

А.А. Чернышев, студент

А.Б. Даринцева, доцент, канд. хим. наук

И.Б. Мурашова, профессор, доктор хим. наук

(ФГАОУ ВПО «УрФУ им первого Президента России Б.Н. Ельцина»)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Процессы контактного вытеснения металлов используются в промышленности в основном для очистки технологических электролитов от примесей и для выделения ценных металлов из отработанных растворов. Данный метод имеет ряд преимуществ перед другими способами извлечения: простота аппаратного оформления, отсутствие затрат на электроэнергию для проведения процесса, возможность использования металлического лома в качестве металла-цементатора и ряд других достоинств. Вытесняемый из раствора своей соли металл осаждается преимущественно в дендритной форме. Получаемые таким способом рыхлые осадки могут представлять интерес для порошковой металлургии. Отсутствие теоретических положений об изменении свойств металла в ходе контактного обмена сдерживает широкое применение процесса для получения порошков металлов с заданными свойствами.

Описание динамики развития дендритного осадка при цементации, несмотря на технологическую простоту, представляет собой довольно сложную задачу, которая определяется множеством параметров. На границе металл/раствор одновременно протекает несколько процессов: реакция окисления металла-цементатора, восстановление более электроположительного металла и выделение водорода. При этом единственным экспериментально определяемым параметром является изменение потенциала электрода во времени.

Кинетика процесса цементации по обеднению раствора по более электроположительному металлу исследована достаточно полно [1-2], однако практически отсутствуют сведения по динамике развития дендритного осадка [3].

Изучение процесса проводили с привлечением модельного построения динамики роста дендритного осадка и экспериментального наблюдения.

В основе моделирования положено представление о развитии центров кристаллизации в дендриты с учетом процессов, протекающих на границе раздела фаз. Восстановление осаждающегося металла (М2) и окисление металла-цементатора (М1) сопровождается восстановлением водорода как на поверхности металла М1 так и на поверхности дендритно-

го осадка M2. Выделение металла M2 на вершинах дендритов высотой y происходит при смешанном контроле и сферическом характере диффузии и на боковой поверхности ступени роста высотой h и радиусом r при линейной диффузии вокруг каждого дендрита. Растворение металла M1 и восстановление водорода контролируется замедленным разрядом-ионизацией. В процессе цементации сохраняется баланс по зарядам на единице поверхности, и в целом весь процесс можно рассматривать как эквипотенциальный.

$$I_A = I_K \quad (1)$$

$$i_1(1 - N_0\pi r^2) = i_B 2\pi r_B^2 N + i_B 2\pi r h N_0 + i_{H1}(1 - N_0\pi r^2) + i_{H2} S_w y \quad (2)$$

$$E = E_1 = E_B = E_b = E_{H1} = E_{H2} \quad (3)$$

В качестве независимых переменных выбраны следующие величины: y – высота дендрита, r – радиус основания дендрита, r_B – радиус вершин дендрита, i_K – кинетическая плотность тока восстановления металла M2, i_1 – анодная плотность тока растворения металла M1, i_{H1} – плотность тока восстановления водорода на поверхности металла M1, i_{H2} – плотность тока восстановления водорода на поверхности осаждающегося металла. Последовательным дифференцированием балансовых соотношений и уравнений электрохимической кинетики получена система дифференциальных уравнений, описывающая динамику развития дендритного осадка.

Согласно практике процесса цементации и предложенной модели динамика развития дендритного осадка зависит от кинетических параметров протекающих электрохимических процессов, величины начальной ЭДС цементации, концентрации ионов восстанавливающегося металла и других параметров.

Экспериментально исследовали контактное выделение кадмия цинком из сульфатного и хлоридного растворов концентрацией 0,4 моль/л. В ходе опыта фиксировали изменение потенциала электрода во времени и видеозапись роста дендритного осадка кадмия на стержневом цинковом электроде диаметром 2 мм и высотой 10 мм. Высоту дендритов рассчитывали как половину прироста диаметра электрода с осадком (рис. 1). В момент контакта цинка с раствором электролита потенциал электрода резко смещается в область более отрицательных значений, а затем по мере развития катодного осадка медленно смещается в более положительную область. Хронопотенциограммы, рассчитанная по модели и полученная в ходе опыта, показали неплохую сходимость (рис. 1, б).

Модельное описание с использованием кинетических параметров восстановления кадмия и растворения цинка, а также восстановления ионов водорода на этих металлах позволяет рассчитать распределение по радиусам вершин дендритов, которое является аналогом гранулометрического состава готового порошка. На рисунке 2 представлены результаты

распределения вершин дендритов для исследованных растворов электролитов.

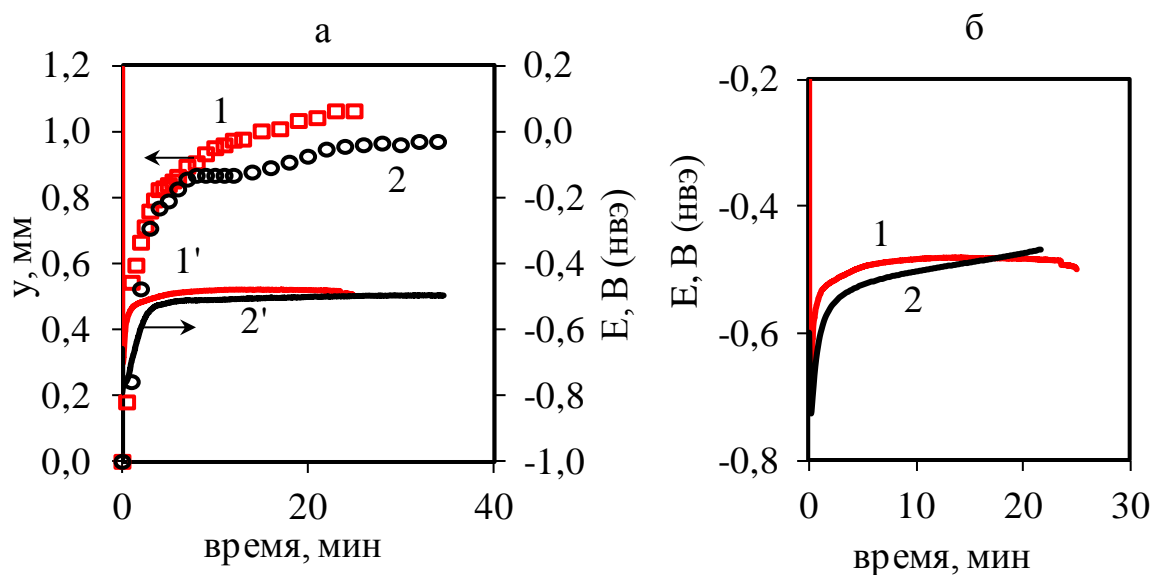


Рис. 1. Экспериментальные данные контактного вытеснения кадмия цинком (а) из 0,4 моль/л CdCl_2 (1,1') и CdSO_4 (2,2'): высота слоя дендритного осадка (1,2), хронопотенциогаммы (1',2') и сравнение расчетной и опытной хронопотенциогаммы (б): 1 – опыт, 2 – эксперимент

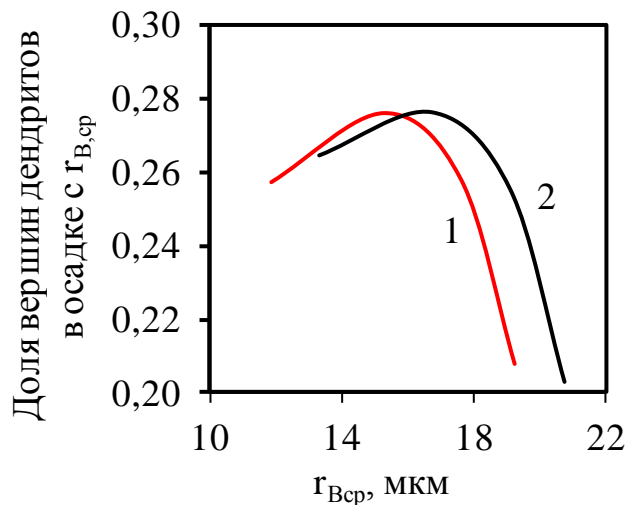


Рис. 2. Распределение по радиусам вершин дендритов кадмия из хлоридного (1) и сульфатного (2) электролитов

Список литературы

1. Ротинян А.Л. Теоретические основы процесса контактного вытеснения металлов / А.Л. Ротинян, В.Л. Хейфец. – Л.: ЛТИ, 1979. – 47 с.
2. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.И. Алкацев. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.

3. Мурашова И.Б., Остаркова Г.В. Модельное описание динамики цементации в водном растворе в отсутствие выделения водорода / И.Б. Мурашова, Г.В. Остаркова // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 975.