Факторы, определяющие процесс электролиза

Чистота электролита определяет показатели процесса электроосаждения цинка и качество катодного цинка. Чем чище электролит, тем выше выход цинка по току и качество цинка.

Состав электролита в ванне, где проходит процесс электролиза цинка, определяется в основном составом нейтрального раствора, поступающего в электролизные ванны, и кислотным режимом. Приближенно можно считать, что отработанный кислый электролит, выходящий из ванны, по своему составу соответствует электролиту, находящемуся в межэлектродном пространстве. Предел допустимых содержаний примесей в нейтральном растворе: 3-15 г/дм3Mn;не более 2мг/дм3Cd; не более 0,1мг/дм3As; не более 0,15 мг/дм3Sb; не более 2 мг/дм3Co; не более 1,0 мг/дм3N; не более 0,01мг/дм3Ge; не более 2 г/дм3Ca;не более 20 г/дм3Na; не более 20 г/дм3K; не более 15 г/дм3Mg; не более 200 мг/дм3Cl; не более 50 мг/дм3F.

От концентрации цинка в нейтральном электролите зависит как выход по току, так и удельный расход электроэнергии на электролиз.В нейтральном растворе, поступающего на электролиз, по заводским данным содержится 135 г/дм3 цинка. При такой концентрации электролиз может осуществляться при кислотности 123 г/дм3. При этом в отработанном электролите будет оставаться 53 г/дм3 цинка.

Повышать беспредельно концентрацию цинка нельзя из-за возможного ухудшения отстаивания и фильтрации пульпы и растворов в цехе выщелачивания. Оставлять в отработанном электролите цинка свыше 55 г/дм3 невыгодно экономически, ввиду снижения производительности цеха выщелачивания по металлу, так как в этом случае с каждого 1 м3 нейтрального электролита будет извлекаться меньше металла. Поэтому при выборе оптимальной концентрации цинка в нейтральном электролите руководствуются техническими и экономическими подсчетами.

Таким образом, чем чище электролит, тем выше может быть задана кислотность и тем больше может быть снижено напряжение на ванне и снижен расход электроэнергии.

Все примеси, содержащиеся в цинковом электролите, можно разделить на три группы: катионы (примеси более положительные по своему стандартному потенциалу и примеси более отрицательные, чем цинк), анионы и органические примеси. Поведение этих примесей весьма различно и в значительной мере определяется перенапряжением на них водорода. Рассмотрим поведение примесей при электролизе.

Кадмий и свинец, как металлы более электроположительные, чем цинк, осаждаются вместе с ним на катоде, загрязняя осадок. Содержание кадмия в катодном цинке регулируется глубиной очистки раствора при цементации, в нейтральном электролите 1-2 мг/дм3, это дает возможность получить металл высокой марки.

Содержание свинца в поступающем на электролиз нейтральном растворе незначительно (обычно следы) из-за низкой растворимости PbSO4в сульфатном растворе. Рост содержания свинца в катодном цинке связан с растворением свинца при анодном процессе с образованием Pb2+и разрядом его на катоде. Двухвалентные ионы свинца присутствуют в электролите иногда в значительных количествах за счет растворения свинцовых анодов. Свинец при этом полностью переходит в катодный цинк, ухудшая его качества. Снижение содержания свинца в катодном цинке для получения высоких марок (например, ЦВ) достигается снижением плотности тока, температуры электролита, добавкой в электролит реагентов (SrCO3, BaCO3). Серебро может переходить в раствор вместе со свинцом при растворении свинцовых анодов, легированных 1% серебра.

В отличие от кадмия, свинца и серебра медь не только ухудшает качество катодного цинка, но и вызывает резкое снижение выхода по току, когда содержание ее в электролите превышает допустимое.

Медь, осаждаясь вместе с цинком на катоде, вызывает образование черного губчатого осадка и резко снижает выход по току, вследствие коррозии катодного цинка из-за образования короткозамкнутых пар. Очистку растворов от меди ведут при содержании ее в электролите 0,1 мг/дм3. При такой концентрации получают катодный цинк высших марок.

В отличие от кадмия, свинца и меди сурьма и мышьяк не вызывают в условиях электролиза значительного ухудшения химического состава цинка. Являясь металлами с большим электродным потенциалом, чем цинк, они осаждаются на катоде и вновь переходят в раствор, снижая выход по току. Причиной этого является понижение по сравнению с цинком перенапряжения водорода на этих металлах. Допустимым пределом содержания мышьяка и сурьмы в нейтральном электролите считается 0,1 мг/дм3, но лучше, если содержание их будет еще ниже. Незначительное увеличение содержания сурьмы в электролите обнаруживается в виде полос, желобков и царапин.

Вредное действие кобальта аналогично действию мышьяка и сурьмы, то есть он не ухудшает качества цинка, но резко вызывает коррозию катодного осадка и приводит к разъеданию цинкового листа со стороны, обращенной к алюминиевому катоду и образованию на нем черных сквозных дыр различной формы. Никель проявляет себя подобно кобальту с той только разницей, что отверстия, образующиеся в результате коррозии осадка, получаются сквозные и гораздо большего диаметра. Содержание кобальта в нейтральном электролите должно быть не более 2 мг/дм3, никеля не более 1 мг/дм3. Превышение допустимых концентраций этих металлов влечет за собой значительное снижение выхода цинка по току, а также увеличение расхода электроэнергии в связи с уменьшением кислотности электролита и ростом напряжения на ванне.

В результате увеличения переработки окисленного сырья в большей степени стал проявлять себя при электролизе германий. Германий является самой вредной примесью. При содержании в электролите 1 мг/дм3 германия осаждение цинка не происходит. Расчеты показали, что 50 % германия осаждается вместе с цинком, а 50 % улетает в форме GeH4. Концентрация германия в нейтральном электролите не должна превышать 0,01мг/дм3.

Железо, обладая различной степенью кислотности, может под действием электрического тока попеременно окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде, переходя из одной формы в другую. Такое поведение железа при электролизе вызывает дополнительный расход электроэнергии и снижает выход цинка по току. Поэтому содержание железа в нейтральном электролите находится в пределах 30-50 мг/дм3.

Марганец, магний, кальций, натрий, калий как более электроотрицательные примеси, чем цинк, на катоде не осаждаются. Они накапливаются в растворе. Марганец, магний и другие примеси определенным образом влияют на ход процесса электролиза. В небольших количествах марганец (3-8 г/дм3) необходим для образования на свинцовом аноде защитной пленки MnO2, препятствующей переходу свинца в раствор. Снижение содержания марганца в электролите (менее 3 г/дм3) вызывает разряд ионов хлора на аноде и выделение хлор-газа в атмосферу цеха. При значительных концентрациях марганца в электролите выход по току немного снижается, так как марганец усиливает коррозию катодного осадка. При больших количествах марганца в растворе ускоряется накопление шлама в ваннах и на анодах. Магний, натрий и калий увеличивают сопротивление электролита. Практика показывает, что для предупреждения кристаллизации сернокислых солей при охлаждении электролита, содержащего 160 г/дм3 цинка, сумма щелочных, щелочноземельных металлов и марганца не должна превышать 30 г/дм3.

Вредное действие хлора и фтора проявляется в разъедании алюминиевых катодов и свинцовых анодов. Агрессивное действие хлора и фтора возрастает с увеличением кислотности и температуры электролита. Фтор, кроме того, способствует прилипанию цинкового осадка к алюминиевому катоду, вызывая явление «трудной сдирки». Условия труда рабочих ухудшаются при содержании хлора в растворе 400-500 мг/дм3. Хлор-газ является сильным окислителем. Поэтому выделение его в атмосферу может быть уменьшено в результате взаимодействия его с металлом переменной валентности и превращением его в хлор-ион. Эту роль восстановителя хлора выполняют ионы двухвалентного марганца. В целях предупреждения нежелательного действия хлора, содержание его ограничивают в пределах 50-70 мг/дм3. Концентрация фтора в нейтральном электролите 30-50 мг/дм3.

Влияние органических соединений. Различают две группы органических соединений:

- примеси, загрязняющие электролит на предыдущих переделах (остатки реагентов в концентратах, органические соединения в возгонах, продукты разложения фильтрационных тканей, смазочные масла и другие);

- поверхностно-активные вещества и коллоидные добавки, которые вводят в электролит в процессе электролиза для улучшения структуры катодного осадка и повышения выхода цинка по току.

Исследования Гинцветмета показали, что органические соединения, попадающие в раствор при выщелачивании возгонов, снижают выход по току, а осадки ксантогената в концентратах способствуют разрушению пены на поверхности электролита в ваннах. Необходимо по возможности предупреждать попадание таких соединений в цинковый электролит. Специальную очистку нейтрального раствора от органических примесей можно осуществить путем перемешивания его с активированным углем. Таким образом удается удалить часть примесей и за счет этого повысить выход по току на 1-2 %.

Органические соединения второй группы – столярный клей, желатина, гуммиарабик и другие – улучшают показатели электролиза, если их добавляют в ванны в строго определенных количествах. На Усть-Каменогорском и Риддерском цинковых заводах в качестве коллоидной добавки применяют столярный клей. Практикой установлено, что он улучшает качество катодного осадка и ослабляет в некоторой степени вредное действие кобальта. В то же время добавки коллоидов увеличивают общее сопротивление на ванне, а избыток столярного клея делает осадок хрупким, трудно отделяемым от алюминиевого катода.

В большинстве случаев совместное действие примесей в процессе электролиза сильнее, чем каждой из них в отдельности. Так, при низком содержании в электролите сурьмы медь не так сильно влияет на осаждение цинка. Поэтому высокое содержание сурьмы в электролите требует более полного удаления других электроположительных примесей, вредное действие которых она усиливает. При двух примесях на цинке образуются трехэлектродные системы, в которых в зависимости от положения металлов-примесей в ряду напряжения и величины перенапряжения водорода на них металлы-примеси становятся либо микрокатодами, либо микроанодами.

Плотность тока:

Плотностью тока при электролизе называется количество электрического тока, приходящееся на единицу рабочей поверхности электрода. Например, если через электролизную ванну с общей рабочей поверхностью катодов, погруженных в электролит 40 м2 пропустить ток силой 20000 А, то катодная плотность тока составит: Дк=20000/40=500 А/м2.

Анодную плотность тока вычисляют аналогичным способом.

Плотность тока – очень важный фактор при электролизе цинка. Осаждение цинка на катоде может начаться только по достижении определенной минимальной плотности тока, при которой в данном электролите перенапряжение водорода достигает настолько высокой величины, что может начаться разряд ионов цинка. Такая минимальная плотность тока называется критической плотностью тока. Для цинка она составляет 240 А/м2.

Однако на практике ряд других факторов ослабляет положительное действие плотности тока. К таким факторам относятся концентрационная поляризация, повышение напряжения на ванне, интенсивное выделение тепла в электролит.

С ростом плотности тока соответственно увеличивается напряжение на ванне, и, следовательно, расход энергии. Если при этом другие условия электролиза таковы, что увеличение расхода электроэнергии за счет повышения выхода по току, то необходимого эффекта рост плотности тока не даст.

Для поддержания в электролизных ваннах заданного температурного режима применяют элементы охлаждения электролита с определенной способностью. При отсутствии резерва в системе охлаждения повышение плотности тока может привести к нарушению температурного режима вследствие увеличения выделения тепла в ваннах.

При высоких плотностях тока процесс электролиза идет интенсивно. Это означает, что на аноде выделяется кислород, который попадает в атмосферу цеха. Пузырьки газа захватывают с собой мельчайшие частицы электролита, образующие над ваннами и в атмосфере цеха туман из серной кислоты и сульфата цинка. Условия труда при этом ухудшаются.

Циркуляция электролита:

Если заполненную электролитом ванну с установленными в ней катодами и анодами подключить к источнику постоянного тока, то в ней будет происходить электролиз на истощение. Концентрация цинка в электролите станет непрерывно уменьшаться, а содержание серной кислоты увеличиваться.

При концентрации цинка менее 40 г/дм3 качество осадка ухудшится, а расход электроэнергии резко возрастет. Поэтому электролиз цинка без циркуляции электролита в практике гидрометаллургии цинка не применяют. Циркуляция электролита в ванне необходима также для получения гладких осадков катодного цинка.

Способ пятнадцатикратной циркуляции электролита, внедряемый в отделении вновь строящейся третьей серии электролиза УК МК АО «Казцинк» состоит в том, что наряду с расчетным объемом нейтрального раствора – 0,202 м3/ч в ванны подают дополнительно – 2,828 м3/ч отработанного электролита, то есть соотношение нейтрального электролита к отработанному 1:14. Таким образом, при пятнадцатикратном увеличении циркуляции электролита для поддержания заданного температурного режима электролиза нужно снизить температуру поступающей смеси электролита всего на 6 0С (перепад температуры электролита с 38 0С до 32 0С).

Улучшению циркуляции способствует также увеличение расстояния между электродами. Однако при этом неизбежно увеличивается сопротивление электролита и возрастает общее напряжение на ванне.

Кислотность электролита:

В процессе электролиза электролит непрерывно обогащается серной кислотой. На каждый 1 г осажденного на катоде цинка в растворе образуется 1,5 г серной кислоты. Таким образом, рост кислотности электролита служит показателем скорости осаждения цинка. С повышением кислотности электролита уменьшается сопротивление электролита и понижается напряжение на ванне. Повышенная кислотность способствует получению более гладкой поверхности катодного осадка с меньшим количеством дендритов. Улучшается также и качество цинка по содержанию в нем меди, кадмия и свинца, так как при одном и том же содержании этих примесей в растворе количество осажденного цинка увеличивается. Работа цеха электролиза на повышенной кислотности более производительна, так как при этом с единицы объема нейтрального раствора извлекается больше цинка.

Вместе с тем с повышением кислотности действие вредных примесей, находящихся в электролите, усиливается. Возникает возможность ускоренной коррозии цинка, несколько снижается выход по току. Поэтому оптимальной кислотностью электролита задаются, исходя из концентрации цинка в нейтральном растворе, содержания в последнем вредных примесей, а также с учетом необходимой плотности тока. Кислотность электролита колеблется в пределах 120-170 г/дм3.

Температура электролита:

В результате прохождения электрического тока через электролизную ванну по закону Джоуля выделяется тепло и электролит может нагреваться до температуры, недопустимой для условий электроосаждения цинка. Поэтому заданный температурный режим поддерживают в ванне путем индивидуального охлаждения электролита с помощью змеевиков, централизованного охлаждения электролита вне ванн и комбинированной системы охлаждения электролита.

При низких температурах электролита сопротивление его возрастает, напряжение на ванне увеличивается, однако действие вредных примесей (кобальта, сурьмы и другие) ослабляется. Повышение температуры способствует ускоренному движению ионов, сопротивление электролита уменьшается, и напряжение на ванне снижается. Но при этом активизируется действие вредных примесей, возрастает скорость коррозии цинка в серной кислоте. Вследствие этого выход по току уменьшается. Одновременно возрастает переход свинца с анодов в раствор, что ведет к ухудшению качества катодного цинка.

Учитывая влияние температуры электролита на показатели электролиза, на практике, исходя из качества нейтрального электролита и условий электролиза, выбирают оптимальную температуру, при которой получаются наилучшие выход по току и расход электроэнергии. При наличии чистых растворов, стойких свинцово-серебряных анодов и правильной дозировки коллоидных добавок температуру электролита можно поддерживать до 42 0С. Однако работа на предельно высокой допустимой температуре чревата серьезными осложнениями при изменениях качества нейтрального электролита и в других случаях связанных с аварийными ситуациями в электроснабжении.

Обычно температуру электролита в ваннах поддерживают в пределах 36-40 0С. При этой температуре показатели электролиза получаются стабильными, удовлетворяющими требованиям экономического ведения процесса электроосаждения цинка. Есть еще одно обстоятельство, не позволяющее применять высокие температуры. Оно связано с ухудшением условий труда обслуживающего персонала, так как повышенная температура электролита способствует более интенсивному выделению в атмосферу цеха сернокислотного тумана.

примесь электролит ток электролиз