

Работа выполнена в Институте металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской Академии Наук и
Московской государственной академии
тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

КУЗНЕЦОВА Ольга Геннадьевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ
МАТЕРИАЛОВ В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА**

Специальность: 05.16.02 – металлургия черных, цветных и
редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2007

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ,
профессор, доктор технических наук
Белов Сергей Федорович

Официальные
оппоненты: профессор, доктор химических наук
Кравцов Валерий Ильич
профессор, доктор технических наук
Стрижко Леонид Семенович

Ведущая организация: ФГУП "Институт "Гинцветмет"

Защита состоится «18» октября 2007 г. В 11⁰⁰ час. на заседании
диссертационного совета Д 002.060.03 при Институте металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу:
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 49, актовый зал
(тел./факс 135-62-56).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан «___» сентября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук  К.В. Григорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Источение сырьевой базы никеля и кобальта диктует необходимость вовлечения в переработку новых источников сырья (например, вторичного), а также повышения эффективности переработки существующих промышленных продуктов.

В России вторичное никель-кобальтсодержащее вторичное сырье поступает на заводы, перерабатывающие сульфидное минеральное сырье и проходит через многочисленные пирометаллургические операции, что сопровождается значительными потерями ценных компонентов.

Эта проблема остро стоит и при переработке традиционного минерального сырья. Металлизированный никельсодержащий промпродукт – магнитная фракция фاینштейна (коллектор платиновых металлов) в настоящее время на отечественных заводах не выделяется в отдельный продукт и совместно с никелевым концентратом проходит цепочку никелевого производства.

В этой связи организация автономной переработки вторичного никелевого сырья и магнитной фракции фاینштейна на основе гидрометаллургических процессов, в том числе, включающих электрохимическое растворение под действием переменного тока, приобретает особую актуальность, определяемую более высокой экономической эффективностью и экологической безопасностью.

Преимуществами указанного процесса по сравнению с использованием постоянного тока является увеличение производительности процесса и отсутствие дорогостоящего оборудования для выпрямления переменного тока.

Растворение металлизированных никель-кобальтсодержащих промпродуктов и отходов под действием переменного тока позволяет исключить ряд пирометаллургических операций, перевести в раствор металлы подгруппы железа, сконцентрировать платиновые металлы в твердом остатке, повысить степени извлечения платиновых металлов, никеля и кобальта, улучшить показатели производства в целом.

Цель работы - физико-химическое обоснование и разработка способов гидроэлектрохимического растворения металлов подгруппы железа из промпродуктов никелевого производства и вторичного никель-кобальтсодержащего сырья под действием переменного тока.

Сформулированы и решены следующие задачи:

- проведение физико-химических исследований, направленных на выявление процессов, протекающих на металлических электродах под действием переменного электрического тока и перераспределение на них электричества.
- исследование совместного влияния основных параметров переменного тока – его частоты и плотности на скорость растворения никеля и кобальта, их выход по току и удельный расход электроэнергии.

- установление закономерностей процесса электрохимического растворения никеля, кобальта, сплавов никель-кобальт и никель-кобальт-железо с применением переменного тока промышленной частоты – 50 Гц, исследование влияния плотности тока, температуры, состава электролита.

- оптимизация режимов растворения никель-кобальтсодержащего промышленного и вторичного сырья под действием переменного тока промышленной частоты с целью повышения производительности процесса, снижения температуры, расхода реагентов и упрощения аппаратного оформления с выдачей рекомендаций по организации технологии их переработки.

Научная значимость и новизна

Разработана комплексная методика изучения электрохимического растворения металлов и сплавов под действием переменного тока, включающая анализ состава газовой фазы над электролитом, исследование кривых заряжения, осциллограмм «ток-напряжение» и аналитические определения содержания металла в растворе; методика позволяет проводить анализ эффективности растворения в широком диапазоне частот и плотностей тока, прогнозировать перераспределение электричества на основной, побочные и емкостные процессы и регулировать состав газовой фазы при изменении условий электролиза.

Впервые установлено влияние частоты (20÷10000 Гц) и плотности (0,20÷2,00 А/см²) переменного тока на скорость растворения никеля и кобальта; указанная зависимость для никеля проходит через максимум, отвечающий частоте тока 150 Гц и плотности 2,00 А/см², скорость растворения кобальта уменьшается с ростом частоты и уменьшением плотности тока.

Установлено отличие составов газовых фаз при растворении никеля и кобальта под действием переменного тока; растворение кобальта в исследуемом диапазоне частот и плотностей тока сопровождается выделением водорода, для никеля при частотах тока <150 Гц существует область совместного выделения водорода и кислорода.

Впервые для растворения никеля под действием переменного тока на основе баланса токов установлено их соотношение между протекающими электрохимическими реакциями с учетом расхода тока на перезарядку ДЭС.

Исследованы зависимости скорости растворения и выхода по току никеля, кобальта, сплавов никель-кобальт и никель-кобальт-железо под действием переменного тока промышленной частоты в зависимости от плотности тока (0,20÷2,00 А/см²), температуры (20÷60°С), концентрации серной кислоты (20÷200 г/л), хлорид-ионов (20÷80 г/л) и ионов никеля Ni²⁺ (50÷75 г/л) в электролите.

Установлены оптимальные условия растворения никеля, кобальта, сплавов никель-кобальт и никель-кобальт-железо под действием переменного тока промышленной частоты со скоростями 13÷21 кг/м²ч, обеспечивающими

увеличение производительности на порядок по сравнению с использованием постоянного тока.

Достоверность полученных результатов

Результаты исследования процессов, протекающих на металлах и сплавах под действием переменного тока получены с применением современных методов исследования: линейной вольтамперометрии, кривых заряжения, получения осциллограмм «ток-напряжение», масспектрометрического, атомно-абсорбционного и рентгенофазового методов анализа.

Обработка экспериментальных данных при описании модели растворения магнитной фракции файнштейна в «пульпе» под действием переменного тока проведена с помощью программ «Experiment Q» и «Mathcard 8 Pro».

Достоверность сделанных выводов подтверждается совпадением данных с результатами, основанными на химических и физических методах исследования.

Практическая ценность

На основании проведенных физико-химических исследований процесса растворения никеля под действием переменного тока разработаны и проверены в укрупненном лабораторном масштабе технологические принципы получения сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) из вторичного сырья (лома и обрезки катодного никеля) их растворением с использованием насыпных электродов. Чистота полученного продукта: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - марка «ч». Разработка защищена патентом РФ.

На основании установленных физико-химических закономерностей поведения сплавов никель-кобальт и никель-кобальт-железо под действием переменного тока определены основные технологические параметры их переработки, которые могут быть рекомендованы для реализации в замкнутом цикле никелевого производства с целью увеличения степени извлечения кобальта и восполнения дефицита никеля в процессе его электрорафинирования.

С использованием математического планирования эксперимента разработаны и опробованы в лабораторном масштабе оптимальные технологические параметры автономного одностадийного растворения магнитной фракции файнштейна в «пульпе» под действием переменного тока промышленной частоты, обеспечивающие степени извлечения никеля, кобальта и железа в раствор 92-97% при максимальном концентрировании платиновых металлов в кеках; предлагаемый метод переработки позволяет снизить потери цветных и платиновых металлов, уменьшить их объем в цикле незавершенного производства с эффективностью, составляющей 8,9 млн. долл.; предлагаемый процесс "вписывается" в существующую технологию производства никеля на отечественных предприятиях. Перспективность и новизна метода подтверждена патентом РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- комплексная методика исследования процессов растворения металлов подгруппы железа и их сплавов под действием переменного тока;
- итоги исследования влияния частоты и плотности переменного тока на скорость растворения и выход по току никеля и кобальта;
- результаты изучения влияния параметров процесса электрохимического растворения (плотность переменного тока промышленной частоты – 50 Гц, состав и температура электролита) на скорость растворения и выход по току никеля, кобальта, сплавов никель-кобальт и никель-кобальт-железо;
- способ гидроэлектрохимической переработки магнитной фракции файнштейна в «пульпе» под действием переменного тока промышленной частоты.

Апробация работы

По материалам работы опубликовано 16 печатных работ, в том числе 5 статей, получено 2 патента РФ, присуждена серебряная медаль лауреата международной специализированной выставки Металл-Экспо'2006.

Результаты работы доложены на 53 Международной научно-технической конференции студентов МИТХТ (Москва, 2001), VI Международной экологической конференции студентов и молодых ученых (Москва, 2002), X Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Волгоград, 2004), I конференции молодых сотрудников и аспирантов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2004), I научно-технической конференции молодых ученых МИТХТ им. М.В. Ломоносова (Москва, 2005), XII Международной специализированной выставке Металл-Экспо'2006 (Москва, 2006), III ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ РАН - 2006 (Москва, 2006).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников из 184 наименований. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 54 рисунка. Приложения общим объемом 20 страниц содержат 2 таблицы и 18 рисунков.

Автор выражает благодарность за организацию и помощь в выполнении работы проф., д.т.н. Брюквину В.А. (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН) и проф., д.т.н. Ермуратскому П.В. (МИТХТ им. М.В. Ломоносова).

Содержание работы

Аналитический обзор содержит данные о способах переработки металлического никель-кобальтсодержащего вторичного сырья и промышленных промпродуктов (магнитной фракции файнштейна); приведены сведения о влиянии переменного тока на электрохимическое поведение цветных, тугоплавких и металлов платиновой группы, входящих в состав промышленных и вторичных материалов на основе никеля и кобальта.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Физико-химические закономерности процессов электрохимического растворения никеля и кобальта под действием переменного синусоидального тока

1.1. Особенности электродных процессов. Баланс количества электричества

При прохождении переменного тока через электролит, в принципе, не должно происходить процессов растворения или осаждения металла на электроде, так как при изменении направления тока количество металла, перешедшего в раствор в анодный полупериод (АП) должно соответствовать количеству металла, выделившемуся в катодный полупериод (КП). Однако известны случаи, когда электролиз идет иначе. Это происходит, когда, например, при одном направлении тока протекает один электродный процесс, а при изменении направления тока вместо процесса обратного первому, преимущественно осуществляется какая-либо другая электродная реакция.

Для металлов подгруппы железа может быть выбран режим растворения, при котором в АП переменного тока происходит окисление металла, а в КП осуществляется выделение водорода. Таким образом, результирующим процессом становится окисление металлов и их переход в раствор.

Перспективность применения переменного тока для организации электрохимической переработки никеля и кобальта демонстрируется рис.1. Скорости растворения кобальта и никеля возрастают на порядок при переходе от постоянного к переменному току.

Рассмотрим электродные процессы, происходящие при растворении никеля в анодный и катодный полупериоды переменного тока (табл.1).

Количество электричества, пошедшее в анодный полупериод, равно таковому в катодный

$$Q^A = Q^K, \quad (1)$$

$$\text{но } Q_{Ni}^A > Q_{Ni}^K \text{ и } Q_{H_2}^A < Q_{H_2}^K. \quad (2)$$

Тогда при суммировании токов АП и КП для симметричного синусоидального тока с учетом приведенного выше будем иметь:

$$\dot{Q}_\Sigma = \dot{Q}_\Phi + \dot{Q}_C = I_{cp} \cdot t, \quad (3)$$

$$\text{где } \dot{Q}_\Phi = \dot{Q}_{Ni}^A + \dot{Q}_{H_2}^A = \dot{Q}_{H_2}^K, \quad (4)$$

количество электричества (Q_Σ) (уравнение 3), протекающее через ячейку, определяется по показаниям приборов, Q_{Ni}^A - количество электричества, израсходованное на растворение никеля, устанавливается по результатам аналитических определений содержания никеля в растворе, Q_Φ и Q_C - количества электричества, пошедшие на электрохимические и емкостные процессы соответственно, определяются по методике определения угла

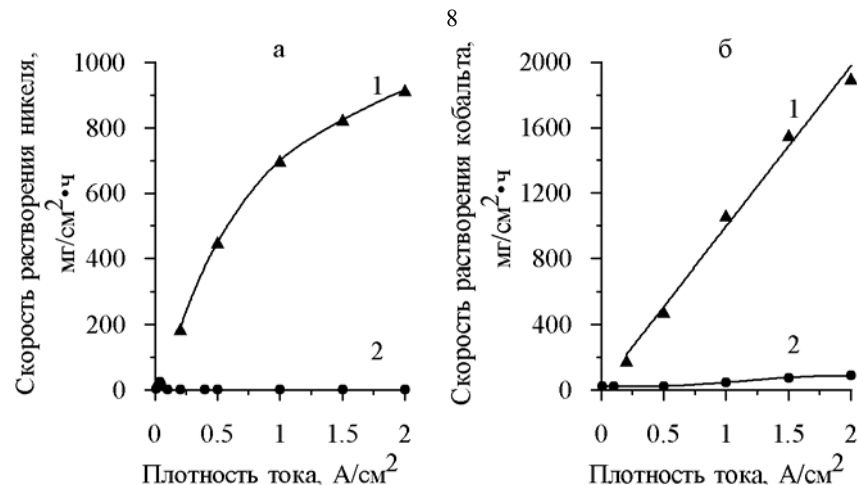


Рис. 1. Зависимости скорости растворения никеля (а) и кобальта (б) от плотности тока (серная кислота 100 г/л, температура 20 С):

1 – переменный ток промышленной частоты (50 Гц), 2 – постоянный ток.

Табл. 1.

Схема электродных процессов на переменном токе

1 Анодный полупериод:		Реакция	E ⁰ , В	Количество электричества
1.1. Фарадеевский ток				
1.1.1.	Ni ⁰ – 2e ↔ Ni ²⁺	(5)	-0,25	Q _{Ni} ^A
1.1.2.	H ₂ (2H _{адс.}) – 2e ↔ 2H ⁺	(6)	0,00	Q _{H₂} ^A
1.2. Ток перезарядки ДЭС				Q _C ^A
1.3. Суммарный анодный ток				$\dot{Q}^A = (\dot{Q}_{Ni}^A + \dot{Q}_{H_2}^A)_\Phi + \dot{Q}_C^A$
2 Катодный полупериод:		Реакция	E ⁰ , В	Количество электричества
2.1. Фарадеевский ток				
2.1.1.	2H ⁺ + 2e ↔ H ₂ (2H _{адс.})	(7)	0,00	Q _{H₂} ^K
2.1.2.	Ni ²⁺ + 2e ↔ Ni ⁰	(8)	-0,25	Q _{Ni} ^K
2.2. Ток перезарядки ДЭС				Q _C ^K
2.3 Суммарный катодный ток				$\dot{Q}^K = (\dot{Q}_{Ni}^K + \dot{Q}_{H_2}^K)_\Phi + \dot{Q}_C^K$

сдвига фаз между током и напряжением,

$$\dot{Q}_{H_2}^A = \dot{Q}_\phi - \dot{Q}_{Ni}^A, \quad (9)$$

I_{cp} – среднее значение силы тока (А), t – время (ч).

Несмотря на сложность процессов, протекающих на электродах под действием переменного тока, они поддаются управлению также как и при наложении на них постоянного тока. Различие заключается в расширении основных параметров регулирования. Если для постоянного тока это его плотность, то для переменного - плотность и частота тока.

1.2. Совместное влияние частоты и плотности тока на процессы электрохимического растворения никеля и кобальта. Исследование процессов газообразования на электродах

Зависимости скорости растворения кобальта от частоты тока при различных его плотностях представлены на рис.2. Видно, что скорость растворения кобальта падает с увеличением частоты (20÷10000 Гц) и изменением плотности тока (0,25÷2,00 А/см²), что связано с перераспределением количества электричества между анодным растворением кобальта и перезарядкой ДЭС в пользу последнего. Наибольшая скорость растворения кобальта наблюдается при плотности тока 2,00 А/см² и частоте 20 Гц и составляет 1900 мг/см²·ч, что на ~ 5% превышает таковую для промышленной частоты – 50 Гц.

Таким образом, установлена нецелесообразность использования частоты тока отличной от промышленной для растворения кобальта под действием переменного тока.

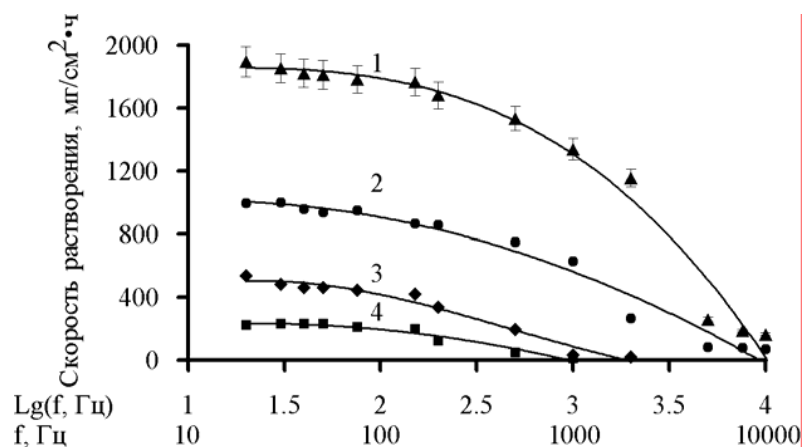


Рис. 2. Зависимость скорости растворения кобальта от частоты переменного тока в растворе серной кислоты 100 г/л. Плотность тока, А/см²: 1 – 2,00; 2 – 1,00; 3 – 0,50; 4 – 0,25.

Зависимости скорости растворения никеля в том же диапазоне частот и плотностей тока, что и для кобальта, представлены на рис.3.

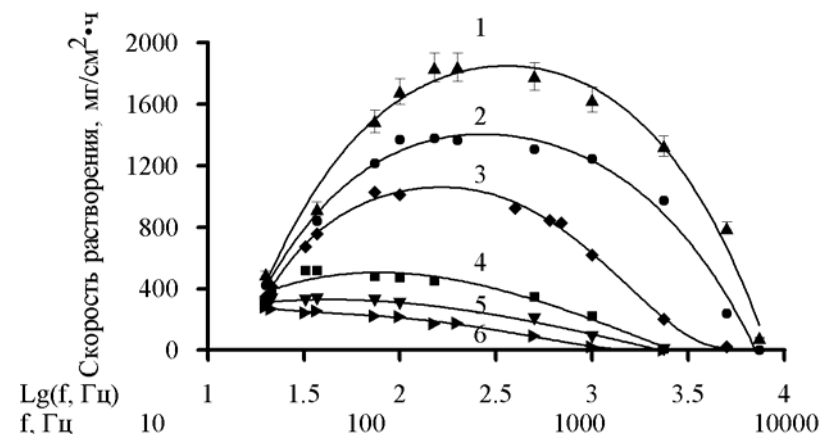


Рис. 3. Зависимость скорости растворения никеля от частоты переменного тока в растворе серной кислоты 100 г/л. Плотность тока, А/см²: 1 – 2,00; 2 – 1,50; 3 – 1,00; 4 – 0,50; 5 – 0,33; 6 – 0,25.

Видно, что в отличие от кобальта, указанная зависимость для никеля проходит через максимум, отвечающий частоте ~ 150 Гц и плотности тока 2,00 А/см². При этом достигается скорость растворения, которая на 50% превышает скорость растворения никеля в случае использования промышленной частоты – 50 Гц.

Для выявления причин различного вида частотных зависимостей для никеля и кобальта (рис. 2, 3) были проведены дополнительные исследования.

При растворении этих металлов под действием переменного тока в анодный полупериод может протекать побочный процесс – выделение кислорода, что связано с изменением амплитуды анодного потенциала электрода.

Исследование состава газовой фазы, выделяющейся при электрохимическом растворении никеля и кобальта, проводили с использованием газоаналитического комплекса на базе масспектрометра "ЭМГ-20-1" (Санкт-Петербург, ЗАО "МЕТТЕК").

На рис.4 приведены зависимости объема выделяющегося кислорода и его выхода по току от частоты тока при растворении никеля.

Видно, что содержание кислорода в газовой фазе и его выход по току уменьшаются с ростом частоты тока.

Таким образом, увеличение скорости растворения никеля с ростом частоты тока связано с уменьшением выхода по току побочного процесса выделения кислорода в анодный полупериод тока.

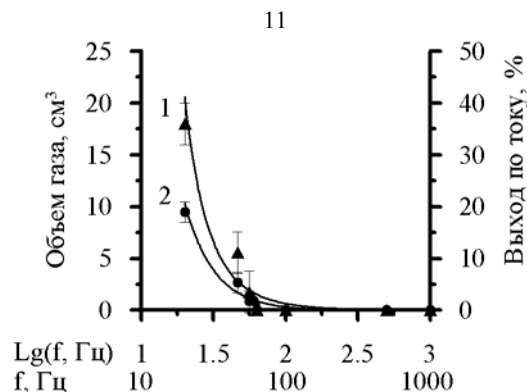


Рис. 4. Влияние частоты тока на объем (кривая 1) и выход по току кислорода (кривая 2) при растворении никеля (плотность тока - $2,00 \text{ A/cm}^2$, серная кислота - 100 г/л , температура - 20°C).

При этом уравнение, описывающее распределение электричества на отдельные процессы принимает вид:

$$\dot{Q}_\Sigma = (\dot{Q}_{\text{Ni}}^A + \dot{Q}_{\text{O}_2}^A + \dot{Q}_{\text{H}_2}^A)_\Phi + \dot{Q}_C \quad (10)$$

где $Q_{\text{O}_2}^A$ - количество электричества, израсходованное на выделение кислорода.

Анализ состава газовой фазы при растворении кобальта в исследованном диапазоне частот и плотностей тока показал присутствие в ней только водорода.

Отсутствие выделения кислорода и пассивационных явлений при растворении кобальта было подтверждено методом кривых заряжения.

На рис.5 представлены кривые заряжения никелевого и кобальтового электродов в зависимости от частоты тока. Видно, что для кобальта характерен вид кривых близкий к прямоугольнику (кривые а-г). Для никеля в области низких частот ($< 150 \text{ Гц}$) (кривые д,ж,з) наблюдается искажение кривых в области анодных потенциалов.

Когда кривые заряжения имеют вид, близкий к прямоугольнику, то участку *АВ* соответствует растворение металла, *ВГ* – выделение водорода. На участках *БВ* и *ГА* во всех случаях основная доля электрического заряда приходится на создание двойного электрического слоя.

Для случая, когда кривые заряжения искажаются в области анодных потенциалов и имеют вид, представленный кривыми д,ж,з, то участку *АП** соответствует процесс растворения металла, *ПБ* – пассивации и выделения кислорода (если достигается потенциал его выделения).

Таким образом, на основании вида кривых заряжения и результатов

* положение точки П приведено ориентировочно.

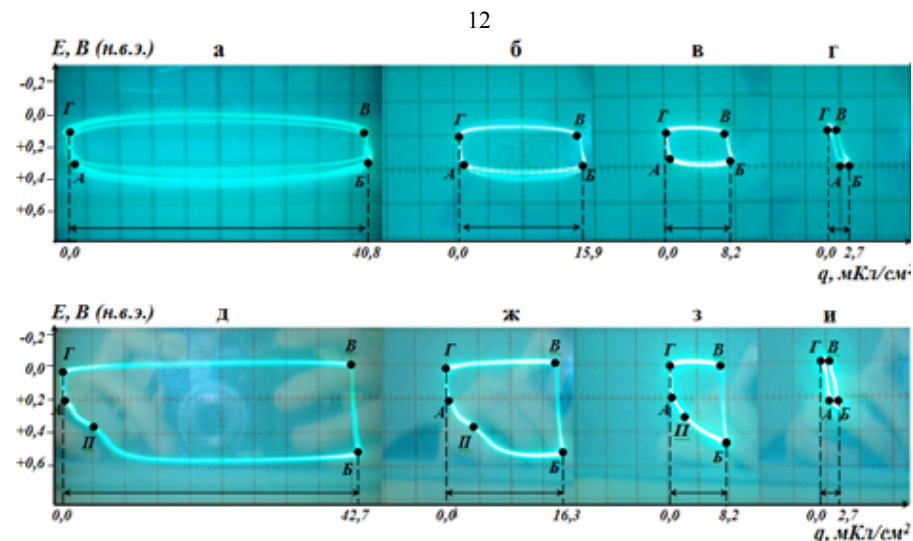


Рис. 5. Кривые заряжения при растворении кобальта (а – г) и никеля (д – и) под действием переменного тока плотностью $2,00 \text{ A/cm}^2$ при температуре 20°C и концентрации серной кислоты 100 г/л в зависимости от частоты тока, Гц: а, д – 20; б, ж – 50; в, з – 100; г, и – 500.

анализа газообразных продуктов растворения никеля и кобальта можно утверждать, что наличие максимума на зависимости скорости растворения никеля от частоты и плотности тока (рис. 3) обусловлено уменьшением количества выделяющегося кислорода и может регулироваться изменением частоты тока.

На рис.6 представлена трехмерная диаграмма, поясняющая распределение суммарного выхода по току (доли тока) на области, соответствующие процессам, протекающим на никелевом электроде при его растворении в зависимости от частоты и плотности тока.

Предлагаемый подход, совмещающий осциллографические исследования и изучение состава газообразных продуктов растворения металла, позволяет провести анализ эффективности процесса в широком диапазоне частот и плотностей тока, прогнозировать перераспределение количества электричества на основной, побочные и емкостные процессы, а также регулировать состав газовой фазы при изменении условий электролиза.

Видно, что выход по току никеля (η_{Ni}^A) проходит через максимум, при этом выделение кислорода ($\eta_{\text{O}_2}^A$) происходит в области низких частот и высоких плотностей тока. С увеличением частоты тока существенно возрастает доля емкостных процессов и обратимой электрохимической реакции $\text{H}_2(\text{H}_{\text{адс.}}) - 2e \leftrightarrow 2\text{H}^+ (\eta_c + \eta_{\text{H}_2}^A)$, достигая 100 %.

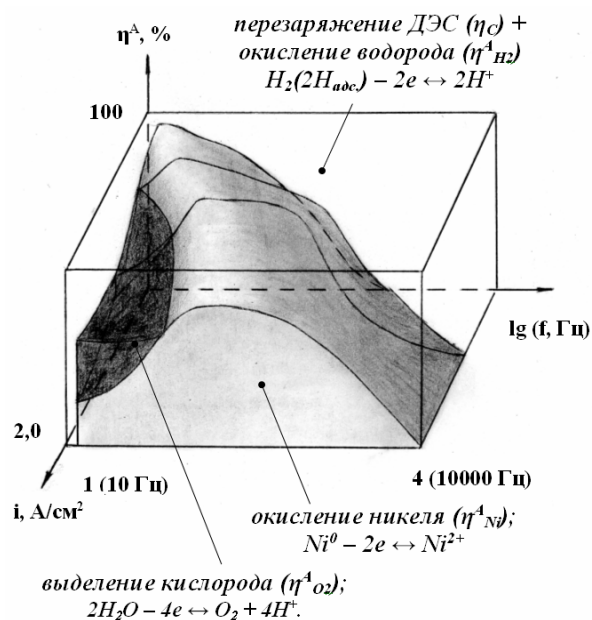


Рис. 6. Анодное распределение выхода по току ($\eta^A, \%$) на отдельные процессы в зависимости от частоты (20÷10000 Гц) и плотности тока (0,2÷2,0 А/см²).

Сумма $\eta_c + \eta_{H_2}^A$ была разделена на отдельные составляющие. Определение затрат тока на емкостные процессы ($\eta_c = Q_c / Q_{\Sigma}$) требует разделения общего тока на емкостный (i_c) и фарадеевский (i_{ϕ}). Указанные величины можно оценить при некоторых допущениях (емкость двойного слоя и сопротивление электрохимических реакций не зависят от потенциала электрода).

Тогда при параллельном включении емкости и сопротивления отношение i_{ϕ} / i_c определяется тангенсом угла сдвига фаз между поляризующим током и напряжением. Рассчитанные значения угла сдвига фаз при растворении никелевого электрода представлены на рис.7а. Увеличение угла сдвига фаз с ростом частоты тока свидетельствует об увеличении емкостного и уменьшении фарадеевского токов (рис. 7б).

На рис.8 представлено сечение рис.6 при плотности тока 0,50 А/см² с разделением суммы η_c и $\eta_{H_2}^A$ на отдельные составляющие. Из рис.8 видно, что снижение выхода по току никеля от ~ 90 % практически до нуля (область 3) с увеличением частоты тока сопровождается повышением выхода по току

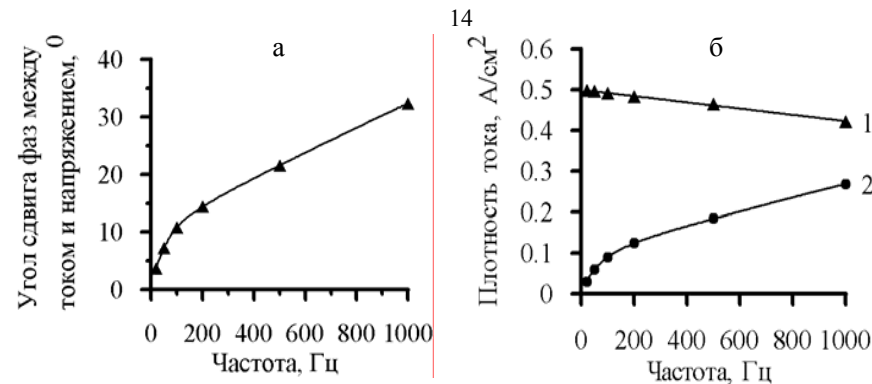


Рис. 7. Зависимость угла сдвига фаз (а), фарадеевской (1) и емкостной (2) плотностей тока (б) от частоты тока при растворении никеля (плотность тока 0,50 А/см², серная кислота 100 г/л, температура 20°С).

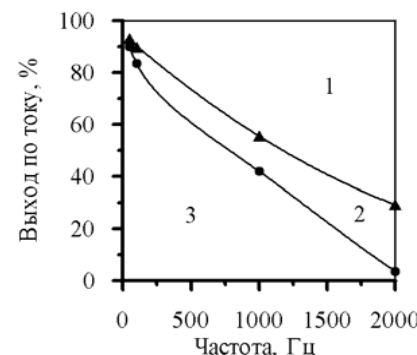


Рис. 8. Области процессов, происходящих в АП при растворении никеля переменным током плотностью 0,50 А/см² в зависимости от частоты (серная кислота 100 г/л, температура 20°С): 1 - окисление водорода; 2 - перезарядка ДЭС; 3 - растворение никеля.

реакции окисления водорода от 7 до 70 % (область 1), а также ростом затрат тока на емкостные процессы с 1 до 25 % (область 2).

Таким образом, установлено, что основным процессом, снижающим выход по току никеля при его растворении под действием переменного тока в области частот и плотностей, исключающей выделение кислорода, является обратимая реакция окисления/восстановления водорода.

2. Изучение электрохимического растворения никеля, кобальта, сплавов Ni-Co и Ni-Co-Fe под действием переменного тока промышленной частоты

При использовании переменного тока промышленной частоты были определены оптимальные условия растворения никеля, кобальта, сплавов Ni-Co с содержанием кобальта 10÷15%, отвечающем содержанию никеля и кобальта в многокомпонентном вторичном сырье, а также сплава Ni-Co-Fe «ковар» (табл. 2). Исследовалось влияние плотности тока (0,50÷2,00 А/см²), температуры (20÷60°С), концентрации хлорид-ионов (20÷80 г/л) и ионов

никеля ($50 \div 75$ г/л) в электролите на скорость растворения, выход по току и удельный расход электроэнергии металлов и сплавов.

Табл. 2.

Оптимальные условия растворения никеля, кобальта и их сплавов под действием переменного тока промышленной частоты

показатели \ материал образцов	Ni	Co	Ni-Co (10,0 масс.%)	Ni-Co (15,0 масс.%)	сплав «ковар» (масс.%: 29,0 Ni; 17,0 Co; 54,0 Fe)
плотность тока, А/см ²	1,50	2,00	2,00	2,00	2,00
концентрация серной кислоты, г/л	200	200	200	200	200
температура, °С	60	20	60	60	20
скорость растворения, мг/см ² ·ч	1300	2100	1800	2000	2125
выход по току, %	80	95	92	90	91
удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг	5,3	6,5	5,5	5,0	5,2

Важно отметить, что скорость растворения металлов и сплавов под действием переменного тока в установленных оптимальных условиях на порядок выше, чем при использовании постоянного тока.

3. Получение сульфата никеля из вторичного металлургического никелевого сырья

На основании полученных данных была разработана технологическая схема получения солей никеля из вторичного никелевого сырья (лома и обрезки катодного никеля) (рис.9).

Процесс электрохимического растворения проводили с использованием насыпного слоя из перерабатываемого материала. Оценка качества товарного продукта – сульфата никеля показала, что он является солью, отвечающей требованиям, предъявляемым к семиводному сульфату никеля марки «ч».

Аналогичным образом может быть организована переработка никель-кобальтовых сплавов с очисткой полученного электролита от железа и извлечением кобальта существующими традиционными гидрометаллургическими методами, промышленно освоенными на предприятиях ОАО "ГМК"Норильский никель".

4. Переработка магнитной фракции файнштейна

Примером металлургического промышленного продукта на никелевой основе является магнитная фракция файнштейна (МФ) состава, масс.%: Ni 65,6÷70,6; Co 1,92÷2,05; Fe 10,0÷13,8; Cu 7,6÷11,2; Pd 0,11÷0,14; S 1,5÷6,7.

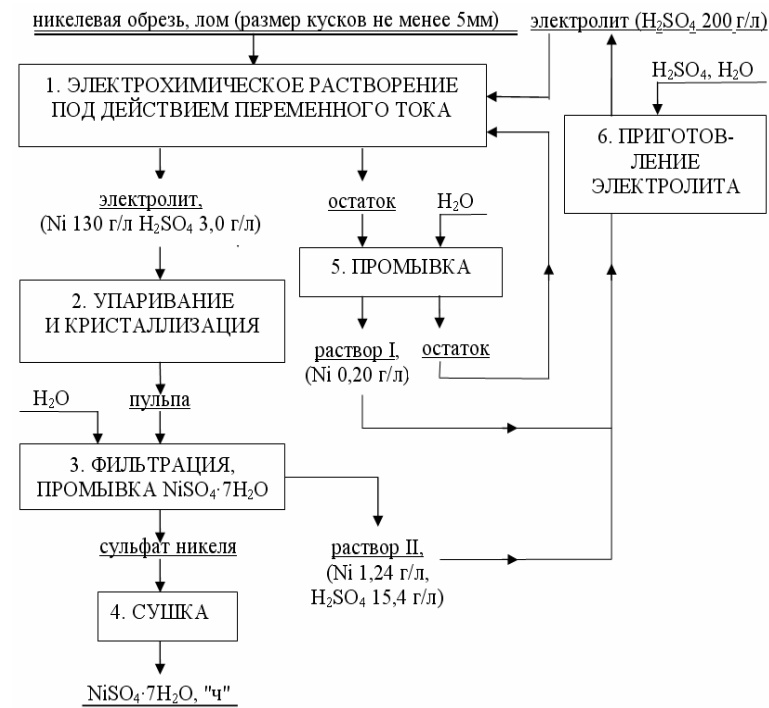


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения сульфата никеля.

МФ представляет собой крупнодисперсный материал с размером зерен более 0,6 мм, его растворение в принципе возможно как насыпью (на токоподводы или в «корзины»), так и в пульпе при пропускании через раствор переменного тока.

Растворение компактных электродов из МФ под действием переменного тока является нецелесообразным, поскольку в анодный полупериод тока наряду с никелем, кобальтом и железом в раствор частично переходит и медь, которая в катодный полупериод тока восстанавливается на МФ, препятствуя ее дальнейшему растворению. Вместе с тем измельчение и перемешивание МФ в объеме электролита может значительно повышать эффективность ее растворения под действием переменного электрического тока.

Предварительно был исследован процесс растворения порошка никеля (99,9%) под действием переменного тока, пропускаемого через пульпу.

При растворении никеля в растворе серной кислоты пропускание

переменного тока через пульпу не приводит к интенсификации процесса. Было установлено, что совместное действие переменного электрического тока и хлорид-ионов в составе электролита приводит к значительному ускорению процесса растворения никеля в «пульпе» (рис.10). В качестве источника хлорид-ионов использовали хлорид натрия.

Увеличение концентрации хлорид ионов в электролите до 80 г/л при пропускании через пульпу переменного тока повышает более чем в 2 раза степень извлечения никеля в раствор.

Из литературных данных известно, что пропускание переменного тока через кислые или нейтральные растворы хлорида натрия приводит к образованию "активного" хлора (газообразного хлора, кислородосодержащих кислот хлора, генерирующих хлорат- и перхлорат-ионы в электролите) и может значительно интенсифицировать растворение металлов.

Результаты растворения никеля и МФ в «пульпе» показали, что наибольшее влияние на степень извлечения никеля в раствор оказывает плотность переменного тока на графитовых электродах (i), температура (T) и концентрация хлорид-ионов (C_{Cl}). Для исследования совместного влияния указанных факторов на степени извлечения никеля (η_{Ni}) и кобальта (η_{Co}) из МФ был применен метод математического планирования эксперимента с использованием ротatableльного плана второго порядка.

Параметры процесса и интервалы их варьирования были следующие: плотность тока на инертных токоподводах (графит) - $0,0 \div 16,0$ А/см²; концентрация хлорид-ионов в электролите - $0 \div 80$ г/л; температура электролита - $20 \div 80$ °С.

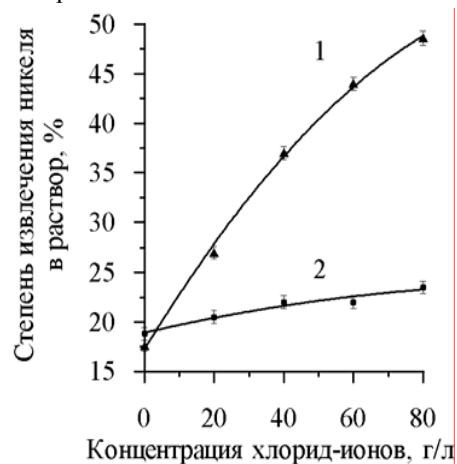


Рис. 10. Зависимость степени извлечения в раствор никеля от концентрации хлорид – ионов в электролите (серная кислота 150 г/л, температура 60°С): 1 – плотность переменного тока 6,0 А/см², 2 – без тока.

* максимальная концентрация хлорид-ионов в электролите – 80 г/л обусловлена технологическими требованиями современных предприятий и компаний в мире к составу электролита, поступающего на стадии электроэкстракции и электрорафинирования никеля.

В результате обработки экспериментальных данных и проверки значимости коэффициентов регрессии были установлены полиномиальные модели процессов растворения никеля и кобальта:

$$\eta_{Ni} = -25,83 + 4,139 \cdot i + 1,868 \cdot T - 0,5928 \cdot i^2 + 0,0407 \cdot i \cdot C_{Cl} + 0,09507 \cdot i \cdot T - 0,01306 \cdot C_{Cl}^2 + 0,02715 \cdot C_{Cl} \cdot T - 0,03394 \cdot T^2, \quad (11)$$

$$\eta_{Co} = -17,55 + 2,983 \cdot i + 1,694 \cdot T - 0,5181 \cdot i^2 + 0,04044 \cdot i \cdot C_{Cl} + 0,09372 \cdot i \cdot T - 0,01125 \cdot C_{Cl}^2 + 0,02269 \cdot C_{Cl} \cdot T - 0,03026 \cdot T^2, \quad (12)$$

где: η_{Ni} – степень извлечения никеля в раствор, %; η_{Co} – степень извлечения кобальта в раствор, %.

Полученные в результате расчетов значения критерия Фишера подтвердили гипотезу об адекватности уравнений при уровне значимости 0,05.

Наглядное представление о взаимном влиянии факторов может дать исследование поверхности отклика системы. На рис.11 показано частное решение модели для никеля (уравнение 11) при концентрации хлорид-ионов в электролите 80 г/л.

Была проведена оптимизация модели (11) по условию максимальной степени извлечения никеля в раствор с получением следующих параметров: $i = 12,9$ А/см²; $C_{Cl} = 80$ г/л; $T = 75$ °С; при этом степень извлечения никеля составила 91,4%.

Оптимизация модели (12) показала, что максимальная степень извлечения кобальта в раствор ($\eta_{Co} = 89,3\%$) может быть достигнута в условиях, мало отличающихся от таковых для никеля.

Высокие степени извлечения в раствор никеля и кобальта при

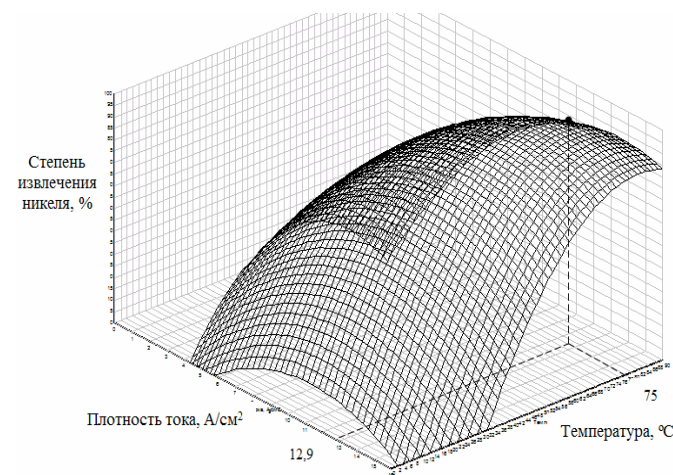


Рис. 11. Совместное влияние плотности тока ($0 \div 16$ А/см²) и температуры на степень извлечения никеля в раствор из МФ при концентрации хлорид-ионов в электролите 80 г/л.

найденных оптимальных параметрах были подтверждены экспериментально, элементный состав продуктов растворения МФ представлен в табл.3.

Табл. 3.

Элементный состав продуктов растворения МФ, полученных в оптимальных условиях

Показатели	Элементы					
	Ni	Co	Fe	Cu	S	Pd
Состав раствора, г/л	64	1,85	9,4	3,3	-	н/о
Степень извлечения в раствор, %	91	93	90	40	-	-
Состав остатка, масс. %	34	0,72	3,5	31,7	19,9	0,85
Степень концентрирования в твердом остатке, %	7	5	6	56	94	99,7

При растворении МФ 90±93% никеля, кобальта и железа переходят в раствор, а палладий концентрируется в твердом остатке, где также преимущественно находится медь.

Технологические требования Российских предприятий к составу никельсодержащего раствора, поступающего на стадии очистки от примесей и электрорафинирования никеля заключаются в поддержании концентрации хлорид-ионов в электролите на уровне 38±46 г/л. Была проведена оптимизация полученной модели (11) для никеля при концентрации хлорид-ионов в электролите 45 г/л и в полученных условиях проведены укрупненные лабораторные испытания по растворению МФ под действием переменного тока. Результаты испытания представлены в табл.4.

Таким образом, в результате переработки МФ получены следующие продукты:

- никельсодержащий электролит (концентрация никеля – 78,0 г/л, серной кислоты – 15 г/л, извлечение никеля – 91,7%, кобальта – 95,9%) после очистки раствора от примесей (Fe, Cu, Co, Pb) по традиционной технологии может быть использован в качестве католита при получения катодного никеля методом электрорафинирования;
- шлам (содержание никеля – 37,5 %, кобальта – 0,83 %, железа – 0,58 %, меди – 27,9 %, палладия – 0,7 %, извлечение палладия – 99,8 %) может быть направлен на переработку совместно с анодным шламом электрорафинирования черного никеля.

Разработанный способ переработки МФ вписывается в существующую на отечественных предприятиях технологию переработки медно-никелевых сульфидных концентратов (рис.12) и позволяет исключить три пирометалургические операции (окислительный обжиг, восстановительный обжиг, плавка на аноды).

В приложении выполнен технико-экономический расчет, показывающий, что ожидаемый экономический эффект при автономной

Табл. 4.

Материальный баланс процесса переработки МФ

Введено, г												
МФ, г	Ni		Co		Fe		Cu		S		Pd	
100,02	68,11		2,015		12,10		8,10		4,95		0,13	
Получено												
Продукт	Ni		Co		Fe		Cu		S		Pd	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
Электролит	62,5	91,7	1,933	95,90	11,69	96,6	2,82	34,8	-	-	н/о	-
Остаток	7,76	11,4	0,147	7,29	0,10	0,8	4,94	61,0	3,4	70,7	0,135	103,8
Всего	70,23	103,1	2,080	103,22	11,79	97,4	7,76	95,8	-	-	0,135	103,8
Невязка	+2,18	+3,1	+0,065	+3,22	-0,31	-2,56	-0,34	-4,2	-	-	+0,005	+3,8

СУЩЕСТВУЮЩАЯ СХЕМА

ПРЕДЛАГАЕМАЯ СХЕМА

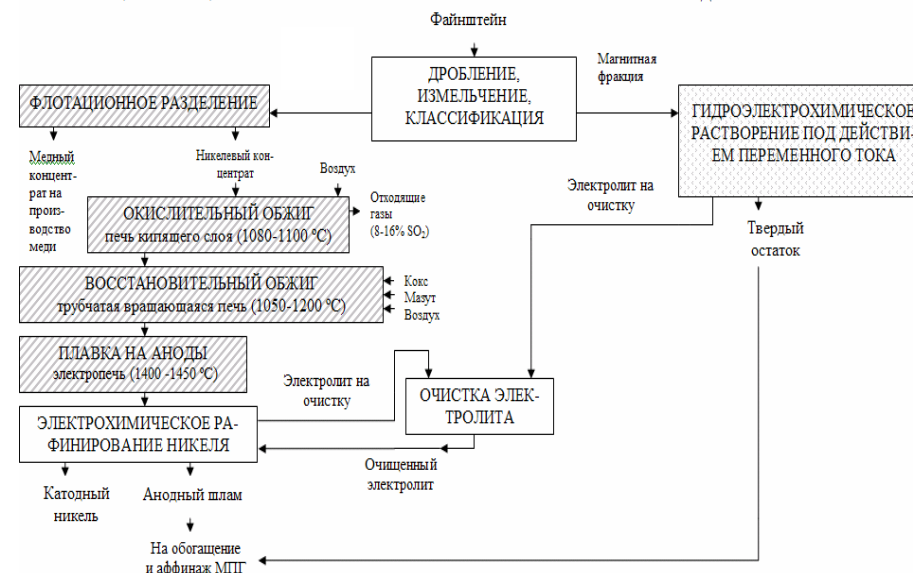


Рис. 12. Технологическая схема переработки магнитной фракции файнштейна. Существующая и предлагаемая.

гидроэлектрохимический переработке магнитной фракции фанштейна под действием переменного тока составляет 8,9 млн. долл. за счет уменьшения объема незавершенного производства платиновых металлов и общего повышения степени их извлечения.

Выводы

1. Разработана методика изучения электрохимического растворения металлов и сплавов под действием переменного тока. В основе методики лежит анализ состава газовой фазы над электролитом, исследование кривых заряжения, осциллограмм «ток-напряжение» и аналитические определения содержания металла в растворе; методика позволяет проводить анализ эффективности растворения в широком диапазоне частот и плотностей тока, прогнозировать перераспределение электричества на основной, побочные и емкостные процессы и регулировать состав газовой фазы при изменении условий электролиза.

2. Впервые для растворения никеля под действием переменного тока на основе баланса токов установлено их соотношение между протекающими электрохимическими реакциями с учетом расхода тока на перезарядку ДЭС.

3. Впервые установлено влияние частоты ($20 \div 10000$ Гц) и плотности ($0,20 \div 2,00$ А/см²) переменного тока на скорость растворения никеля и кобальта; указанная зависимость для никеля проходит через максимум, отвечающий частоте тока 150 Гц и плотности 2,00 А/см², скорость растворения кобальта уменьшается с ростом частоты и уменьшением плотности тока. Установлено отличие составов газовых фаз при растворении никеля и кобальта под действием переменного тока; растворение кобальта в исследуемом диапазоне частот и плотностей тока сопровождается выделением водорода, для никеля при частотах тока <150 Гц существует область совместного выделения водорода и кислорода.

4. Исследованы процессы растворения никеля, кобальта, сплавов никель-кобальт и никель-кобальт-железо под действием переменного тока промышленной частоты в зависимости от плотности тока, температуры и состава электролита. Установлены оптимальные условия растворения металлов и сплавов со скоростями $13 \div 21$ кг/м²·ч, обеспечивающими увеличение производительности на порядок по сравнению с использованием постоянного тока.

5. Разработан новый способ получения сульфата никеля из вторичного металлизированного никелевого сырья. Метод основан на электрохимическом растворении насыпных электродов под действием переменного тока промышленной частоты.

6. Разработан новый способ переработки магнитной фракции фанштейна, позволяющий повысить степени извлечения цветных и платиновых металлов и "вписывающийся" в существующую технологию производства никеля на отечественных предприятиях. Метод основан на растворении магнитной фракции фанштейна в «пульпе» под действием

переменного тока промышленной частоты с использованием хлоридсодержащего электролита. Ожидаемый экономический эффект от внедрения способа составляет 8,9 млн. долл.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Кузнецова О.Г., Белов С.Ф., Левин А.М. Гидроэлектрохимическое извлечение никеля и платиновых металлов из промышленных продуктов с использованием переменного электрического тока // РИО+10: Экологическая безопасность как ключевой фактор устойчивого развития: Тез. докл. VI межд. эколог. конф. студентов и молодых ученых 1-3 апреля 2002 г.-Москва, 2002.- с.153-154.

2. Кузнецова О.Г., Белов С.Ф., Левин А.М. Использование переменного тока для электрохимического извлечения никеля, кобальта и платиновых металлов из промпродуктов никелевого производства // Научно-технические химические технологии – 2002: Материалы VIII межд. науч.-техн. конф. по проблемам наукоемких химических технологий октябрь 2002 г.- Уфа, 2002 г.- с.139-140.

3. Белов С.Ф., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Применение переменного тока для повышения эффективности растворения металлического никеля и никельсодержащих промышленных продуктов // Металлургия цветных и редких металлов: Материалы II межд. конф. 9-12 сентября 2003 г.- Красноярск, 2003.- с.54-55.

4. Белов С.Ф., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Применение переменного тока для увеличения скорости растворения никеля // Благородные и редкие металлы: Труды четвертой межд. конф. «БРМ-2003» 22-26 сентября 2003 г.- Донецк, 2003.-с.239-240.

5. Брюквин В.А., Левин А.М., Винецкая Т.Н., Макаренко Т.А., Кузнецова О.Г. Гидроэлектрохимическая безавтоклавная технология переработки магнитной фракции фанштейна // Металл. Оборудование. Инструмент.-2004.-№5(сент.-окт.)- с.51.

6. Белов С.Ф., Ермуратский П.В., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение никеля // Научно-технические химические технологии – 2004: Тез. докл. X межд. науч.-техн. конф. 7-10 сентября 2004 г.- Волгоград, 2004.- с.379-381.

7. Белов С.Ф., Брюквин В.А., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Исследование процесса растворения металлического никеля под действием переменного тока промышленной частоты в сернокислых электролитах // Цветные металлы.- 2005.- №1.- с.39-41.

8. Белов С.Ф., Ермуратский П.В., Брюквин В.А., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Растворение магнитной фракции фанштейна во взвешенном слое под действием переменного тока промышленной частоты // Цветные металлы.- 2005.- №2.- с. 30-32.

9. Белов С.Ф., Ермуратский П.В., Брюквин В.А., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение никеля // Ресурсы. Технология. Экономика.- 2005.- №4.- с.46-48.

10. Кузнецова О.Г., Белов С.Ф., Брюквин В.А., Левин А.М., Фролов Н.Ю. Исследование электрохимического растворения кобальта и его сплавов под действием переменного тока с целью переработки вторичного кобальтсодержащего сырья // Научные химические технологии: Тез. докл. I науч.-техн. конф. молод. ученых МИТХТ им. М.В. Ломоносова 13-14 октября 2005 г.- Москва 2005.- с.18-19.

11. Белов С.Ф., Брюквин В.А., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Способ восполнения дефицита никеля в процессе электролитического рафинирования никеля. Патент РФ № 2273683. Опубл. 10.04.2006. Бюл. № 10.

12. Белов С.Ф., Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Кузнецова О.Г., Левин А.М., Макаренко Т.А. Способ переработки сульфидных медно-никелевых концентратов. Патент РФ № 2277600. Опубл. 10.06.2006. Бюл. № 16.

13. Кузнецова О.Г., Белов С.Ф., Брюквин В.А., Левин А.М., Фролов Н.Ю. Разработка и сравнение двух электрохимических технологий извлечения ценных компонентов из вторичного кобальтсодержащего сырья // Научные химические технологии 2006: Тез. докл. XI Межд. науч.-техн. конф. 16-20 сентября 2006 г.- Самара, 2006.- с.202-203.

14. Кузнецова О.Г., Белов С.Ф., Ермуратский П.В., Брюквин В.А., Левин А.М., Фролов Н.Ю. Высокопроизводительная электрохимическая переработка вторичного никель-кобальтсодержащего сырья // Неделя металлов в Москве: Сб. трудов конф. и семин. 14-18 ноября 2006 г.- Москва, 2006.

15. Кузнецова О.Г. Методика исследования процессов, протекающих под действием переменного тока на металлических электродах // III ежегод. конф. молод. науч. сотр. и аспирантов ИМЕТ РАН. 20-22 ноября 2006. с.209-211.

16. Кузнецова О.Г., Белов С.Ф., Ермуратский П.В., Брюквин В.А., Левин А.М., Фролов Н.Ю. Сравнительный анализ электрохимических методов переработки никель-кобальтсодержащего вторичного сырья под действием переменного и постоянного тока // Цветные металлы.-2007.-№2.- с.53-56.

17. Кузнецова О.Г., Белов С.Ф., Ермуратский П.В., Брюквин В.А., Фролов Н.Ю. Переработка вторичного и промышленного металлизированного никель-кобальтсодержащего сырья под действием переменного тока // Вестник МИТХТ.-2007. *Принято в печать.*