

**УДК 669.4.053.4.094**

## **ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ СВИНЦА ИЗ СВИНЦОВО-ФОСФОНАТОВОГО РАСТВОРА**

**Сергеев В.А., Сергеева Ю.Ф., Галлямова Н.Р.**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург*

Выполнены лабораторные исследования катодного процесса электроэкстракции свинца из фосфонатно-гидроксидного электролита на специализированной электрохимической ячейке, подключенной к персональному компьютеру с пакетом прикладных программ, полученного после очистки растворов от выщелачивания тонкой пыли медеплавильного производства. Методом снятия потенциодинамических кривых определена оптимальная скорость развертки потенциала – 10 мВ/с, установлены оптимальные кислотность – pH = 10, состав – 40 г/дм<sup>3</sup> и температура электролита 25 °C. Температурные зависимости электровосстановления свинца позволяют рассчитать энергию активации процесса, величина которой подтверждает гипотезу о природе поляризации, практически полностью концентрационной. Для рассмотренных концентраций энергия активации находится в пределах от 9,3 кДж/моль (для 40 г/дм<sup>3</sup>) до 15,53 кДж/моль (для 1 г/дм<sup>3</sup>). Это характерно для концентрационной поляризации, причем энергия активации от потенциала не зависит.

Ключевые слова: свинец, ОЭДФ, электроэкстракция, энергия активации, поляризация.

## **ELECTROWINNING OF LEAD FROM LEAD-PHOSPHONATE SOLUTON**

**Sergeev V.A., Sergeeva Y.F., Gallyamova N.R.**

*Ural federal university of a name of the first President of Russia B. N. Yeltsin*

Laboratory studies of the cathodic process of lead electrowinning from fosfonate electrolyte at a special electrochemical cell connected to a personal computer with a software package, obtained after purification of solutions from the leaching of fine dust of copper production are performed. The method of take the potentiodynamic curves defined by the sweep speed potential- 10 mV / s, the optimum pH- pH = 10, temperature of 25 ° C and composition 40 g/dm<sup>3</sup> of the electrolyte. The values of activation energy, confirming the nature of the concentration polarization process are obtained. The temperature dependence of the electroreduction of lead can calculate the activation energy process, the value of which confirms the hypothesis about the nature of polarization is almost entirely concentration. For the considered concentrations of the activation energy is in the range from 9.3 kJ / mol (for 40 g/dm<sup>3</sup>) to 15.53 kJ / mol (1 g/dm<sup>3</sup>). This is typical of the concentration polarization, and the activation energy does not depend on the capacity.

Key words: lead, oedf, electrowinning, the activation energy, the polarization

Производство промышленной продукции неизбежно приводит к образованию отходов, количество которых постоянно возрастает. На металлургических предприятиях по производству меди и цинка накоплены значительные объемы техногенных отходов, содержащих свинец. Создание технологий по переработке техногенных свинецсодержащих отвалов позволит препятствовать накоплению высокотоксичных, опасных отходов и получать металлический свинец. Все большее внимание уделяют гидрометаллургическим способам с применением комплексообразующих реагентов [3-5].

Эффективными для солевых форм свинца являются растворы аминов и фосфонатов, высокая комплексующая способность которых позволяет получать технологические растворы с содержанием свинца до 300 г/дм<sup>3</sup>. В отличие от кислых и солевых растворов, амины и фосфонаты являются не агрессивными по отношению к различным маркам конструкционных сталей [6; 7]. Применение комплексообразующих реагентов обеспечивает селективное извлечение свинца из свинецсодержащих промпродуктов. При гидрометаллургической пере-

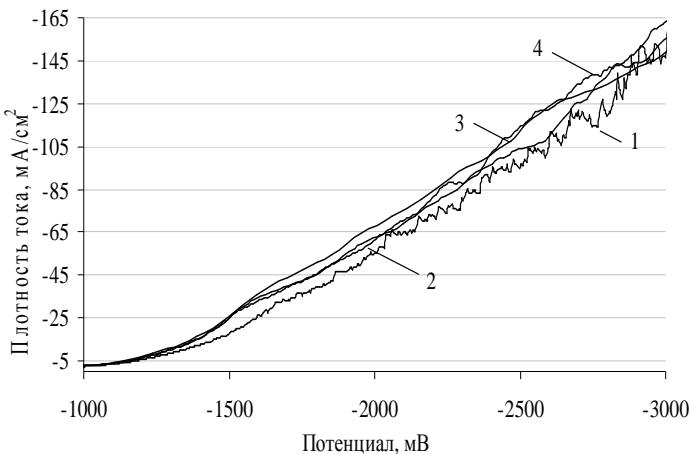
работке свинецсодержащих техногенных промпродуктов растворитель должен иметь высокую емкость по свинцу, достаточную селективность и обеспечивать возможность регенерации.

Электровосстановлению различных металлов из комплексных электролитов посвящены монографии и оригинальные публикации, однако приведенные в них данные носят либо общетеоретический характер, либо узкоспециальный. В связи с этим нами проведены исследования закономерностей электровосстановления свинца из фосфонатных электролитов при различных условиях: варьировали скорость развертки потенциала, концентрацию катиона свинца, pH электролита, температуру процесса.

Исследования катодного восстановления свинца из растворов проводили на специальной установке. Поляризационные потенциодинамические кривые фиксировали на персональном компьютере, к которому подключен потенциостат IPC - Pro M. Ячейка для проведения опытов имеет разделение анодной и катодной зон и отделенное пространство электрода сравнения. Растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки, установленной под ячейкой. Электродом сравнения (ЭС) служил хлорсеребряный электрод. Рабочий электрод (РЭ) выполнен из нержавеющей стали X18H10T, вклеен в обойму из винипласта. Его площадь составила  $0,5024 \text{ см}^2$ . Вспомогательный электрод (ВЭ) выполнен из платины. Пространства РЭ и ВЭ разделяли с помощью диафрагмы, представляющей собой фильтр из пористого стекла, что дало возможность устраниить загрязнение рабочего раствора продуктами электродных процессов ВЭ. При электрохимических исследованиях возникает проблема разделения электрохимических процессов, которые протекают на рабочем электроде. При высоких значениях потенциала рабочего электрода параллельно с восстановлением свинца протекает процесс восстановления водорода, влияние которого можно частично устранить с помощью перемешивания.

Необходимую температуру поддерживали пропусканием термоагента (вода из термостата, заданной температуры) через наружную рубашку ячейки. В электрохимическую ячейку помещаем около  $0,10 \text{ дм}^3$  рабочего раствора; подключаем электроды и кабели; включаем перемешивание; задаем необходимые параметры и регистрируем вольтамперную кривую.

В растворе, содержащем  $20 \text{ г/дм}^3 \text{ Pb}$ , сняты потенциодинамические кривые при различных скоростях развертки потенциала. Нами были выбраны скорости мВ/с: 5, 10, 20, 50 в интервале  $E_{1-2}$  от 250 до -2500 мВ с pH=10. Перед проведением опыта рабочий электрод зачищали и полировали. Для достижения точного результата каждый опыт повторяли шестикратно. После чего выбирали три наиболее похожие кривые и усредняли их. Далее усредненные кривые совместили на общий график (рисунок 1).



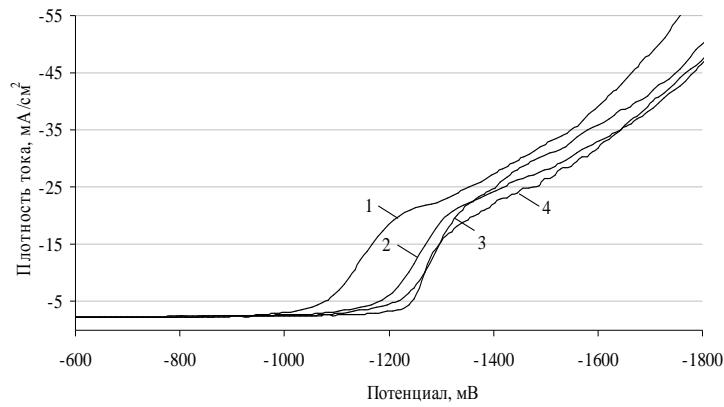
**Рис. 1.** Зависимость плотности катодного тока от скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50.

На кривых при скорости развертки потенциала 20 и 50 мВ/с (рисунок 1, кривые 3 и 4) отсутствуют изменения при потенциале -1500 мВ, т.е. не заметны особенности процесса, где можно наблюдать одновременно протекающие катодные реакции. Поэтому применение этих скоростей нецелесообразно.

При скорости развертки потенциала 5 и 10 мВ/с виден подъем плотности тока и изменение угла наклона кривой (рисунок 1, кривые 1 и 2). При 5 мВ/с очень длителен процесс регистрации кривой и на катоде наблюдали обильное выделение водорода. Таким образом, выбирали скорость развертки потенциала 10 мВ/с. При скорости развертки 10 мВ/с исследовали восстановление свинца из фосфонатного раствора с различной кислотностью ( $\text{pH}=9, 10, 11$  и 12).

Для каждого значения  $\text{pH}$  снимали набор кривых. Кривые усреднили и нанесли на один график, представленный на рисунке 2. Аналогичным образом обрабатывались кривые для  $\text{pH} 10, 11$  и 12.

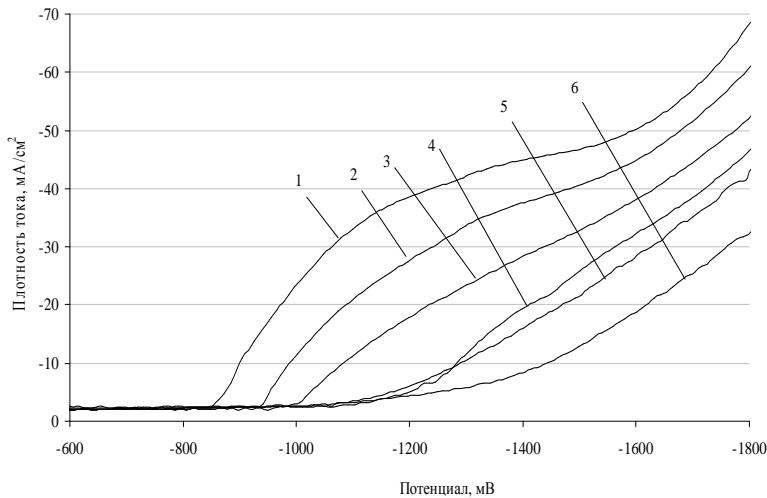
На рисунке при  $\text{pH}$  электролита 9 и 10 наблюдаем изменение угла наклона кривой в области -1100 мВ. При этом выделение газовых пузырей не наблюдалось. Следовательно, областью восстановления ионов свинца без параллельного выделения водорода можно считать диапазон потенциалов от -1100 до -1300 мВ. Использование растворов с кислотностью  $\text{pH} = 9$  нецелесообразно, т.к. при пропускании электрического тока через раствор выпадает осадок фосфоната свинца.



**Рис. 2. Влияние pH на скорость электровосстановления свинца**  
1 – pH 9; 2 – pH 10; 3 – pH 11; 4 – pH 12

При pH=11, 12 потенциал электровосстановления свинца смешается в электроотрицательную область, что свидетельствует о значительном торможении процесса, т.е. о перенапряжении восстановления свинца, что может быть связано с увеличением прочности комплекса.

Концентрационные потенциодинамические кривые регистрировали при оптимальной скорости развертки потенциала 10 мВ/с, pH электролита 10 и температуре 20 °С. Концентрацию Pb<sup>2+</sup> варьировали, г/дм<sup>3</sup>: 1, 10, 20, 30 и 40. Регистрировали плотность катодного тока в диапазоне потенциалов от 600 до -1800 мВ на рабочем электроде (рисунок 3).

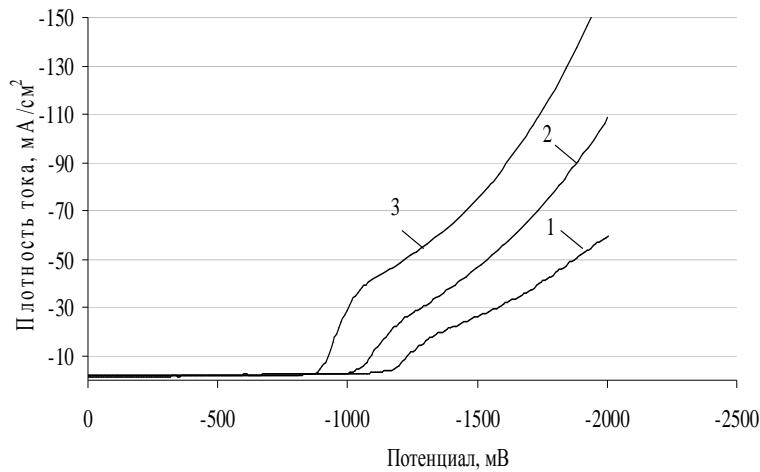


**Рис. 3. Влияние состава раствора на скорость электровосстановления свинца**  
Концентрация Pb<sup>2+</sup>, г/дм<sup>3</sup>: 1 – 40; 2 – 30; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 5; 6 – 0

Видно, что процесс восстановления свинца протекает при менее электроотрицательном потенциале с малыми значениями предельного тока. Концентрация свинца в растворе составляет 40 г/дм<sup>3</sup>. Снижение концентрации свинца до 30, 20, 10 и 5 г/дм<sup>3</sup> соответственно (кривые 2–5, рисунок 3) приводит к смещению потенциала начала восстановления свинца и увеличения предельной плотности тока. На катоде наблюдали образование компактного

осадка, но затем на поверхности ровной пластины свинца появлялись дендриты. Осадок сдирали с катода и сушили сутки при 110 °С. Это свидетельствует о концентрационной природе поляризации процесса.

Аналогичным образом исследовали влияние температуры на процесс восстановления свинца. Через рубашку ячейки пропускали термоагент с температурами 20, 50 и 80 °С. Для каждой температуры фиксировали набор кривых, усреднением строили общую кривую.



*Рис. 4. Влияние температуры на скорость электровосстановления свинца:  
1 – 20 °C; 2 – 50 °C; 3 – 80 °C*

Далее общие кривые нанесли на один график (рисунок 4), из которого видим, что потенциал начала выделения свинца различен для всех температур. Для температуры 20 °C наблюдаем меньшие плотности тока, а значит и меньшую скорость. На кривой четко видна область (-1200 мВ), в которой начинает восстанавливаться водород. Повышение температуры приводит к увеличению плотности тока и смещению потенциала в более электроположительную область (при 50 °C равен -1000 мВ, а для 80 °C равен -900 мВ). Следовательно, скорости электрохимических процессов на рабочем электроде увеличиваются. Также при повышении температуры затрудняется удаление осадка с рабочего электрода.

Оптимальными параметрами являются: скорость развертки потенциала 10 мВ/с и значение pH электролита 10.

По анализу экспериментальных данных можно с достаточной степенью вероятности утверждать катодную природу поляризации процесса. По методу Горбачева вычислили значения энергии активации электрохимического свинца по тангенсам углов наклона прямых, построенных в осях логарифма плотности тока от 1/T при потенциале -1300 мВ (рисунок 5–9). Для рассмотренных концентраций энергия активации находится в пределах от 9,3 кДж/моль (для 40 г/дм<sup>3</sup>) до 15,53 кДж/моль (для 1 г/дм<sup>3</sup>). Это характерно для концентрационной поляризации, причем энергия активации от потенциала не зависит.

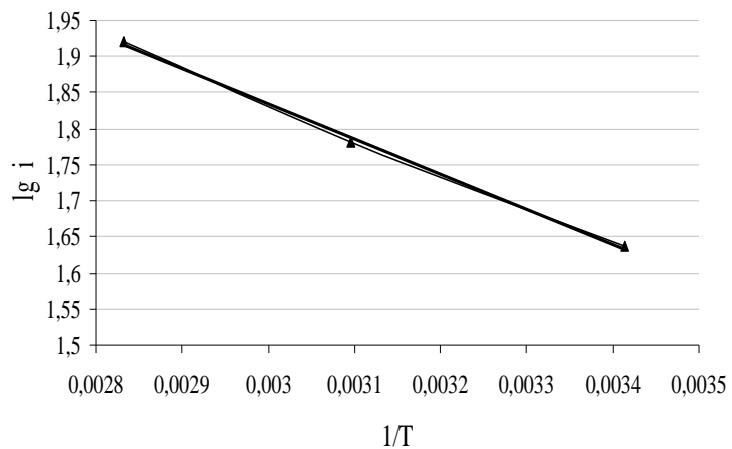


Рис. 5. Зависимость  $\lg i - 1/T$  для раствора фосфоната свинца,  $40 \text{ г}/\text{dm}^3 \text{Pb}^{2+}$  при потенциале  $-1300 \text{ мВ}$

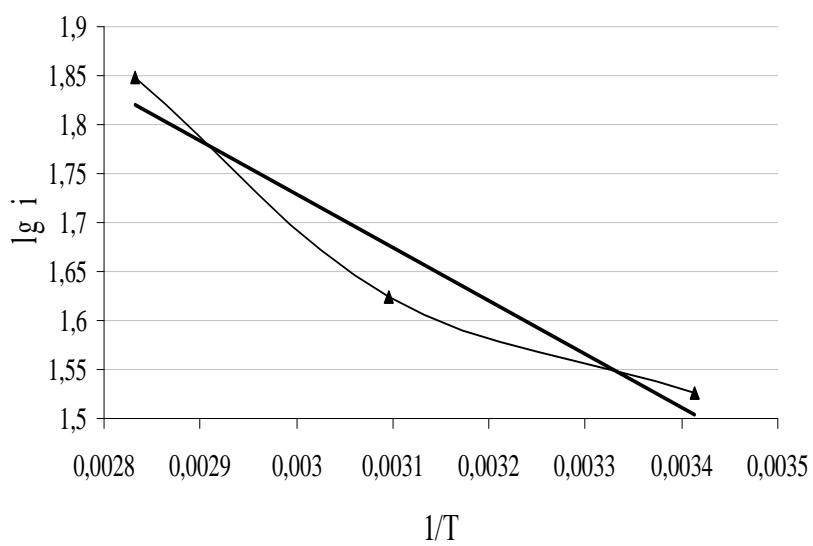


Рис. 6. Зависимость  $\lg i - 1/T$  для раствора фосфоната свинца,  $30 \text{ г}/\text{dm}^3 \text{Pb}^{2+}$  при потенциале  $-1300 \text{ мВ}$

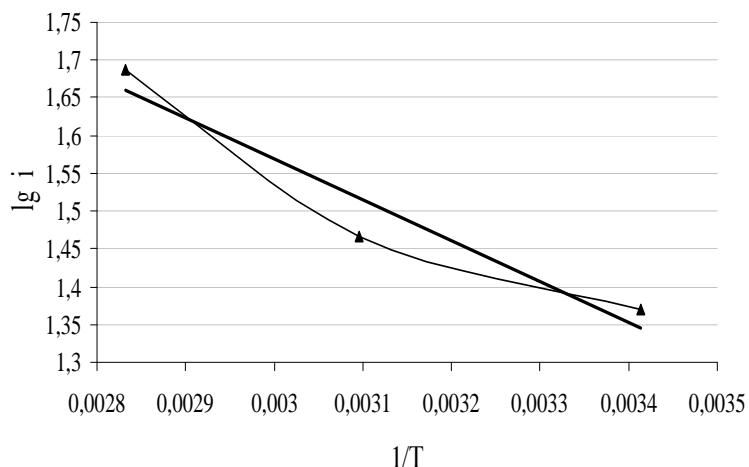
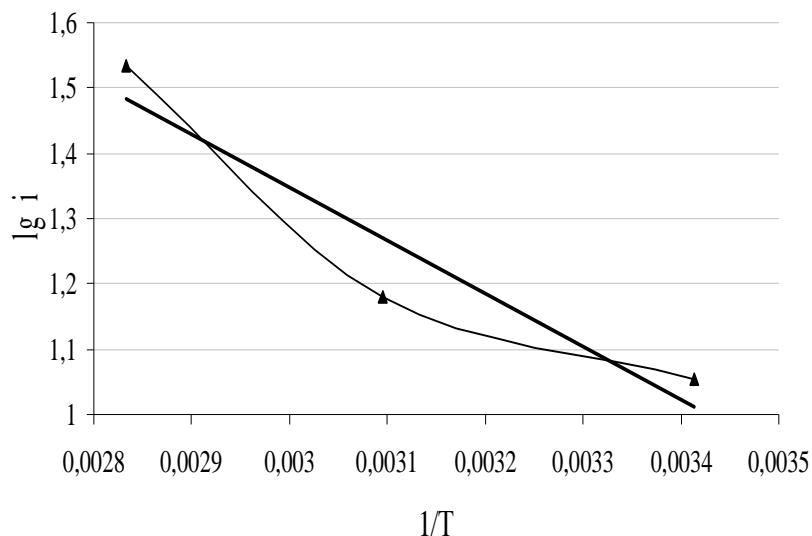
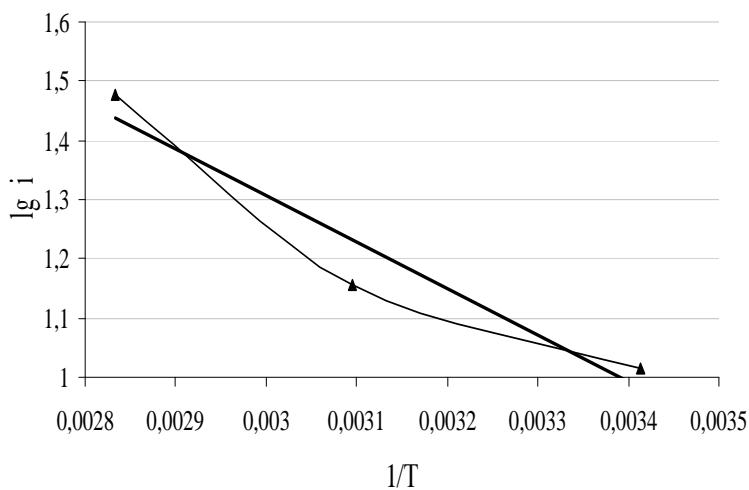


Рис. 7. Зависимость  $\lg i - 1/T$  для раствора фосфоната свинца,  $20 \text{ г}/\text{dm}^3 \text{Pb}^{2+}$  при потенциале  $-1300 \text{ мВ}$



**Рис. 8.** Зависимость  $\lg i - 1/T$  для раствора фосфоната свинца,  
10 г/дм<sup>3</sup>  $Pb^{2+}$  при потенциале -1300 мВ



**Рис. 9.** Зависимость  $\lg i - 1/T$  для раствора фосфоната свинца,  
1 г/дм<sup>3</sup>  $Pb^{2+}$  при потенциале -1300 мВ

## Выводы

Изучение потенциодинамических характеристик процесса электроэкстракции свинца наиболее целесообразно проводить при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

Максимальный выход по току для свинца при максимальном перенапряжении выделения водорода реализуется в щелочном электролите с pH = 10.

Концентрацию электролита по ионам свинца для получения компактных осадков и высокого (до 95%) выхода по току необходимо поддерживать на пределе растворимости комплексоната, т.е. около 40 г/дм<sup>3</sup>  $Pb^{2+}$ .

Температурные зависимости электровосстановления свинца позволяют рассчитать энергию активации процесса, величина которой подтверждает гипотезу о природе поляризации, практически полностью концентрационной.

*Статья подготовлена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» (государственный контракт № 16.740.11.0669).*

### **Список литературы**

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М. : Высшая школа, 1984. - 509 с.
2. Горбачев С.В. Труды совещания по электрохимии. - М. : Изд-во АН СССР, 1959. - С. 61.
3. Карелов С.В., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Сергеев В.А. // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2008. - № 2. - С. 20.
4. Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Сергеев В.А. // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2008. - № 3. - С. 13.
5. Карелов С.В., Сергеев В.А., Паньшин А.М., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. // Цветные металлы. - 2009. - № 6. - С. 29-31.
6. Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко С.С., Якорнов С.А. // Цветная металлургия. - 1994. - № 2. - С. 17-20.
7. Набойченко С.С., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Якорнов С.А. // Изв. вузов. Горный журнал. - 1997. - № 11-12. - С. 252-257.

#### **Рецензенты:**

Мальцев Виктор Алексеевич, доктор технических наук, профессор, директор Института материаловедения и металлургии, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Лебедев Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой легких металлов, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.