в метансульфовом электролите мелкодисперсное шламообразование зависит от условий электролиза (плотности тока, pH, концентрации компонентов) и достигает 2–4 %.

В щелочных электролитах наблюдается селективное растворение исследуемых анодов с образованием устойчивых гидроксосоединений, причем первым растворяется олово. Смещение потенциала растворения в анодную область приводит к транспассивному растворению анода с образованием станнат-ионов. Образующаяся пленка оксидов олова (IV) и свинца (IV) обладает высокой электрокаталитической активностью по отношению к кислородной реакции. Введение в щелочные электролиты комплексообразователей (сахароза, глицерин и др.) не оказывают значительного влияния на скорость анодного растворения. Анодные плотности тока растворения в щелочных электролитах не превышают 1,2–1,5 А/дм² при активном гидродинамическом режиме.

Для борфторидных и кремнефторидных электролитов достигнута максимальная скорость растворения переплавленных оловянно–свинцовых композиций (300–1200 г/м²·час) в широком интервале плотностей тока вплоть до 35 А/дм² и области потенциалов –0,4 ÷ +2,0 В. Стабильность электродных процессов, состава электролита, качества катодного осадка ПОС для всех типов электролитов в значительной мере определяется присутствием известных ПАВ [1].

В отличие от литературных данных катодные и анодные ПЖ-кривые получены в более широком интервале потенциалов с

областью предельных токов. Рентгеноспектральным методом (использовался спектральный анализатор «Nopolар» с приставкой «Link») установлено, что размер зерен сплава ПОС в зависимости от условий электролиза достигает 0,3–0,8 мкм.

Одновременно с изучением в указанных ячейках рассеивающей способности электролитов, распределения по току и металлу, изучены поля вторичной и первичной поляризации.

Для борфторидных электролитов установлено, что с увеличением катодной плотности тока до 1,5–2 А/дм² сплав обогащается оловом. Уменьшение содержания борфторида олова до 25–30 г/л существенного влияния на состав сплава не оказывает, а при изменении концентрации свинца в пределах 90–160 г/л содержание олова в сплаве падает на 4–12 %. Увеличение концентрации HBF_4 более 120 г/л способствует уменьшению содержания свинца в сплаве.

При длительном растворении переплавленных заготовок ПОС с примесью ДМ и ЦМ в результате несбалансированности анодных и катодных процессов наблюдается накопление ионов олова (II, IV). Присутствие ионов меди в электролите с концентрацией более 0,01 г/л интенсифицирует переход олова (II) в олово (IV). Максимальная скорость накопления ионов олова составляет 0,3 г/А·ч при объемной плотности тока 1,5 А/л. Стабилизация валентных форм олова проводилась введением формалина.

Исследованы коррозионные свойства ряда катодных материалов (титан, сталь, тантал) путем построения коррозионных диаграмм. Ввиду отсутствия надежных и доступных методов контроля содержания ПАВ в исследуемых электролитах обосновано использование в качестве критерия контроля изменение рассеивающей способности электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Пат. РФ №2113555. Кислый электролит для электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-свинец / Тютина К.М., Полевая Л.П., Залесский Ю.М. – МКИ С22В 11/00 № 587462/15; Заявл. 07.05.2000; Опубл. 30.11.2001 // Изобретения. –2001. –№ 23.– С. 136.