

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

БЕРЕЖНОМ ЕВГЕНИИ ОЛЕГОВИЧ

УДК 541.13:546.47+620.193.7+669.54:531.4:55

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ ЦИНКА

ДО СВЕРХЫСХОКОЙ ЧИСТОТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С ТВЕРДЫМИ И

ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Специальность 02.00.05 - электрохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Киев - 1991

Работа выполнена в отделе физико-химии особоочистых металлов и полупроводниковых материалов ордена Трудового Красного Знамени Института общей и неорганической химии Академии наук Украины

Научный руководитель : доктор технических наук, профессор
Л.Ф.Козин

Официальные оппоненты : доктор химических наук, профессор
В.С.Кублановский

кандидат химических наук, доцент
Ю.Ф.Фатеев

Ведущая организация : Ленинградский Государственный
Технический Университет

Защита диссертации состоится "18" декабря 1991 года в "10" часов на заседании специализированного совета Д 016.16.01 при институте общей и неорганической химии АН Украины по адресу : 252680, Киев - 142, проспект академика Палладина, 32/34 .

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института общей и неорганической химии АН Украины.

Автореферат разослан "16" ноября 1991 года.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

Т.С.Глушак

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00756127 (S)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность тем. Цинк - третий по важности металл цветной металлургии. Объем его производства уступает только алюминию и меди. Цинк особой чистоты, который служит для получения сложных полупроводников II-VI групп и специальных сплавов, в настоящее время привлекает все большее внимание с точки зрения его практического применения. В СССР до настоящего времени крупнотоннажное производство высокочистого цинка развито только для цинка марки ЦВ-00. Одна из причин - отсутствие высокоэффективного высокопроизводительного и удовлетворительного в экологическом отношении способа его производства и простых аппаратов для получения чистых металлов.

Перспективными методами очистки цинка являются электролиз и дистилляция. Для совершенствования указанных процессов необходимо расширять наши знания об электрохимических свойствах, коррозионном поведении цинка и его сплавов, а также физико-химических аспектах его дистилляции. В настоящее время не выработана единая точка зрения на механизм разряда-ионизации цинка на жидких электродах, не выяснена природа процессов, протекающих на цинксодержащем электроде. Поэтому изучение закономерностей электродных процессов на жидких цинксодержащих электродах и разработка способа получения высокочистого цинка является актуальной научной задачей.

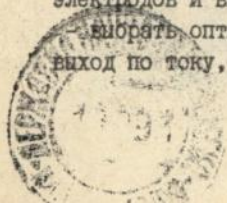
Работа выполнена в соответствии с Решением Бюро ОХХТ АН Украины от 27.11.90., протокол N 7 (номер Госрегистрации НИР ВНИИЦ 01.9.10 013738).

Цель работы заключалась в изучении электрохимического поведения цинка в условиях его электрохимического рафинирования до высокой чистоты с галламными электродами, установления электрохимической сущности и механизма этого процесса, сравнения эффективности электрорафинирования и очистки от следов галлия и других примесей методом дистилляции, а также разработка метода получения высокочистого цинка.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие конкретные задачи :

- изучить коррозионное поведение цинксодержащих галламных электродов и выходы по току цинка и водорода на них;

- выбрать оптимальный технологический электролит, обеспечивающий выход по току, близкий к 100 %.



- изучить закономерности разряда и ионизации цинка в технологических электролитах в широком диапазоне плотностей тока и установить механизм этих процессов;

- изучить коэффициенты разделения цинка и основных металлов-примесей в нем при электролизе;

- изучить коэффициенты разделения цинка и основных металлов-примесей при дистилляции и сравнить эффективности обоих методов;

- предложить процесс получения цинка высокой чистоты, удовлетворяющего требованиям опто- и микроэлектроники.

Научная новизна. Исследовано коррозионное поведение галлачного цинксодержащего электрода в кислом хлоридном электролите. В результате изучения обнаружен отрицательный дифференц-эффект при анодном растворении цинка из галламы. При коррозионной оптимизации электролита по кислотности предложена функция кислотной устойчивости электролита.

С помощью метода ВДЭ в сочетании с импульсными гальванодинамическими поляризационными измерениями показано, что поляризация галлачного электрода с ростом тока приближается к предельному значению, отвечающему началу безактивационной области процесса. Впервые определены предельные значения перенапряжения разряда и ионизации цинка на жидком галлачном цинксодержащем электроде в кислом хлоридном электролите.

Исследовано поведение жидкого галлачного электрода в области высоких плотностей тока после достижения области предельного перенапряжения. Впервые экспериментально показано, что ограничение роста тока при достижении безактивационной области может обуславливаться ограниченными пропускными возможностями межфазной границы жидкий электрод-электролит в результате образования новой фазы.

На основании исследования кинетики анодного и катодного процессов и определения порядков анодных и катодных реакций по всем компонентам электролита предложен механизм разряда-ионизации цинка на галлачном электроде. Показано, что электроактивной частицей, участвующей в лимитирующих стадиях анодного и катодного процессов является интермедият, содержащий одновалентный цинк, с брутто-формулой $[HZnCl_2]$.

Практическая ценность. На основании полученных данных разработан электролит для рафинирования цинка до высокой чистоты и определены оптимальные условия электролиза. Разработан метод

рафинирования цинка до высокой чистоты, включающий галлирование черного цинка, электролитическое рафинирование с непрерывной очисткой электролита и дистилляционной очисткой от возможных загрязнений галлием и твердых частиц. Выполнено экспериментальное опробование разработанного метода на лабораторной установке и получены образцы лучшего на Украине цинка.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на двух Конференциях молодых ученых ИОНХ АН Украины (г. Киев, 1990, 1991 г.г.) и Всесоюзной школе по электрохимии (г. Свердловск, 1991 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 научных работ, а также получено 1 авторское свидетельство.

Объем и структура диссертационной работы. Материалы диссертации изложены на 216 страницах машинописного текста, включающих 43 рисунка и 30 таблиц. Работа состоит из введения, 6-и глав, выводов, списка цитируемой литературы, насчитывающего 126 наименований и приложений.

Порядок и содержание глав работы полностью соответствует автореферату.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 приведены имеющиеся в литературе сведения о физико-химических свойствах высокочистого цинка и перспективах его использования, методах получения высокочистого цинка, электрохимических свойствах цинка и его жидких сплавов с галлием в кислых растворах, кинетических параметрах разряда-ионизации цинка в электролитах различной природы, возможных механизмах разряда-ионизации цинка. Отмечено, что большими потенциальными возможностями для очистки цинка обладает электрохимическое рафинирование с жидким анодом в водных растворах. На основании обзора литературных данных сформулированы цель и задачи настоящей работы.

В главе 2 описаны методики поляризационных измерений на стационарном и вращающемся дисковом (ВДЭ) цинксодержащих галламаных электродах, определения выходов по току и коррозионных измерений на галламаном электроде, методики определения коэффициентов разделения при электролизе, методики вакуумной дистилляции и определения коэффициентов разделения при дистилляции. Приведены данные об использованных реактивах и

материалах, методиках подготовительных операций (приготовление электролитов и галламы цинка для электродов). Количественный анализ веществ и растворов выполнялся с помощью атомно-абсорбционного метода с предварительным обогащением проб. Указано оборудование и программное обеспечение, использованное при выполнении и оформлении работы.

В главе 3 описаны и обсуждены результаты исследования закономерностей анодного растворения и катодного осаждения цинка в хлоридном кислотном электролите, изучено коррозионное поведение галламы цинка, выходы по току на галлажных электродах и выбрана оптимальная кислотность электролита для рафинирования цинка.

Электрохимическое рафинирование цинка проводили в кислых электролитах. В связи с химической и электрохимической активностью цинка по отношению к кислотам изучали коррозионные свойства его галламы. В качестве объектов исследовали жидкую галламу цинка состава 7ат.%Zn + 93ат.%Ga и водные электролиты, содержащие 0.05-1 М $ZnCl_2$, 0.05-1 М HCl и 0.1-2 М NH_4Cl .

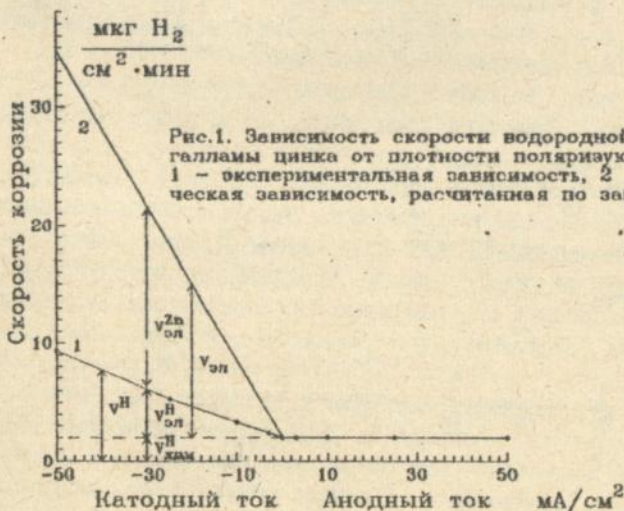
При изучении коррозионного процесса на галламе цинка получены зависимости скорости коррозии сплава галлий-цинк от концентрации отдельных компонентов электролита в отсутствие тока и при постоянных концентрациях всех остальных компонентов раствора. Скорость водородной коррозии практически не зависит от концентрации хлорида аммония. Повышение концентрации ионов Zn^{2+} замедляет выделение водорода. Анализ линейного возрастания скорости водородной коррозии цинка от кислотности электролита показал, что порядок коррозионного процесса по ионам водорода близок к 1. Нелинейная зависимость от концентрации Zn^{2+} свидетельствует о сложном механизме обмена цинком между фазами металлов и раствора.

Из поляризационных кривых, снятых для сплава цинк-галлий при различных температурах, были определены эффективный потенциал галлажного электрода $E_0 = -0.865$ В и температурный коэффициент $A = 2.676 \cdot 10^{-4}$. Построение поляризационных кривых в координатах $E - \ln j$, где j - плотность тока, и аппроксимация тафелевских участков их анодных и катодных ветвей до пересечения приводит к току коррозии, равному 14-15 mA/cm^2 . В исследуемом электролите при концентрации $ZnCl_2$ 1 моль/л измеряемый потенциал цинкового галлажного электрода составляет -0.783 В (относительно н.в.э.). Как показали расчеты согласно кинетической теории коррозии

стационарный коррозионный потенциал равен -0.786 В, что хорошо согласуется с экспериментально измеренным значением. Следовательно, галлама цинка приобретает коррозионный потенциал цинка как более электроотрицательного компонента сплава.

В ходе изучения электрохимического поведения галламы цинка установлено, что скорость коррозии цинка при анодной поляризации постоянна, а при катодной поляризации возрастает по линейному закону. На рис.1 изображены типичная зависимость скорости коррозии от плотности анодного и катодного тока и составляющие суммарного процесса коррозии. В рамках принятой модели построены частные поляризационные кривые для цинка и определены значения токов обмена. Энергия активации, рассчитанная из температурной зависимости токов обмена оказалась равной 8.95 кДж/моль, что указывает на диффузионные ограничения процесса коррозии.

Наиболее чувствительна коррозия галламы цинка к концентрации кислоты. На рис.2 представлена зависимость скорости водородной коррозии галламы цинка от концентрации кислоты в электролите и плотности поляризующего тока. Аналогичные зависимости для определения выходов по току были получены для различных концентраций каждого из компонентов электролита. В пределах точности эксперимента не наблюдается зависимости скорости



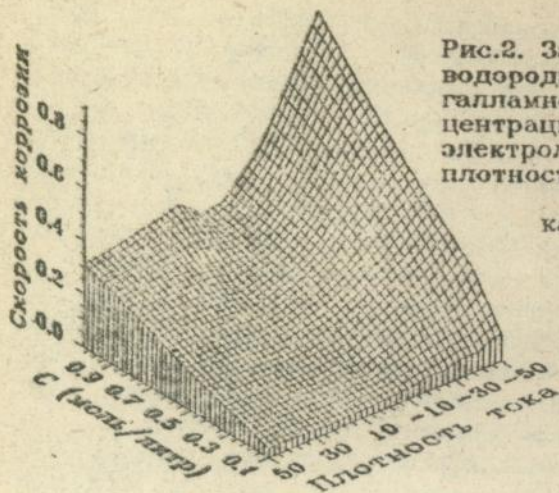


Рис.2. Зависимость скорости водородной коррозии жидкого галлаиного электрода от концентрации соляной кислоты в электролите (моль/литр) и плотности поляризующего тока (mA/cm^2)

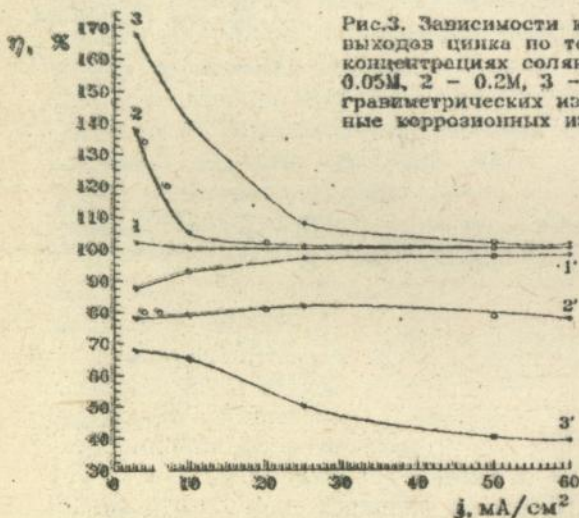


Рис.3. Зависимости катодных и анодных выходов цинка по току при различных концентрациях соляной кислоты: 1 - 0.05M, 2 - 0.2M, 3 - 1.0M, ○ - данные гравиметрических измерений, □ - данные коррозионных измерений

водородной коррозии галламы цинка от плотности анодного тока в электролитах, содержащих 0.05M и 0.2M HCl. При содержании кислоты 1M наблюдается сначала увеличение скорости выделения водорода вблизи галлачного анода, а затем ее уменьшение. Это свидетельствует о дополнительном растворении цинка по сравнению с количеством, соответствующим закону Фарадея. Рассчитанные из предположения стадийности растворения и частичного диспропорционирования промежуточных продуктов реакции анодные выходы по току представлены на рис.3. Катодные и анодные выходы цинка по току, полученные из коррозионных измерений удовлетворительно согласуются с выходами, полученными из гравиметрических измерений. При анодных плотностях тока 5-30 mA/cm² выход цинка по току в электролитах, содержащих 1.0M и 0.2M HCl значительно превышает 100% (при расчете на образование ионов Zn²⁺). Для галламы цинка, следовательно, имеет место отрицательный дифференц-эффект. Анализ экспериментальных данных показал, что кажущаяся валентность цинка при его анодном растворении в электролите равна 1.19-1.90. Низкие валентности цинка обусловлены участием ионов Zn⁺ во вторичных реакциях. При анодных плотностях тока более 0.030 A/cm² анодный выход цинка по току на жидком галлачном электроде близок к 100%, что может быть обусловлено более быстрым превращением исходных и промежуточных частиц в конечные продукты под действием тока.

Для целей электрохимического рафинирования цинка необходимо, чтобы его выход по току приближался к 100%. С целью оптимизации кислотности раствора в качестве критерия были рассчитаны относительные скорости потребления ионов водорода в процессе электролиза. Величина, обратная относительной скорости потребления ионов водорода, характеризует кислотную устойчивость электролита. Максимум функции кислотной устойчивости электролита наблюдается при концентрации кислоты 0.01 M. На основании результатов проведенных исследований сделан вывод, что оптимальный состав кислого хлоридного электролита для получения цинка отвечает 2M ZnCl₂, 4M NH₄Cl, 0.01M HCl.

Глава 4 посвящена изучению кинетики и механизма разряда-ионизации цинка при электролизе кислого хлоридного электролита с жидкими цинксодержащими галлачными электродами. Определение кинетических параметров проводили на вращающемся тонком пленочном цинксодержащем галлачном электроде путем

фотоосциллографической фиксации вольтамперных кривых, которые были получены гальванодинамическим методом с прерыванием тока. Поляризационные кривые снимали при различных скоростях вращения ВДЭ, скоростях развертки тока и различных температурах. Рабочая скорость развертки тока составляла 14.7 мА/с.

Для исключения вклада концентрационной поляризации электрода из общей экспериментальные данные были обработаны следующим образом: поскольку на практике трудно перейти в область чисто кинетического режима, то для нахождения кинетической кривой использовали теоретически выведенную зависимость:

$$1/i = 1/i_k + A \cdot \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$\text{где } A = 1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot k' / (1_k \cdot D_0^{2/3}) \quad (2)$$

Отрезок на оси ординат (при $\omega^{-1/2} = 0$) дает возможность вычислить ток разряда и ионизации цинка, не осложненный концентрационной составляющей. Расчитанные значения плотностей токов были использованы для построения поляризационных кривых при различных температурах, приведенных на рис.4. Эти кривые не содержат как омической составляющей, элиминированной по методу прерывания тока, так и концентрационной составляющей. Углы наклона тафельских участков являются функциями температуры и равны около 0.2 для катодных областей и около 0.1 для анодных

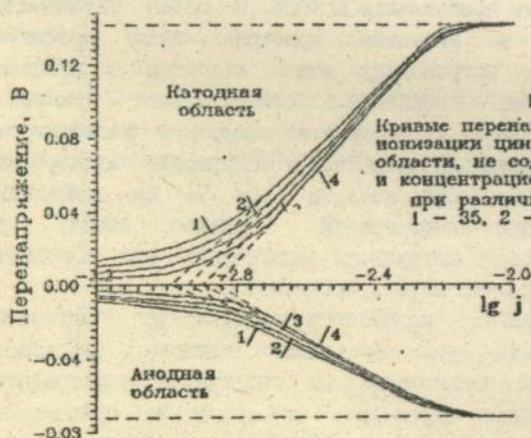


Рис.4.
Кривые перенапряжения разряда-ионизации цинка для тафельской области, не содержащие омической и концентрационной составляющей при различных температурах: 1 - 35, 2 - 55, 3 - 75, 4 - 95°C

областей. Согласно концепции о достижении безактивационной области при электролизе водных растворов достигаются предельные перенапряжения. На рис.4 им соответствуют линейные участки поляризационных кривых, параллельных осям токов при 0.142 В в катодной области и 0.072 В в анодной области. К таким же значениям предельных перенапряжений приводит экстраполяция анодных тафельских участков поляризационных кривых, снятых при различных температурах, до их взаимного пересечения, и катодных тафельских участков. Экстраполяция этих же участков на нулевое перенапряжение дает нам токи обмена при различных температурах. Температурная зависимость токов обмена описывается уравнением:

$$\frac{d \ln i_0}{d(1/T)} = - \frac{W_0}{R} \quad (3)$$

где W_0 - реальная энергия активации в отсутствие тока. Вычисленная по этим данным начальная энергия активации равна 4.67 кДж/моль. В рамках теории предельного перенапряжения полностью обратимыми процессами являются процессы с исчезающе малой начальной энергией активации. Вычисленная начальная энергия активации невысока, что позволяет говорить по меньшей мере о квазиобратимости процессов на исследованном галланном электроде.

Кинетические параметры разряда-ионизации цинка в кислом хлоридном электролите на галланном цинксодержащем пленочном электроде приведены в табл. 1. Коэффициенты перехода, рассчитанные по энергии активации хорошо согласуются с полученными из тафельских наклонов поляризационных кривых. Сумма коэффициентов перехода в нашем случае близка к 1. Этот факт вместе со взаимной согласованностью значений предельного перенапряжения и начальной энергии активации, определенных по различным независимым способам, свидетельствует в пользу объяснения высоких тафельских наклонов катодных и анодных кривых отличным от 0.5 коэффициентом перехода. Адсорбционные явления на электродах играют меньшую роль, так как в этом случае наблюдалось бы превышение начальной энергии активации соответствующего ей и определяемого независимо предельного перенапряжения.

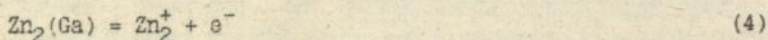
Из приведенных данных также следует, что элементарный электрохимический акт анодного и катодного процессов является одноклеточным.

Изучение электрохимического поведения пленочного галланного

Кинетические параметры разряда-ионизации цинка в кислом хлоридном электролите на галланном цинксодержащем пленочном электроде.

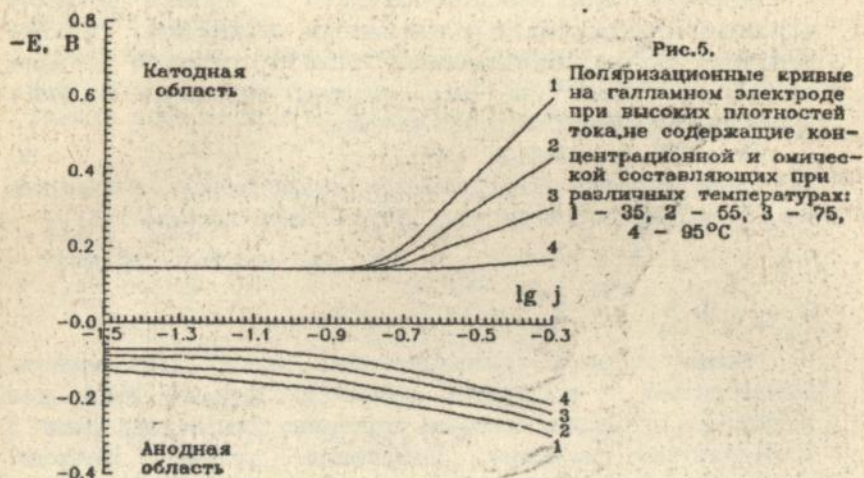
Температура, $^{\circ}\text{C}$	Плотность тока обмена, J_0 , A/cm^2	Наклон тафелевских участков		Коэффициент перехода	
		катодная область, b_k	анодная область, b_a	α	β
35	0.001035	0.181	0.092	0.337	0.664
55	0.001155	0.193	0.098	0.337	0.664
75	0.001274	0.205	0.104	0.336	0.663
95	0.001396	0.217	0.110	0.336	0.663
Предельное перенапряжение, η_0 , В		0.142	0.072		
Коэффициент перехода				0.341	0.672

электрода проводили в широком диапазоне плотностей тока (до $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Несколько поляризационных кривых для послетафелевских плотностей тока, не содержащих омических потерь и концентрационной составляющей, представлены на рис.5. Наклоны анодных ветвей поляризационных кривых при этом близки для различных температур и в области плотностей тока около $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ составляют примерно $0.2 \text{ В}/\text{дек}$. При этом перенапряжение составляет около 200 мВ . Такое поведение галланного цинкового электрода объясняется переходом из расплава в раствор ассоциатов Zn_2 в виде субионов цинка:



Тогда, формально на каждый атом цинка в элементарном электрохимическом акте приходится 0.5 электрона и при ранее определенном коэффициенте переноса для анодной области ($\beta=0.672$) наклон анодной ветви поляризационной кривой составляет величину порядка ≈ 0.200 , что согласуется с экспериментальными данными.

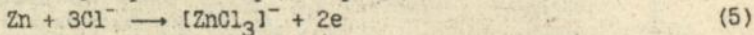
В катодной области предельное перенапряжение до $0.135 \text{ A}/\text{cm}^2$ не зависит от плотности тока. При более высоких плотностях тока ход поляризационных кривых сильно зависит от температуры. Следует отметить, что при температурах эксперимента (ниже 100°C) цинк имеет ограниченную растворимость в галлии. При повышении



плотности тока металлическая пленка сплава в результате массопереноса перенасыщается и в ней возможно образование твердой фазы, богатой цинком - проявляется так называемый эффект покрытия. При повышении температуры растет растворимость цинка в галлии, поэтому поляризационные кривые с повышением температуры менее чувствительны к увеличению плотности тока.

В настоящее время не существует строгой теории, описывающей электрохимическое поведение электродов в области токов после достижения предельного перенапряжения. Предельное перенапряжение означает неограниченный рост тока без повышения перенапряжения. Обсуждены три известные причины, по которым ток не может возрасти бесконечно. Одна из них связана с возможностью диффузионных или кинетических ограничений, вторая связана с вероятным попаданием поляризационной кривой в область пассивации электрода, а третья связана с предельными возможностями межфазной границы по переносу вещества и заряда, то есть с ограниченной скоростью разряда. В нашем случае имеется четвертая причина ограничения роста тока, а именно: применительно к жидкому пленочному цинксодержащему галлиевому электроду поведение рабочего электрода определяется возможностями переноса вещества через межфазную границу в результате образования новой фазы.

Для установления механизма катодного и анодного процессов определяли порядки реакций по компонентам электролита. Наиболее устойчивой формой двухвалентного цинка в хлоридном растворе является комплексный ион $ZnCl_3^-$. Поэтому предложено следующее уравнение суммарной электродной реакции:



Определены порядки электрохимических реакций по всем компонентам кислого хлоридного электролита. При катодном процессе $Z_{Zn^{II}} = 0.5$, $Z_{H^+} = 1$, $Z_{NH_4^+} = 0$ и $Z_{Cl^-} = 0.5$. Для анодного процесса $Z_{Zn^{II}} = 0$, $Z_{H^+} = 1$, $Z_{NH_4^+} = 0$ и $Z_{Cl^-} = 2$.

Знание порядков электрохимических реакций всех веществ, присутствующих в электролите независимо друг от друга дает возможность определить суммарные химические формулы окислителя и восстановителя замедленно протекающей реакции перехода. Значениями Z_{Ox} и Z_{Red} выявляется закон действия масс предшествующего равновесия. Для рассматриваемого случая в процессе анодного растворения исходной формой является Zn^0 . Уравнение для константы равновесия в соответствии с определением и порядками реакций запишется в виде:

$$K_{Red} = \frac{[Red]}{[Zn^0] \cdot [Cl^-]^2 \cdot [H^+]}. \quad (6)$$

Отсюда концентрация восстановителя в анодном окислении равна:

$$[Red] = K_{Red} \cdot [Zn^0] \cdot [Cl^-]^2 \cdot [H^+]. \quad (7)$$

Химическую брутто-формулу Red находим из суммы:

$$Red = 1 \cdot Zn + 2 \cdot Cl + 1 \cdot H = HZnCl_2. \quad (8)$$

Аналогичное рассмотрение анодного процесса приводит к интермедиату с той же брутто-формулой:

$$K_{Ox} = \frac{[Ox]}{[ZnCl_3^-]^{0.5} \cdot [Cl^-]^{0.5} \cdot [H^+]}. \quad (9)$$

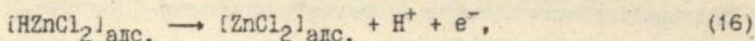
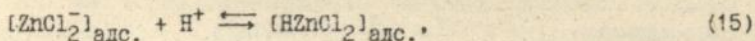
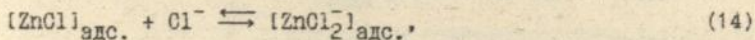
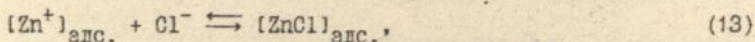
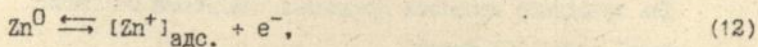
$$[Ox] = K_{Ox} \cdot [ZnCl_3^-]^{0.5} \cdot [Cl^-]^{0.5} \cdot [H^+] \quad (10)$$

$$Ox = 0.5 \cdot Zn + 0.5 \cdot Zn + 3 \cdot 0.5 \cdot Cl + 1 \cdot H + 0.5 \cdot Cl = HZnCl_2 \quad (11)$$

Очевидно, $[HZnCl_2]$ является наиболее устойчивым поверхностным интермедиатом из всех образующихся в процессе разряда-ионизации цинка на галлампном пленочном электроде в кислом хлоридном электролите. Дальнейший распад этого промежуточного соединения

под воздействием тока является лимитирующей стадией анодного и катодного процессов.

Исходя из установленных химических формул веществ, участвующих в реакции перехода, и порядков электрохимических реакций можно предположить следующий механизм анодного процесса:



Медленной является стадия, выражаемая уравнением (16). Все остальные стадии являются быстрыми и соответствующие реакции находятся в состоянии равновесия. Поэтому для тока как меры скорости реакции можно записать:

$$i_+ = k_R \cdot [\text{HZnCl}_2]_{\text{адс.}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \quad (18)$$

Все предшествующие химические стадии характеризуются соответствующими константами равновесия:

$$K_1 = \frac{[\text{HZnCl}_2]_{\text{адс.}}}{[\text{ZnCl}_2^-]_{\text{адс.}} \cdot [\text{H}^+]} \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{[\text{ZnCl}_2^-]_{\text{адс.}}}{[\text{ZnCl}]_{\text{адс.}} \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (20)$$

$$K_3 = \frac{[\text{ZnCl}]_{\text{адс.}}}{[\text{Zn}^+]_{\text{адс.}} \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (21)$$

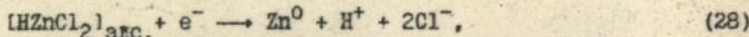
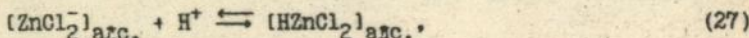
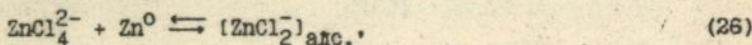
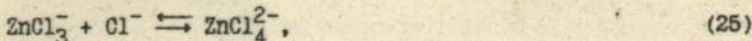
$$K_4 = \frac{[\text{Zn}^+]_{\text{адс.}}}{[\text{Zn}^0]_{\text{адс.}}} \quad (22)$$

Последовательно представляя выражения для цинксодержащих частиц уравнениями (18)–(22), получим следующее выражение для скорости анодного процесса:

$$i_+ = k_{\text{Red}} \cdot [\text{Zn}^0] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{H}^+] \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right), \quad (23)$$

где $k_{\text{Red}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot k_R$. Из полученного уравнения следуют экспериментально наблюдаемые порядки анодного процесса по компонентам электролита.

Для катодного процесса предложен следующий механизм:



Последняя стадия является медленной, остальные - быстрые. Поэтому для тока перехода имеем:

$$i_- = k_0 \cdot [\text{HZnCl}_2]_{\text{адс.}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \quad (29)$$

Аналогичная последовательная подстановка приводит к выражению для скорости катодного процесса, которое объясняет полученные порядки по компонентам электролита:

$$i_- = k_{\text{Ох}} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Zn}^0]^{0.5} \cdot [\text{ZnCl}_3^-]^{0.5} \cdot [\text{Cl}^-]^{0.5} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right). \quad (30)$$

В главе 5 иложены результаты определения коэффициентов разделения цинка и сопутствующих ему примесей при электролизе и дистилляции. Исследование совместного разряда цинка и металлов-примесей проводили методом электролиза с контролем количества пропущенного электричества, на основании поляризационных измерений и данных химического анализа катодов, анодов и электролита.

Для оценки коэффициента разделения используется формула:

$$K_p = \exp\left(\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot T}\right). \quad (31)$$

Однако получаемые коэффициенты разделения сильно завышены и, очевидно, могут наблюдаться лишь при бесконечном времени контакта фаз. Поэтому оценку K_p проводили и по другим соотношениям, приближенным к реальным условиям электролиза. Соотношение

$$\lg K_p^k = \frac{F[(pE_{\text{M}^{D+}}^0 / M^{O-2E^0} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0) - (pE_{\text{M}^{D+}}^0 / M^{O-2E^0} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0)]}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (32)$$

получено из термодинамического, а соотношение

$$K_p = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{J_1^0}{J_2^0} \cdot \exp[-\beta_1 \cdot (E - E_1^0) + \beta_2 \cdot (E - E_2^0)] \quad (33)$$

из кинетического рассмотрения процессов на электроде. Кроме них были рассчитаны экспериментальные реальный (34) и интегральный (35) коэффициенты разделения

$$\xi = \frac{J_M \cdot Q_M}{I_{Zn} \cdot Q_{Zn}} \quad (34)$$

$$\nu_{p1} = \frac{C_{Zn,k}}{C_{M,k}} \cdot \frac{C_{M,a}}{C_{Zn,a}} \quad (35)$$

Показано, что расчетные коэффициенты разделения цинка и Cd, Pb, Sn, In, Mn и экспериментальные удовлетворительно согласуются между собой ($K_p^1 = 1.643 \cdot 10^4 - 6.224 \cdot 10^{18}$). Получены зависимости реального коэффициента разделения от плотности поляризующего тока для систем Zn-Cd и Zn-Pb. Для кадмия коэффициенты разделения возрастают при уменьшении рабочей плотности тока. График зависимости коэффициента разделения от плотности тока в координатах $j - \lg 1/\xi_{Cd}$ представляет собой прямую линию

$$\lg 1/\xi_{Cd} = -3.8503 + 11.25 \cdot j, \quad (36)$$

и пересекает ось плотностей тока в точке, соответствующей реальному коэффициенту разделения $\xi_{Cd} = 7084$ ($1/\xi_{Cd} = 1.412 \cdot 10^{-4}$). Для свинца реальный коэффициент разделения с повышением рабочей плотности тока растет, график зависимости в координатах $j - \lg 1/\xi_{Pb}$ также является прямой для рабочих плотностей тока меньше 0.04 mA/cm^2 :

$$\lg 1/\xi_{Pb} = -2.295 - 16.73 \cdot j, \quad (37)$$

Для нахождения предельного значения коэффициента разделения проводили аппроксимацию начального участка зависимости $1/\lg j = F(\lg(\lg \xi_{Pb}))$ на значение $1/\lg j = 0$. Предельный коэффициент разделения для свинца, полученный при аппроксимации равен $\xi_{Pb} = 1.539 \cdot 10^5$ ($1/\xi_{Pb} = 6.499 \cdot 10^{-6}$).

Рассмотрено поведение примесей при удалении следов галлия из высокочистого цинка. Коэффициент разделения при дистилляции также поддается теоретическому расчету и экспериментальному изучению. Его оценивали по формулам:

$$\alpha = \frac{P_2^0}{P_1^0} \cdot \gamma_2 \quad (38)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\left\{ \sqrt{-\Delta H_{\text{исп.},1} \cdot (V_2/V_1)} - \sqrt{-\Delta H_{\text{исп.},2}} \right\}^2 / R \cdot T, \quad (39)$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ - энтальпия испарения; V - мольный объем.

$$\alpha = \frac{y}{1-y} : \frac{x}{1-x}, \quad (40)$$

где x - мольная доля примеси в жидкости, а y - мольная доля той же примеси в равновесном с жидкостью паре. Расчетные и экспериментально найденные коэффициенты разделения при дистилляции приведены в табл.2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные коэффициенты разделения при дистилляции при пониженном давлении.

Система	$\alpha_{1,2}(\gamma=1)$	$\alpha_{1,2}(\gamma \text{ из } 39)$	$\alpha_{1,2}(\text{Л-Д})$	$\alpha_{\text{эксп.}}$
Zn-Ga	$1.96 \cdot 10^{10}$	$1.06 \cdot 10^9$	$1.65 \cdot 10^8$	> 23350
Zn-Cd	0.0867	0.0208	0.0152	0.0676
Zn-Pb	$2.17 \cdot 10^5$	$1.31 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	1668
Zn-Sn	$2.68 \cdot 10^{13}$	$6.49 \cdot 10^{12}$	$5.48 \cdot 10^{11}$	> 23350
Zn-In	$1.46 \cdot 10^8$	$1.27 \cdot 10^8$	$3.85 \cdot 10^7$	7783
Zn-Mn	$1.27 \cdot 10^{10}$	$3.58 \cdot 10^7$	$1.17 \cdot 10^7$	14594
Zn-Cu	$2.44 \cdot 10^{14}$	$4.11 \cdot 10^{10}$	$1.42 \cdot 10^9$	> 116750

* Л-Д - расчет на основании теории парных взаимодействий.

Величины экспериментальной и теоретической зависимости изменяются синбатно. Коэффициент эффективности реальной дистилляции по отношению к коэффициенту, рассчитанному из модели парных взаимодействий, составляет 19.8 - 22.5%. В случае Галлия коэффициент разделения таков, что даже при содержании в недистиллированном цинке 0.05 %масс. в дистилляте его содержание составляет $2 \cdot 10^{-6}$ %масс. и менее.

В главе 6 изложены результаты разработки метода рафинирования цинка до высокой чистоты. Всеми свойствами жидкого галламанного электрода, а именно - высокий коэффициент диффузии в жидкой фазе, перераспределение примесей в пределах жидкой фазы, отсутствие эффекта накопления примесей на поверхности, приобретение сплавом потенциала цинка, обладает также пленочный галламаный электрод. Поэтому разделительная способность при электролизе с пленочным галламаным анодом должна быть близка к высокой разделительной способности жидкого галламанного электрода,

а расход дорогостоящего галлия в сотни раз ниже. Нарботку опытной партии высокочистого цинка осуществляли посредством электролиза с пленочным анодом.

В процессе электролиза катодные дендриты цинка в течение первой недели отбрасывали, так как в это время происходила очистка электролита от примесей по способу форэлектролиза. Результаты анализа полученного цинка на начальных стадиях электролиза приведены в табл.3.

Таблица 3.

Результаты анализа полученного цинка
на начальных стадиях электролиза

Время элек-тро-лиза, сут.	Содержание примесей, %					
	Cd	Pb	Ga	Fe	Sn	Cu
1	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0.2	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
2	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.018	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$
3	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$
5	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 8 \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$
7	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$\leq 2.3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$\leq 8 \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$
10	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$\leq 2.3 \cdot 10^{-5}$	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	$\leq 8 \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$

Как видно из результатов анализа в конечный продукт может попадать галлий из пленочного анода на уровне $\leq 2.3 \cdot 10^{-5}$ % масс. По сравнению с известным амальгамным электролитическим методом, галламный имеет преимущества при дистилляционном окончании - удалении следов галлия.

Ожидаемый экономический эффект от максимального использования разработанного способа получения высокочистого цинка определяется объемами производства. Расчет экономического эффекта от использования предлагаемого способа по сравнению с базовым объектом проводили исходя из следующего прогноза годовой потребности в высокочистом цинке: ЦВ-00 - 150 тонн/год; ЦВ-000 - 20 тонн/год; ЦВ-0000 - 10 тонн/год и ЦВ-00000 - 2 тонны/год. Суммарный экономический эффект составит 240 тис.руб./год.



Таким образом, предлагаемый электролиз кислого цинкового хлоридного электролита с галлачным цинковым пленочным анодом является высокоэффективным и экономически прибыльным процессом рафинирования цинка до высокой чистоты. Его комбинирование с дистилляционными методами позволяет получить высокочистый металл высших марок.

ВЫВОДЫ

1. Изучено электрохимическое поведение цинка в условиях его электрохимического рафинирования до высокой чистоты в предложенном кислом аммонийно-хлоридном электролите. Установлен механизм разряда-ионизации цинка на галлачном электроде и разработаны теоретические основы для получения высокочистого цинка электролизом с пленочными и жидкими галлачными электродами.

2. Изучено коррозионное поведение галлачного цинкового электрода в кислом аммонийно-хлоридном электролите, предложена модель коррозионного поведения и сделан вывод о диффузионных ограничениях процесса коррозии в водном растворе. Определены катодные и анодные выходы по току цинка при различных концентрациях компонентов электролита. При анодном растворении цинка на галлачном электроде зафиксирован отрицательный дифференц-эффект.

3. На основе изучения электрохимического поведения галлачных электродов проведена оптимизация состава электролита для рафинирования цинка и найден оптимальный состав кислого аммонийно-хлоридного электролита, обеспечивающего выход цинка по току близкий к 100%.

4. На основании поляризационных измерений определены кинетические параметры разряда-ионизации цинка на галлачном пленочном вращающемся дисковом электроде: токи обмена, наклоны тафелевских участков поляризационных кривых, коэффициент перехода, начальная энергия активации и предельное перенапряжение. Установлен одноэлектронный характер элементарного электрохимического акта.

5. Изучено поведение галлачного электрода после достижения области предельного перенапряжения. Экспериментально обнаружено, что рост тока в этом случае ограничивается возможностями переноса вещества через межфазную границу в результате образования новой фазы.

6. Определены порядки катодных и анодных реакций по компонентам электролита. На основании выявления кинетики разряда-ионизации цинка на галлажном пленочном ВДЭ установлен механизм анодного и катодного процессов. Установлено, что электроактивной частицей, участвующей в замедленных стадиях обоих процессов является $[H_2ZnCl_2]$, содержащая одновалентный цинк.

7. Проведен теоретический расчет на основании термодинамических и кинетических данных и экспериментальное изучение коэффициентов разделения цинка и металлов-примесей при электролизе. Определена рабочая область плотностей тока для рафинирования цинка до высокой чистоты.

8. Проведено электролитическое рафинирование цинка до высокой чистоты с применением пленочного галлажного анода и твердого катода. Нарботаны опытные партии высокочистого цинка. Проведена оценка экономического эффекта от использования разработанных электролитических способов рафинирования цинка до высокой чистоты на основе существующих цен на цинк.

9. Проведена теоретическая оценка и экспериментальное изучение коэффициентов разделения цинка от следов галлия и других металлов-примесей путем дистилляции. Показано, что методы электролиза и дистилляции дополняют друг друга и позволяют получать сверхчистый цинк. Полученные результаты предложено использовать в технологических целях для получения высокочистого цинка.

Основное содержание диссертации изложено
в следующих работах :

1. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Огородничук В.И., Сланов А.Г., Шинкаренко А.Д., Войцехович Р.И. Способ получения цинка высокой чистоты. А.с. N 1669219 СССР, Заявл. 24.07.89., N 4737189/02/100768, МКИ С22В 17/06.

2. Козин Л.Ф., Бережной Е.О. Скорость коррозии галламы цинка в хлоридных электролитах.// Укр. хим. журнал, 1991.- Т.57.- N 1.- С.43-47.

3. Бережной Е.О., Козин Л.Ф. Изучение скорости испарения цинка при различных значениях температуры и давления инертного газа.// Высокочистые вещества, 1991, N 3, С.196-202.

4. Козин Л.Ф. Бережной Е.О. Выходы по току цинка на галламенных электродах в кислых хлоридных электролитах.// Укр. хим. журнал, 1991, Т.57.- №.- С.834-839.

5. Бережной Е.О., Козин Л.Ф., Городынский А.В. Кинетические параметры электродных процессов на галламенном цинксоодержащем электроде в концентрированном хлоридном растворе.// Труды Всесоюзной Школы по электрохимии.- Т.ИІ.- Свердловск: УрО АН СССР.- 1991.- С.166-168 .

6. Бережной Е.О., Козин Л.Ф. Изучение коэффициентов разделения цинка и кадмия при электролизе кислого хлоридного электролита с жидкими галламенными электродами.// Укр. хим. журнал, 1991, Т.57.- N 10.- С.1091-1096.

Подписано в печать 11.11.91.

Формат 60x84/16. Бум.офс. Офс.печ.

Усл.печ.л. 0,9.Уч.-изд.л. 1,0. Тираж 100 экз.

Зак. № 276. Бесплатно.

Полиграфический участок Ин-та экономики АН УССР.

252011, Киев-11, ул.Панаса Мирного,28.

ABDUS

ОТДЕЛ ЗАДАНИЙ
1977

ОТДЕЛ 2

На правах рукописи

Омаров Исмаилов Омаров

ОМАРОВ ИСМАИЛОВ ОМАРОВ
ИСМАИЛОВ ОМАРОВ ИСМАИЛОВ
ИСМАИЛОВ ОМАРОВ ИСМАИЛОВ
ИСМАИЛОВ ОМАРОВ ИСМАИЛОВ

ИСМАИЛОВ - Организация труда

Диссертация

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

АВ 30.293

АВ 30.293

Бесплатно.

1. Кошкин Л. П., Барановский Л. В., Оттолевицкий В. К., Шенков А. П., Шенкович И. Д., Воронкович Р. Л. Система автоматического управления мощностью АЭС с реактором ООСР. Докл. АН УССР, 1961, № 11, с. 100-104.
2. Кошкин Л. П., Барановский Л. В. Система автоматического управления в реакторах ООСР. // Докл. АН УССР, 1961, № 11, с. 105-107.
3. Барановский Л. В., Кошкин Л. П., Шенков А. П., Шенкович И. Д. Система автоматического управления в реакторах ООСР. // Докл. АН УССР, 1961, № 11, с. 108-110.
4. Кошкин Л. П., Барановский Л. В. Система автоматического управления в реакторах ООСР. // Докл. АН УССР, 1961, № 11, с. 111-113.
5. Барановский Л. В., Кошкин Л. П., Шенков А. П., Шенкович И. Д. Система автоматического управления в реакторах ООСР. // Докл. АН УССР, 1961, № 11, с. 114-116.
6. Барановский Л. В., Кошкин Л. П. Система автоматического управления в реакторах ООСР. // Докл. АН УССР, 1961, № 11, с. 117-119.

С. Барановский

Книгобесп. экз. - 17 шт.