

**УДК 541.13:621.762**

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 аппаратурного 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 ( $M_2$ ) и окисление металла-цементатора ( $M_1$ ) сопровождается восстановлением водорода как на поверхности металла  $M_1$  так и на поверхности дендритно-

го осадка М2. Выделение металла М2 на вершинах дендритов высотой  $у$  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 М1 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 эквивалентный.

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

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

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

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 М2,  $i_1$  – анодная плотность тока растворения металла М1,  $i_{H1}$  – плотность тока восстановления водорода на поверхности металла М1,  $i_{H2}$  – 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 восстанавливаемого 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.

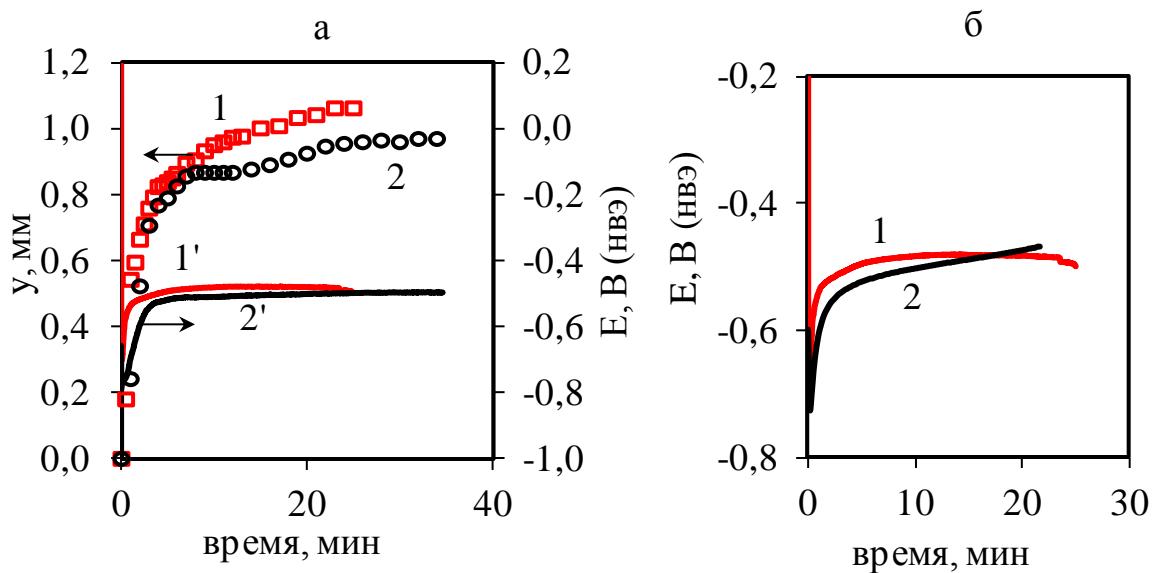


Рис. 1. Экспериментальные данные контактного вытеснения кадмия цинком (а) из 0,4 моль/л  $\text{CdCl}_2$  (1,1') и  $\text{CdSO}_4$  (2,2'): высота слоя дендритного осадка (1,2), хронопотенциограммы (1',2') и сравнение расчетной и опытной хронопотенциограммы (б): 1 – опыт, 2 – эксперимент

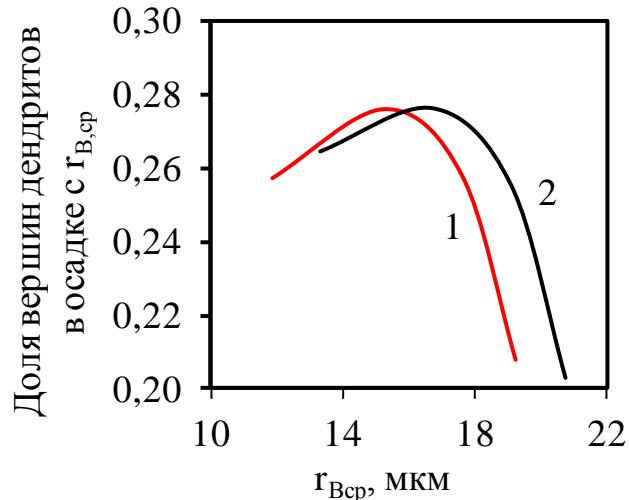


Рис. 2. Распределение по радиусам вершин дендритов кадмия из хлоридного (1) и сульфатного (2) электролитов

#### 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.