



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

**КАТЕДРА „МЕТАЛУРГИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ, ЕЛЕКТРОТЕХНИКА И
ЕЛЕКТРОНИКА“**

Инж. Ердюан Сали Мехмед

**„ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ПРИМЕСИТЕ В
ЕЛЕКТРОЛИТА ВЪРХУ ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ
ПАРАМЕТРИ НА ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦИЯ
НА ЦИНК“**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност 5.9 Металургия

(Металургия на цветните и редки метали)

Научен ръководител: Доц. д-р инж. Владислава П. Стефанова

Научно жури:

1. Проф. д-р инж. Емил Г. Михайлов – **Председател**, рецензент
2. Проф. д-р инж. Иван Д. Енчев - рецензент
3. Проф. д-р инж. Петър Н. Бакърджиев
4. Доц. д-р инж. Пенчо Д. Лесидренски
5. Доц. д-р инж. Владислава П. Стефанова

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 129 страници и съдържа 74 фигури и 38 таблици. Цитирани са 81 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра **„Металургични технологии, Електротехника и Електроника“**, състояло се на 17.10.2018.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе ...**10.12.2018 г.** от **14 часа** в зала ...**424**....., сграда...**А**..., на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406 ет.4, сграда А на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

При процеса на електроекстракция на цинк от сяронокисели, цинкосулфатни електролити под действието на електрически ток на катода се отлага метален цинк, а на анода кислород. Техничко-икономическите показатели на процеса се влияят изключително много от плътността на тока, киселинността на разтвора, температурата и особено от наличието на примеси в електролита.

Влиянието на металните примеси по време на електролизата на цинк от кисели сулфатни разтвори е комплексно. Процесът на електроотлагане на цинка е изключително чувствителен по отношение на по-електроположителните от цинка метали - Ge, Sb, Ni, Co, Bi, Cu, As и Sn. Тези примеси намаляват коефициента на използване на тока, увеличават разхода на електроенергия и напрежението на ваната. Те влошават качеството и структурата на отложения цинк.

Появата на синергизъм се наблюдава особено в случаите, когато концентрацията на различните примеси присъстващи в електролита нараства над определено ниво. Наличието на взаимодействия между примесите правят оценката на влиянието им върху електролизния процес изключително трудна.

От всички примеси, присъстващи в електролита, за най-вреди се считат Co, Sb и Ge. Присъствието на тези метали в електролита, намалява свръхнапрежението на водорода и улеснява отделяне на водородните йони върху катода.

При цинковата електролиза от съществено значение са също така морфологията и структурата на електроотложения цинк. Желателно е, катодния цинк да е с гладка повърхност и с висока плътност. Това е важно от гледна точка на коефициента на използване на тока и чистотата на получения цинк. Цинкът с груба, нееднородна повърхност по лесно се окислява, което води до големи загуби по време на топене.

Наличните в литературата данни относно влиянието на различните примеси върху катодната поляризация на цинка, технико-икономическите показатели на електролизата и морфологията на електроотложения цинк са все още недостатъчно изучени. Основните причини за това положение са изключително ниските концентрации на примеси в електролита, което създава сериозни трудности при експерименталното им изучаване и доскоро липсата на подходящи методи за изследване.

Развитието на науката и въвеждането на нови технологични решения при цинковата електролиза довежда до редица подобрения и повишаване качеството на катодния цинк. Независимо от това, проблемът с примесите остава изключително актуален.

През последните години поради изчерпване на богати на цинк концентрати, все по-често се налага да се преработват концентрати и вторични цинк-съдържащи суровини с по-ниско качество и съответно по-високо съдържание на примеси. Това на практика води до съществени промени в солевия фон на електролитите, постъпващи на електролиза, влошаване на технико-икономическите показатели на електролизата и понижаване качеството на катодния цинк.

Ето защо, с цел оптимизиране на електролизния процес е изключително важно да се изследва електрохимичното поведение на примесите при цинковата електролиза, за да се определят допустимите концентрации на най-вредните примеси, характерни за условията на конкретен електролизен процес.

Цел и задачи на дисертационния труд

Имайки предвид непрекъснатите промени в състава на преработваните суровини, които непрекъснато променят солевия фон на електролита, постъпващ за цинковата електролиза и направените по-горе обобщения относно влиянието на примесите върху технико-икономическите показатели на процеса на електролизата и на морфологията на катодния цинк, е формулирана основната цел на дисертационната работа:

„Аналитично и експериментално изследване влиянието на примеси от Co, Sb и Ge в цинкосулфатен, сяркокисел електролит по време на цинковата електролиза за повишаване на технико-икономически показатели на процеса и подобряване морфологията на катодния цинк.”

За постигането на така поставената цел е необходимо да бъдат решени следните основни задачи:

- ✚ Проучване и анализ на изследователски разработки относно влиянието на примеси от Co, Sb и Ge върху катодната поляризация на цинка, коефициента на използване на тока и морфологията на катодния цинк;

- ✚ Съставяне на методология за аналитично и експериментално изследване;

- ✚ Аналитично изследване на равновесния състав на електролита при цинковата електролиза, с помощта на Eh-pH диаграми;

- ✚ Изследване влиянието на примеси от Co, Sb и Ge в синтетични и промишлени електролити върху катодната и анодната поляризация на цинка, с помощта на циклична волтаперометрия;

- ✚ Изследване влиянието на примеси от Co, Sb и Ge върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия при галваностатичното отлагане от сяркокисели, синтетични и промишлени електролити;

- ✚ Изследване морфологията и структурата на катодния цинк, получен от синтетични и промишлени електролити с различна концентрация на примеси.

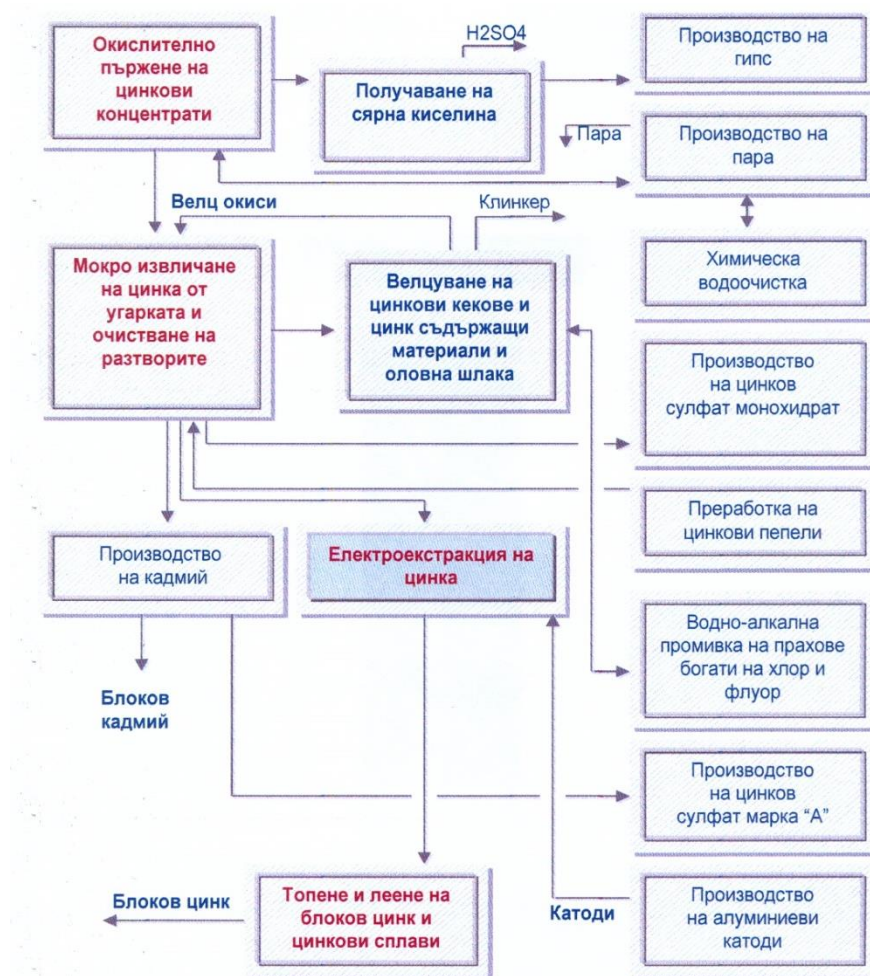
В настоящия дисертационен труд, с цел определяне на допустимите концентрации на примеси от кобалт, антимон и германий в електролита и оптимизиране на процеса на електролизата на цинк по отношение на коефициента на използване на тока и качеството на катодния цинк, на експериментално изследване са подложени синтетични и промишлени електролити с концентрация на примеси и условията, съответстващи на тези в реалния процес на електролизата в КЦМ АД. Въз основа на проведеното литературно проучване за експериментално изследване влиянието на примеси (Co, Sb и Ge) върху електрохимичното поведение на цинка по време на електролизата са избрани следните електрохимични техники: циклична волтаперометрия и галваностатично отлагане. За изучаване структурата и морфологията на катодния цинк са използвани стерео и сканиращ електронен микроскопи.

1. КРАТКО ОПИСАНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНАТА СХЕМА НА ПРОИЗВОДСТВО НА ЦИНК В КЦМ АД

Производството на цинк в КЦМ-АД гр. Пловдив се извършва по класическата хидрометалургична технология, която включва:

- Окислително пържене на сулфидни цинкови концентрати;
- Двустадийно непрекъснато неутрално и кисело извличане на цинка от цинковата угарка;
- Очистване на цинково-сулфатните разтвори от примеси (Cu, Cd, Co, Cl, F);
- Електроекстракция на цинк;
- Топене на катодния цинк;
- Разливане на блокове;

Обобщена блок схема на цинковото производство е показана на фиг.1.1.

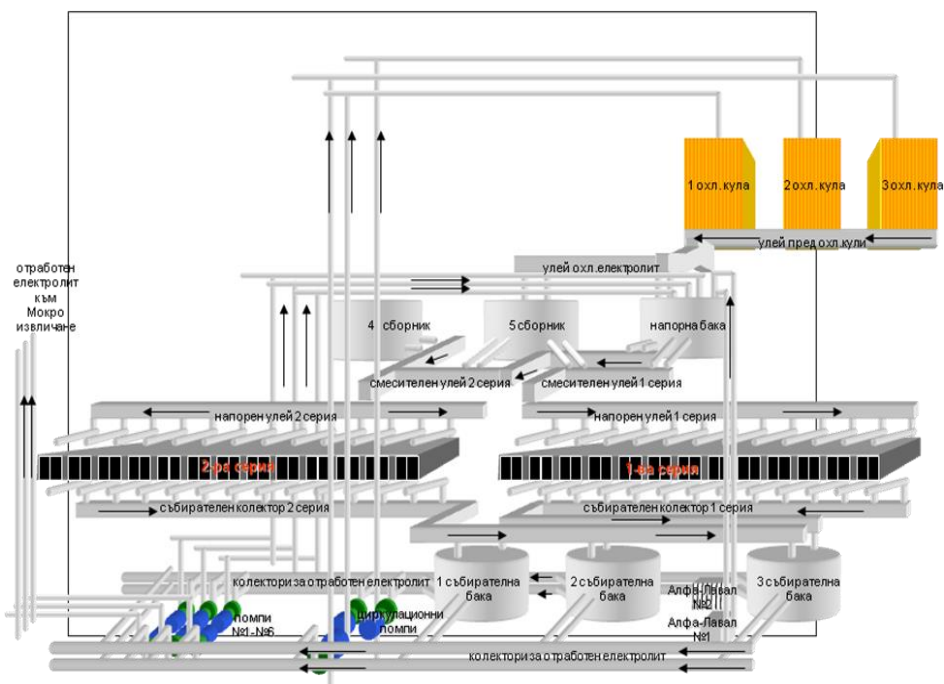


Фиг.1.1. Блок схема на производството на цинк в КЦМ АД

Последният стадий от хидрометалургичното производство на цинка е електроекстракция на цинк от неутралния разтвор на цинков сулфат (фиг.1.4.).

При електроекстракцията, под действието на постоянен електрически ток, от пречистения от примеси неутрален разтвор (таблица 1.4) на цинков сулфат се отделя метален цинк. Този процес се провежда в електролизни вани, като между потопените в електролита алуминиеви катоди и оловни аноди се прилага постоянно напрежение. При преминаването на постоянен ток през ваната, върху катода се отделя метален

цинк. На анода, който е неразтворим, се отделя кислород, а в разтвора се регенерира сярна киселина. Продължителността на отлагане на цинка на катода е 24 часа. При увеличаване на времето за отлагане, неспецифичният разход на ток за сметка на разтварянето на цинк се увеличава, затова отлагането на цинка от 36 до 48 часа се допуска само при изключителни случаи, при разтвори с високо качество. Сумарната реакция на електролизния процес е следната:



Фиг.1.4. Апаратурна схема на електроекстракцията на цинк

Таблица 1.4. Химичен състав на неутрален цинков разтвор

Zn, g/l	Cd, mg/L	Co, mg/L	Cu, mg/L	Fe _{общо} , mg/L	As, mg/L	Ge, mg/L
140-160	< 1	< 1	< 0,05	< 40	0,1	0,02
Ni, mg/L	Cl, mg/L	F, mg/L	Se, mg/L	Mn, g/L	Mg, g/L	Ca, mg/L
0,2	< 350	< 30	< 0,05	1-3	< 7	< 350
K, g/L	Na, g/L	Орг. фаза, mg/L		Sb, mg/L		
< 1	1-2	< 350		0,02		

2. ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗЪМ НА ЕЛЕКТРОДНИТЕ ПРОЦЕСИ

При изучаване на електрохимичните процеси е от изключително значение познаването на електрохимичната термодинамика, кинетиката и механизъм на протичащите върху електрода процеси.

При равновесно състояние изменението на свободната енергия се дава с уравнението:

$$\Delta G = -nFE_p \quad (2.1)$$

Където: E_p е равновесният електронен потенциал;

F- Фарадаевото число;

n- валентността на металните йони.

Зависимостта на равновесния потенциал на електрода спрямо разтвора, в който е потопен, зависи от температурата и концентрацията (активността) на металните

йони в разтвора, тези които се намират в окислена форма ($a_{ок}$) и концентрацията на металните йони, които се намират в редукионна форма в метала ($a_{ред}$) се дава със следните уравнения:

$$E_a = E_2 - E_1 = \frac{\mu_i^{ok} - \mu_i^{red}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{ok}}{a_i^{red}} \quad (2.2)$$

$$E_a = E_2 - E_1 = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{ok}}{a_i^{red}} \quad (2.3)$$

Ако електродът е изработен от един метал, а не от сплав, активността на йоните $a_{ред}=1$ и вместо последното уравнение може да се напише:

$$E_a = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln a^{n+} \quad (2.4)$$

Скоростта на електрохимичната реакция на електрода при една и съща стойност на потенциала на електрод се изменя в зависимост от: концентрацията и температурата на разтвора, условията на разбъркване на разтвора, материала на електрода, адсорбцията на някои компоненти на електрода от разтвора и др. Скоростта на електрохимичната реакция на електрода се определя от стойността на тока, който протича през електрода, т.е. от плътността на тока:

$$j = \frac{I}{S} \quad (2.8)$$

Където: j е плътността на тока в A/m^2 ; I - токът в A ; S - повърхността на електрода, m^2 . Кинетиката на електродния процес може да се оцени по хода на поляризационните криви.

Разликата между действителния катоден потенциал, необходим за отделянето на водорода върху катод от някой друг метал при определени условия, и обратимия потенциал на водороден електрод при същите условия се нарича свръхнапрежение на водорода (η_{H_2}) върху дадения метал. Големината на свръхнапрежението на водорода зависи от плътността на тока, от природата на електрода и от температурата и се изразява с уравнението на Тафел :

$$\eta_{H_2} = a + b \lg j_K, \quad (2.17)$$

където j_K е плътността на катодния ток. Константите a и b се определят по опитен път.

Ако в разтвора на електролита се съдържат катиони на различни метали, е възможно те да се разтоварят съвместно и да се отделят на катода. При съвместното разтоварване на два метала на катода, плътността на тока на катода е равна на сумата от плътностите на тока при разтоварването на всеки от металите.

Структурата на катодната утайка се определя от съотношението между скоростта на образуването на кристалните зародиши и скоростта на тяхното нарастване, следователно от големината на поляризацията. Обобщено казано, всички фактори които водят до нарастване на поляризацията (повишаване на плътността на тока, понижаване на температурата, намаляване на концентрацията на метала в електролита, въвеждане на комплексо-образуватели в разтвора и др.) ще съдействат за получаване на ситнозърнеста катодна утайка.

3. ПРОУЧВАНЕ И АНАЛИЗ НА ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ РАЗРАБОТКИ, ОТНОСНО ВЛИЯНИЕТО НА ПРИМЕСИ ВЪРХУ КАТОДНАТА И АНОДНАТА ПОЛЯРИЗАЦИЯ НА ЦИНКА, КОЕФИЦИЕНТА НА ИЗПОЛЗВАНЕ НА ТОКА, РАЗХОДА НА ЕЛЕКТРОЕНЕРГИЯ И МОРФОЛОГИЯТА НА КАТОДНИЯ ЦИНК

Въз основа на проведеното литературно проучване могат да бъдат направени следните обобщени изводи и констатации:

➤ Техническата литература съдържа значителна по обем противоречива информация, относно влиянието на примесите върху коефициента на използване на тока, разхода на електроенергия и морфологията на катодния цинк при електроекстракцията на цинк от сяроокисели сулфатни електролити. Причините за това положение са следните:

- Липса на системен подход при изучаване на катодната поляризация на цинка;
- Появата на синергизъм при процеса на електроекстракцията;
- Възможността за инхибиране на процесите на отделяне на водород върху електроотложения цинк и присъствието на примеси в електролита.

➤ За изследване поведението на примеси при цинковата електролиза най-често се използват следните електрохимични техники: циклична волтаперометрия и галваностатичното отлагане. За изучаване морфологията и структурата на катодния цинк се използва сканиращ електронен микроскопи (SEM);

➤ Наличните в литературата данни, относно допустимите концентрации на йоните на Co, Sb и Ge в електролита са противоречиви и се отнасят за различни условия на електролизата: концентрация на цинк, сярна киселина, вид и концентрация на примесите в електролита, плътност на тока, температура и т.н., поради което те не могат да се използват за друг електролизен процес.

4. МЕТОДОЛОГИЯ НА АНАЛИТИЧНО И ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ

Поставената в дисертационния труд цел - Аналитично и експериментално изследване влиянието на примеси от Co, Sb и Ge в цинкосулфатен сяроокисел електролит по време на цинковата електролиза за повишаване на технико-икономически показатели на процеса на електролиза и подобряване морфологията на катодния цинк и произтичащите от нея задачи, изискват използване на следните изследователски методи и техники:

➤ Термодинамичен анализ на областите на стабилност на йонните и нейонни форми на микропримеси от кобалт, антимон и германий в цинкосулфатен сяроокисел електролит в системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O с помощта на Eh-pH диаграми;

➤ Електрохимични методи:

- Циклична волтаперометрия за снемане на поляризационните криви в динамичен режим;
- Галваностатично отлагане на цинк от синтетични и промишлени електролити;

➤ Микроскопски изследвания на морфологията и структурата на катодния цинк, с помощта на стерео микроскоп LEICA M80 и сканиращ електронен микроскоп (SEM) JOEL 6400F;

➤ Аналитични методи:

- Комплексометричен анализ за определяне концентрацията на цинк в електролита;
- Обмен анализ за определяне на концентрацията на сярна киселина;
- Атомно адсорбционен (ААА) и ICP анализи за определяне на концентрацията на Co, Sb, Ge и др. елементи в електролита.

4.1. Изчисляване и построяване на Eh-pH диаграми

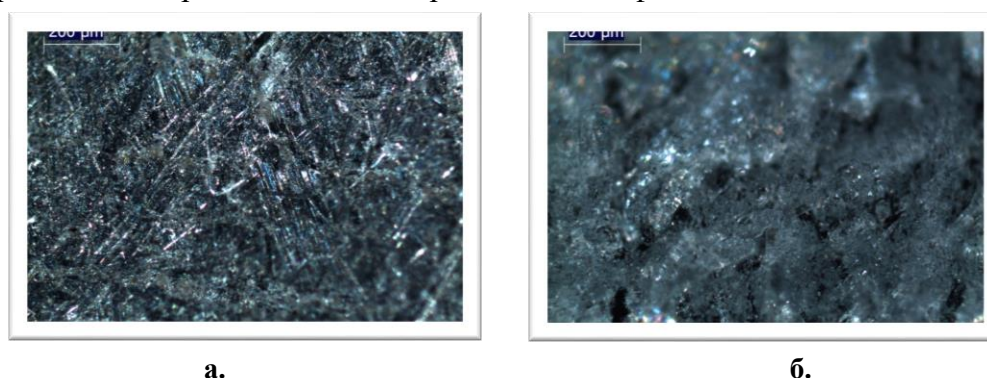
При проведеното от нас аналитично изследване е използвана професионална програма HSC Chemistry Ver.7.1 – модул „Eh-pH Diagrams”, като е приложен принципът на постепенно мултиплициране на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O. При построяване на диаграмите са взети предвид допустимите концентрации на присъстващи в електролита примеси от кобалт, антимон и германий изразени в молове/kg_{H2O}. Всички Eh-pH диаграми са построени при температура 35°C, която съответства на температурата в електролизните вани на КЦМ АД. Диаграмите са построени за широка област на pH от -2 до 10.

4.2. Електрохимични методи

4.2.2. Създаване на методика за снемане на CVA криви върху алуминиев катод

При конвенционалната електролиза на цинк в сярнокисели електролити, катодите се изработват от алуминиеви листове. При потапянето им в електролита първоначално те се покриват химически със слой цинк, след което електрохимичните процеси протичат върху цинковия електрод.

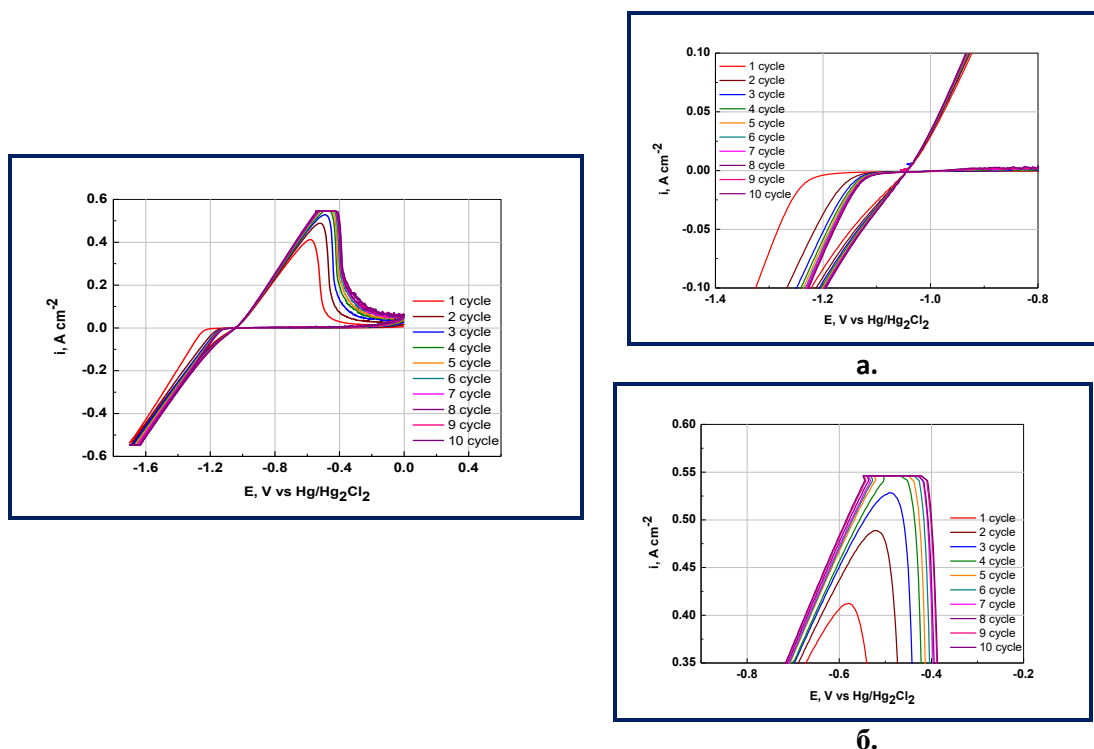
На фиг.4.3 са показани микроскопски снимки на морфологията на катодите: след 5 (а) и 10 цикъла на сканиране (б) при скорост на поляризацията на електрода 100 mV/s в диапазона от 0 до -1,7 V и обратно от -1,7 V до 0,2 V. Времето на сканиране е 36 s. Микроскопските снимки показват, че след 5 цикъла, повърхността на алуминиевия катод все още не е покрита напълно, докато след 10 цикъла над 95% от повърхността на електрода е покрита със слой цинк. Цикличните волтаперометрични криви на отлагане на цинк върху алуминиевия катод – 10 цикъла и скорост на сканиране 100mV/s са представени на фиг.4.4.



Фиг.4.3. Повърхност на алуминиевия катод след: (а) 5 цикъла и (б) 10 цикъла на сканиране в цинкосулфатен сярнокисел промишлен електролит

Очевидно е, че след 5 цикъла, волтамограмите започват да се припокриват. На практика това означава, че протичащите върху електрода процеси са възпроизводими. Следователно, за правилната интерпретация на поведението на даден примес върху цинков катод е необходимо провеждане на минимум 5 или повече цикъла. При проведеното от нас изследване за осигуряване на стабилен

цинков слой върху алуминиевия електрод, при скорост на поляризация (100 mV/s), са провеждани 10 цикъла.



Фиг.4.4. CVA криви на отлагане на цинк върху алуминиев катод - 10 цикъла, скорост на сканиране 100 mV/s

а) увеличение на началото на отделяне на водород; б) увеличение на максимума на анодния пик;

4.2.3 Методика на провеждане на галваностатично отлагане

За определяне влиянието на примесите в електролита върху коефициента на използване на тока, разхода на електроенергия и морфологията на катодния цинк е проведено галваностатично отлагане на цинк от синтетични и промишлени електролити. Условието на провеждане на процеса на електролиза са избрани въз основа на тези в електролизен цех: катода е изработен от същия алуминиев лист, анода от PbAg (1,07 % Ag) сплав. Плътността на тока и температурата са съответно 500 A/m² и 35 °C. Времето на отлагане е 3 часа.

4.3 Апаратура за провеждане на електрохимичните изследвания

Електрохимичните изследвания са проведени със съвременна апаратура, закупена от американска фирма Gamry Instruments (фиг.4.5). Тя се състои от компютърно управляем потенциостат-галаностат ZRA модел G300 на GAMRY, триелектродна Dr. Bob's клетка с обем 100 cm³ с водна риза и триелектродна клетка с обем 200 cm³ без водна риза. И двете клетки използват сравнителен каломелов електрод (Hg/Hg₂Cl₂), чийто потенциал е $E_{SCE} = 0,244V$, спрямо нормалния водороден електрод. Свързването му с електролизната клетка се осъществява посредством Хабер-Лугинова капиляра запълнена с работен електролит. За компютърното управление на експериментите е използван Electrochemistry Software, ver.5.58a с програмен продукт, Framework PHE. Използвани са следните модули на тази програма: Cyclic Voltammetry за снемане на поляризационните криви и Galvanostatic Deposition за електрохимично отлагане на катоден цинк. Обработването на

експериментални данни е извършено със софтуерен продукт Echem. Analyst™, ver.2,0. За калибриране на клетката е използван програмен продукт DC105.



Фиг.4.5. Апаратура за електрохимични изследвания на Gamry

4.4. Микроскопски методи за изследване морфологията и структурата на катодния цинк

За изследване морфологията и структурата на катодния цинк са използвани сканиращ електронен микроскоп (SEM) JEOL 6400F при ускоряващо напрежение 20 kV в три режима: в режим на вторични електрони (SEI режим), режим на обратно отразени електрони (BEC режим) и в режим на комбинирано изображение (SPI image) и стерео микроскоп LEICA DM80, снабден с цветна цифрова камера Leica EC3.

4.5. Подготовка на разтвори

Опитите са проведени със синтетични разтвори, приготвени от химически чисти реактиви, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сярна киселина (98 %, $d=1,84 \text{ g/cm}^3$) и бидестилирана вода и промишлен електролит, използван при електролизата на цинк в КЦМ АД, гр. Пловдив. Химичният състав на промишления електролит е даден в табл.4.1.

Към двата вида електролити (синтетични и промишлен) с помощта на микропипета се добавят определени количества стандартни разтвори на Co, Sb и Ge с концентрация 100 ppm, предоставени от химичната лаборатория в КЦМ АД. Химичните състави на изследваните разтвори са дадени в табл.4.2 и табл.4.3. В таблица 4.2 със символ (*) са отбелязани разтвори, подложени на галваностатично отлагане на цинк.

Таблица 4.1. Химичен състав на промишления електролит

Zn, g/l	H_2SO_4 , g/l	Ge, mg/l	Sb, mg/l	Ni, mg/l	Co, mg/l	Cu, mg/l	Cd, mg/l
73,0	160	0,04	0,006	0,3	0,1	0,01	1,0
Fe, mg/l	Ca, mg/l	Mg, g/l	K, g/l	Na, g/l	Cl-, mg/l	F, mg/l	
8,3	430	4,04	2,65	2,45	244	30	

Таблица 4.2. Химични състави на синтетичните разтвори, използвани за провеждане на електрохимични тестове

Разтвор №	Zn, g/L	H ₂ SO ₄ , g/L	Co, mg/L	Sb, mg/L	Ge, mg/L
1*	73	160	-	-	-
2*	73	160	0,1	-	-
3*	73	160	0,25	-	-
4*	73	160	0,35	-	-
5*	73	160	-	0,01	-
6*	73	160	-	0,02	-
7*	73	160	-	0,04	-
8*	73	160	-	-	0,04
9*	73	160	-	-	0,06
10*	73	160	-	-	0,08
11*	73	160	0,1	0,01 (0,02)*	0,04
12*	73	160	0,25	0,01 (0,02)*	0,04
13*	73	160	0,35	0,01 (0,02)*	0,04
14*	73	160	0,1	0,01	0,04
15*	73	160	0,1	0,02	0,04
16*	73	160	0,1	0,04	0,04
17*	73	160	0,1	0,04 (0,02)*	0,06
18*	73	160	0,1	0,04 (0,02)*	0,08
19	73	160	0,1	0,25	-
20	73	160	0,25	0,25	-
21	73	160	0,35	0,25	-
22	73	169	-	-	0,26
23	73	169	-	-	0,52
24	73	169	-	-	1,04
25	73	169	-	-	3,17
26	73	160	-	4,95	0,52
27	73	160	-	4,95	1,04
28	73	160	-	4,95	3,17

*) Разтвори, използвани за галваностатичното отлагане

Таблица 4.3. Химични състави на промишлени електролити, използвани за провеждане на електрохимични тестове

Разтвор №	Zn, g/L	H ₂ SO ₄ , g/L	Co, mg/L	Sb, mg/L	Ge, mg/L
П-1*	73	160	0,1	0,006	0,04
П-2*	73	160	0,25	0,02	0,04
П-3*	73	160	0,35	0,02	0,04
П-4*	73	160	0,1	0,04	0,04
П-5*	73	160	0,1	0,06	0,04
П-6*	73	160	0,1	0,006	0,08
П-7	73	160	0,20	0,006	0,04
П-8*	73	160	0,34	0,006	0,04
П-9*	73	160	0,47	0,006	0,04
П-10*	73	160	0,34	0,32	0,04
П-11*	73	160	0,47	0,32	0,04
П-12*	73	160	0,1	0,006	0,04
П-13	73	160	0,1	0,006	0,14
П-14	73	160	0,1	0,006	0,30
П-15	73	160	0,1	0,006	0,56

П-16	73	160	0,1	0,006	1,08
П-17	73	160	0,1	0,006	3,21
П-18	73	160	0,1	4,95	0,30
М-19	73	160	0,1	4,95	0,56
П-20	73	160	0,1	4,95	1,08
П-21	73	160	0,1	4,95	3,21

*) Разтвори, използвани за галваностатичното отлагане

5. АНАЛИТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА РАВНОВЕСНИЯ СЪСТАВ НА ЕЛЕКТРОЛИТА ПРИ ЦИНКОВАТА ЕЛЕКТРОЛИЗА, С ПОМОЩТА НА Eh-pH ДИАГРАМИ

Аналитичното изследване е проведено с професионална програма HSC Chemistry Ver.7.1–модул „Eh-pH Diagrams”, като е приложен принципът на постепенно мултиплициране на системата. За целта са построени последователно двойни (Zn-S-H₂O, Co-S-H₂O, Sb-S-H₂O Ge-S-H₂O); тройни (Zn-Co-S-H₂O, Zn-Sb-S-H₂O, Zn-Ge-S-H₂O); четворната Zn-Co-Sb-H₂O и петорна комбинираната Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O.

Eh-pH диаграмите са построени въз основа на химичния състав на промишления електролит: 73 g/L Zn, 160 g/L H₂SO₄ и допустимите концентрации на Co (0,1 mg/L), Sb (0,006 mg/L) и Ge (0,04 mg/L), изразени в mol/kg_{H2O} (табл.5.1).

Таблица 5.1. Изходни условия за изчисляване на Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O

Единица	Zn	H ₂ SO ₄ (S)	Co	Sb	Ge
g/L	73	160 (52,343)	-	-	-
mol/kg _{H2O}	1,116	(1,633)	-	-	-
g/L или mg/L*	73	160 (52,343)	0,1*	0,006*	0,04*
mol/kg _{H2O}	1,116	(1,633)	1,69.E-06	8,213E-08	5,5E-07

Eh-pH диаграми на системите Zn-S-H₂O, Co-S-H₂O, Sb-S-H₂O и Ge-S-H₂O са построени при стандартна температура и температура на промишления електролит 35 °C. Всички диаграми са построени в диапазона от pH = -2 до pH = 10.

5.7. Изчисляване и построяване на комбинирана Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O

Комбинираната Eh-pH диаграма на петорната система Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O, построена при температура 25°C е показана на фиг.5.9. За изчисляване и построяване на диаграмата са използвани йонните и нейонни форми на цинк, сяра, кобалт, антимон и германий, присъстващи в разтвора (таблица 5.8). Тя е построена за следния химичен съста на разтвора: 73 g/L Zn, 160 g/L H₂SO₄ и концентрации на микропримеси в него - 0, 1mg/L Co, 0,01 mg/L Sb и 0,04 mg/L Ge, изразени в mol/kg_{H2O}.

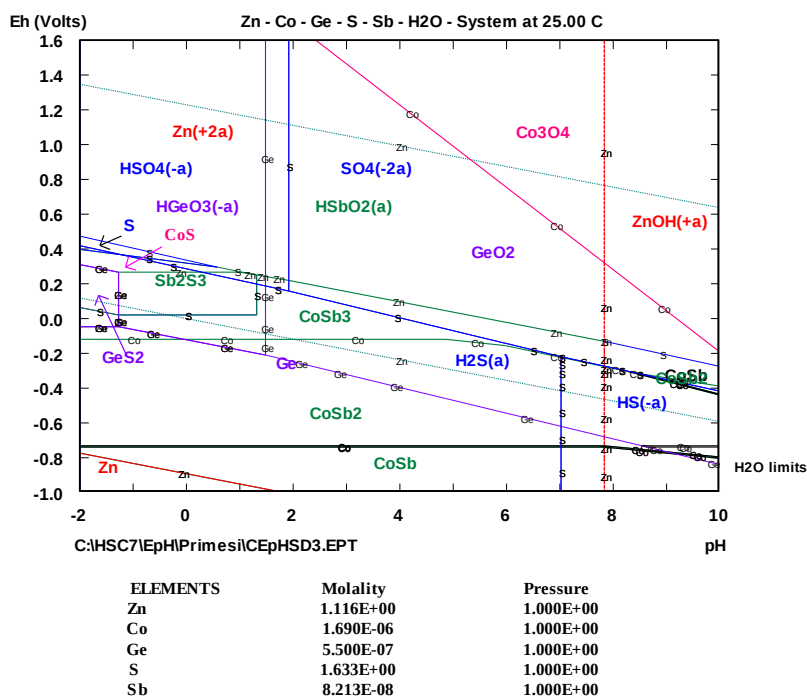
Вижда се, че в кисела среда (pH от -2 до 0,9) и потенциал по-висок от 0,4 V в разтвора присъстват йоните на Zn(+2a), HSO₄(-a), Co(+2a), SbO(+a) и HGeO₃(-a). С повишаване на pH > 0,9, преобладаващата форма на антимона в разтвора е HSbO₂(a).

В диапазона между 0,4 и 0,1V в системата съществуват области на стабилност на сулфидите на цинка, кобалта, антимона и германия. С увеличаване на редукционния потенциал на системата се наблюдават области на стабилност на

интерметалните съединения: CoSb_3 , CoSb_2 и CoSb . Потенциалът на отделяне на метален антимон е $\sim 0,15\text{V}$, на германия $\sim -0,05\text{V}$, на кобалта $\sim -0,43\text{V}$ и на цинка $-0,77\text{V}$.

Таблица 5.8. Йонни и нейонни форми на веществата в системата $\text{Zn-Co-Sb-Ge-S-H}_2\text{O}$

Вид	$\Delta G_{350\text{C}}$ kJ/mol	Вид	$\Delta G_{350\text{C}}$ kJ/mol	Вид	$\Delta G_{350\text{C}}$ kJ/mol
Цинк		Кобалт		Сяра	
Zn	0,000	Co	0,000	S	0,000
ZnS	-198,458	Co_3O_4	-791,418	$\text{H}_2\text{S(a)}$	-27,309
Zn(+2a)	-147,113	CoS	-96,696	HS(-a)	13,424
ZnOH(+a)	-339,032	Co(+2a)	-55,603	$\text{HSO}_4\text{(-a)}$	-751,245
$\text{HZnO}_2\text{(-a)}$	-458,953	$\text{CoO}_2\text{(-2a)}$	-259,402	S(-2a)	87,822
$\text{ZnO}_2\text{(-2a)}$	-384,982	CoOH(+a)	-232,758	$\text{SO}_4\text{(-2a)}$	-739,114
ZnSb	-17,652	$\text{HCoO}_2\text{(-a)}$	-344,499		
ZnCO_3	-797,315	CoSb	-40,525		
		CoSb ₂	-53,782		
		CoSb ₃	-65,586		
Антимон		Германий			
Sb	0,000	Ge	0,000		
Sb_2S_3	-142,617	GeO	-184,950		
$\text{HSbO}_2\text{(a)}$	-96,739	GeO_2	-519,591		
SbO(+a)	-175,184	GeS_2	-121,055		
$\text{SbO}_2\text{(-a)}$	-340,937	$\text{HGeO}_3\text{(-a)}$	-710,745		
$\text{Sb(OH)}_4\text{(-a)}$	-807,534	$\text{HGeO}_3\text{(a)}$	-731,302		



Фиг.5.9. Комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Zn-Co-Sb-Ge-S-H}_2\text{O}$ при температура 25°C

Въз основа на проведеното изследване могат да се направят следните заключения и констатации относно областите на стабилност на йонните и нейонни форми на цинка и примеси от кобалт, антимон и германий в сяронокисела среда по време на електролизата:

Построена е комбинирана Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O, с която може да бъде описан процесът на електроекстракция на цинк от цинкосулфатен сяронокисел електролит, съдържащ примеси от кобалт, антимон и германий. Диаграмата е построена при температура 25 °C за следните концентрации на елементите в разтвора, изразени в mol/kgH₂O: 1,116 Zn, 1,633 S, 1,96.10⁻⁶ Co, 8,213.10⁻⁸ Sb и 5,5.10⁻⁷ Ge.

Анализът на областите на стабилност на йонните и нейонни форми на присъстващите в разтвора метали показва, че в кисела среда в диапазона на pH от -2 до 0,9 и потенциал по-висок от 0,4 V в разтвора присъстват йоните на Zn(+2a), HSO₄(-a), Co(+2a), SbO(+a) и HGeO₃(-a). С повишаване на pH > 0,9, преобладаваща форма на антимона в разтвора е - HSbO₂(a).

В кисела среда при pH ~ -2 при потенциал < 0,15V съществува област на стабилност на метален антимон. При Eh ~ -0,05V ще се отлага метален германий и при Eh < -0,43 V метален кобалт. Потенциалът на отделяне на цинка е -0,77V.

Изчислените стойности на енергията на Гибс и на равновесната константа показват вероятността на образуване на интерметални съединения между Zn-Co, Zn-Sb и Co-Sb. С увеличаване на редукиционния потенциал на системата, вероятността за образуване на интерметални съединения от вида: CoSb₃, CoSb₂ и CoSb нараства.

6. ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ПРИМЕСИ ОТ Co, Sb и Ge В СИНТЕТИЧНИ И ПРОМИШЛЕНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ ВЪРХУ КАТОДНАТА И АНОДНА ПОЛЯРИЗАЦИЯТА НА ЦИНКА, С ПОМОЩТА НА ЦИКЛИЧНА ВОЛТАМПЕРОМЕТРИЯ

При нарушения в технологичния режим на очистка, концентрацията на вредните примеси може значително да надхвърли критичните им концентрации. Тогава процесът на обратното разтваряне на отложения цинк може да доведе до получаване на цинк с много ниско качество, нисък добив на ток и висок разход на електроенергия.

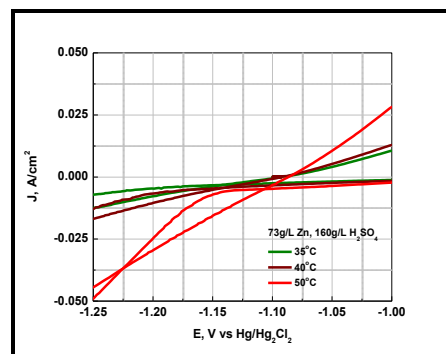
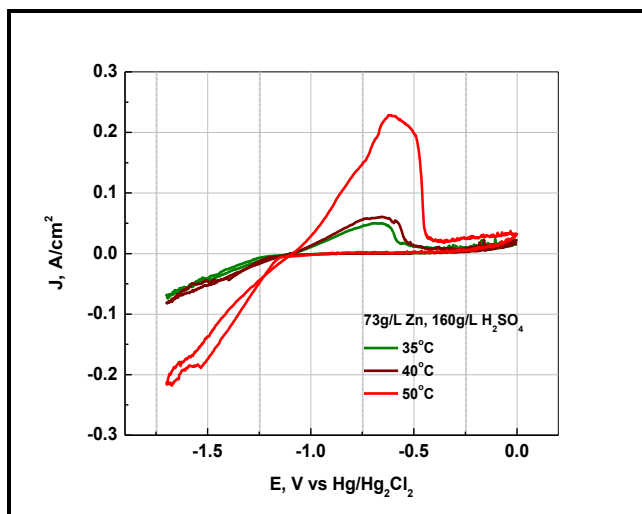
За оценка на влиянието на концентрацията на примесите в синтетични и промишлени електролити от КЦМ АД, Пловдив (кобалт в диапазон от 0,1mg/l до 0,35 mg/l; антимон - от 0,01 mg/l до 0,04 mg/l и германий - от 0,04 mg/l до 0,08 mg/l) върху механизма на обратното разтваряне на цинка са снети циклични волтамперометрични криви в интервала от 0,2 V до -1,7 V при скорост на сканиране 100 mV/s.

6.1. Влияние на температурата

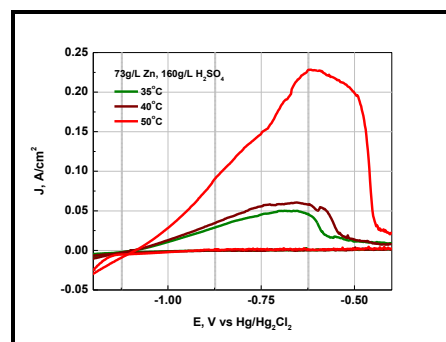
За оценка на този параметър върху скоростта на обратното разтваряне на цинка и свръхнапрежението на водорода са снети цикличните криви в синтетичен електролит, несъдържащ примеси (73g/L Zn и 160g/L H₂SO₄) при температури 35, 40 и 50 °C. Получените волтамперометрични криви (CVA) са показани на фиг.6.1. На същата фигура са дадени увеличението на началото на интензивно водородоотделяне и максимумите на обратното разтваряне на цинка.

Вижда се, че при повишаване на температурата над 40 °C скоростта на обратното разтваряне на цинка се увеличава рязко и при 50 °C тя е близо 4 пъти по-

висока в сравнение с тази при 35 °С. При 35 °С и 40 °С началото на водородоотделяне започва при ~1,23 V и намалява с ~0,07 V при 50 °С.



а.



б.

Фиг.6.1. Влияние на температурата върху електрохимичното поведение на цинка в синтетичен електролит (73 g/L Zn, 160 g/L H₂SO₄)

- увеличение на началото на интензивно водородоотделяне;
- увеличение на максимума на анодния пик;

6.2. Влияние на концентрацията на примеси от Co, Sb и Ge в синтетични електролит върху скоростта на обратното разтваряне на цинка

6.2.1. Влияние на концентрацията на кобалт

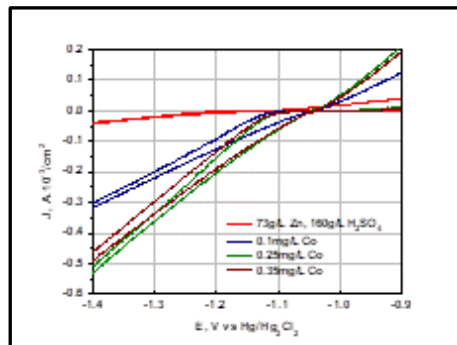
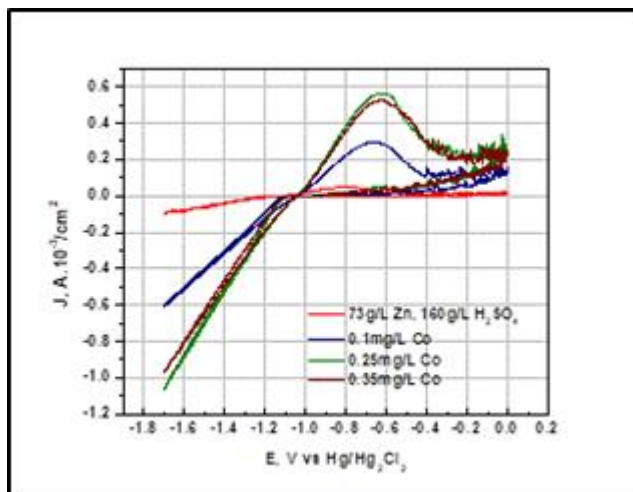
На фиг.6.2 е показано влиянието на концентрацията на кобалт в електролита в диапазона от 0,1 до 0,35 mg/L върху електрохимичното поведение на цинка по време на катодната и анодната поляризация. Получените циклични криви са снети при температура 35°C и скорост на сканиране 100 mV/s. На същата фигура за сравнение е дадена и волтамперометричната крива, снета в електролит, несъдържащ примеси.

В таблица 6.1 са дадени числените стойности на плътността на тока (j) и потенциала (E), съответстващи на максимума на анодното разтваряне на цинка и потенциалът на началото на интензивно водородоотделяне - свръхнапрежението на водорода - η_{H_2} .

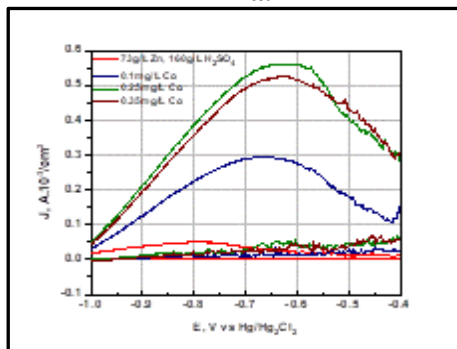
Таблица 6.1. Електрохимични параметри на максимума на анодния пик и началото на интензивно водородоотделяне при различна концентрация на кобалт в електролита

Концентрация на Co в електролита	Максимумът на аноден пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
Без примес	49	-769	-1,23
0.1 mg/L Co	307	-660	-1,12
0.25 mg/L Co	542	-618	-1,11
0.35 mg/L Co	530	-624	-1,12

Получените резултати показват, че при концентрация 0,1 mg/L Co в електролита, скоростта на обратното разтваряне на цинка нараства близо 6 пъти в сравнение със скоростта на деполяризация на цинка от електролит, несъдържащ примеси. При концентрация 0,25 mg/L Co скоростта на обратното разтваряне на цинка е много висока и не се променя с увеличаване на концентрацията до 0,35 mg/L.



а.



б.

Фиг.6.2. Влияние на концентрацията на кобалт върху електрохимичното поведение на цинка в синтетичен електролит при температура 35°C и скорост на сканиране 100 mV/s

а) увеличение на началото на интензивно водородоотделяне; б) увеличение на максимума на анодния пик

Високите стойности на плътността на тока, съответно високата скорост на обратното разтваряне на цинка се обяснява с образуване на голям брой микрогальванични елементи между Zn и Co. Причината за тяхното образуване е, че отлагането на кобалтовите йони върху цинка става при значителна поляризация. Кобалтовите йони се отлагат във вдлъбнатините на цинковата повърхност, където образуват катодни участъци, върху които се отлага кобалта. Свръхнапрежението на водорода върху тези участъци е също по-високо.

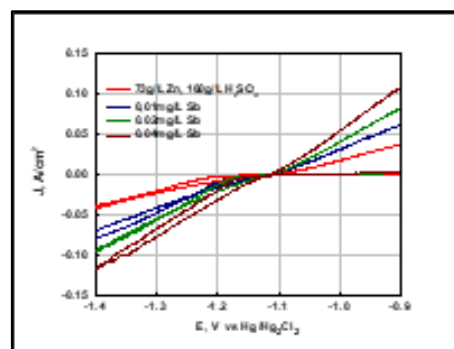
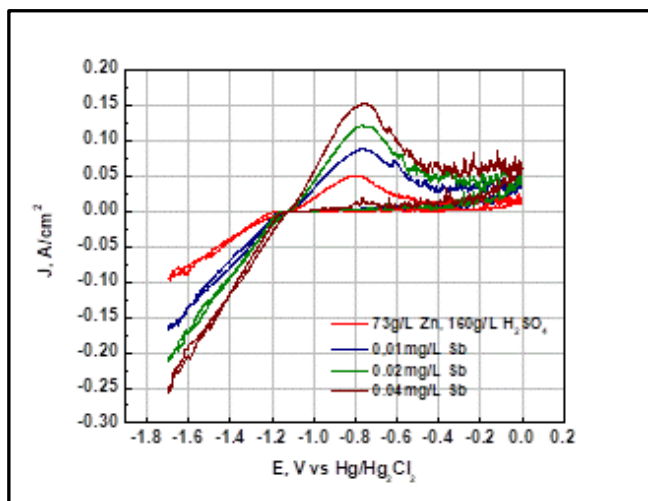
6.2.2. Влияние на концентрацията на антимон

Влиянието на концентрацията на йоните на антимона (Sb^{3+}) в електролита в интервала от 0,01 до 0,04 mg/L върху електрохимичното поведение на цинка при катодната и анодна поляризация на електрода е показано на фиг.6.3. Числените стойности на скоростта на обратното разтваряне на цинка и началото на интензивно отделяне на водород при дадена концентрация на антимон в електролита са дадени в табл.6.2.

Анализът на получените волтамограми показва, че максимумът на анодния пик се появява при почти един и същ потенциал ($\sim 765V$). Плътността на тока нараства, пропорционално на концентрацията на антимона в електролита. Скоростта на обратното разтваряне на цинка е значително по-ниска в сравнение с тази на кобалта.

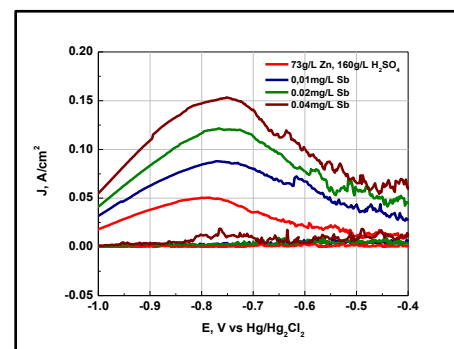
Таблица 6.2. Електрохимични параметри на максимума на анодния пик и началото на интензивно водородоотделяне в присъствието на антимон в електролита

Концентрация на Sb в електролита	Максимумът на аноден пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
Без примес	49	-769	-1,23
0,01 mg/L Sb	89	-768	-1,18
0,02 mg/L Sb	125	-764	-1,16
0,04 mg/L Sb	152	-757	-1,16



а.

Фиг.6.3. Влияние на концентрацията на антимон върху електрохимичното поведение на цинка при температура 35 °C и скорост на сканиране 100 mV/s
а) увеличение на началото на интензивно водородоотделяне;
б) увеличение на максимума на анодния пик;



б.

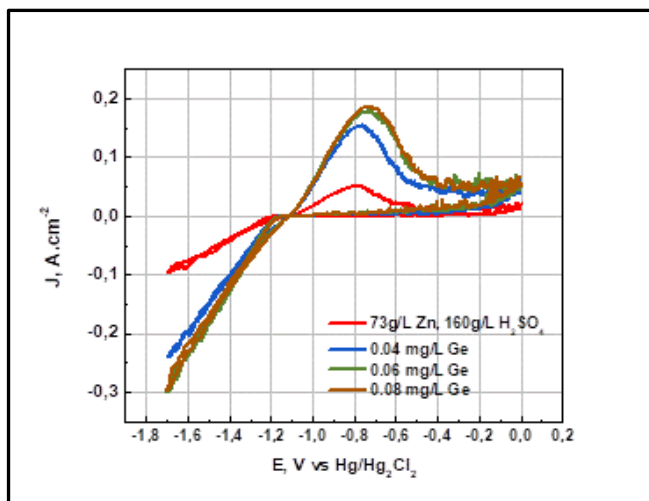
Прави впечатление, че след максимума, волтамограмите са силно начупени, особено при концентрации 0,02 и 0,04 mg/L Sb в електролита. Това се обяснява с освобождаване на нетраен, летлив антимонов хидрид - SbH_3 . Той се образува по време на катодната поляризация на йоните на антимона с адсорбиран върху повърхността на цинка водород. Началото на интензивно водородоотделяне се наблюдава при потенциал 1,18 V при 0,01 mg/L Sb и 1,16 V при 0,02 и 0,04 mg/L Sb. Наклонът на кривите показва, че с увеличаване концентрацията на антимона в електролита, отделянето на водород става по-интензивно.

6.2.3. Влияние на концентрацията на германий

На фиг.6.4. е показано влиянието на йоните на германия (Ge^{4+}) в диапазона от 0,04 до 0,08 mg/L върху електрохимичното поведение на цинка при катодната и анодната поляризация на електрода. Условието на поляризацията и температурата на електролита са аналогични на тези при кобалта и антимона. Числените стойности на скоростта на обратното разтваряне на цинка при дадена концентрация на германий в електролита и началото на интензивно водородоотделяне са дадени в табл.6.3

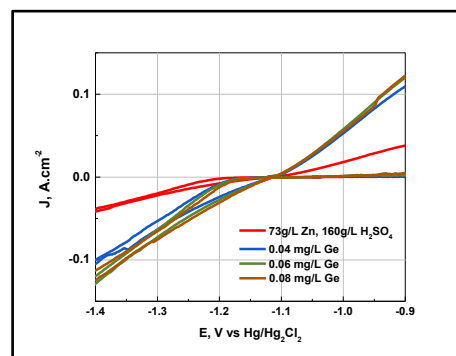
Таблица 6.3. Електрохимични параметри на максимума на анодния пик и началото на интензивно водородоотделяне в зависимост от концентрацията на германий в електролита

Концентрация на Ge в електролита	Максимумът на аноден пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
Без примес	49	-769	-1,20
0,04 mg/L Ge	154	-770	-1,17
0,06 mg/L Ge	176	-735	-1,17
0,08 mg/L Ge	186	-737	-1,17

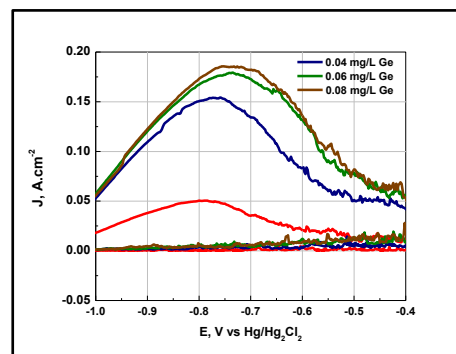


Фиг.6.4. Влияние на концентрацията на германий върху електрохимичното поведение на цинка в синтетичен електролит при температура 35 °C и скорост на сканиране 100 mV/s

а) увеличение на началото на интензивно водородоотделяне; б) увеличение на максимума на анодния пик.



а.



б.

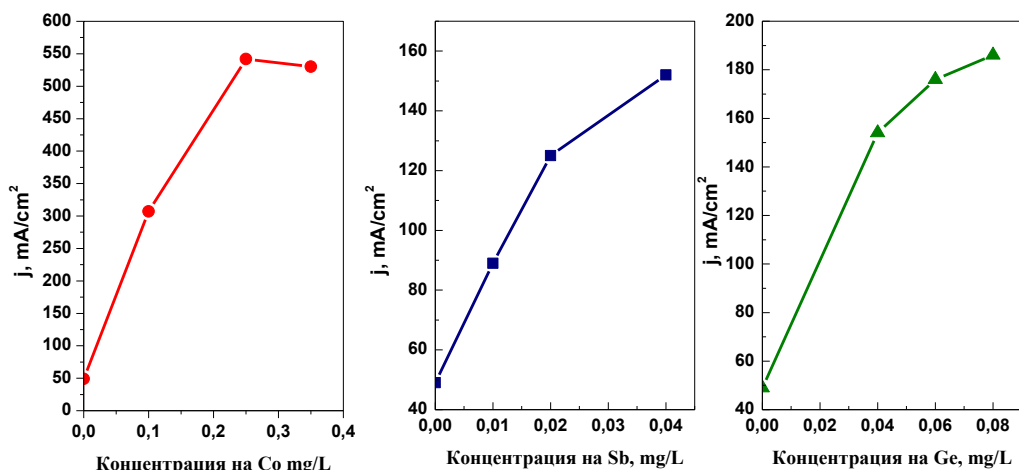
Вижда се, че при концентрация на германий в електролита 0,04 mg/L, скоростта на анодното разтваряне на цинка нараства близо три пъти, и по-нататък почти не се променя. Потенциалите на максимума на анодния пик при концентрация над 0,06 mg/L Ge се изместват с около 35 mV в посока към по-положителните стойности.

В случая, ходът на волтамограмите след максимума на анодния пик е начупен, което означава, че процесът на освобождаване на летлив германиев хидрид (GeH_4) протича със сериозни кинетични затруднения, свързани с разрушаване на структурата на електроотложения цинк. Повърхността на цинка се увеличава, плътността на тока пада и свръхнапрежението на водорода върху цинковия електрод силно намалява.

В изследвания интервал от концентрации не се наблюдава съществена промяна в потенциала на началото на интензивно водородоотделяне. Той се измества с около 30 mV в посока към по-положителни стойности на потенциала (-1,17 V) и при трите концентрации на германий в електролита. Наклонът на кривите обаче показва увеличаване на скоростта на водородоотделяне.

На фиг.6.5 са дадени зависимостите на влиянието на концентрациите на кобалт, антимон и германий в електролита върху максималната плътност на анодния пик, респективно максималната скорост на обратното разтваряне на цинка.

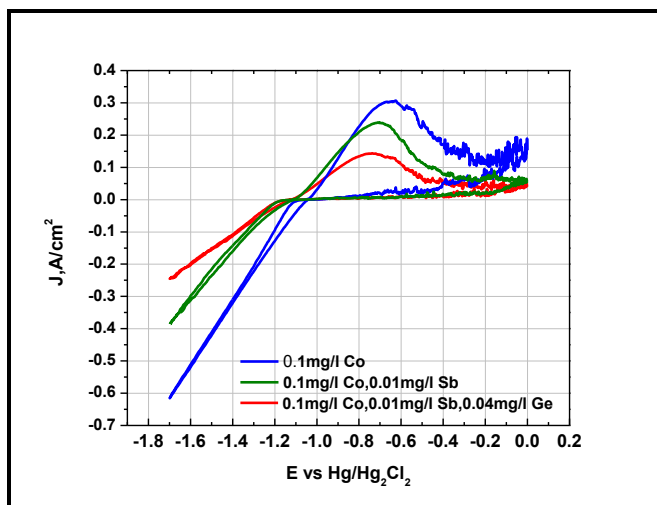
Очевидно е, че увеличаване на концентрацията на йоните на кобалта, антимона и германия в синтетичен електролит води до повишаване на скоростта на обратното разтваряне на цинка. Най-висока е скоростта на обратното разтваряне в присъствие на йоните на кобалт в електролита, което се дължи и на най-високата му концентрация в електролита. На практика това означава по-нисък добив по ток за цинка и по-висок разход на електроенергия.



Фиг.6.5. Влияние на концентрацията на йоните на Co, Sb и Ge в електролита върху скоростта на обратното разтваряне на цинка при температура 35 °C.

6.3. Комбинирано влияние на йоните на Co, Sb и Ge в синтетични електролити върху електрохимичното поведение на цинка

На фиг.6.7 са показани волтамограма снета в присъствие на трите примеси Co, Sb и Ge. За сравнение, на същата фигура са дадени волтамограмите, получени в присъствие само на Co и на Co, Sb. Числените стойности на скоростта на обратното разтваряне на цинка и началото на интензивно водородотделяне са дадени в табл. 6.5.



Фиг.6.7. Влияние на йоните на Co, Sb и Ge в синтетичен електролит върху електрохимично поведение на цинка при температура 35 °C и скорост на сканиране 100 mV/s

Таблица 6.5. Електрохимични параметри на максимумите на анодния пик и началото на интензивно водородоотделяне в присъствие на примеси от Co, Sb и Ge в синтетичен електролит

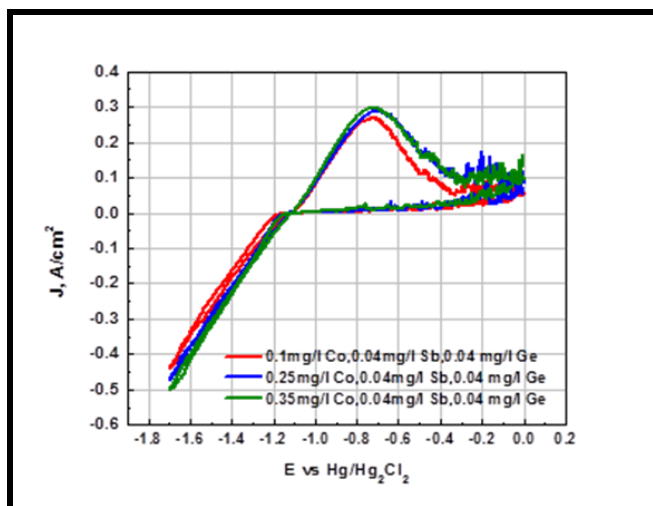
Концентрация на примеси в електролита	Максимумът на анодния пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
0,1mg/L Co	307,1	-660	-1,11
0,1mg/L Co; 0,01mg/L Sb	249,3	-698	-1,17
0,1mg/L Co, 0,01mg/L Sb, 0,04mg/L Ge	139,4	-735	-1,16

Вижда се, че в присъствието на трите примеси - Co, Sb и Ge, плътността на максимума на анодния ток рязко намалява. Това се дължи на деполяризация на цинка от образуваните микрогалванични елементи между Zn-Co, Zn-Sb и Zn-Ge и силно разрушаване на повърхността на катодния цинк в резултат на отделяне на летливи антимонов и германиев хидриди.

Потенциалът на началото на интензивно водородоотделяне незначително нараства в сравнение с този, получен в присъствие само на йоните на кобалта. Наклонът на кривите показва, че скоростта на водородоотделяне съществено намалява.

6.3.1. Влияние на концентрацията на йоните на Co в електролита при постоянни концентрации на Sb и Ge

Влияние на концентрацията на йоните на Co в електролита в диапазона от 0,1 до 0,35 mg/L върху скоростта на обратното разтваряне на цинка и началото на интензивно водородоотделяне при една и съща концентрация на антимон и германий в електролита (0,04 mg/L) е показано на фиг.6.8. Числените стойности на максимумите на плътността на тока и началото на интензивно водородоотделяне са дадени в табл.6.6.



Фиг.6.8. Влияние на концентрацията на йоните на Co в електролита при постоянни концентрации на примеси от Sb и Ge върху катодната и анодна поляризация на електрода при температура 35°C и скорост на сканиране 100 mV/s

Анализът на получените резултати показва, че с увеличаване концентрацията на кобалт в интервала от 0,1 mg/L до 0,35 mg/L, при постоянни концентрации на антимон (0,04 mg/L) и на германий (0,04 mg/L) в електролита, скоростта на обратното разтваряне на цинка нараства незначително. Това според нас се дължи на появата на синергиен

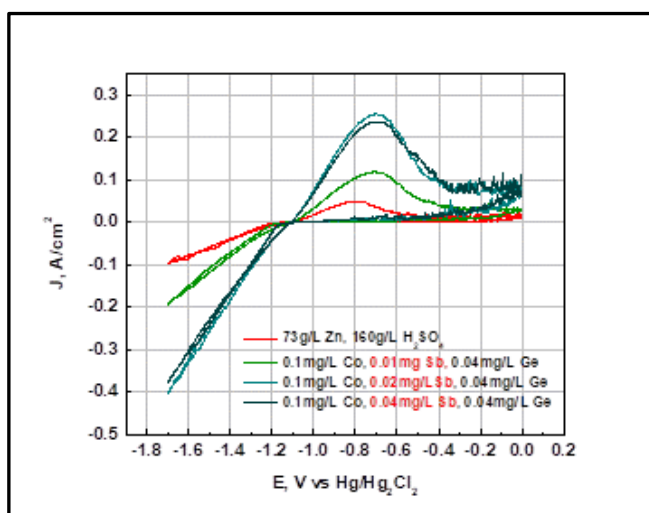
ефект. Началото на интензивно водородоотделяне се измества с 30 mV в посока към положителния потенциал.

Таблица 6.6. Електрохимични параметри на максимума на анодния пик и началото на интензивно водородоотделяне, при увеличаване концентрацията на Co при постоянни концентрации на йоните на Sb и Ge в синтетичен електролит

Концентрация на примеси в електролита	Максимумът на анодния пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
0,1 mg/L Co , 0,04 mg/L Sb, 0,04 mg/L Ge	265	-696	-1,19
0,25 mg/L Co , 0,04 mg/L Sb, 0,04 mg/L Ge	287	-680	-1,16
0,35 mg/L Co , 0,04 mg/L Sb, 0,04 mg/L Ge	290	-686	-1,16

6.3.2. Влияние на концентрацията на йоните на Sb в електролита при постоянни концентрации на йоните на Co и Ge

На фиг.6.9 са показани цикличните криви получени при повишаване концентрацията на йоните на Sb в интервала от 0.01 до 0.04 mg/L при минимални концентрации на кобалт (0.1 mg/L Co) и на германий (0.04 mg/L Ge) в електролита. В таблица 6.7 са дадени числените стойности на максимумите на плътността на тока и потенциалите на началото на интензивно водородоотделяне.



Фиг.6.9. Влияние на концентрацията на Sb в електролита при постоянни концентрации на примеси от Co и Ge при температура 35 °C и скорост на сканиране 100 mV/s

Таблица 6.7. Електрохимични параметри на максимума на анодния пик и начало на интензивно водородоотделяне, при увеличаване на концентрацията на Sb в присъствие на йоните на Co и Ge в електролита

Концентрация на примеси в електролита	Максимумът на анодния пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
Без примес	49	-769	-1,20
0,01mg/L Sb , 0.1mg/L Co 0.04mg/L Ge	120	-702	-1,17
0,02mg/L Sb , 0.1mg/L Co, 0.04mg/L Ge	256	-705	-1,17
0,04mg/L Sb , 0.1mg/L Co, 0.04mg/L Ge	240	-706	-1,17

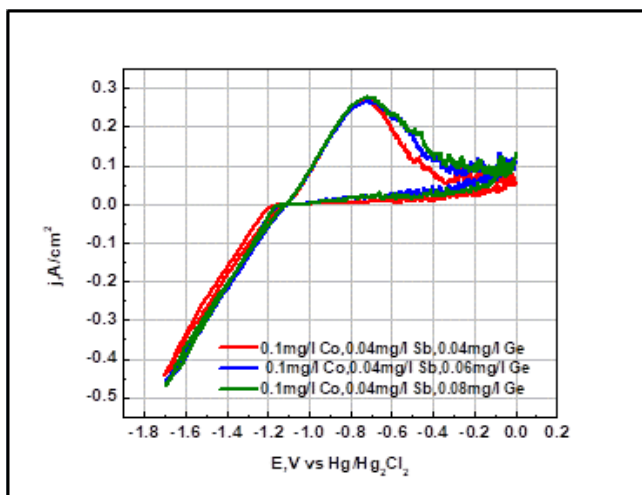
От получените резултати следва, че увеличаването на концентрацията на антимон над 0,02 mg/L в електролита в присъствие на примеси от кобалт (0,1 mg/L) и германий (0,04 mg/L), скоростта на обратното разтваряне на цинка нараства близо два пъти в сравнение с тази получена при 0,01 mg/L Sb. По-нататъшното увеличаване на

концентрацията на антимон в електролита (до 0,04 mg/L) не променя скоростта на обратното разтваряне на цинка. В анодния участък след максимума се наблюдава интензивно отделяне на газообразен антимонов и германиев хидрид.

Изчислените стойности на енергията на Гибс показват, че вероятността на образуване на германиев хидрид ($\Delta G = -697,16 \text{ kJ}$) е по-голяма, от тази на антимонов хидрид ($\Delta G = -460,89 \text{ kJ}$). Потенциалът на началото на водородоотделяне не се променя, но наклонът на кривите свидетелства за по-интензивно отделяне на водород, особено при 0,04 mg/L Sb в електролита.

6.3.3. Влияние на концентрацията на йоните на Ge в електролита при постоянни концентрации на йоните на Co и Sb

Влиянието на концентрацията на германий е изследвано в диапазона от 0,04 до 0,08 mg/L (фиг.6.10). Волтамограмите са снети при постоянни концентрации на кобалт -0,1 mg/L и на антимон - 0,04 mg/L. Числените стойности на плътността на тока в максимумите на обратното разтваряне на цинка и началото на интензивно водородоотделяне са дадени в табл.6.8.



Фиг.6.10. Влияние на концентрацията на Ge в електролита при постоянни концентрации на примеси от Co и Sb при температура 35 °C и скорост на сканиране 100 mV/s

Таблица 6.8. Електрохимични параметри на скоростта на максимума на анодния пик и начало на интензивно водородоотделяне, при увеличаване на концентрацията на Ge в присъствие на йоните на Co и Sb в електролита

Концентрация на примеси в електролита	Максимумът на анодния пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
0,04mg/L Ge , 0,04mg/L Sb, 0,1mg/L Co	265,4	-700,1	-1,18
0,06mg/L Ge , 0,04mg/L Sb, 0,1mg/L Co	263,3	-674,1	-1,17
0,08mg/L Ge , 0,04mg/L Sb, 0,1mg/L Co	270,6	-678,0	-1,17

Вижда се, че увеличаването на концентрацията на германий в интервала от 0,04 mg/L до 0,08 mg/L в електролита в присъствие на 0,01 mg/L Co и 0,04 mg/L Sb не променя механизма на обратното разтваряне на цинка. Освобождаването на цинк от образуваните микрогальванични елементи протича с почти една и съща скорост, но при по-положителен потенциал. Не се променя и потенциалът на началото на интензивното водородоотделяне.

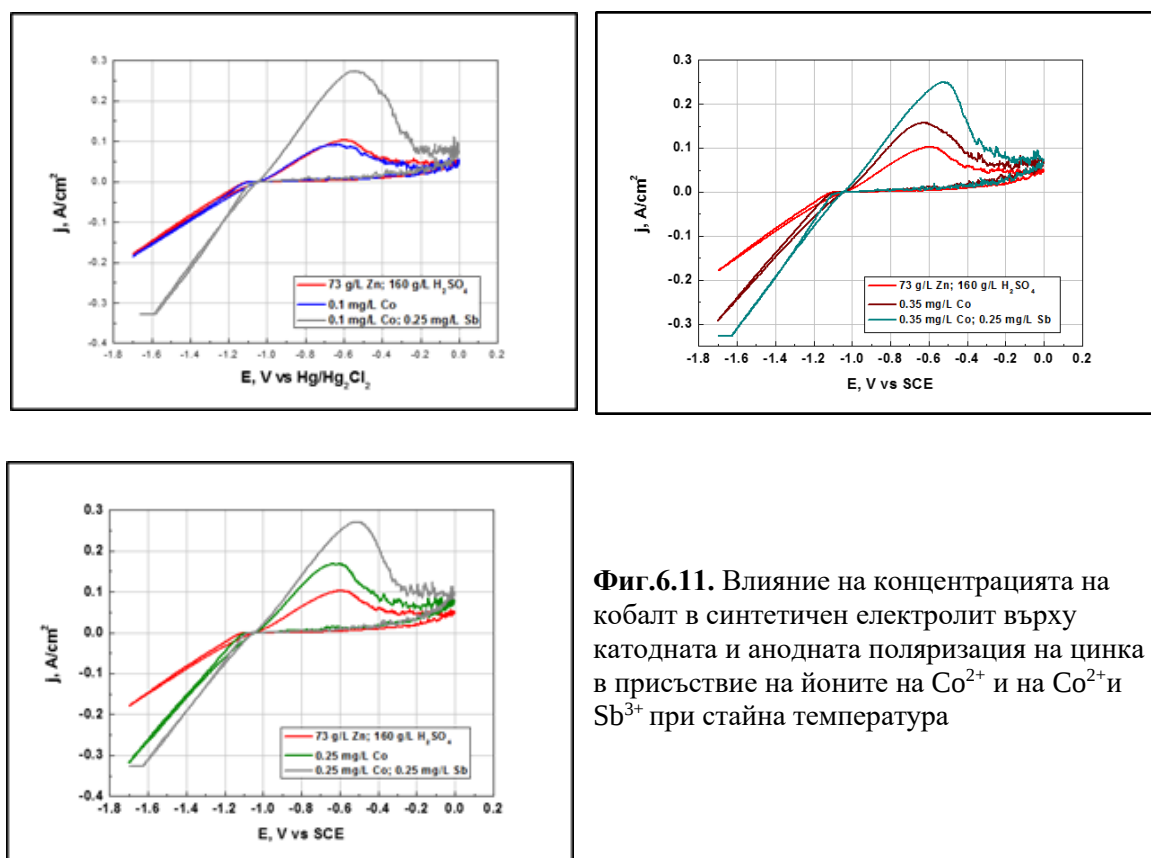
6.4. Изследване на скоростта на обратното разтваряне на цинка при високи концентрации на примеси от Co, Sb и Ge в електролита

В резултат на нарушения в технологичния режим на очистка, концентрацията на кобалт, антимон и германий може да надхвърли допустимите им стойности в електролита. Ето защо представлява интерес да се оцени влиянието на високите концентрации от тези примеси върху скоростта на обратното разтваряне на цинка.

На експерименталната проверка бяха подложени синтетични и промишлени електролити, към които са добавени определени количества йони на кобалт, антимон и германий. Поляризационните криви са снети при стайна температура и скорост на сканиране 100 mV/s.

6.4.1. Влияние на високи концентрации на Co и Sb в синтетични електролити върху скоростта на обратното разтваряне на цинка

На фиг.6.11 са показани волтамограми, снети в синтетичен електролит с концентрация 0,25 mg/L Sb и съответно 0,1; 0,25 и 0,35 mg/L Co. На същите фигури за сравнение са дадени волтамограмите, получени в електролит, съдържащ само йоните на кобалта. Електрохимичните параметри на скоростта на обратното разтваряне на цинка и началото на интензивно водородоотделяне са дадени в табл. 6.9



Фиг.6.11. Влияние на концентрацията на кобалт в синтетичен електролит върху катодната и анодната поляризация на цинка в присъствие на йоните на Co^{2+} и на Sb^{3+} при стайна температура

Анализът на получените волтамограми показва, че при висока концентрация на антимон в електролита (0,25 mg/L), скоростта на обратното разтваряне на цинка рязко се увеличава. Това най-вероятно се дължи на появата на синергиен ефект в резултат на образуване на Co-Sb интерметална сплав, което променя механизма на обратното разтваряне на цинка.

Таблица 6.9. Електрохимични параметри на максимума скоростта на обратното разтваряне на цинка и начало на интензивно водородоотделяне при високи концентрации на Co и Sb в електролита

Концентрация на Co и Sb в синтетичен електролит	Максимумът на аноден пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
0,1 mg/L Co	95	-598	-1,17
0,1 mg/L Co, 0,25 mg/L Sb	285	-567	-1,10
0,25 mg/L Co	175	-600	-1,16
0,25 mg/L Co, 0,25 mg/L Sb	279	-577	-1,08
0,35 mg/L Co	178	-625	-1,17
0,35 mg/L Co, 0,25 mg/L Sb	253	-579	-1,08

Вижда се, че потенциалът за началото на интензивно отделяне на водорода почти не се променя. Начупеният характер на волтамограмите, снети в присъствие на антимон показват интензивно отделяне на летлив антимонов хидрид.

6.4.2. Влияние на високи концентрации на Co и Sb в промишлени електролити върху скоростта на обратното разтваряне на цинка

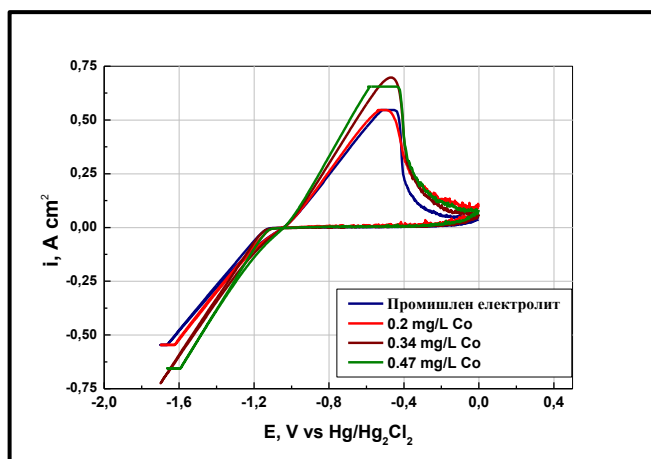
При нарушения в технологичния режим на очистка, концентрацията на кобалта в електролита достига до 0,5 mg/l, а на антимона до 0,32 mg/l, което създава сериозни проблеми при електролизния процес. Условиата на проведените експерименти и получените електрохимични параметри са дадени в таб.6.10 и 6.11. Числената стойност на плътността на анодния пик при 0,47 mg/L Co е отчетена чрез екстраполация. Цикличните волтаперометрични криви са представени съответно на фиг. 6.12 и фиг. 6.13. Концентрацията на германий в същия електролит е 0,04 mg/L.

Таблица 6.10. Електрохимични параметри на максимума на анодния пик и начало на интензивното водородоотделяне при високи концентрации на Co в промишлен електролит

Концентрация на Co в промишлен електролит	Максимумът на анодния пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
0,10 mg/L Co	545	-462	-1,12
0,20 mg/L Co	573	-464	1,11
0,34 mg/L Co	708	-460	1,11
0,47 mg/L Co	802	-458	1,11

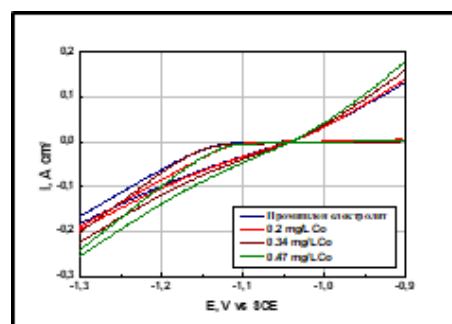
Таблица 6.11. Електрохимични параметри на максимума на анодния пик и начало на интензивното водородоотделяне в присъствие на йоните на Co и Sb в промишлен електролит

Концентрация на примеси в промишлени електролити	Максимумът на анодния пик		η_{H_2} , V
	J, mA/cm ²	E, mV	
0,10 mg/L Co; 0,006 mg/L Sb	545	-462	-1,1
0,34 mg/L Co; 0,32mg/L Sb	550	-475	-1,1
0,47 mg/L Co; 0,32mg/L Sb	850	-515	-1,08

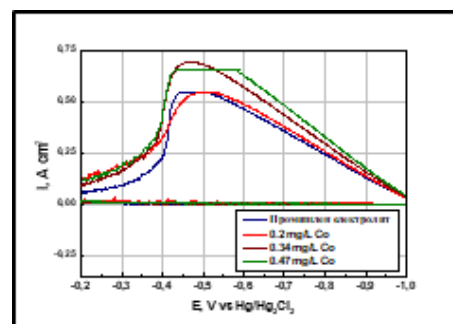


Фиг.6.12. Влияние на високите концентрации на Co в промишлен електролит върху електрохимичното поведение на цинка при температура 35 °C и скорост на сканиране 100 mV/s

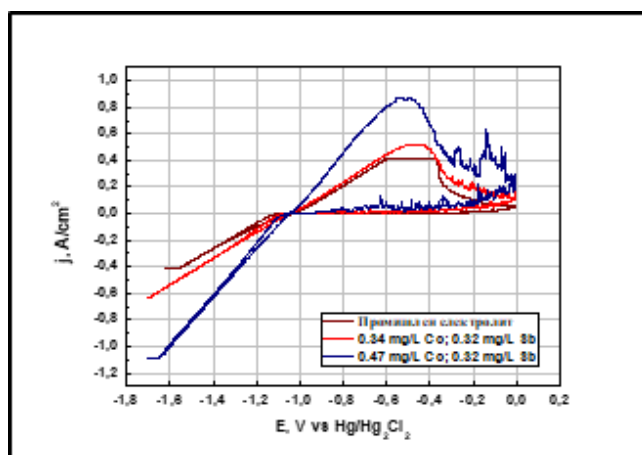
а) увеличение на началото на интензивно водородоотделяне; б) увеличение на максимума на анодния пик



а.

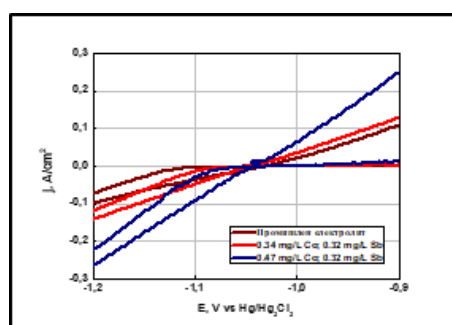


б.

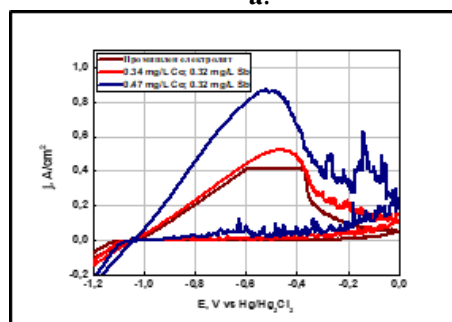


Фиг.6.13. Влияние на високите концентрации на йоните на Co^{2+} и Sb^{3+} в промишлен електролит върху електрохимичното поведение на цинка при 35 °C и скорост на сканиране 100 mV/s

а) увеличение на началото на интензивно водородоотделяне; б) увеличение на максимума на анодния пик



а.



б.

Вижда се, че увеличаването на концентрацията на кобалта над 0,2 mg/L в електролита при минимални концентрации на антимон и германий води до интензивно обратно разтваряне на електроотложения цинк, особено при 0,47 mg/L Co в електролита.

При близки по стойност концентрации на кобалт и антимон, плътността на тока не се различава от тази на промишлен електролит, съдържащ минимални концентрации на тези два примеся. Това се дължи на появата на синергиен ефект, който променя механизма на разтваряне. Образуването на сплав между кобалт и

антимон нараства, като по този начин се неутрализира вредното влияние от двата примеса. Броят на микрогалваничните елементи между Zn-Co и Zn-Sb намалява.

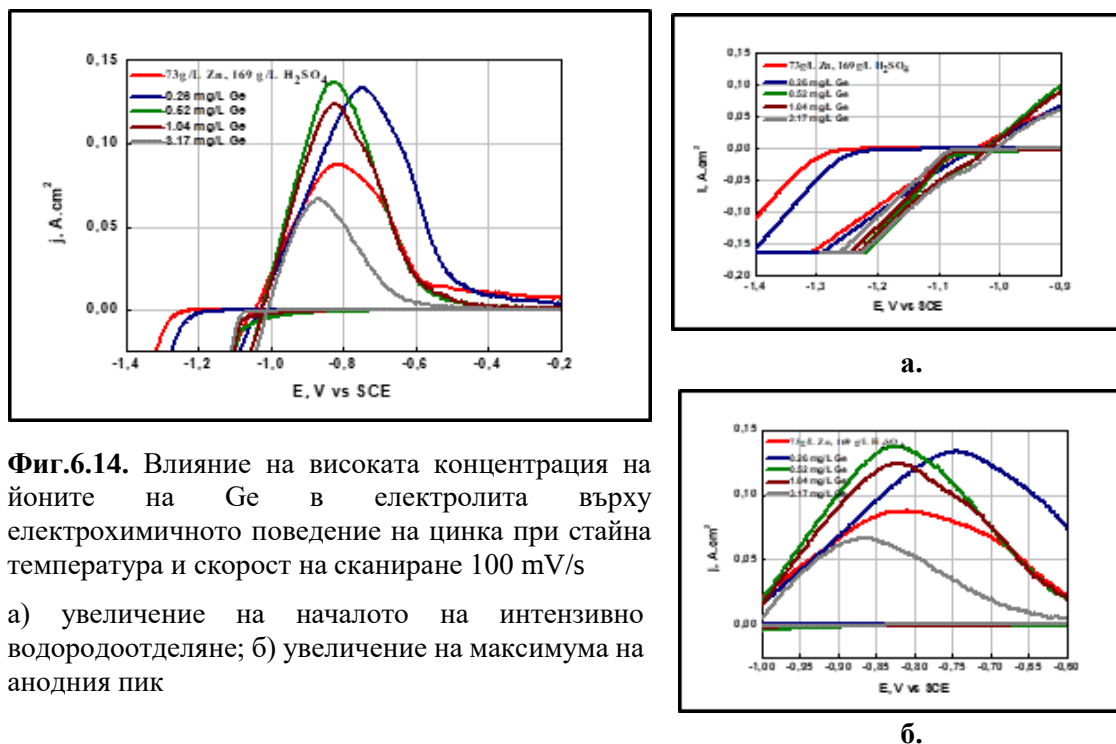
При по-високата концентрация на кобалт в сравнение с антимона, скоростта на обратното разтваряне рязко се увеличава. Цикличната крива на анодното разтваряне на цинка е силно начупена. Това се дължи на интензивно освобождаване на SbH_3 , който се формира по време на катодната поляризация на цинка. Максимумът на анодния пик се измества в посока към по-електроотрицателен потенциал. Началото на интензивно водородоотделяне почти не се променя.

6.4.3. Влияние на високи концентрации на Sb и Ge в синтетични и промишлени електролити върху скоростта на обратното разтваряне на цинка

При хидрометалургичната схема на производство на цинк, основната част от германия, присъстващ в концентратите се отстранява при хидролизната очистка на цинковосулфатен разтвор, при което германият преминава в цинковия кек. Той отново започва да създава проблеми, когато дестилационните оксиди, получени във велц пещите обратно се връщат в процеса.

Влиянието на високите концентрации на германий в синтетичния електролит при стайна температура върху електрохимичното поведение на цинка е представено на фиг.6.14.

Анализът на CV криви показва, че при по-ниска температура (20°C) с увеличаване концентрацията на германий в електролита в диапазона от 0,26 до 1,04 mg/L Ge, скоростта на обратното разтваряне на цинка нараства близо два пъти в сравнение с електролит, несъдържащ примеса. Максимумите на анодния пик, с изключение на най-високата концентрация на германий в електролита, се изместват в посока към по-високите плътности на тока.



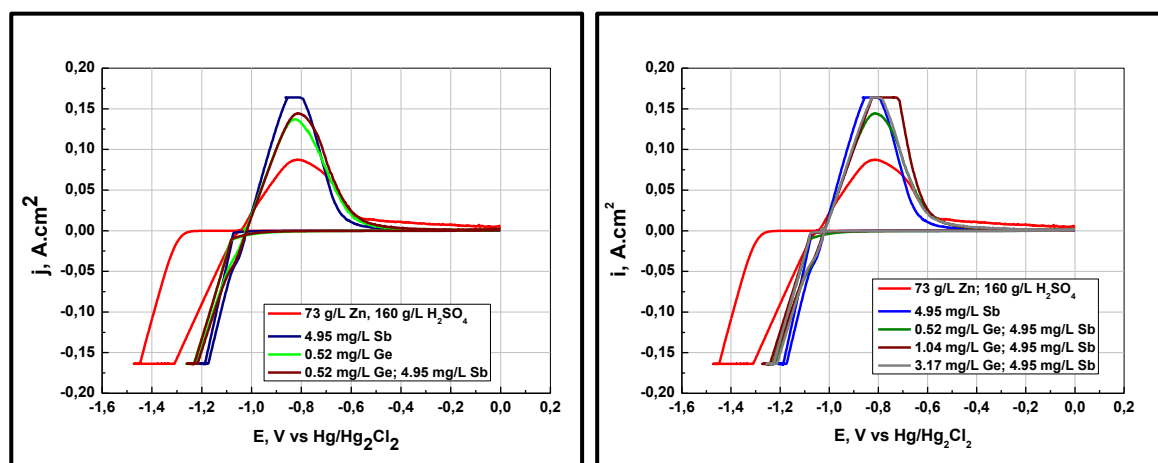
Фиг.6.14. Влияние на високата концентрация на йоните на Ge в електролита върху електрохимичното поведение на цинка при стайна температура и скорост на сканиране 100 mV/s

а) увеличение на началото на интензивно водородоотделяне; б) увеличение на максимума на анодния пик

Прави впечатление, че в случая кривите не са начупени, което може да се обясни с по-ниската температура на електролита.

При увеличаване на концентрацията на германий над 0,26 mg/L, началото на интензивното отделяне на водорода се измества в посока към по-положителния потенциал, от -1320 mV до около -1110 mV.

На фиг.6.15 са сравнени цикличните волтамограми, получени при катодната и анодна поляризация на цинка от електролит, несъдържащ примеси и с високи концентрации на германий (от 0,52 до 3,17 mg/L) и антимо (4,95 mg/L).



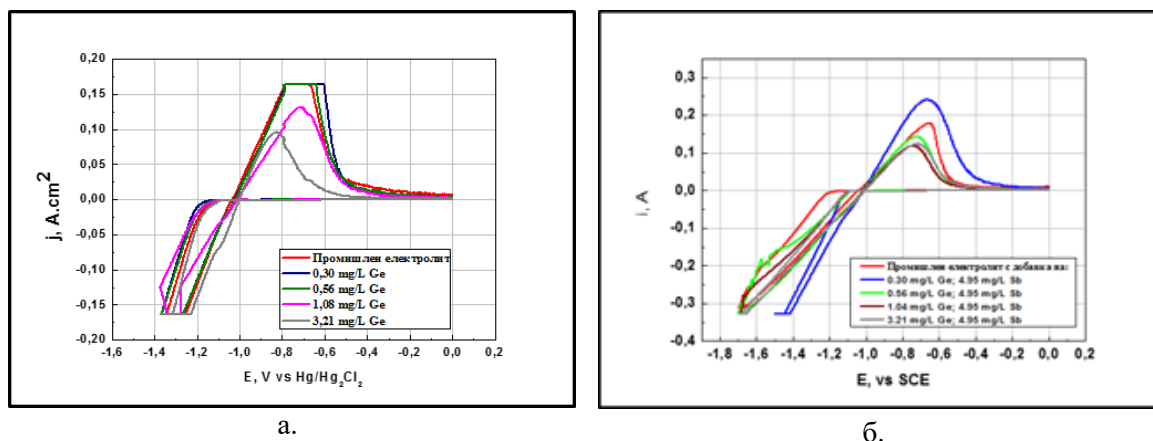
Фиг.6.15. Влияние на високите концентрации на йоните на Ge и Sb в синтетични електролити върху електрохимичното поведение на цинка при стайна температура и скорост на сканиране 100 mV/s

Прави впечатление, че независимо от вида и концентрацията на примесите върху цикличните криви липсват участъци, характеризиращи отделянето на газообразна фаза. Това най-вероятно се дължи на по-ниската температура на електролита.

Началото на интензивно отделяне на водород започва при потенциал с ~ 160 mV по-нисък, т.е. свръхнапрежението на водорода рязко намалява. Максимумът на анодния пик се появява при един и същ потенциал (~ -850 mV), като плътността на тока нараства близо два пъти с увеличаване концентрацията на германий до 0,52 mg/L. При по-високите концентрации на германий се наблюдава появата на синергиен ефект.

Циклични волтаперометрични криви снети в промишлен електролит, към който са внесени допълнителни количества от йоните на германия или едновременно от йоните на двата примеси германий и антимо, са представени на фиг.6.16.

Анализът на получените волтамограми показва, че за разлика от синтетичния електролит, появата на синергиен ефект се наблюдава при по-ниска концентрация на германий в електролита (0,56 mg/L), което може да се обясни с присъствието и на други примеси в него. Може да се види, че независимо от високата концентрация на германий в електролита началото на интензивно отделяне на водорода върху цинковия катод започва при почти един и същ потенциал (~ -1180 mV). При висока концентрация на антимо в електролита свръхнапрежението на водорода намалява с $\sim 50-60$ mV.



Фиг.6.16. Влияние на високите концентрации на йоните на Ge (а) и на Sb и Ge (б) в промишлени електролити върху електрохимичното поведение на цинка при стайна температура и скорост на сканиране 100 mV/s

6.5. Механизъм на обратното разтваряне на цинка в присъствие на примеси от Co, Sb и Ge в електролита

Въз основа на проведеното експериментално изследване и термодинамичен анализ на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O, с която може да бъде описан процесът на електроекстракция на цинка от цинкосулфатен сяроокисел електролит, е предложен следният механизъм на обратното разтваряне на цинка в присъствие на примеси от кобалт, антимон и германий.

Въз основа на поляризационните изследвания е установено също така, че присъствието на антимон в електролита засилва вредното влияние на кобалта и води до появата на синергиен ефект. Чрез измерване на плътността на тока на максимума на анодния пик е доказано, че при съизмерими концентрации на кобалт и антимон в електролита, механизмът на обратното разтваряне на цинка се променя.

В табл.6.12 са дадени термодинамичните характеристики: енергията на Гибс (ΔG) и на равновесната константа (LogKp) на възможните реакции между йоните на кобалта, антимоно и металния цинк, които водят до получаване на интерметални съединения и образуване на германиев и антимонов хидрид. Изчисленията са проведени с програмен продукт HSC Chemistry, ver 7.1, модул Equilibrium Reaction.

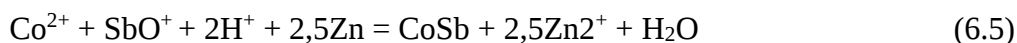
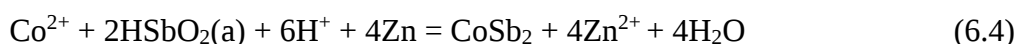
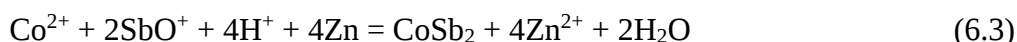
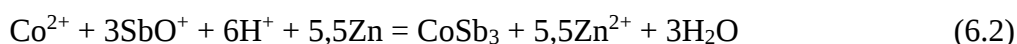
Таблица 6.12. Термодинамични характеристики на реакциите на образуване на интерметални съединения в системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O

Реакция	ΔG_{350C} , kJ	LogKp
$3Co + Zn = ZnCo_3$	-793,320	135,165
$HSbO_2(a) + 3H(+a) + 2.5Zn = ZnSb + 1.5Zn(+2a) + 2H_2O$	-72,737	51,617
$Co(+2a) + HSbO_2(a) + 3H(+a) + 2.5Zn = CoSb + 2.5Zn(+2a) + 2H_2O$	-100,485	70,998
$Co(+2a) + 2HSbO_2(a) + 6H(+a) + 4Zn = CoSb_2 + 4Zn(+2a) + 4H_2O$	-171,363	121,869
$Co(+2a) + 3HSbO_2(a) + 9H(+a) + 5.5Zn = CoSb_3 + 5.5Zn(+2a) + 6H_2O$	-243,078	172,495
$Co(+2a) + 3SbO(+a) + 6H(+a) + 5.5Zn = CoSb_3 + 5.5Zn(+2a) + 3H_2O$	-238,879	169,516
$Co(+2a) + 2SbO(+a) + 4H(+a) + 4Zn = CoSb_2 + 4Zn(+2a) + 2H_2O$	-168,937	119,883
$Co(+2a) + SbO(+a) + 2H(+a) + 2.5Zn = CoSb + 2.5Zn(+2a) + H_2O$	-98,649	70,004
$Ge + 4H(g) = GeH_4(g)$	-166,546	118,186
$Sb + 3H(g) = SbH_3(g)$	-110,104	78,133

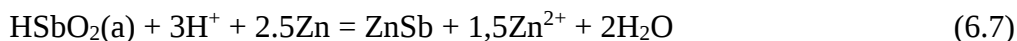
Анализът на получените резултати показва, че най-голяма е вероятността на образуване на микрогалванични елементи - ZnCo_3 , в който цинкът играе ролята на анод. Процесът на обратното разтваряне на цинка протича с образуване на множество дупки, в които при висока поляризация се отлага кобалт.

В кисела среда и в присъствието на разтворимите форми на антимон в електролита, вероятността на образуване на интерметални съединения от вида: CoSb_3 , CoSb_2 , CoSb е много голяма.

Механизмът на обратното разтваряне на цинка ще се определя от скоростта на протичане на следните реакции:



При високата концентрация на антимон може да се очаква образуване предимно на интерметалното съединение CoSb_3 . При ниска концентрация на антимон в електролита ще се образува - CoSb . В отсъствие на йоните на кобалта ще се образува интерметално съединение от вида ZnSb .



В същата таблица са дадени изчислените стойности на енергията на Гибс и на равновесната константа на реакциите на образуване на антимонов (SbH_3) и на германиев хидрид (GeH_4). Очевидно е, че в присъствието на газообразен водород вероятността на образуване на тези съединения по време на електролизата е много голяма. И двата хидрида силно разрушават повърхността на катодния цинк и водят до намаляване на коефициента на използване на тока и увеличаване разхода на електроенергия.

Въз основа на проведеното изследване могат да бъдат направени следните констатации и заключения:

✚ Температурата на електролита е един от основните параметри, влияещи върху скоростта на обратното разтваряне на цинка при процеса електролиза. Увеличаването на температурата на електролита над 35°C води до интензивно обратно разтваряне на цинка и до намаляване свръхнапрежението на водород върху цинковия електрод.

✚ Увеличаването на концентрацията на кобалта в електролита в интервала от 0,1 до 0,35 mg/L води до рязко повишаване на скоростта на обратното разтваряне на цинка. Това се дължи на образуването на микрогалванични елементи от вида ZnCo_3 , в които цинка играе ролята на анод. Влиянието на концентрацията на антимона в интервала от 0,01 до 0,04 mg/L и на германия от 0,04 до 0,08 mg/L върху скоростта на обратното разтваряне на цинка е по-слабо изразено. Това се обяснява с по-ниските стойности на енергията на Гибс за образуване на микрогалваничните елементи между Sb-Zn и между Ge-Zn . За разлика от кобалта и двата примеса намаляват свръхнапрежението на водорода върху цинковия катод.

✚ В присъствие на йоните на кобалта и антимона в електролита се наблюдава появата на синергиен ефект. С увеличаване на концентрацията на антимон в

електролита този ефект се засилва. Това се дължи на образуване на стабилни интерметални съединения между Co и Sb, които променят механизма на обратното разтваряне на електроотложения цинк.

✚ Намаляването на плътността на тока при по-високи концентрации на антимон и на германий в електролита е резултат от силното разрушаване на повърхността на катодния цинк при отделянето на летливи вещества: антимонов (SbH_3) и германиев (GeH_4) хидриди, образувани по време на катодната поляризация на цинка.

✚ Увеличаването на концентрацията на германий в интервала от 0,04 mg/L до 0,08 mg/L в електролита в присъствие на минимални концентрации на Co и Sb не променя механизма на обратното разтваряне на цинка. Освобождаването на цинк от образуваните микрогальванични елементи протича с почти една и съща скорост, но при по-положителен потенциал.

7. ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ПРИМЕСИ ОТ Co, Sb и Ge ВЪРХУ ТЕХНИКО-ИКОНОМИЧЕСКИТЕ ПОКАЗАТЕЛИ НА ПРОЦЕСА НА ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦИЯ НА ЦИНК ОТ СУЛФАТНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

С цел определяне влиянието на вида и концентрацията на йоните на кобалта, антимона и германия в електролита върху технико-икономическите показатели на процеса на електроекстракцията и качеството на катодния цинк са проведени няколко серии експерименти със синтетични и промишлени електролити.

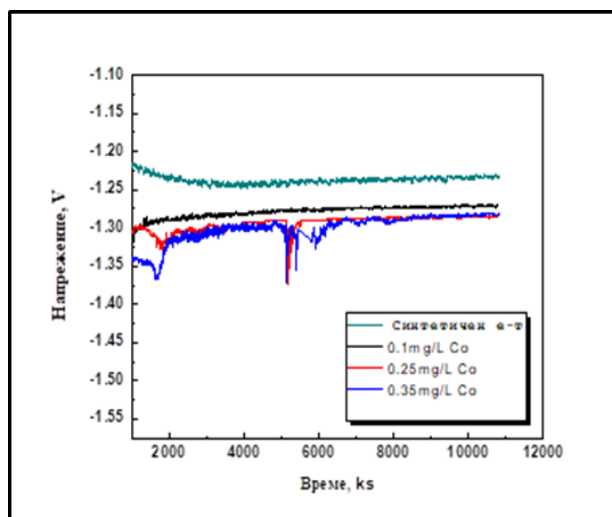
7.1. Влияние на концентрацията на йоните на кобалта в електролита

В табл.7.1. са дадени условията и технико-икономическите показатели на процеса на електроекстракцията, получени след галваностатичното отлагане на цинка от синтетични електролити без и в присъствие на: 0,1 mg/L, 0,25 mg/L и 0,35 mg/L Co. Продължителността на процеса на електролиза е 10800 ks, температурата на електролита 35 °C.

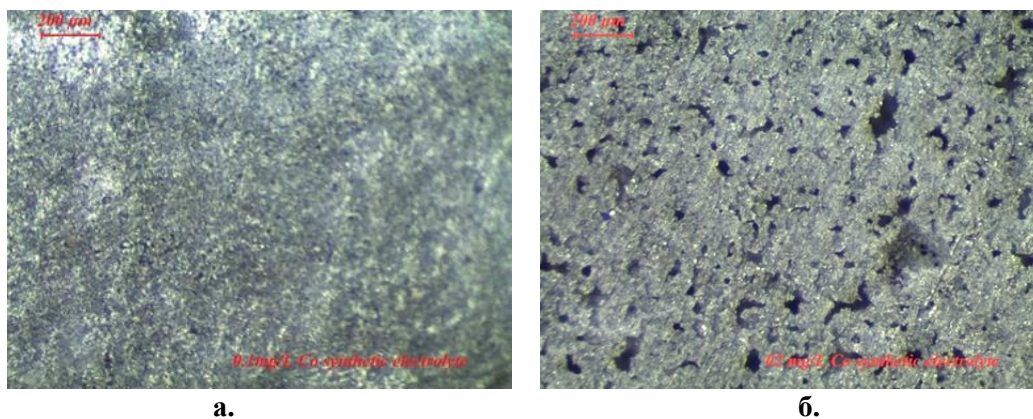
Изменението на напрежението на клетката по време на електроекстракцията е показано на фиг.7.1. Външният вид на катодния цинк, електроотложен без и в присъствие на 0,25 mg/L Co е показан на фиг.7.2.

Таблица 7.1. Условия и технико-икономически показатели на електроекстракцията на цинка от синтетични електролити с различна концентрация на кобалт ($j = 50 \text{ mA/cm}^2$)

№	Примес Co	Ток, I	Усреднено	Маса на електроотложен цинк	Коефициент на използване на тока	Разход на електроенергия
	mg/L	mA	V	g	%	kWh/t _{Zn}
1	0	35	1,231	0,1219	95,29	1085
2	0,1	35	1,286	0,1139	88,98	1214
3	0,25	35	1,292	0,0961	75,08	1445
4	0,35	35	1,299	0,0892	69,68	1566



Фиг.7.1. Изменение на напрежението на клетката по време на галваностатичното отлагане на цинк без и в присъствие на Co в електролита



Фиг.7.2. Външен вид на катоден цинк, получен от синтетичен електролит съдържащ:
а) 0,1mg/L Co и б) 0,25mg/L Co

Очевидно е, че с увеличаване концентрацията на кобалта над 0,1 mg/L в електролита, масата на катодния цинк съществено намалява. Напрежението на клетката нараства с около 10 mV при концентрация на кобалт в електролита - 0,25 mg/L и 0,35 mg/L в електролита. Начупеният характер на кривите на напрежението показва, че процесът на електроекстракцията се съпровожда с интензивно обратно разтваряне на цинка.

Анализът на получените резултатите показва, че увеличаването на концентрацията на йоните на кобалта в електролита над 0,1 mg/L води до съществено намаляване на коефициента на използване на тока и увеличаване разхода на електроенергия. Така например, в присъствие на 0,25 mg/L Co добивът на ток намалява с около 22 %. При концентрация 0,1 mg/L Co разходът на електроенергия е 1214 kWh/t_{Zn} и нараства близо 30 % при концентрация 0,35 mg/L Co в електролита (1566 kWh/t_{Zn}).

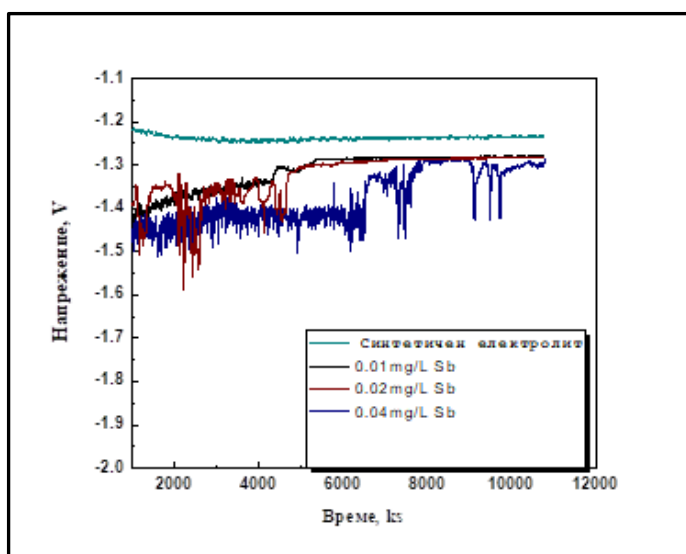
7.2. Влияние на концентрацията на йоните на антимона в електролита

За определяне влиянието на концентрацията на антимона в електролита върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия, галваностатичното отлагане на цинк от синтетичния електролит е проведено в присъствие на 0,01 mg/L, 0,02 mg/L и 0,04 mg/L Sb³⁺. Условиата на отлагане са аналогични на тези при кобалта. Масата на електроотложения цинк и технико-икономическите показатели на процеса

на електроекстракцията са дадени в табл.7.2. Изменение на напрежението по време на процеса е представено на фиг.7.3.

Таблица 7.2. Условия и технико-икономически показатели на електроекстракцията на цинка от синтетични електролити с различна концентрация на йоните на антимон ($j = 50 \text{ mA/cm}^2$)

№	Примес Sb	Ток I	U _{средно}	Маса на електроотложен цинк	Коефициент на използване на тока	Разход на електроенергия
	mg/L	mA	V	g	%	kWh/t _{Zn}
1	0	35	1,231	0,1219	95,29	1085
5	0,01	35	1,327	0,1020	79,68	1398
6	0,02	35	1,334	0,0817	63,83	1756
7	0,04	35	1,311	0,0690	53,90	2043

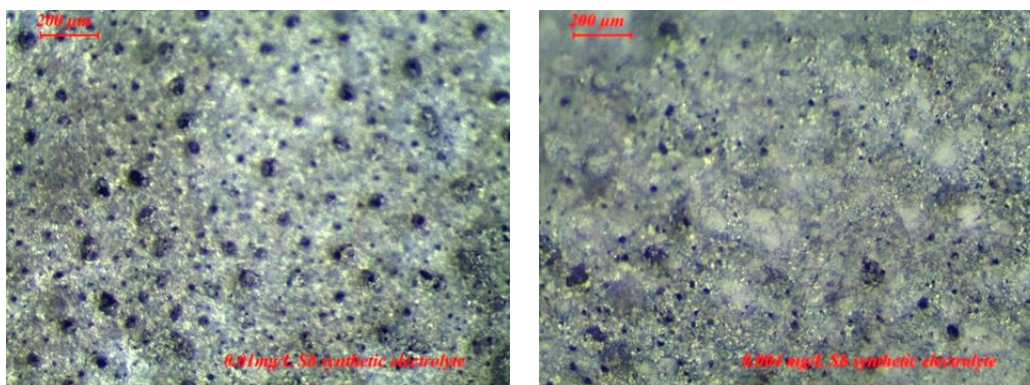


Фиг.7.3. Изменение на напрежението на клетката по време на галваностатичното отлагане на цинка без и в присъствие на Sb в електролита

От фиг.7.3. се вижда, че кривите на напрежението по време на електроекстракцията, особено при 0,02 и 0,04 mg/L Sb са силно начупени. Напрежението на клетката нараства с близо 100 mV и съответно разходът на електроенергията силно се увеличава. При концентрация 0,01 mg/L Sb в електролита разходът на енергия е 1398 kWh/tZn и се увеличава с ~ 46% (2043 kWh/tZn) при концентрация 0,04 mg/L.

Външният вид на катодния цинк, получен при 0,01 и 0,04 mg/L Sb в електролита е показан на фиг.7.4.

Вижда се, че в присъствие дори на минимални количества антимон повърхността на катодния цинк е с множество дупки и разкъсвания. Подобно на кобалта, антимонът образува с цинка микрогалванични елементи, в които цинкът играе ролята на анод. Допълнително, отделеният върху катода водород образува с антимоно нетраен газообразен антимонов хидрид (SbH_3), който при отделяне силно разрушава структурата на катодния цинк.



а.

б.

Фиг.7.4. Външен вид на катоден цинк, получен от синтетичен електролит съдържащ:
а) 0,01mg/L Sb и б) 0,04mg/L Sb

Изчислените стойности на коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия показват, че с увеличаване концентрацията на антимон в електролита, масата на електроотложения цинк съществено намалява и при концентрация 0,04 mg/L Sb в електролита, тя е с около 32 % по-малка в сравнение с 0,01 mg/L Sb. Коефициентът на използване на тока намалява от 79,68 до 53,90 %.

7.3. Влияние на концентрацията на йоните на германия в електролита

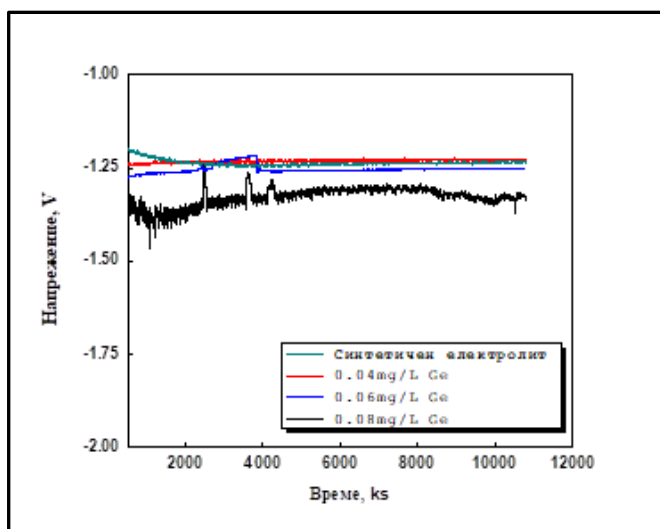
Подобно на антимона, германият се счита за много вреден примес при процеса на електролиза на цинка. Основната част от германия, присъстващ в концентратите се отстранява при хидролизното пречистване на цинковосулфатния разтвор. Германият отново започва да създава проблеми, когато велц оксидите се връщат обратно в процеса на извличане. За проследяване влиянието на този примес върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергията е проведена серия опити със следните концентрации на германий в електролита: 0,04 mg/L, 0,06 mg/L 0,08 mg/L. Условиата на електролизата и технико-икономическите показатели са дадени в табл.7.3. Изменение на напрежението на клетката по време на електролизата е показано на фиг.7.5.

Таблица 7.3. Условия и технико-икономическите показатели на електроекстракцията на цинк от синтетични електролити с различна концентрация на германий ($j = 50 \text{ mA/cm}^2$)

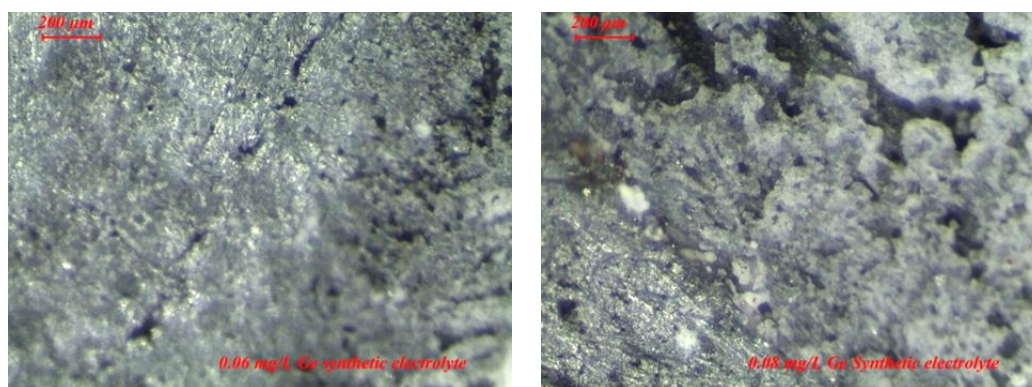
№	Примес Ge	Ток I	Усредно U	Маса на електроотложен цинк	Коефициент на използване на тока	Разход на електроенергия
	mg/L	mA	V	g	%	kWh/t _{Zn}
1	0	35	1,231	0,1219	95,29	1085
8	0,04	35	1,332	0,1043	81,48	1373
9	0,06	35	1,230	0,0942	73,59	1404
10	0,08	35	1,257	0,0638	49,84	2118

Вижда се, че промените в напрежението на клетката при концентрация 0,04 mg/L и 0,06 mg/L на германий в електролита са значително по-малки. Съществена разлика се наблюдава при концентрация 0,08 mg/L Ge в електролита.

Външният вид на катодния цинк получен в присъствие на йони на германия е показан на фиг.7.6.



Фиг.7.5. Изменение на напрежението на клетката по време на галваностатичното отлагане на цинк без и в присъствие на Ge в електролита



а.

б.

Фиг.7.6. Външен вид на катодния цинк, получен от синтетичен електролит съдържащ:
а) 0,04 mg/L Ge и б) 0,08 mg/L Ge

Вижда се, че повърхността на катодния цинк е силно разрушена особено в присъствие на 0,08 mg/L Ge. Подобно на антимона, отделеният върху катода германий образува с цинка микрогалванични елементи, които спират кристализацията на цинка и ускоряват процеса на обратното му разтваряне. Процесът се съпровожда с отделяне на газообразен германиев хидрид (GeH_4), който допълнително разрушава структурата на електроотложения върху катода цинк.

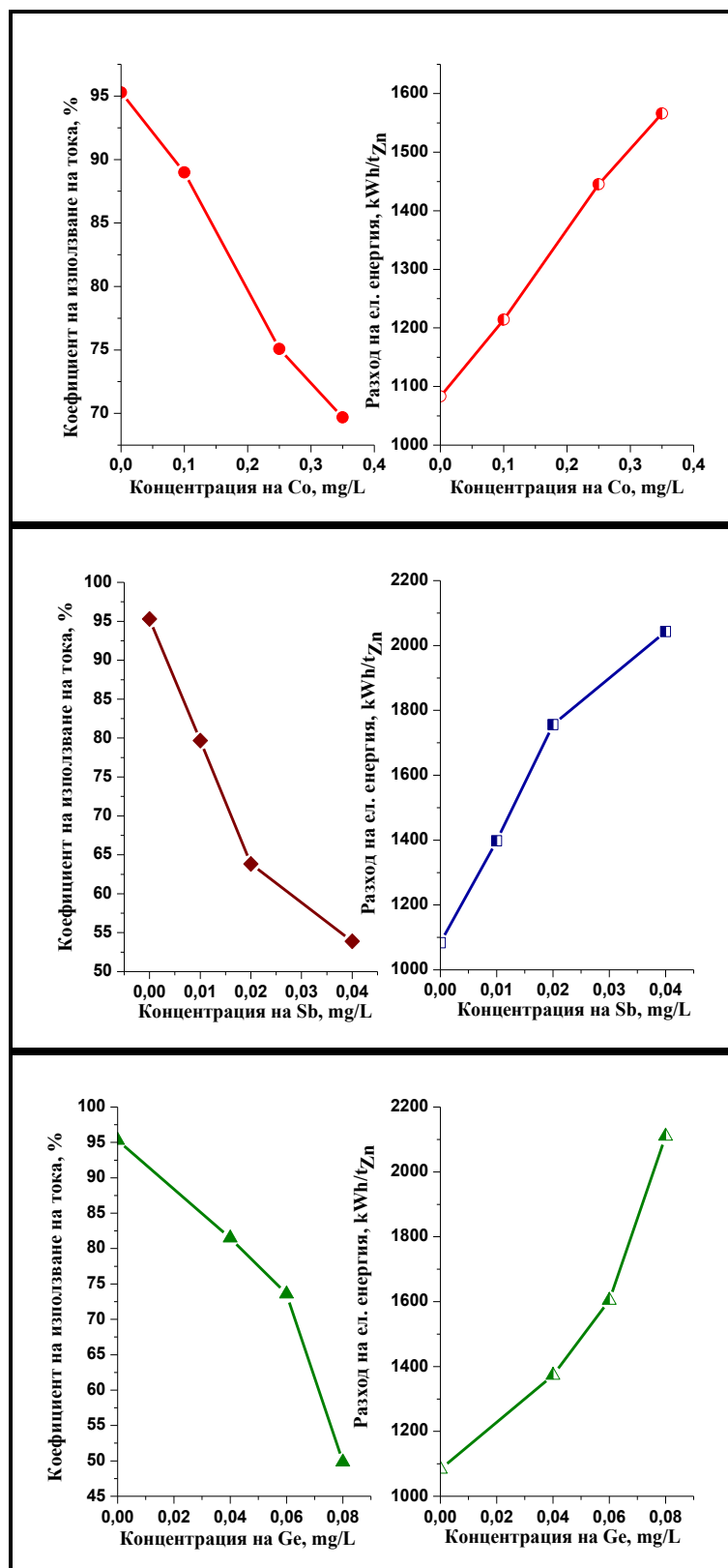
С увеличаване на концентрацията на германия в синтетичния електролит в диапазона от 0,04 до 0,08 mg/L, коефициентът на използване на тока намалява с $\sim 39\%$, а разходът на електроенергия се увеличава с 745 kWh/t_{Zn}.

На фиг.7.7 в графичен вид са показани зависимостите на влиянието на концентрацията на кобалт, антимон и германий в електролита върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия.

От фигурите се вижда, че и трите примеси водят до съществено намаляване на коефициента на използване на тока и до увеличаване разхода на електроенергия.

Влиянието на концентрацията на кобалта върху двата показателя е почти линейно, докато при концентрация 0,02 mg/L Sb и 0,06 mg/L Ge в електролита, кривите

рязко променят наклона, което свидетелства за по-интензивно разтваряне на катодния цинк.



Фиг.7.7. Влияние на концентрацията на йоните на Co, Sb и Ge в синтетични електролити върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия

7.4. Комбинирано влияние на йоните на Co, Sb и Ge върху технико-икономическите показатели на процеса на електролиза

7.4.1. Галваностатично отлагане на цинк от синтетични електролити

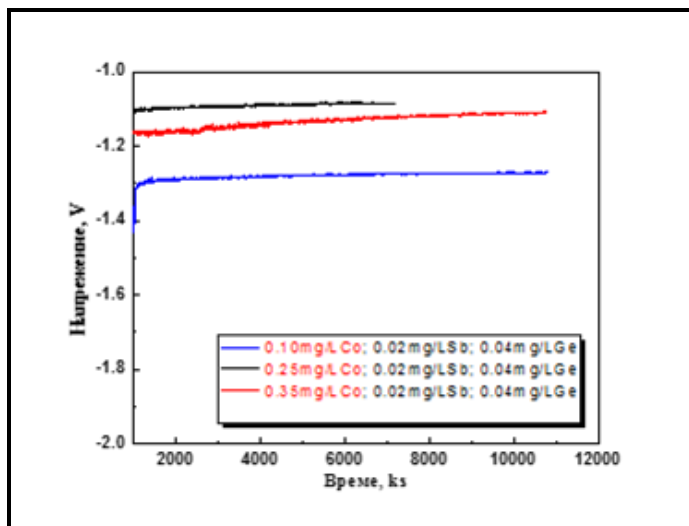
Със следващата серия от опити е проследено комбинираното влияние на йоните на Co, Sb и Ge в синтетични електролити чрез увеличаване концентрацията на един примес, при постоянни концентрации на останалите. Условиата и експерименталните резултати от проведените опити са дадени в таблица 7.4.

Таблица 7.4. Условия на електролизата и добив на катодния цинк при различни концентрации на Co, Sb и Ge в синтетичен електролит

№	Примеси, mg/L			I	Време	U _{средно}	Маса на електрода g		Маса на електроотложен цинк g
	Co	Sb	Ge				преди	след	
11	0,1	0,02	0,04	30 ¹	10800	1,296	1,8397	1,9293	0,0896
12	0,25	0,02	0,04	21 ²	7200	1,178	2,0480	2,0853	0,0373
13	0,35	0,02	0,04	22.5 ³	10800	1,177	1,8922	1,9444	0,0522
15	0,1	0,02	0,04	30 ¹	10800	1,214	1,8919	1,9538	0,0619
16	0,1	0,04	0,04	30 ¹	10800	1,234	1,8908	1,9410	0,0502
17	0,1	0,02	0,06	30 ¹	10800	1,243	1,9171	1,9921	0,0750
18	0,1	0,02	0,08	30 ¹	10800	1,260	2,0392	2,0849	0,0457

¹Q_{теор.} = 0.1097mg; ² Q_{теор.} = 0.0512mg; ³ Q_{теор.} = 0.0823mg

Изменение на напрежението на клетката по време на галваностатичното отлагане на цинка с различна концентрация на Co в електролита и постоянни концентрации на Sb и Ge е показано на фиг.7.8

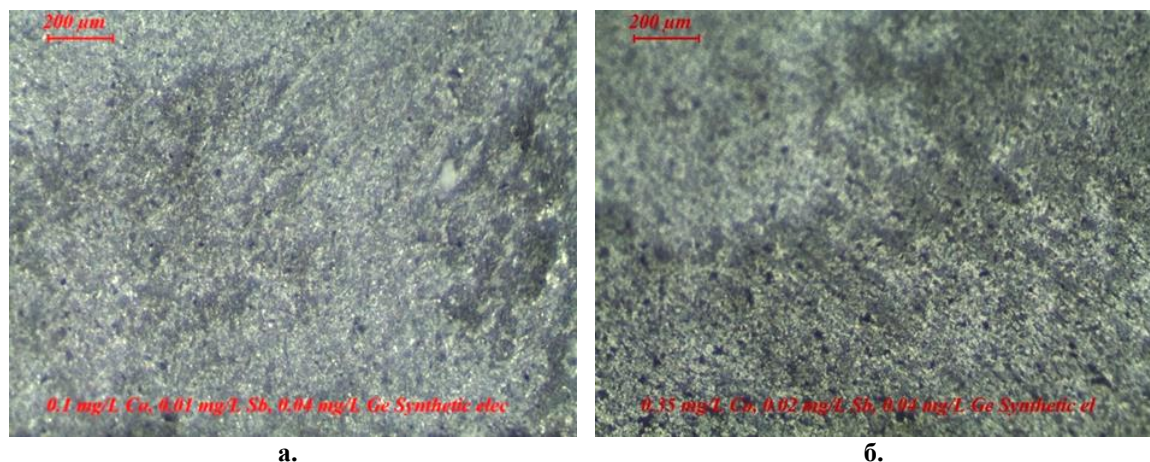


Фиг.7.8. Изменение на напрежението на клетката по време на галваностатичното отлагане на цинк с различна концентрация на Co в електролита и постоянни концентрации на Sb и Ge

В случая кривите на напрежението имат почти линеен характер. Това най-вероятно се дължи на по-ниската стойност на тока при проведените експерименти. Повърхността на катодния цинк не се различава съществено от тази, получена в присъствие само на кобалт.

Външният вид на катодния цинк, получен в присъствието на трите примеси, но при минимална и максимална концентрация на кобалт в електролита е показан на фиг.7.9.

В таблица 7.5 са дадени условията и технико-икономическите показатели на електроекстракцията на цинка при увеличаване концентрация на кобалт и постоянни концентрации на антимон и германий в електролита. В същата таблица за сравнение са дадени същите показатели, получени само в присъствие на кобалт в електролита.



Фиг.7.9. Външен вид на катоден цинк получен от синтетични електролити съдържащи:
а) 0,1mg/L Co, 0,01mg/L Sb, 0,04mg/L Ge и б) 0,35mg/L Co, 0,02mg/L Sb, 0,04mg/L Ge

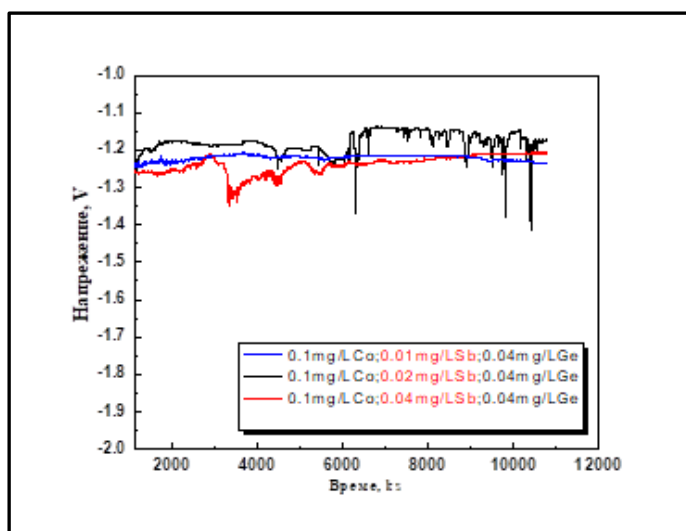
Таблица 7.5. Условия и технико-икономически показатели на електролизата на цинка при увеличаване концентрацията на Co в електролита без и в присъствие на йоните на Sb и Ge

Примеси, mg/L			Коефициент на използване на тока, %		Разход на електроенергия kWh/t _{Zn}	
Co	Sb	Ge	в присъствие само на Co	в присъствие на Co, Sb, Ge	в присъствие само на Co	в присъствие на Co, Sb, Ge
0,1	0,02	0,04	88,98	81,31	1214	1235
0,25	0,02	0,04	75,08	72,85	1445	1358
0,35	0,02	0,04	69,68	63,43	1566	1583

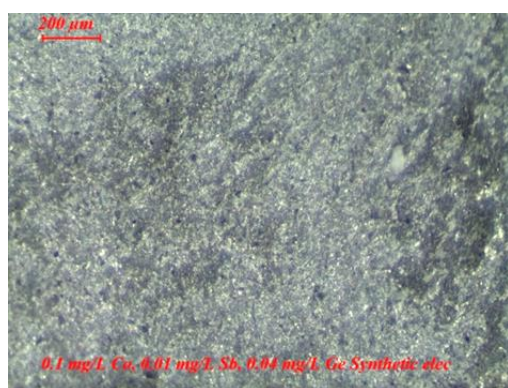
Анализът на получените резултати показва, че с увеличаване концентрацията на кобалт в електролита при постоянни концентрации на антимон - 0,02 mg/L и на германий - 0,04 mg/L, коефициентът на използване на тока намалява средно с 4 - 5 %. Разходът на електроенергия се определя от концентрацията на кобалт в електролита.

На фиг.7.10 и 7.11 са показани съответното изменение на напрежението на клетката с увеличаване концентрацията на йоните Sb³⁺ в електролита при постоянни концентрации на кобалт и германий и външния вид на електроотложения цинк при минимална и максимална концентрация на антимон в електролита.

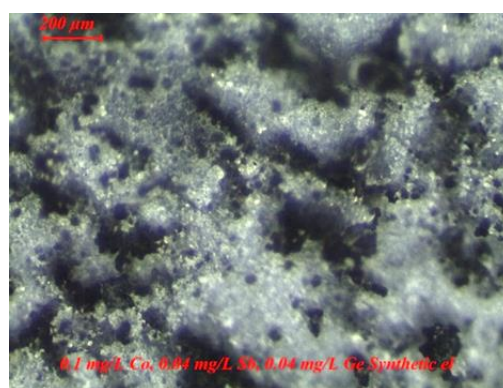
В таблица 7.6. са дадени изчислените стойности на коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия в присъствие на трите примеси. В същата таблица те са сравнени с тези, получени само в присъствие на антимон в електролита.



Фиг.7.10. Изменение на напрежението на клетката по време на галваностатичното отлагане на цинка с различна концентрация на Sb в електролита и постоянни концентрации на Co и Ge



а.



б.

Фиг.7.11. Външен вид на катоден цинк, получен от синтетичен електролит съдържащ:
а) 0,1mg/L Co, **0,01mg/L Sb**, 0,04mg/LGe и б) 0,1mg/L Co, **0,04mg/L Sb**, 0,04mg/LGe

Таблица 7.6. Условия и технико-икономически показатели на електроекстракцията на цинка при увеличаване концентрацията на йоните на Sb в електролита без и в присъствие на йоните на Co и Ge

Примеси, mg/L			Коефициент на използване на тока, %		Разход на електроенергия kWh/t _{Zn}	
Co	Sb	Ge	в присъствие само на Sb	в присъствие на Co, Sb , Ge	в присъствие само на Sb	в присъствие на Co, Sb , Ge
0,1	0,01	0,04	79,68	81,67	1398	1230
0,1	0,02	0,04	63,83	56,43	1756	1597
0,1	0,04	0,04	53,90	45,76	2043	2265

*) Q_{теор.} = 0.1097mg

Очевидно е, че присъствието на йоните на кобалта и германия в електролита засилва вредното влияние на антимона особено, когато негова концентрация е над 0,02 mg/L. Увеличава се и разходът на електроенергия. Повърхността на катода е силно разрушена и има гъбеста структура (фи.7.11).

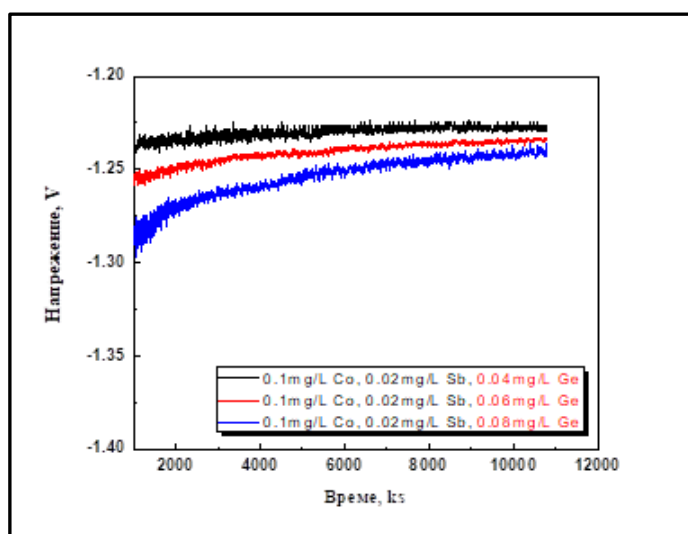
На фиг.7.12 и 7.13 са показани съответно изменение на напрежението на клетката при увеличаване концентрацията на германий в електролита при 0,01 mg/L Co и 0,02 mg/L Sb и външния вид на електроотложен върху катода цинк.

В таблица 7.7 са дадени условията и технико-икономическите показатели на процеса на електроекстракция на цинк при увеличаване концентрацията на Ge без и в присъствие на йоните на Co и Sb в електролита.

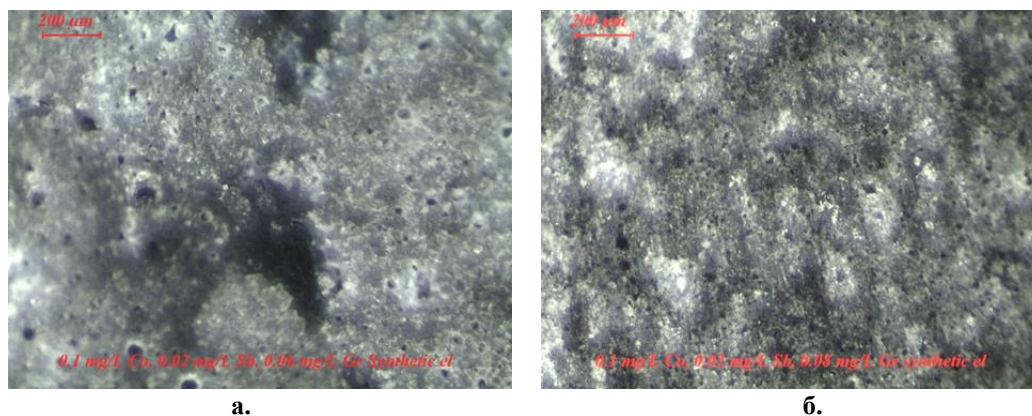
Таблица 7.7. Условия и технико-икономически показатели на процеса на електролиза при увеличаване концентрацията на Ge в електролита без и в присъствие на йоните на Co и Sb

Примеси, mg/L			Коефициент на използване на тока, %		Разход на електроенергия kWh/t _{Zn}	
Co	Sb	Ge	в присъствие само на Ge	в присъствие на Co, Sb, Ge	в присъствие само на Ge	в присъствие на Co, Sb, Ge
0,1	0,02	0,04	81,48	81,67	1373	1230
0,1	0,02	0,06	74,59	68,37	1404	1951
0,1	0,02	0,08	49,84	41,65	2118	2541

*) $Q_{\text{теор.}} = 0.1097\text{mg}$



Фиг.7.12. Изменение на напрежението на клетката по време на галваностатичното отлагане на цинк с различна концентрация на Ge в електролита и постоянни концентрации на Co и Sb



Фиг.7.13. Външен вид на катоден цинк получен от синтетичен електролит съдържащ:
а) 0,1mg/L Co, 0,02mg/L Sb, **0,06mg/L Ge**; б) 0.1mg/L Co, 0,02mg/L Sb, **0,08mg/L Ge**

Анализът на кривите на напрежението показва, че потенциалът на клетката нараства почти пропорционално на концентрацията на германия в електролита. Характерът на кривите свидетелства, че процесът на обратното разтваряне на цинка от образуваните микрогалванични елементи и отделяне на нетраен германиев хидрид протича по равномерно.

Повърхността на катодния цинк, получен при концентрация на германий 0,06 и 0,08 mg/L и в присъствие на 0,1 mg/L Co, 0,02 mg/L Sb в електролита е силно разрушена, с множество големи дупки.

Изчислените стойности на добива на ток показват, че увеличаване концентрацията на германий в електролита в присъствие на йоните на кобалта и антимона, коефициентът на използване на тока намалява средно с 6-8 % в сравнение със стойностите, получени в присъствие само на германий. В същото време разходът на електроенергия нараства средно с ~650 kWh/t_{Zn}.

7.4.2. Галваностатично отлагане на цинк от промишлени електролити

От табл.4.1. следва, че солевият фон на промишления електролит, постъпващ за електролизата е доста разнообразен по отношение на примесите. Концентрациите на кобалт (0,1 mg/L), антимон (0,006 mg/L) и германий (0,04 mg/L) в електролита са сравнително ниски.

В реални условия, в резултат на нарушения в технологичния режим концентрацията на тези вредни примеси може значително да се увеличи. Това води до сериозни технологични проблеми, свързани с обратното разтваряне на цинка, намаляване на коефициента на използване на тока и увеличаване разхода на електроенергия.

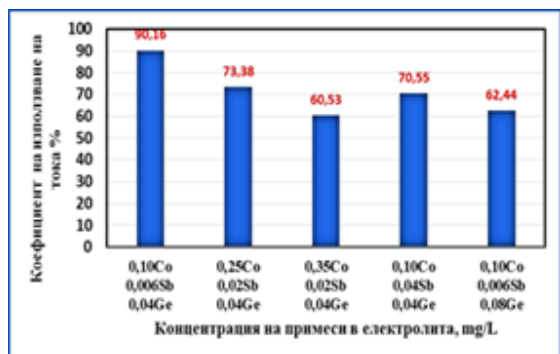
В таблица 7.8 са дадени условията на проведеното от нас галваностатичното отлагане на цинк от промишлени електролити със завишени концентрации на кобалт, антимон и германий. В същата таблица са дадени изчислените стойности на коефициента на използване на тока и разходът на електроенергия. Всички експерименти са проведени при плътност на тока 50 mA/cm² и температура 35 °C с изключение на опитите No10, No11 и No12, които са проведени при стайна температура. Времето на отлагане е три часа.

Таблица 7.8. Влияние на примеси от Co, Sb и Ge в промишлените електролити върху технико-икономическите показатели на процеса на електроекстракция на цинка

№	Концентрация на примеси, mg/L			U _{средно} V	Маса на цинка, g		Коефициент на използване на тока %	Разход на електроенергия kWh/t _{Zn}
	Co	Sb	Ge		Теор.	Практ.		
1	0,10	0,006	0,04	1,146	0,0640	0,0577	90,16	1067
2	0,25	0,02	0,04	1,152	0,1097	0,0805	73,38	1319
3	0,35	0,02	0,04	1,168	0,1097	0,0664	60,53	1621
4	0,1	0,04	0,04	1,142	0,1097	0,0774	70,55	1360
5	0,1	0,006	0,08	1,200	0,1097	0,0685	62,44	1614
6	0,34	0,006	0,04	1,172	0,3657	0,2746	75,09	1320
7	0,47	0,006	0,04	1,185	0,3657	0,2468	67,48	1475
8	0,34	0,32	0,04	1,205	0,3657	0,2874	78,59	1288
9	0,47	0,32	0,04	1,205	0,3657	0,2672	73,07	1385
10*	0,1	0,06	0,04	1,210	0,3661	0,3261	89,07	1141
11*	0,1	0,06	0,14	1,210	0,3661	0,2775	75,76	1341
12*	0,1	4,95	0,14	1,150	0,3661	0,1449	39,59	2440

*) опити при 20°C

За по-лесната интерпретация на получените резултати, коефициентът на използване на тока и разходът на електроенергия са представени в графичен вид на фиг. 7.14, 7.15 и 7.16.



Фиг.7.14. Влияние на концентрацията на примеси от Co, Sb и Ge в промишлени електролити върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия

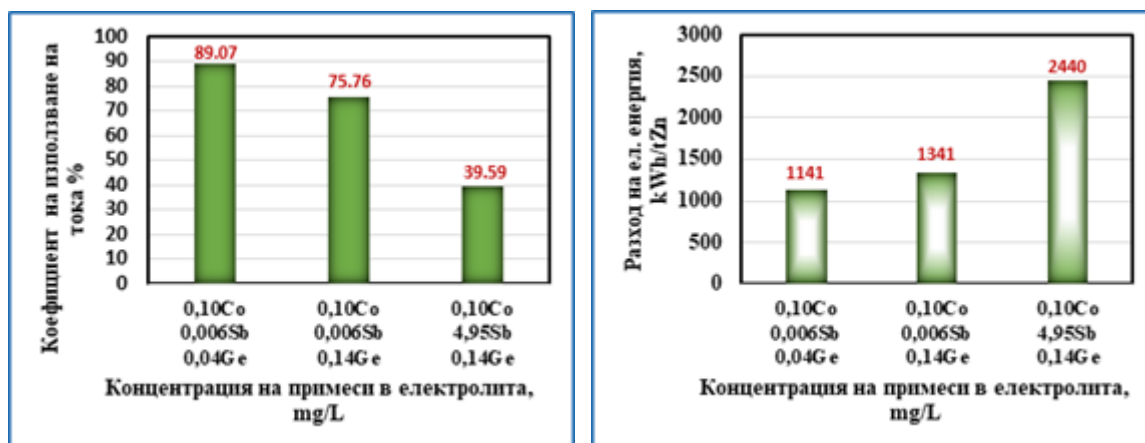
Фиг.7.15. Влияние на завишените концентрации на Co и Sb в промишлени електролити върху коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия

Анализът на получените резултати показва, че с увеличаване на концентрацията на кобалта до 0,35 mg/L в електролита, коефициентът на използване на тока намалява до ~60 %, а разходът на електроенергия се увеличава близо с 600 kWh/t_{zn}. Аналогично влияние се наблюдава при увеличаване концентрацията на германия до 0,08 mg/L в електролита при минимални концентрации на кобалт (0,1mg/L) и на антимон (0,006mg/L).

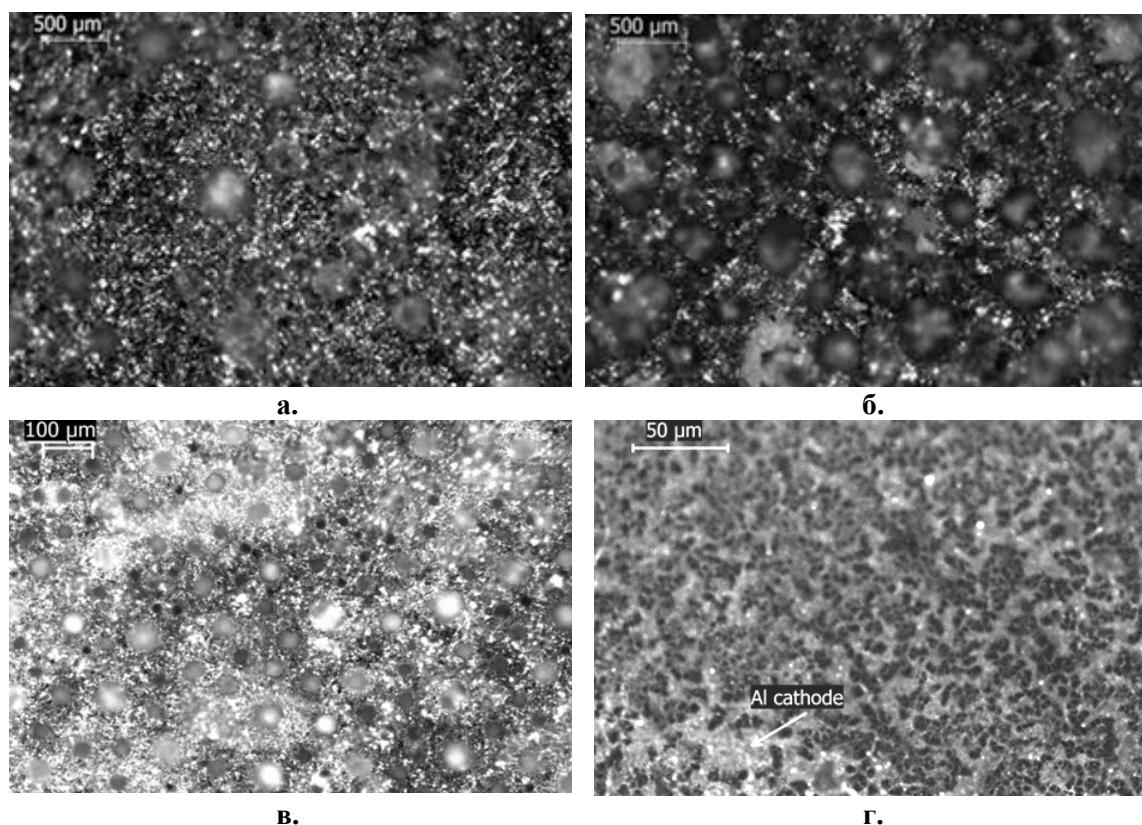
Прави впечатление, че при високи концентрации на кобалт в електролита (0,34 mg/L и 0,47 mg/L) и на антимон - 0,32 mg/L, коефициентите на използване на тока са близки по стойност - съответно 78,59 % и 73,07 %. Това се дължи на появата на синергиен ефект, в резултат на образуване на интерметални съединения между Sb-Co, които забавят процеса на обратното разтваряне на цинка. Влиянието на завишените концентрации на Sb и Ge в електролита е показано на фиг.7.16. И двата примеса засилват вредното влияние на кобалта. Процесът на обратното разтваряне на цинка значително се интензифицира с увеличаване концентрацията на антимон в електролита.

Микроскопските снимки на структурата на катодния цинк, електроотложен върху алуминиевия катод при някои по-специфични условия са дадени на фиг.7.17.

Вижда се, че присъствието на кобалт в електролита разрушава структурата на катодния цинк.



Фиг.7.16. Влияние на завишените концентрации на Ge и Sb в промишления електролит върху коефициента на използване на тока и разход на електроенергия.



Фиг.7.17. Морфология на повърхността на катоден цинк, електроотложен от промишлени електролити в присъствие на: а) 0,25mg/L Co, 0,006mg/L Sb, 0,04mg/L Ge; б) 0,47mg/L Co, 0,006mg/L Sb, 0,04mg/L Ge; в) 0,1 mg/L Co, 0,006mg/L Sb, 0,14 mg/L Ge; г) 0,1mg/L Co, 0,14 mg/L Ge, 4,95 mg/L Sb

С увеличаване на концентрацията на кобалтв електролита от 0,1 до 0,47 mg/L броят на дупките нараства. Причината за тяхното образуване е появата на множество микрогальванични елементи между Co-Zn, в които цинкът играе роля на анод. Отделеният по време на електролизата германий образува с водорода, газообразен, нетраен германиев хидрид (GeH_4). Повърхността на катодния цинк се разкъсва, плътността на тока и свръхнапрежението на водорода намаляват. Това води до появата на големи дупки и разрушаване на катодната повърхност. Добавката на антимон в

електролита, съдържащ германий засилва обратното разтваряне на цинка. Само част от площта на катода е покрита с цинк. Коефициентът на използване на тока е много нисък (~39 %), а разходът на електроенергия е много висок (2440 kWh/tZ). Тъмният цвят на електроотложения цинк свидетелства за силно замърсяване на цинка с примеси.

Въз основа на проведеното галваностатично изследване могат да се направят следните констатации и заключения:

✚ Установено е, че с увеличаване концентрацията на Co в диапазона от 0,1 до 0,35 mg/L добивът на ток намалява с близо 20 %; на Sb в интервала от 0,01 до 0,04 mg/L с ~25 % и на Ge от 0,04 до 0,08 mg/L с ~ 39 %. При максимални концентрации на тези примеси в електролита, разходът на електроенергия нараства съответно с 352 kWh/tZn при кобалта, с 655 kWh/tZn при антимона и с 1035 kWh/tZn при германия в сравнение с разхода на електроенергията получен при електроекстракцията на цинк от електролит, несъдържащ примеси. Влиянието на концентрацията на кобалта върху двата показателя е почти линейно, докато при концентрация на > 0,02 mg/L Sb и > 0,06 mg/L Ge в електролита, кривите рязко променят наклона си, което свидетелства за по-интензивно разтваряне на катодния цинк.

✚ Най-вредно влияние върху разхода на електроенергия оказва присъствието на Ge, след това на Sb и на Co в електролита. При 0,08 mg/L Ge и минимални концентрации на антимон и кобалт в електролита, разходът на електроенергията нараства с 423 kWh/tZn в сравнение със същата стойност, получена в присъствие само на германий. Подобно е влиянието на антимона върху разхода на електроенергия в присъствието на йоните на Co и Ge. Една от причините е съществено намаляване на плътността на тока, поради разрушаване на повърхността на катодния цинк, от отделящите се по време на електролизата, газообразни хидриди SbH_3 и GeH_4 .

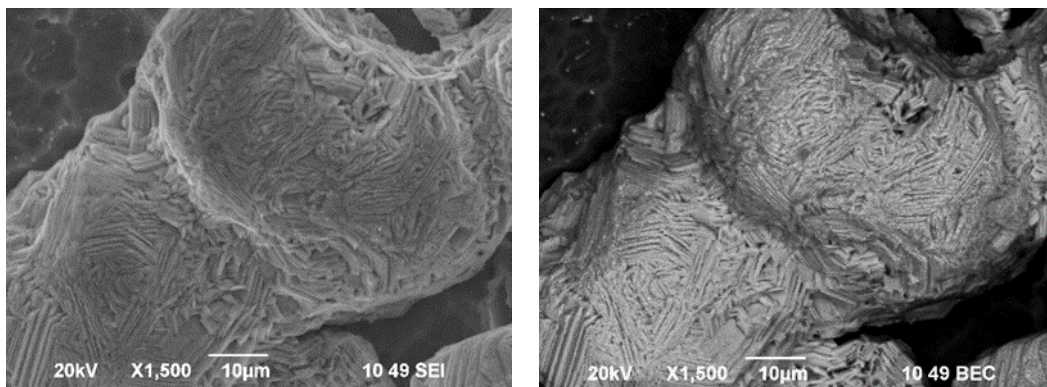
✚ Установено е, че при съизмерими концентрации на кобалт и на антимон в електролита, коефициентите на използване на тока, и разходът на електроенергията не се различават съществено от тези, получени в присъствие само на кобалт. Това се обяснява с образуване на интерметални съединения между Sb-Co, които променят механизма на обратното разтваряне на цинка и са причина за появата на синергиен ефект.

8. ИЗСЛЕДВАНЕ НА МОРФОЛОГИЯТА И СТРУКТУРАТА НА КАТОДНИЯ ЦИНК, ЕЛЕКТРООТЛОЖЕН В ПРИСЪСТВИЕ НА ПРИМЕСИ ОТ Co, Sb И Ge

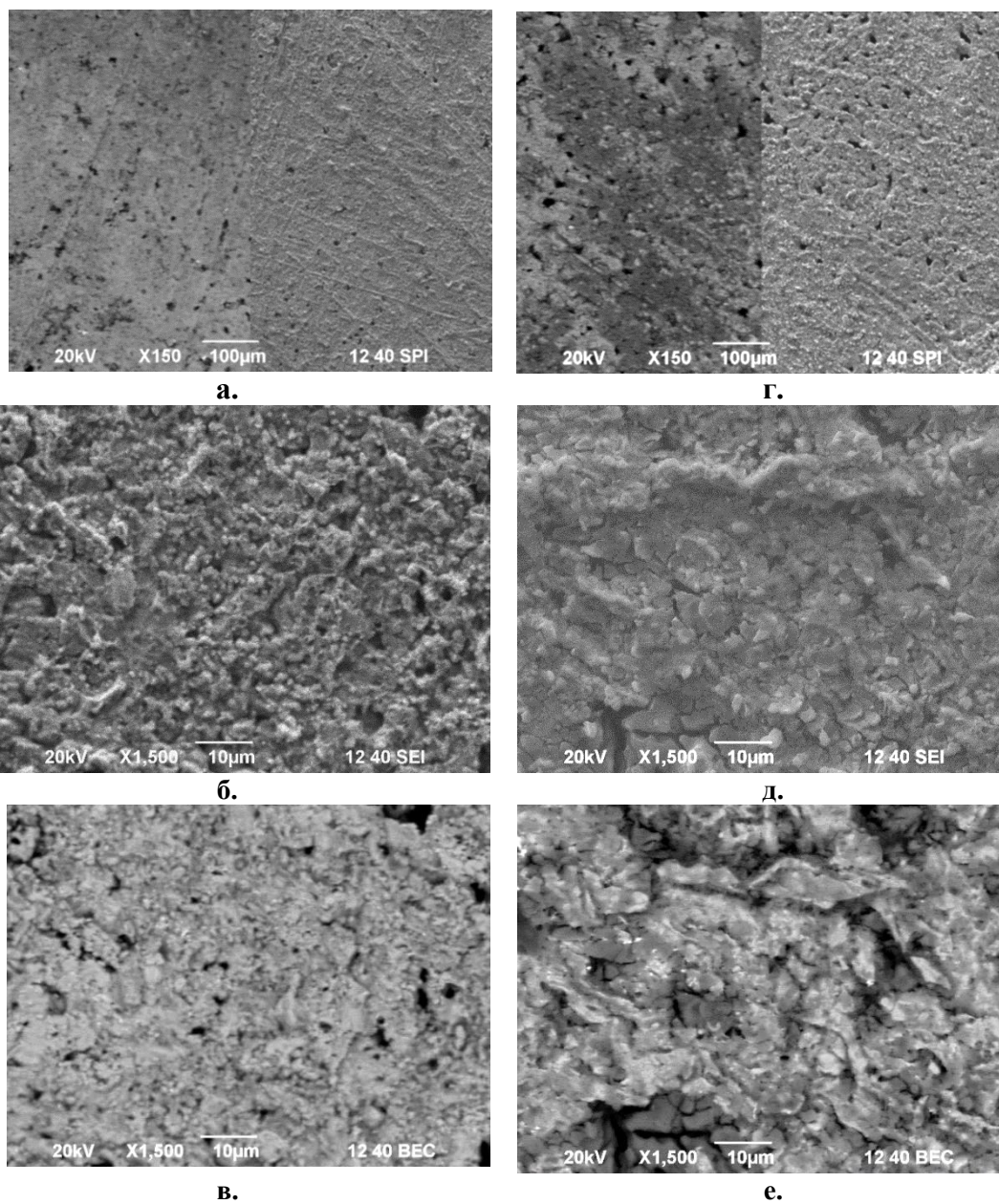
Изследването на повърхността на получения цинк със стерео микроскоп не позволява да се проследи влиянието на изследваните примеси върху структурата му поради малкото увеличение (60X). Ето защо образците от катодния цинк, бяха изследвани със сканиращ електронен микроскоп JEOL 6400F, при ускоряващо напрежение 20 kV в три режима: в режим на вторични електрони (SEI), в режим на обратно отразени електрони (BEC) режим) и в режим на комбинирано изображение (SPI).

На фиг.8.1. е показана структурата на катодния цинк, получен при електроекстракцията от синтетичен електролит, несъдържащ примеси. Вижда се, че полученият цинк е с еднородна, кристална структура.

На фиг.8.2 е показана морфологията и структурата на катодния цинк, получени от синтетични електролити с концентрации 0,1 mg/L Co и 0,35 mg/L Co. SEM снимките са снети при две увеличения: 150X в режим SPI и 1500X в режим SEI и BEC.



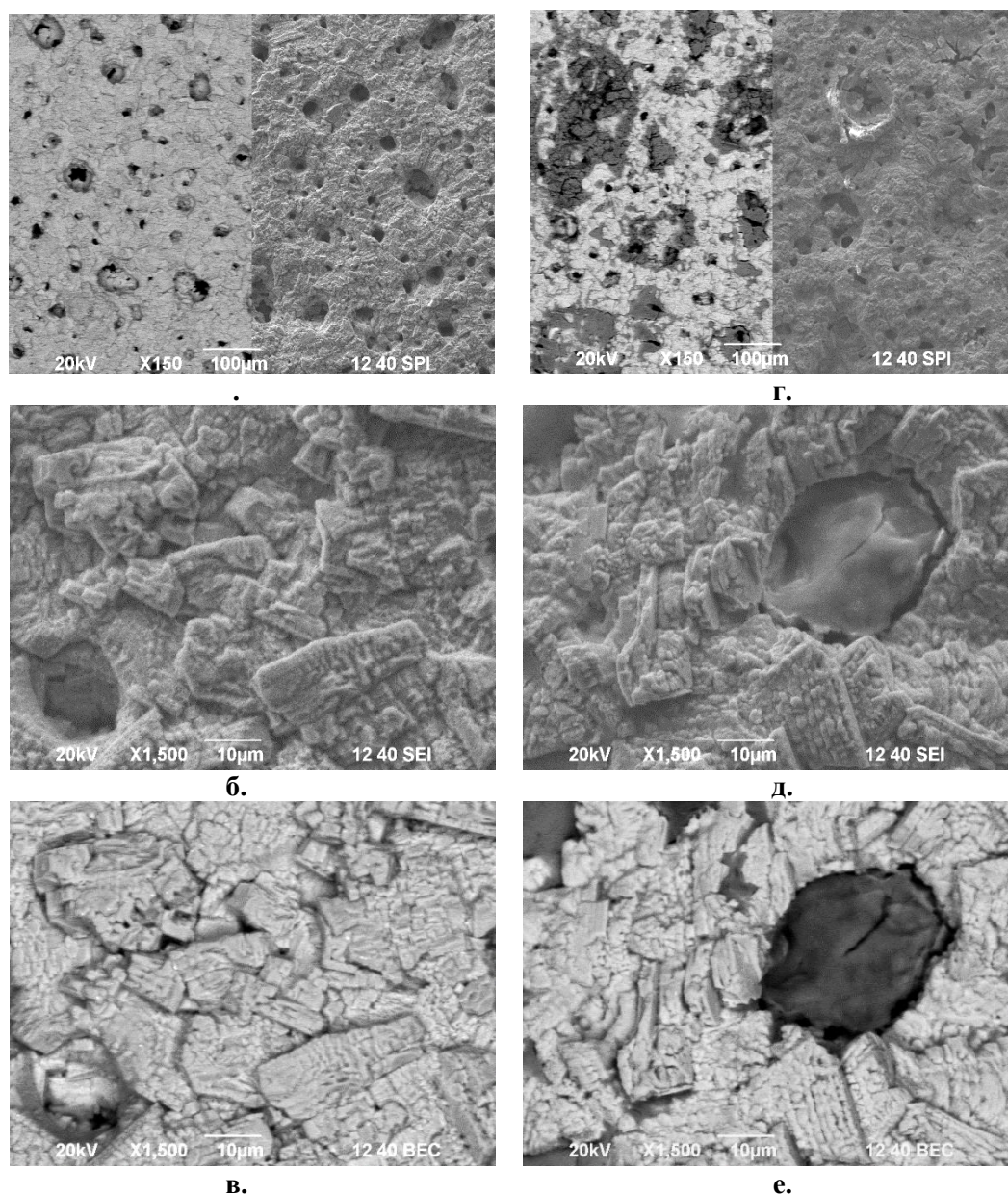
Фиг.8.1. SEM снимки на катоден цинк получен от синтетичен електролит, несъдържащ примеси при плътност на тока 50 mA/cm^2 (Увел. 1500X)



8.2. SEM снимки на катоден цинк, получен от синтетичен електролит съдържащ $0,1 \text{ mg/L Co}$ (а, б, в) и $0,35 \text{ mg/L Co}$ (г, д, е)

Вижда се, че с увеличаване концентрацията на кобалт в електролита броят на дупките върху повърхността на катодния цинк се увеличава. Структурата на получения цинк става по-еднокристална. При концентрация на кобалт в електролита 0,35 mg/L, ВЕС изображението показва наличието на по-светли и по-тъмни фази, които свидетелстват за нееднородност на структурата на цинка и образуване на микрогалванични елементи между отложения кобалт и цинк, в които цинка играе ролята на анод.

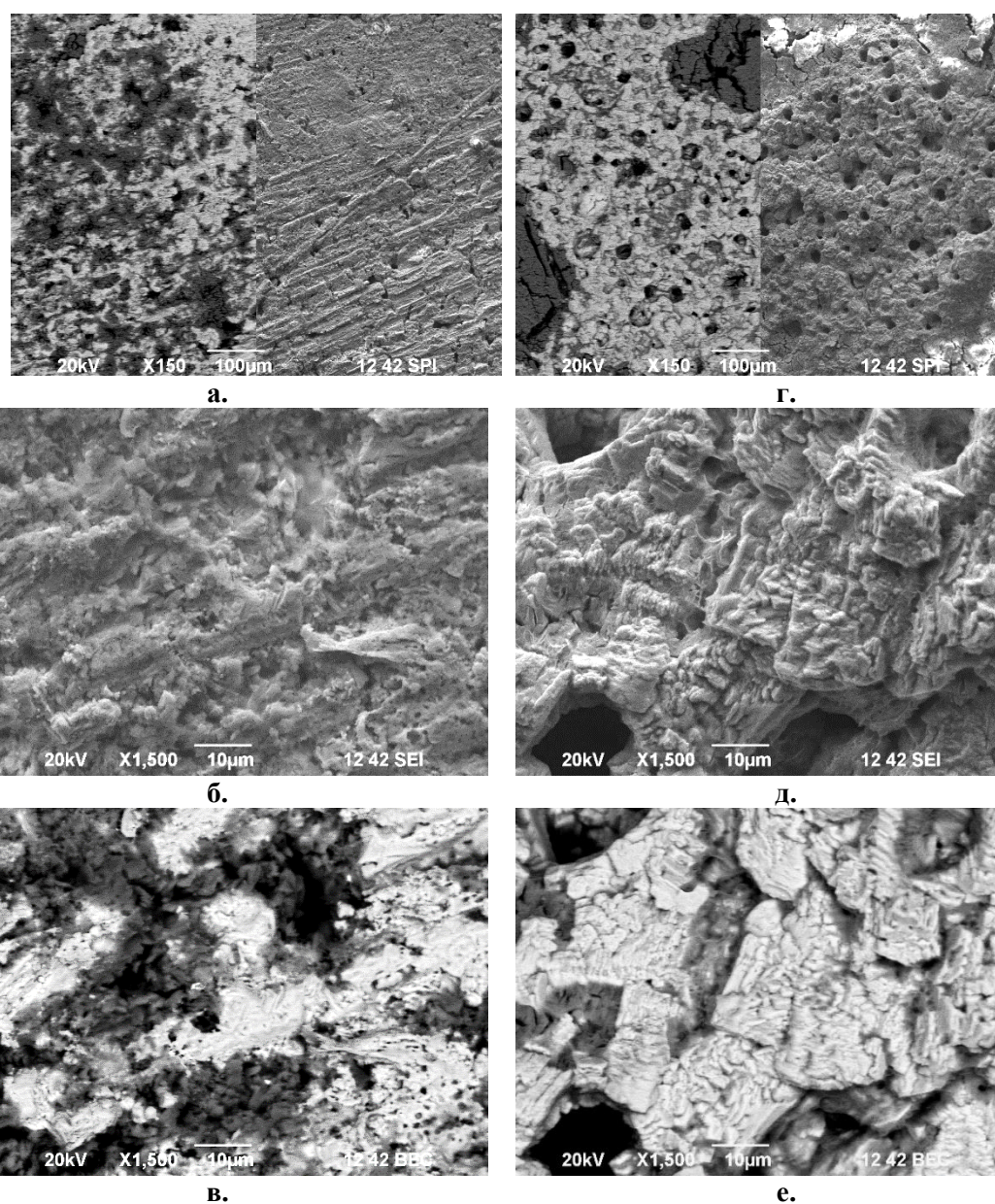
Влиянието на концентрацията на антимон върху морфологията и структурата на катодния цинк е показано на фиг.8.3. На SEI изображения се виждат множество дупки с почти идеална кръгла форма, като техният брой нараства с увеличаване на концентрацията на антимон в електролита. Наличието на дупки потвърждава образуване на газообразна фаза, антимонов хидрид (SbH_3) по време на електролизната



Фиг.8.3. SEM снимки на катоден цинк, получен от синтетичен електролит съдържащ: 0,01mg/L Sb (а, б, в) и 0,04mg/L Sb (г, д, е)

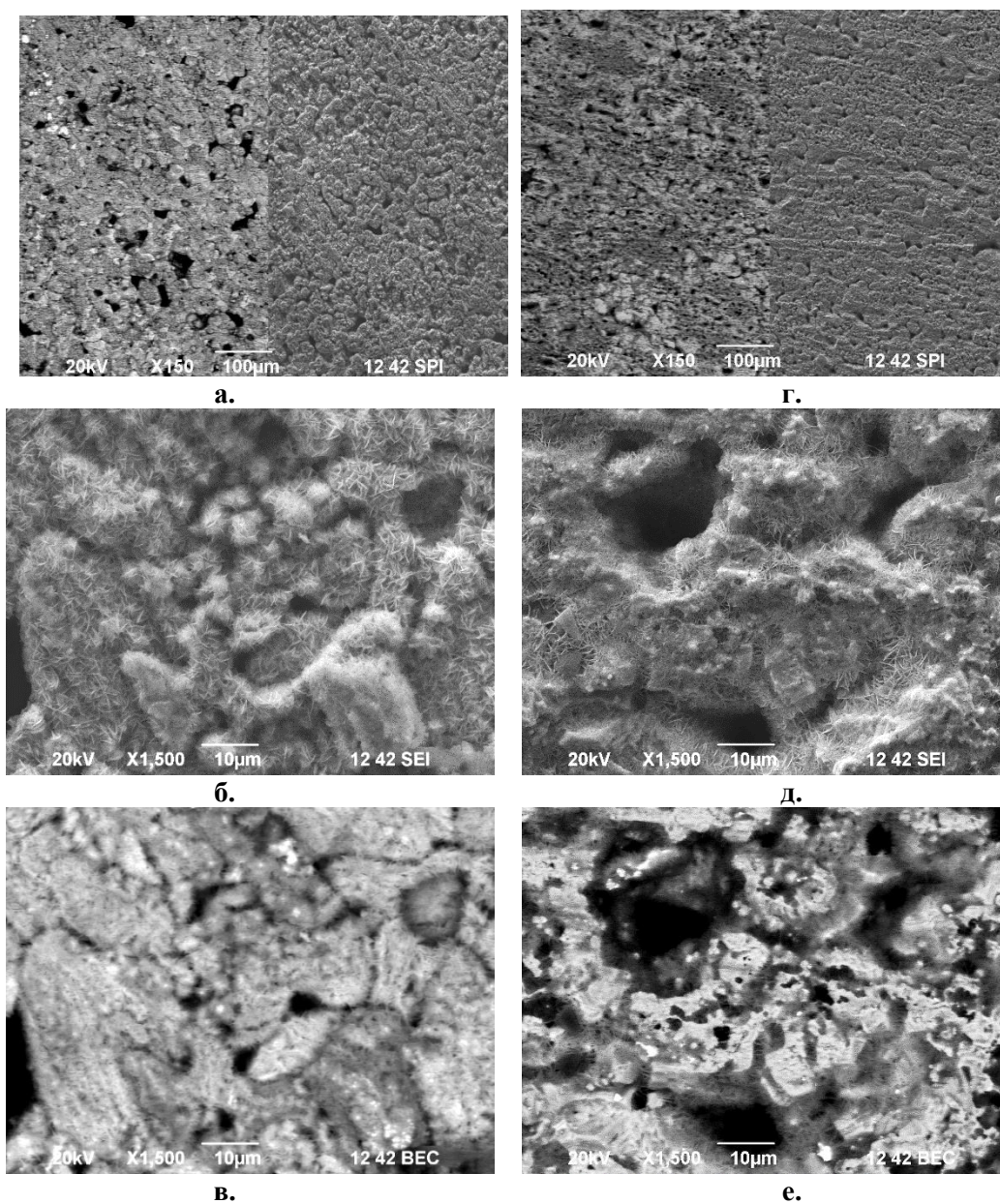
Вижда се, че наличието на антимон в електролита и отлагането му по време на електролизата променя структурата на катодния цинк. ВЕС изображенията показват две различни на цвят фази - тъмна и светла. Разликите в цвета на фазите свидетелстват за появата на микрогалванични елементи между Zn-Sb, които са причина за интензивно обратно разтваряне на цинка.

На фиг.8.4 е показано влиянието на концентрацията на германия в електролита. Прави впечатление силното разрушаване на структурата на катодния цинк. В случая тя е плочковидна с множество дупки. В близост до тях, цинковите кристали са тъмни на цвят и видимо разкъсани. Наличието на по-светли и по-тъмни фази свидетелства за съществени разлики в химичния състав на електроотложения цинк и образуване на микрогалванични елементи между цинка и германия, докато множеството кръгли дупки говори за отделяне на газообразна фаза, нетраен германиев хидрид (GeH_4), образуван по време на електролизата.



Фиг.8.4. SEM снимки на катоден цинк, получен от синтетичен електролит съдържащ (а, б, в) 0,06 mg/L Ge и (г, д, е) 0,08 mg/L Ge

На фиг.8.5. за сравнение са показани SEM снимките на катодния цинк, получен от синтетичен и промишлен електролит при едни и същи условия: плътност на тока, температура, продължителност на електролиза и концентрацията на примесите - 0,25 mg/L Co, 0,02 mg/L Sb и 0,04 mg/L Ge в електролита. Вижда се, че и в двата случая структурата на катодния цинк е силно разрушена с много тънки, игло-образни кристалчета на повърхността и конусообразни дупки. Разрушаването на повърхността се дължи както на образуване на микрогалванични елементи между Zn-Co и Zn-Sb, в които цинкът играе ролята на анод, така и на образуване на газообразни, нетрайни хидриди. Очевидно е, че процесът на кристализацията на катодния цинк протича по аналогичен начин и зависи единствено от вида и концентрацията на примесите в електролита.

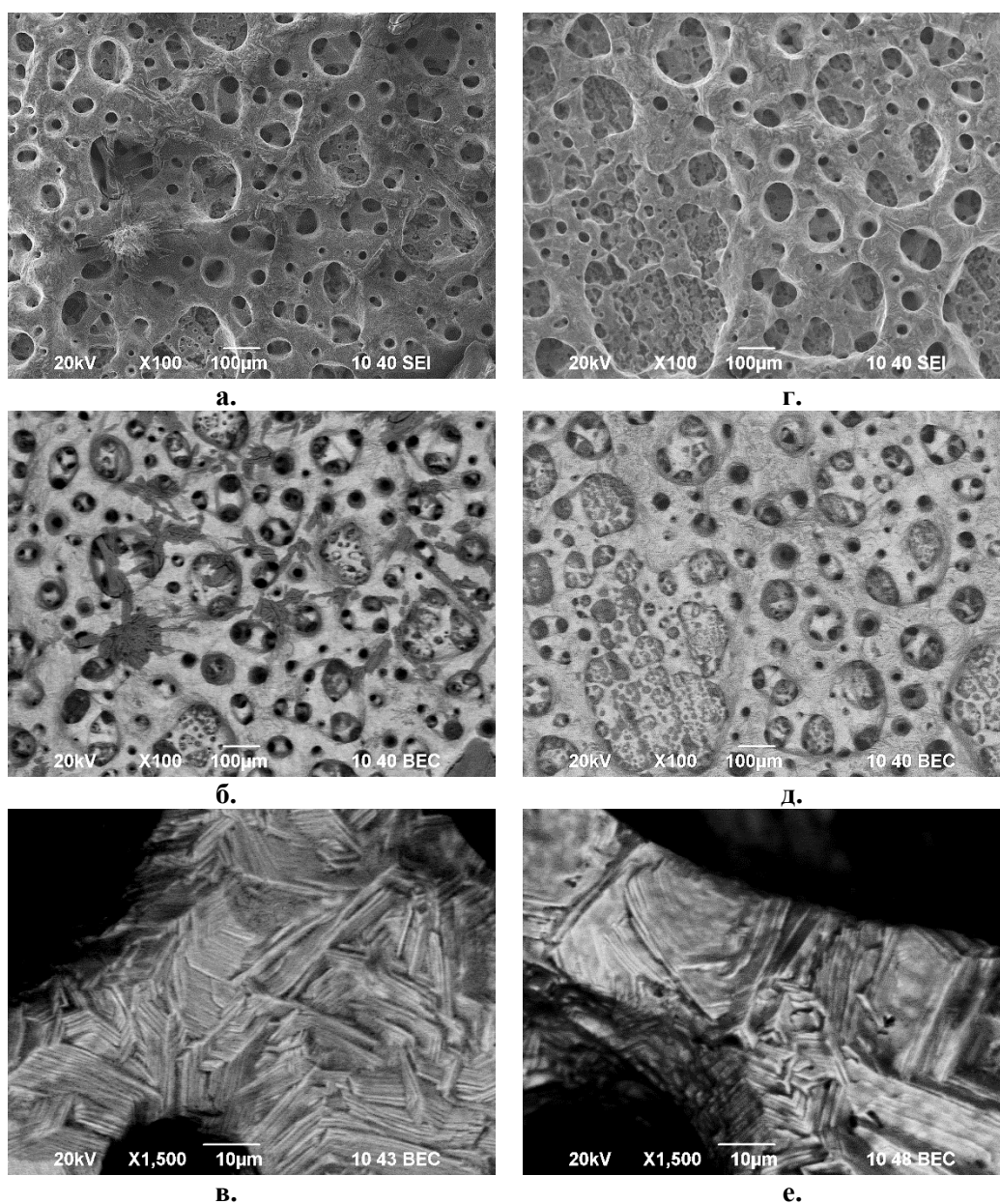


Фиг.8.5 SEM снимки на катоден цинк, получен от синтетичен (а, б и в) и промишлен (г, д, е) електролити съдържащи - 0,25 mg/L Co; 0,02 mg/L Sb; 0,04 mg/L Ge

На следващите фигури са показани SEM снимки на образци от катодния цинк, получени по време на електролизата от промишлен електролит с завишени концентрации на кобалт, антимон и германий.

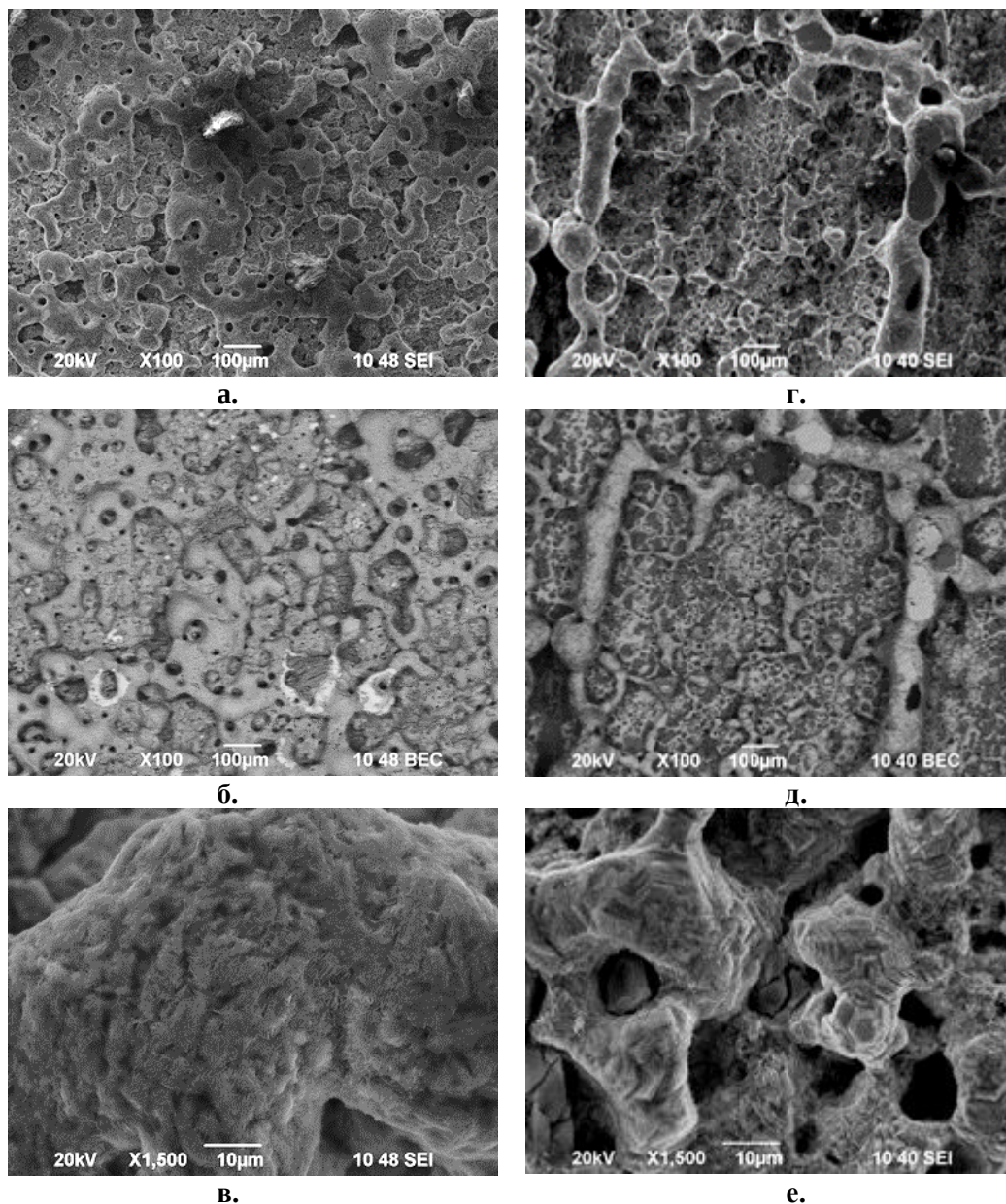
На фиг.8.6 са показани електронни микроснимки на образци от цинк, електроотложен от промишлени електролити с концентрация 0,1 mg/L и 0,35 mg/L Co при минимални концентрации на антимон – 0,006 mg/L и на германий - 0,04 mg/L. И в двата случая се наблюдават голям брой дупки, като броят им се увеличава при по-висока концентрация на кобалта в електролита. Наличието на дупки потвърждава обратното разтваряне на цинка от образувани между Zn-Co микрогалванични елементи. Върху ВЕС изображенията се виждат различни на цвят фази, което свидетелства за различия във фазовия състав на цинковите кристали.

Очевидно е, че увеличаване на концентрацията на кобалт в електролита не влияе върху структурата на електроотложения цинк.



Фиг.8.6. SEM снимки на катоден цинк, получен от промишлен електролит съдържащ: 0,1 mg/L Co (а, б, в); 0,35 mg/L Co (г, д, е) и ниски концентрации на Sb (0,006 mg/L) и на Ge (0,04mg/L).

Влиянието на завишените концентрации на антимон и германий в електролита върху морфологията и структурата на катодния цинк, електроотложен от промишления електролит е показано на фиг.8.7.



Фиг.8.7. SEM снимки на катоден цинк получени от промишлен електролит съдържащи 0,32 mg/L Sb (а, б, в) и 0,14 mg/L Ge (г, д, е)

Вижда се, че и двата примеса силно разрушават структурата на катодния цинк, което се дължи както на обратното разтваряне на цинка от микрогальваничните елементи, така и от отделяне на антимонов и германиев хидриди. ВЕС изображенията показват наличието на различни по състав фази. В присъствието на антимон се наблюдават големи светли участъци, което се дължи на по-голямото атомно число на антимона (51) в сравнение с това на цинка (30). При германия (ат.ч. – 32), тези участъци са по-близки до цвета на цинка. При висока концентрация на антимон,

катодния цинк има характерна гъбеста структура. Структурата на катодния цинк при висока концентрация на германий е плочковидна, с множество дупки.

Въз основа на проведеното изследване могат да се направят следните заключения:

✚ Присъствието на кобалт в електролита води до образуване на множество малки по размер дупки, които са резултат на обратното разтваряне на цинка от микрогалваничните елементи между Zn-Co, в които цинкът играе ролята на анод. Увеличаването на концентрацията на кобалт в електролита в диапазона от 0,1 до 0,35 mg/L не влияе върху структурата на катодния цинк.

✚ За разлика от кобалта, йоните на антимона и германия в електролита променят механизма на кристализацията на цинка. В присъствието на антимон, структурата на цинка е гъбестта, докато в присъствието на германий тя е плочковидна. И в двата случая, получената структура е силно разрушена, което се дължи на интензивно отделяне на газообразни хидриди - SbH_3 и GeH_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящия дисертационен труд, с помощта на циклична волтамперометрия, галваностатични и микроскопски изследвания е определено влиянието на най-вредните за процеса на електроекстракция на цинк примеси: кобалт, антимон и германий върху скоростта на обратното разтваряне на цинка, свръхнапрежението на водорода и технико-икономическите показатели на процеса: коефициента на използване на тока и разхода на електроенергия, морфологията и структурата на катодния цинк.

Въз основа на изчислената и построена Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O за условията на реалния процес са определени областите на стабилност на йонните и нейонни форми на присъстващите в електролита примеси: кобалт, антимон и германий в сяроокисели, цинкосулфатни електролити.

Установено е, че най-силно влияние върху скоростта на обратното разтваряне на цинка оказва присъствието на йоните на кобалта в електролита. Влиянието на йоните на антимона и германия е изразено по-слабо. И двата примеси, за разлика от кобалта, намаляват свръхнапрежението на водорода върху цинковия електрод, влошават морфологията и променят структурата на катодния цинк. Максимално допустимите концентрации на тези примеси в електролита са: 0,25 mg/L Co, 0,02 mg/L Sb и 0,06 mg/L Ge. Над тези стойности скоростта на обратното разтваряне на цинка рязко нараства, коефициентът на използване на тока намалява, а разходът на електроенергия съществено се увеличава. Доказано е, че при съизмерими концентрации на кобалт и антимон в електролита, вредното влияние на кобалта намалява. Това се обяснява с появата на синергиен ефект в резултат на образуване на интерметални съединения между Co и Sb и промяна в механизма на обратното разтваряне на цинка.

Въз основа на изчислените стойности на енергията на Гибс (ΔG) и равновесната константа ($\lg K_p$) е оценена вероятността на образуване на интерметални съединения в системата Zn-Co-Sb и на газообразните вещества - антимонов (SbH₃) и германиев (GeH₄) хидриди. Предложен е механизъм на анодната деполяризация на цинка в присъствие на примеси от кобалт, антимон и германий в електролита, който дава основните насоки за оптимизиране на процеса на електроекстракция на цинка: провеждане на по-дълбока очистка на електролита от кобалт и много строг контрол по отношение на примеси от антимон и германий.

СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИТЕ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Научни приноси

1. Построена е Eh-pH диаграма на системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O, с която може да бъде описан процесът на електроекстракция на цинка от цинкосулфатен сяроокисел електролит, съдържащ примеси от кобалт, антимон и германий. Диаграмата е построена при температура 35 °C за следните концентрации на елементите в разтвора, изразени в mol/kgH₂O: 1.116 Zn, 1.633 S, 1.96E-6 Co, 8.213E-8 Sb и 5.5E-7 Ge. Определено е влиянието на температурата върху областите на стабилност на йонните и нейонни форми на веществата присъстващи в системата.

2. Доказана е вероятността на образуване на интерметални съединения между Co и Sb в системата Zn-Co-Sb-Ge-S-H₂O по време на електроотлагането на цинк

от електролит, съдържащ примеси на тези метали, на базата на изчислените стойности на енергията на Гибс и равновесната константа. От интерметалните съединения - CoSb, CoSb₂ и CoSb₃, най-голяма е вероятността на образуване на CoSb₃ и най-малка на CoSb.

3. Установена е вероятността на образуване на нетрайните газообразни вещества - антимонов (SbH₃) и германиев (GeH₄) хидриди, които се отделят по време на катодната поляризация на цинка и силно разрушават неговата повърхност.

4. Предложен е механизъм на деполяризация на катодно отложения цинк в присъствие на по-високи и съизмерими концентрации на антимон и кобалт в електролита въз основа на термодинамичния анализ и получените експериментални стойности на плътността на тока при максимума на анодния пик. Той се основава на образуване на интерметалните съединения: CoSb₃, CoSb₂ и CoSb при контакт на електроотложения метален цинк с йоните на кобалта и антимона в електролита.

Научно-приложни приноси

1. Разработена е методика за изследване влиянието на микропримесите върху катодната и анодната поляризация на цинка. Тя се състои в снемане на 10 циклични волтамперометрични криви при скорост 100 mV/s, при което се получава стабилно цинково покритие върху алуминиевия катод. Методиката се характеризира с много добра възпроизводимост на резултатите и позволява тяхната коректна интерпретация.

2. Установено е, че увеличаването на концентрацията на Ge в електролита в интервала от 0,04 mg/L до 0,08 mg/L при ниски концентрации на Co и Sb не променя механизма на обратното разтваряне на цинка. Освобождаване на цинка от образуваните микрогальванични елементи протича с почти една и съща скорост, но при по-електроположителен потенциал.

3. Определени са максимално допустимите концентрации на примесите в електролита по време на електроекстракцията на цинк от сяроокисели цинковосулфатни електролити: 0,25 mg/L Co, 0,02 mg/L Sb и 0,06 mg/L Ge. Над тези стойности скоростта на обратното разтваряне на цинка рязко нараства. Най-силно влияние върху разхода на електроенергия оказва присъствието на германий в електролита. Това се дължи на същественото повишаване на напрежението на клетката и намаляване на плътността на тока в резултат от разрушаване на повърхността на катодния цинк от отделящия се германиев хидрид. Аналогично, но по-слабо изразено е влиянието на антимона в електролита, който също отделя нетраен антимонов хидрид.

4. Доказано е, че при високи, но съизмерими концентрации на кобалт и антимон в електролита, коефициентите на използване на тока и разходът на електроенергия не се различават съществено от тези, получени в присъствие само на кобалт. Това се дължи на появата на синергиен ефект в резултат на образуване на стабилни интерметални съединения между кобалта и антимона и промяна в механизма на обратното разтваряне на цинка.

5. Установено е, въз основа на проведеното микроскопско изследване, че кобалтът не влияе върху процеса на кристализация на цинка, но разрушава неговата структура като образува множество малки по размер дупки, докато антимонът и германият в електролита променят механизма на кристализация на цинка. Получената

в присъствие на антимон структура е гъбеста, с множество големи дупки. Появата им се дължи както на интензивното отделяне на газообразен SbH_3 , така и на обратното разтваряне на цинка от микрогалваничните елементи (ZnSb), образувани по време на катодната поляризация на електрода. В присъствието на германий в електролита, структурата на катодния цинк е плочковидна и покрита с големи кръгли „ями“, получени в резултат на интензивно отделяне на газообразен GeH_4 .

Силното разрушаване на повърхността на катодния цинк в присъствието на примеси от кобалт, атимон и германий води до образуване на по-големи количества дроси при следващата операция топене и съответно до повишаване на себестойността на катодния цинк.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

Научни публикации

1. E. Mehmed, V. Stefanova, B. Lucheva, Effect of Germanium on Zinc Electrowinning Sulfate Solutions, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 1, 2014, 5-11
2. V.Stefanova, E. Mehmed, P. Iliev, B. Lucheva, Effect of Cobalt and Antimony on Zinc Electrowinning Using Sulfate Solutions, Proceedings of Chetech'14/International Chemical Engineering and Chemical Technologies Conference, Ed. Ozturk Ozturk, October 23-25, 2014, Istanbul, Turkey, pp.267-278.
3. E. Mehmed, V. Stefanova, N. Kazakova, Effect of Impurities Co, Sb and Ge on Current Efficiency and Energy Consumption During Zinc Electrowinning, Proceedings of 49th International October Conference on Mining and Metallurgy, Eds. N. Strabac, I. Markovic, L. Balanovic, October 18-21, 2017, Bor Lake, Serbia, pp. 110-113.

Забелязани цитати

1. A. Peltekov, B. Boyanov, Behavior of Antimony and Germanium at Hydrometallurgical Processing of Zinc Sulfide Concentrates, Proceedings of 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October, 2014, Bor Lake, Serbia, pp. 257-260.
2. S. Dashti, F. Rashchi, M. Emany and E.Vahidi, The Influence of Anode Composition on Energy Consumotion and Efficiency in Zinc Electrowinning, Journal of The Electrochemical Society, 164 (7) E66-E172 (2017).

Участия в национални и университетски научни форуми

1. E.Mehmed, V.Stefanova, Effect of Germanium on Zinc Electrowinning using Sulphate Solutions, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Anniversary Scientific Conference with International Participation , 60 Years UCTM, June 4-5, 2013, III-4.
2. Ж. Колева, Е. Мехмед, В. Стефанова, Влияние на германий върху електролиза на цинк от сулфатни разтвори, X Юбилейна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, 17 май 2013, 60 Години ХТМУ