

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Н. П. Иванова, И. А. Великанова**

# **ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ**

**Электронный конспект лекций  
для студентов специальности 1-48 01 04  
«Технология электрохимических производств»**

Минск 2010

УДК 669.053.4.087(042.4.034.44)

ББК 34.3я73

И21

Рассмотрено и рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кандидат химических наук,

доцент кафедры химии УО «БГАТУ» *И. Б. Бутылина*;

кандидат химических наук,

заведующий лабораторией композитов ГНУ ИОНХ НАН Беларуси

*А. Н. Третьяк*

**Иванова, Н. П.**

И21 Гидроэлектрометаллургия : электронный конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. А. Великанова. – Минск : БГТУ, 2010. – 103 с.

Содержит тексты лекций по разделу «Гидроэлектрометаллургия» дисциплины «Электрохимический синтез и гидроэлектрометаллургия».

В конспекте лекций рассмотрены механизмы процессов электрохимического рафинирования, электроэкстракции и контактного вытеснения металлов; изложены основы электролитического производства цинка, кадмия, марганца, меди, железа, никеля, кобальта, олова и свинца, металлических порошков, способы получения тугоплавких и благородных металлов.

Предназначено для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств».

УДК 669.053.4.087(042.4.034.44)

ББК 34.3я73

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2010  
© Иванова Н. П., Великанова И. А., 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ.....	6
1.1. Характеристика основных методов гидроэлектрометаллургии.....	6
1.2. Механизм процессов электрохимического рафинирования с твердыми электродами .....	7
1.2.1. Влияние электроположительных примесей .....	11
1.2.2. Влияние электроотрицательных примесей.....	12
1.3. Механизм процессов электроэкстракции с твердыми электродами .....	13
1.4. Механизм процессов электрорафинирования и электро-экс- тракции с жидкими электродами (амальгамная металлургия) 15	
1.5. Условия осуществления процесса электролиза .....	18
1.5.1. Электролит .....	19
1.5.2. Параметры электролиза .....	20
1.5.3. Электроды .....	21
1.5.4. Диафрагмы и мембраны .....	24
1.5.5. Питание ванн электролитом.....	26
1.5.6. Соединение электролизеров с источниками тока.....	27
1.6. Контактное вытеснение металлов, или цементация.....	28
1.6.1. Цементация металла электроотрицательным металлом.....	28
1.6.2. Цементация металла водородом .....	31
2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЦИНКА.....	32
2.1. Способы производства цинка .....	32
2.2. Электрохимические свойства цинка.....	34
2.3. Процесс электролиза в электроэкстракции цинка.....	37
3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАДМИЯ.....	40
4. ЭЛЕКТРОЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ МАРГАНЦА.....	41
5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ.....	44
5.1. Способы производства меди.....	45
5.2. Электрохимические свойства меди.....	45
5.3. Электрорафинирование меди .....	48
5.4. Электроэкстракция меди.....	55
6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ.....	57

6.1. Условия электролитического получения металлических порошков .....	59
6.2. Электродные материалы для получения металлических порошков .....	61
6.3. Электрохимическое получение губчатых осадков меди и цинка .....	62
7. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА .....	65
7.1. Способы производства металлов .....	65
7.2. Электрохимические свойства металлов группы железа .....	66
7.3. Процесс электролиза в электрорафинировании никеля .....	69
7.4. Электрорафинирование кобальта и железа .....	73
7.5. Получение металлов высокой чистоты .....	74
8. ЭЛЕКТРОЛИЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОЛОВА И СВИНЦА .....	74
8.1. Электрорафинирование свинца .....	75
8.2. Электрорафинирование олова .....	76
8.3. Регенерирование олова из белой жести .....	77
9. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ .....	79
9.1. Общие сведения .....	79
9.2. Электролиз в металлургии благородных металлов .....	81
10. ПОЛУЧЕНИЕ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ .....	85
11. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ .....	88
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	92
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	100
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 .....	101
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 .....	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	103

## ВВЕДЕНИЕ

Извлечение металлов из руд осуществляется в основном с помощью процессов пирометаллургии и гидрометаллургии.

Гидрометаллургия основана на извлечении соединений металлов из руд и концентратов водными растворами различных реагентов при низких температурах. При селективном действии реагентов в раствор переходят главным образом полезные компоненты; пустые породы практически не растворяются.

Одним из важных преимуществ гидрометаллургических методов является то, что они часто позволяют более полно перерабатывать бедные полиметаллические руды с отдельным получением всех полезных компонентов, а основного – в виде продукта высокой чистоты.

Электролитическое извлечение металлов из водных растворов их соединений во многих случаях является завершающей стадией ряда металлургических процессов. Электролиз играет большую роль в производстве таких металлов, как медь, цинк, никель, марганец, кадмий, свинец, хром, олово, висмут и др.

Промышленное развитие гидроэлектрометаллургии получила в конце XIX в. после появления мощных источников тока.

Гидроэлектрометаллургия находит применение в ресурсо- и энергосберегающих технологиях, в том числе и в Республике Беларусь. Это электрохимическое извлечение алмазных порошков и цветных металлов из алмазно-металлических композиций (Институт порошковой металлургии Республики Беларусь), электрохимическая переработка радиоэлектронного лома с извлечением драгоценных металлов – золота, серебра, палладия (НПРУП «Унидрагмет БГУ»). На стадии разработки находится технология комплексной переработки и утилизации отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов с извлечением свинца и его сплавов.

# 1. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ

## 1.1. Характеристика основных методов гидроэлектрометаллургии

**Гидроэлектрометаллургия** – область металлургии, охватывающая промышленные способы получения металлов и сплавов с помощью электрохимических процессов. Гидроэлектрометаллургическими способами получают многие металлы – Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Mn, Pb, Sn, Bi, Sb, Cr.

Гидроэлектрометаллургические процессы делятся на 3 группы:

- 1) электрорафинирование;
- 2) электроэкстракция;
- 3) цементация, или контактное вытеснение металла.

При **электрорафинировании** металл, предварительно полученный пирометаллургическим методом, подвергается электрохимической очистке.

**Технологическая цепочка при электрорафинировании:** черновой металл с примесями → отлитые аноды → электролиз (анод растворяется, целевой металл осаждается на катоде, примеси либо остаются на аноде, либо переходят в раствор).

**Электроэкстракция** – выделение металла из раствора электрохимическим путем. Руду или концентрат растворяют, затем ведется электролиз с нерастворимыми анодами (в отличие от электрорафинирования).

Основным процессом электрорафинирования и электроэкстракции является электролиз.

**Электролиз** – совокупность процессов электрохимического окисления-восстановления, происходящих на погруженных в электролит электродах при прохождении электрического тока.

На катоде происходит восстановление ионов металла:  $M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M^0$ .

На аноде протекает окисление металла в случае растворимого анода ( $M^0 - ze^{-} \rightarrow M^{z+}$ ) или компонентов электролита в случае нерастворимого анода.

В качестве электродных материалов используются твердые тела (металлы, сплавы) и жидкие электроды из ртути и ее сплавов (амальгамная металлургия).

**Цементация (контактное вытеснение)** – восстановление металла другим, более электроотрицательным металлом или водородом без электролиза.

**Достоинства** гидроэлектрометаллургических методов:

1. Получение металлов высокой чистоты.
2. Возможность переработки бедных руд.
3. Комплексная переработка руд. Например, наряду с Zn получают Cd, Pb, соли Cu и Co, ряд редких металлов и концентратов, а также  $H_2SO_4$ .

Гидроэлектрометаллургические процессы состоят из двух основных стадий: подготовки электролита и извлечения из него металла.

**Подготовка электролита** включает следующие основные операции:

- обжиг руды или концентрата;
- выщелачивание продукта обжига отработанным электролитом;
- очистка раствора от нежелательных компонентов.

Обжиг проводится с целью перевода основного компонента в форму, более удобную для выщелачивания.

Выщелачивание проводится с целью разделения компонентов огарка между раствором и остатком от выщелачивания. Как правило, при выщелачивании в раствор переходит рафинируемый металл и другие металлы, остаются оксиды Pb, Ca, Al. Выщелачиванием называется процесс извлечения твердого вещества жидкостью.

Очистка раствора от вредных для электролиза примесей проводится различными методами: осаждением малорастворимых соединений, контактным вытеснением, экстракцией, адсорбцией, ионным обменом и электрохимическими методами.

**Извлечение металла** из подготовленного электролита осуществляется электролизом или цементацией.

## 1.2. Механизм процессов электрохимического рафинирования с твердыми электродами

Продуктами рафинирования являются катодный металл, компоненты электролита и анодный шлам (нерастворимая часть анода). Составляющие анодного металла распределяются между этими тремя продуктами в соответствии с их потенциалами и скоростями растворения.

Электродный потенциал под током ( $E_i$ ) описывается уравнением

$$E_i = E_p + \eta, \quad (1)$$

где  $E_p$  – равновесный потенциал электрода, значение которого определяется по уравнению Нернста, В;  $\eta$  – поляризация электрода, В ( $\eta_k < 0$ ;  $\eta_a > 0$ ).

Скорость растворения анода зависит от плотности тока обмена ( $i_0$ ), температуры ( $t$ ) и других параметров.

Потенциал анода является компромиссным, но в большей степени обусловлен потенциалом растворения основного металла.

В табл. 1 приведены стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах.

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы [6]

Металл	$E^0$ , В	$M^{z+}/M$
Au	1,692	$Au^+/Au$
Ag	+0,799	$Ag^+/Ag$
Hg	+0,797	$Hg^{2+}/Hg$
Cu	+0,342	$Cu^{2+}/Cu$
Sb	+0,212 [1]	Sb (III)/Sb
As	+0,248	$HAsO_2, H^+/As, H_2O$
Bi	+0,308	$Bi^{3+}/Bi$
H <sub>2</sub>	0	pH=0
Pb	-0,126	$Pb^{2+}/Pb$
Sn	-0,137	$Sn^{2+}/Sn$
Ni	-0,257	$Ni^{2+}/Ni$
Co	-0,280	$Co^{2+}/Co$
Cd	-0,403	$Cd^{2+}/Cd$
Mn	-1,185	$Mn^{2+}/Mn$
Fe	-0,447	$Fe^{2+}/Fe$
Cr	-0,744	$Cr^{3+}/Cr$
Zn	-0,762	$Zn^{2+}/Zn$

При электрорафинировании основного металла более электроположительные металлы останутся в шламе, а более электроотрицательные перейдут в раствор вместе с основным металлом. На катоде совместно с основным металлом разрядятся ионы более электроположительных металлов (если они присутствуют в растворе), а более электроотрицательные накопятся в растворе.

**Пример.** Электрорафинирование никеля из сернокислого раствора. Анод – черновой никель с примесями металлов.

*Анодный процесс:* в шламе остаются Au, Ag, Hg, Cu, Bi, Sb, Pb, Sn; в раствор переходят  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ .



*Катодный процесс:* на катоде восстанавливается  $\text{Ni}^{2+}$ , электроположительные примеси (например,  $\text{Cu}^{2+}$ , если присутствует в растворе) и водород.

Если перенапряжение восстановления электроотрицательных примесей меньше (по абсолютному значению), чем никеля,  $|\eta_{\text{M}}| < |\eta_{\text{Ni}}|$ , то возможно и их восстановление на катоде. Например,  $\eta_{\text{Fe}}^{\text{K}} = -0,2 \text{ В}$ ;  $\eta_{\text{Fe}}^{\text{K}} = -0,4 \text{ В}$ . Определим потенциал катода при электровосстановлении никеля по формуле (1), предварительно рассчитав равновесный потенциал по уравнению Нернста

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{P}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$  – стандартный электродный потенциал никеля;  $a_{\text{Ni}^{2+}}$  – активность ионов никеля в растворе,  $a_{\text{Ni}^{2+}} \approx 1$  при электрорафинировании.

Равновесный и потенциал разряда никеля составят:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{P}} = -0,257 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = -0,257 \text{ В};$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{i}} = -0,257 - 0,4 = -0,657 \text{ В}.$$

Примем молярную концентрацию примеси  $\text{Fe}^{2+}$  (при ее накоплении) 0,1 моль/л,  $a_{\text{Fe}^{2+}} \approx 0,1$ . Тогда равновесный и потенциал железа под током составят:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = -0,447 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,476 \text{ В};$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{i}} = -0,476 - 0,2 = -0,676 \text{ В}.$$

Значения потенциалов разряда железа и никеля близки, т. е. происходит их совместное осаждение на катоде.

В растворе накапливаются электроотрицательные ионы ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.).

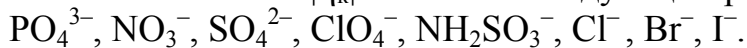
**Структура поликристаллического катодного осадка** зависит от следующих факторов:

- 1) природы осаждаемого металла или его электрохимических свойств (электрохимические свойства металлов приведены в табл. 2);
- 2) плотности тока, увеличение которой в области электрохимической кинетики приводит к получению более мелкокристаллических осадков;
- 3) кристаллической структуры катода.

На катоде может наблюдаться эпитаксиальный рост кристаллов – повторение структуры основы катода, если катод выполнен из того же материала, что и металл;

4) состава раствора, наличия ПАВ.

Влияние состава раствора проявляется в уменьшении перенапряжения восстановления  $|\eta_{\text{к}}|$  металла в следующем ряду анионов:



Одновременно растет склонность к образованию крупнокристаллических осадков. Введение ПАВ в раствор, как правило, повышает перенапряжение восстановления металла и способствует получению более мелкокристаллических осадков.

Различают 4 типа кристаллических осадков:

1) изолированные кристаллы, ориентированные в направлении поля (дендриты, порошки);

2) кристаллы, ориентированные к основе (грубодисперсные осадки);

3) текстурированные компактные осадки, ориентированные в направлении поля (тонкодисперсные столбчатые осадки);

4) неориентированные мелкодисперсные осадки.

Предпочтительная ориентация кристаллов образует *текстуру осадка* с общим направлением или осью текстуры. Ось текстуры в осадках металлов обычно совпадает с нормалью к плоскости осадка.

В табл. 2 приведены основные электрохимические свойства металлов.

Таблица 2

Электрохимические свойства металлов (в простых растворах)

I группа	II группа	III группа
Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn, Mn	Bi, Cu, Zn	Fe, Co, Ni
Низкое перенапряжение разряда $ \eta_{\text{м}} : n \cdot 10^{-3}$ В. Высокая плотность тока обмена $i_0$	$n \cdot 10^{-2}$ В	Высокое $ \eta_{\text{м}} : n \cdot 10^{-1}$ В. Низкая $i_0$
Осадки грубодисперсные, средний размер зерна $\geq 10^{-5}$ м	Средний размер зерна осадка $10^{-5} - 10^{-6}$ м	Осадки мелкокристаллические, средний размер зерна $\leq 10^{-7}$ м
Высокое перенапряжение выделения $\text{H}_2 -  \eta_{\text{H}_2} $	–	Низкое $ \eta_{\text{H}_2} $
Высокий $\text{В}_{\text{ТМ}} \rightarrow 100\%$	–	$\text{В}_{\text{ТМ}} < 100\%$

### 1.2.1. Влияние электроположительных примесей

Наличие в растворе более электроположительных металлов, чем основной металл, приводит к их восстановлению на катоде. Рассмотрим поляризационные кривые (ПК) совместного выделения двух ионов (рис. 1):  $M_1$  – основной (целевой) металл;  $M_2$  – электроположительная примесь.

При потенциале катода  $E_k$  – катодная плотность тока  $i_k$ , при которой разряжается основной металл  $M_1$  с током  $i_1$  и металл-примесь  $M_2$  со скоростью, отвечающей  $i_{пр}$ , т. е. скорость лимитируется диффузией ионов  $M_2^{z+}$  к катоду (рис. 1). В этом случае содержание примеси в катодном металле  $A_{прим}$  (в %) определяется по формуле

$$A_{прим} = \frac{KC}{i} 100, \quad (3)$$

где  $K$  – константа скорости диффузии ионов примеси;  $C$  – концентрация примеси в растворе, моль·эquiv/л;  $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>.

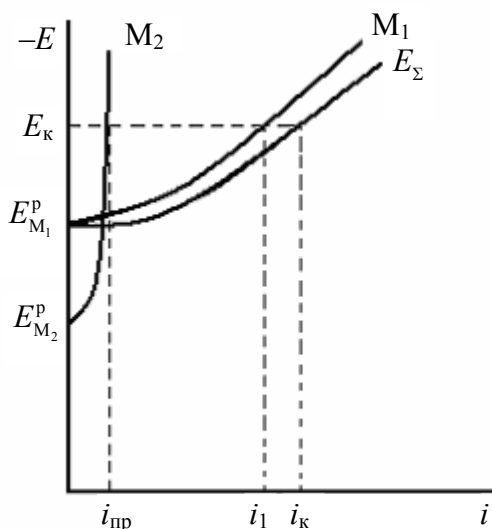


Рис. 1. Поляризационные кривые совместного выделения двух ионов

Выход по току металла находится по формуле

$$В_{тj} = \frac{i_j}{\sum_{j=1}^n i_j}.$$

Выход по току целевого металла

$$V_T = \frac{i_1}{i_1 + i_{пр}}$$

При выделении металла-примеси на предельном токе диффузии образуются мелкодисперсные порошкообразные включения. Такие включения опасны, т. к. они нарушают нормальный рост кристаллов основного металла и облегчают выделение водорода, если обладают малым  $\eta_{H_2}$ . В результате снижается выход по току основного металла.

При осуществлении процесса электролиза при низких плотностях тока до  $i_{пр}$  (или при плотностях от  $E_{M_2}^p$  до  $E_{M_1}^p$ ) на катоде будет осаждаться только электроположительный металл  $M_2$ . На этом основан процесс селективного электролиза, с помощью которого проводится очистка электролита от электроположительных примесей.

### 1.2.2. Влияние электроотрицательных примесей

Электроотрицательные примеси:

1) участвуют в построении двойного электрического слоя (ДЭС) и этим затрудняют разряд основного металла (т. е. увеличивается  $\eta_M$ );

2) могут изменять ионную силу раствора и активность основных ионов;

3) могут участвовать в катодном процессе, если потенциал восстановления основного металла  $M_1$  и металла-примеси  $M_2$  одинаковы:

$$E_{M_1}^0 = E_{M_2}^0. \quad (4)$$

С учетом уравнений (1) и (2) уравнение (4) примет вид

$$E_{M_1}^0 + \frac{2,3RT}{z_1F} \lg \prod_i a_i^{v_i} + \eta_{M_1} = E_{M_2}^0 + \frac{2,3RT}{z_2F} \lg \prod_i a_i^{v_i} + \eta_{M_2}. \quad (5)$$

Уравнение (5) является условием совместного восстановления ионов двух металлов на катоде и используется при получении сплавов.

Восстановление двух ионов на катоде возможно при определенной концентрации более электроотрицательной примеси, которая осаждается при значительно меньшей поляризации, чем основной металл.

При потенциале отрицательнее  $E_A$  на долю примеси ( $M_2$ ) приходится большая плотность тока, т. к.  $\eta_{M_2}$  значительно ниже (рис. 2).

При смещении  $E_{M_2}^p$  в электроотрицательную сторону – отрицательнее  $E_K$  (поляризационная кривая  $M_2'$ ) – при потенциале  $E_K$  восстановление электроотрицательного металла происходить не будет.

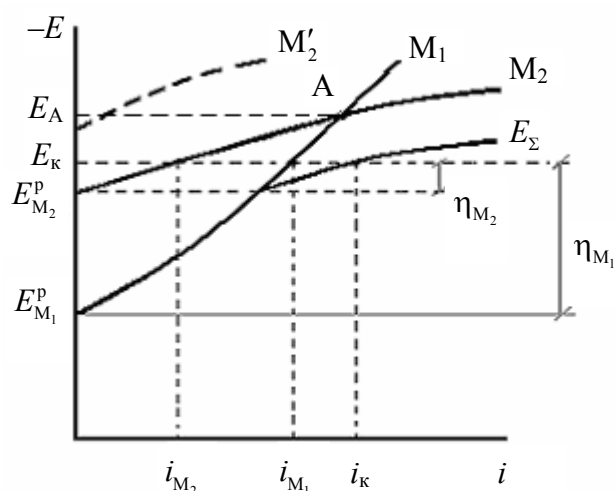


Рис. 2. Поляризационные кривые совместного осаждения основного металла  $M_1$  и металла-примеси  $M_2$ :  
 $E_k$  – потенциал катода;  $i_k$  – катодная плотность тока;  $\eta_{M_1}$  – поляризация основного металла;  $\eta_{M_2}$  – поляризация металла-примеси, которая значительно ниже

При накоплении вредных примесей необходимо очищать электролит. В первую очередь это относится к так называемой ведущей примеси, которая быстрее всего накапливается в растворе или же легче других примесей выделяется на катоде (например, вследствие малого перенапряжения).

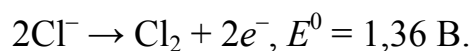
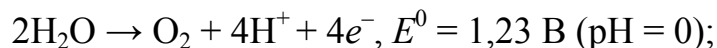
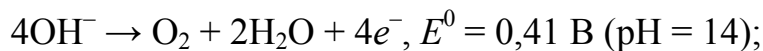
Некоторые органические вещества, не вводимые в электролит специально, могут приводить к получению осадков с большими внутренними напряжениями. В результате этого катодный осадок растрескивается и отслаивается.

### 1.3. Механизм процессов электроэкстракции с твердыми электродами

*Катодные процессы* при электроэкстракции аналогичны катодным процессам электрорафинирования. Основной процесс на катоде – восстановление металла:  $M^{z+} + ze^- \rightarrow M^0$ .

*Анодные процессы.*

Анод практически нерастворим. На аноде могут протекать следующие процессы:



Из равновесных потенциалов металлов следует, что при таких потенциалах должны растворяться следующие металлы: Fe, Pb, Cu, Ag и др.

Причина нерастворимости металла или сплава при анодной поляризации заключается в пассивности электрода (рис. 3).

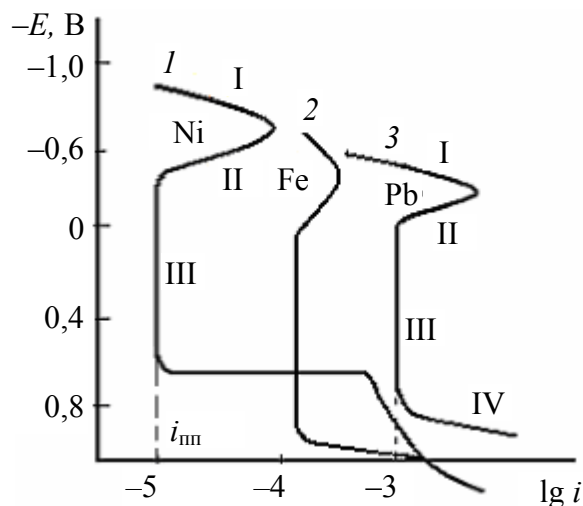
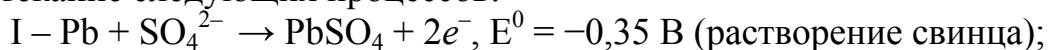


Рис. 3. Кривые анодной поляризации:

1 – для никеля в растворе 0,1 моль·экв/л  $K_2SO_4$ ; 2 – для железа в растворе 0,7 моль/л фенолсульфоната железа; 3 – для свинца в растворе, содержащем ионы  $SO_4^{2-}$

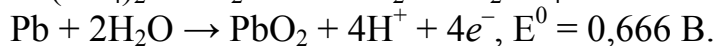
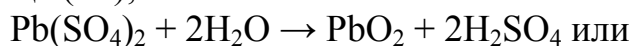
Рассмотрим анодную поляризационную кривую свинца в сернокислых средах. На характерных участках анодной кривой возможно протекание следующих процессов:



II – уменьшение скорости растворения в результате экранирования свинца малорастворимым  $PbSO_4$ ;

III – состояние пассивности. Скорость растворения резко уменьшается до плотности тока полной пассивации  $i_{пп}$ , потенциал быстро сдвигается в электроположительную сторону. При этих потенциалах возможны процессы [1]:

$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e^-$ , с последующим гидролизом сульфата свинца (IV);



IV – начинается выделение кислорода из воды:

$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ . Процесс выделения  $O_2$  протекает на поверхности  $PbO_2$ .

Потенциал пассивации, при котором наступает переход в пассивное состояние, и глубина пассивации, т. е. степень уменьшения скорости растворения, зависят от свойств металла и электролита.

В качестве нерастворимых анодов используют: в щелочных средах – никель, сталь; в сульфатных, нейтральных и кислых – свинец и его сплавы.

Электрод, покрытый пассивирующим слоем, продолжает взаимодействовать с электролитом. В системе металл – соединение – электролит поверхностные соединения постепенно растворяются и переходят в раствор, а металл окисляется с током полной пассивации  $i_{пп}$ , образуя новые порции малорастворимых соединений. Поэтому в катодном металле обнаруживается некоторое количество анодного металла. Для уменьшения растворимости в аноды вводят легирующие добавки: для свинца – Sb или Ag (1%); для углеродистой стали – Cr, Ni. В качестве нерастворимых анодов используют также оксидные материалы –  $PbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_3O_4$ .

#### 1.4. Механизм процессов электрорафинирования и электроэкстракции с жидкими электродами (амальгамная металлургия)

*Катодные процессы.*

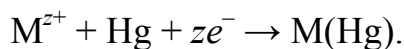
Катод – Hg и ее сплавы (амальгамы).

Особенности катодных процессов:

1. Перенапряжение выделения водорода на ртути  $|\eta_{H_2(Hg)}|$  имеет высокое значение и описывается уравнением

$$|\eta_{H_2(Hg)}| = 1,41 + 0,114 \lg i. \quad (6)$$

2. На катоде образуется сплав металла с ртутью, чем объясняется значительная деполяризация катодного процесса:

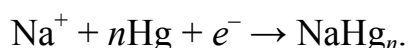


Ртуть в потенциалообразующей реакции не участвует. Потенциал амальгамного электрода зависит только от активности ионов металла в растворе ( $a_1$ ) и от активности металла в амальгаме ( $a_2$ ):

$$E^p = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (7)$$

где  $a_1$  – активность ионов металла в растворе;  $a_2$  – активность ионов металла в амальгаме.

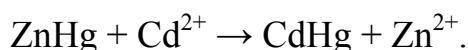
Оба эти обстоятельства позволяют выделять из водных растворов даже такой электроотрицательный металл, как натрий:



Стационарный потенциал амальгамы натрия отрицательный и составляет  $-1,84$  В, в то время как  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,714$  В.

**Деполаризация** – смещение потенциала разряда металла при образовании сплава на катоде в положительную сторону по отношению к индивидуальному металлу.

3. При достижении амальгамой насыщенного состояния ее потенциал уже не зависит от дальнейшего увеличения концентрации металла. Это свойство амальгам – сохранять потенциал более электроотрицательного металла, сплавленного с ртутью, – используется для процессов фазового обмена между электроотрицательным металлом амальгамы и ионом более электроположительного металла в растворе, например



*Анодные процессы.*

Анод – полиметаллическая амальгама (сплав ртути с несколькими металлами)

Замедленная доставка металла в амальгаме к поверхности раздела электрод (амальгама металла)/электролит обуславливает появление предельного тока растворения ( $i_d$ ). Его величина прямо пропорциональна концентрации металла в амальгаме:

$$i_d = kC_i, \quad (8)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го иона в амальгаме.

Поэтому полиметаллическую амальгаму можно растворять фракционно и этим путем разделять металлы.

Анодная кривая полиметаллической амальгамы в растворе  $0,1$  моль·экв/л  $\text{HClO}_4$  показана на рис. 4. При  $i = i_a$  растворяются Zn, Cd, Fe со своими предельными токами. При потенциале анода положительнее  $E_{2\text{Hg}^+/\text{Hg}}^0 = 0,797$  В, что может наблюдаться при высоких

плотностях тока, больших  $\sum_{i=1}^n i_{d_i}$ , может растворяться и сама ртуть.

Последовательность растворения полиметаллической амальгамы (Zn, Cd, Fe, Sn)Hg объясним следующей примерной оценкой потенциалов растворения каждого металла. Используем формулу (1) и данные табл. 1, 2; учитываем, что  $\eta_a > 0$ .



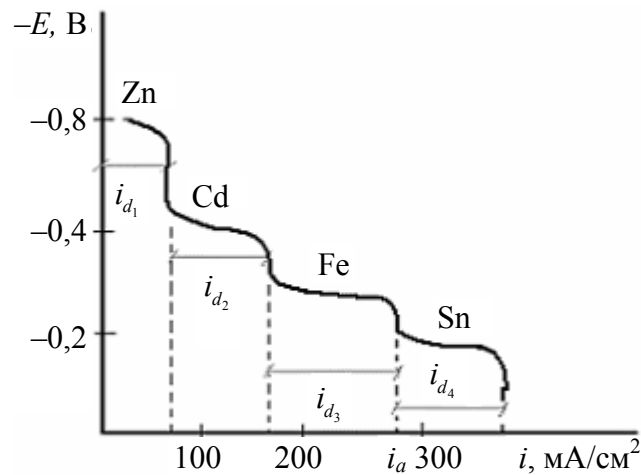


Рис. 4. Анодная кривая полиметаллической амальгамы в растворе 0,1 моль·экв/л  $\text{HClO}_4$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{P}} = -0,762 + 5 \cdot 10^{-2} \approx -0,712 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\text{P}} = -0,403 + 5 \cdot 10^{-3} \approx -0,398 \text{ В};$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = -0,447 + 0,2 \approx -0,247 \text{ В};$$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\text{P}} = -0,137 + 0,005 \approx -0,132 \text{ В}.$$

Таким образом, первым растворяется цинк, имеющий самый электроотрицательный потенциал, затем Cd, Fe и Sn.

На рис. 5, а приведена схема электролизера с горизонтальными электродами. Амальгама рафинируемого металла получается вне электролизера методом фазового обмена и подается в ванну для растворения. На катоде осаждается получаемый чистый металл, а в амальгаме накапливаются более электроположительные примеси. Более электроотрицательные примеси растворяются и остаются в растворе.

Существует также схема электролизера с вертикальными электродами (рис. 5, б). В этом случае амальгаму получают также вне ванны и подают затем в корыто ванны. В амальгаму погружены дисковые вращающиеся аноды из металла, хорошо смачиваемого амальгамой (сталь, медь, цинк). При вращении дисковые аноды амальгамируются, выносят на себе амальгаму из нижней части ванны в электролит, где рафинируемый металл растворяется и осаждается на неподвижных катодах.

В ряде случаев последовательно работает несколько электролизеров. Тогда первый из них подобен ртутным электролизерам для получения хлора на аноде и амальгамы на катоде (рис. 5, в). Образующаяся амальгама перетекает в следующий электролизер, где она уже является анодом.

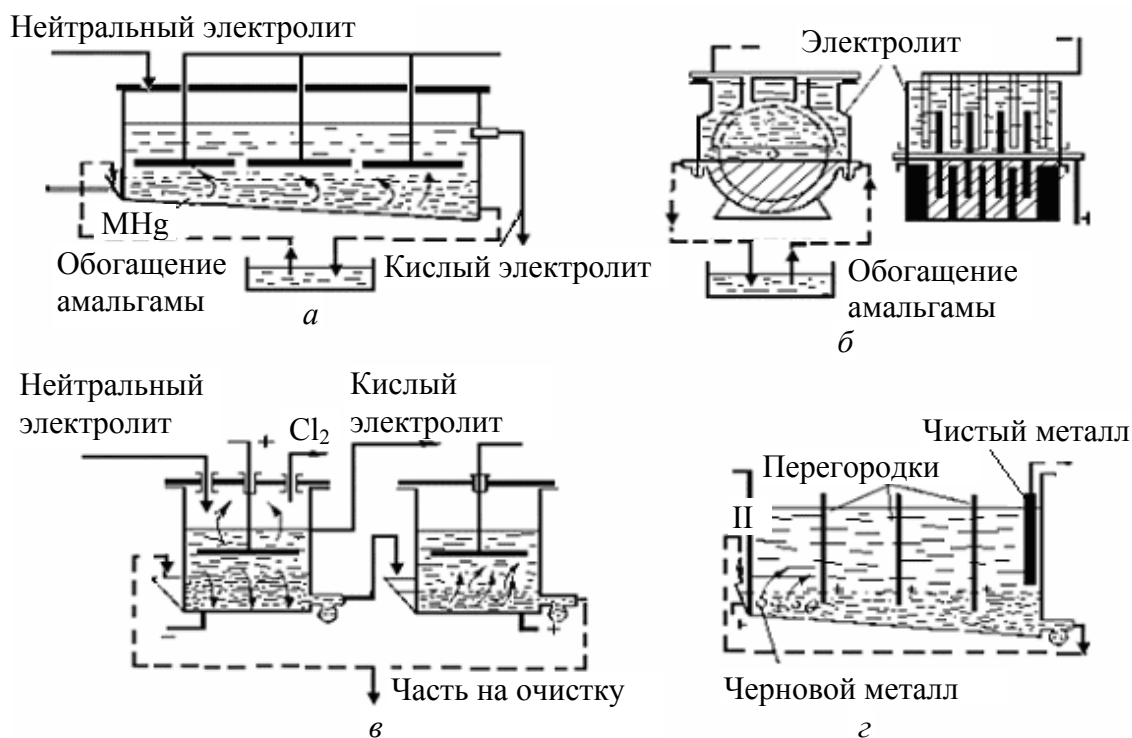


Рис. 5. Электролизеры, рекомендуемые в амальгамной металлургии:  
*а* – электролизер с горизонтальными электродами; *б* – электролизер с вертикальными электродами; *в* – последовательно включенные ванны с нерастворимыми твердыми ртутными анодами; *г* – ванна с биполярными электродами

Многоячейковая ванна показана на рис. 5, *г*. В первый отсек помещают куски рафинируемого (чернового) металла, который служит анодом. В раствор переходят более электроотрицательные металлы. На ртутном катоде первого отсека осаждается основной металл с некоторым количеством примесей. В растворе первого отсека содержится максимальное количество примесей металлов, более электроотрицательных, чем получаемый. Амальгама попадает во второй отсек, где она является анодом (амальгама – биполярный электрод). И в этом случае наиболее электроотрицательные металлы растворяются, в том числе и получаемый металл, а на катоде осаждается гораздо более чистый металл, чем в первом отсеке. В третьем и четвертом отсеках металл отличается повышенной чистотой.

### 1.5. Условия осуществления процесса электролиза

Для осуществления процесса электролиза для гидроэлектрометаллургических процессов необходим правильный подбор электролита, параметров электролиза, электродов. При необходимости в гидро-

электromеталлургии используют диафрагмы и мембраны, выбирают определенные схемы питания ванн электролитом и соединения электролизеров с источниками тока.

### 1.5.1. Электролит

Обычно в состав электролита входят:

- соль данного металла, которая должна иметь хорошую растворимость, быть недефицитной, нетоксичной;
- электропроводящие добавки – кислоты, щелочи, соли натрия или калия;
- буферные добавки, которые вводят для поддержания pH, чаще всего это борная кислота, янтарная кислота, сульфат аммония и др.;
- активаторы (депассиваторы) анодного процесса растворения металлов – галогенид-ионы;
- поверхностно-активные вещества (ПАВ), необходимые для увеличения катодного перенапряжения с целью получения более компактных и мелкокристаллических осадков.

На рис. 6 показано влияние ПАВ на катодный процесс. При катодной плотности тока  $i_k$   $|\eta_3| > |\eta_2| > |\eta_1|$ .

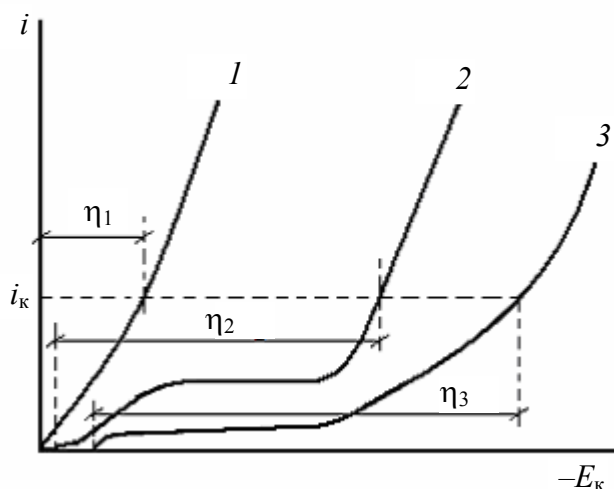


Рис. 6. Действие ПАВ на поляризационные кривые:  
1 – без ПАВ; 2 – с  $\alpha$ -нафтолом; 3 – с  $\alpha$ -нафтолом и желатином

Действие ПАВ носит адсорбционный характер. Природа катодной поляризации в присутствии ПАВ объясняется дополнительными затратами электроэнергии, которые необходимы для преодоления барьера или области ДЭС, составленного из молекул ПАВ.

Из простых солей практическое применение получили в основном серноокислые электролиты. Солянокислые имеют более высокую электропроводность, позволяют работать с высокими плотностями тока, активируют анодный процесс в рафинировании, в электроэкстракции процесс осложняется выделением хлора на аноде.

Азотнокислые растворы если используются, то только для рафинирования, т. к. затруднен подбор стойких анодов для процессов электроэкстракции. На катодный процесс может накладываться восстановление нитрат-ионов.

### 1.5.2. Параметры электролиза

Основными параметрами являются:

1) технологическая и экономическая плотности тока.

При увеличении  $i$  растет не только производительность, но и затраты электроэнергии и расход воды на охлаждение. Поэтому интенсификация процесса электролиза путем увеличения  $i$  должна быть оценена с точки зрения экономической плотности тока.

Удельные энергозатраты  $W_m$  (Вт·ч/кг или кВт·ч/т) – это затраты на единицу массы получаемого продукта:

$$W_m = \frac{UI\tau}{m} = \frac{UI\tau}{qI\tau V_T} = \frac{U}{qV_T}, \quad (9)$$

где  $U$  – напряжение (или падение напряжения) на электролизере, В;  $I$  – сила тока на электролизере, А;  $\tau$  – время электролиза, ч;  $m$  – масса получаемого продукта, кг или т;  $q$  – электрохимический эквивалент, кг/А·ч;  $V_T$  – выход по току получаемого продукта, доли единицы.

Из формулы (9) следует, что удельная электроэнергия тем ниже, чем меньше напряжение на электролизере и выше выход по току.

Составим баланс напряжений электролизера:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{эл-та} + \Delta U_{диафр} + \Delta U_{эл-дов} + \Delta U_{конт}, \quad (10)$$

где  $E_a^p - E_k^p = U_p$  – напряжение разложения (разность бестоковых потенциалов анода и катода),  $U_p = 0$  для процесса рафинирования;  $\eta_a$  и  $\eta_k$  – поляризация анода и катода, В;  $\Delta U_{эл-та}$  – омическое падение напряжения в электролите, В;  $\Delta U_{диафр}$  – омическое падение напряжения в диафрагме, В;  $\Delta U_{эл-дов}$  – омическое падение напряжения в электродах, В;  $\Delta U_{конт}$  – омическое падение напряжения в контактах, В;

2) концентрация электролита.

Оптимальная концентрация соли выбирается с учетом ее растворимости и достаточной электропроводности раствора. Увеличение  $C_{M^{z+}}$  позволяет повысить плотность тока;

3) температура.

Температура влияет на рост удельной электропроводности электролита ( $\kappa$ ) и уменьшение  $\eta_M$ ,  $\eta_{H_2}$ . Повышение температуры интенсифицирует процесс электролиза, позволяет повысить плотность тока, но вызывает при этом увеличение агрессивности электролита;

4) кислотность, или pH.

При выборе кислотности раствора необходимо учитывать  $\eta_{H_2}$ ,  $V_{T_M}$ , наводороживание металла и возможность образования малорастворимых гидроксидов металла;

5) перемешивание.

Способствует выравниванию концентраций, позволяет увеличить плотность тока.

### 1.5.3. Электроды

Катоды, используемые в гидроэлектрометаллургии, делятся на:

– *катоды-матрицы*, с которых снимают наращиваемый металл (Al, Ti, нержавеющая сталь). Данные электроды должны быть стойкими в электролите, но не должны обладать высоким сцеплением с осаждаемым металлом (как правило, покрыты пассивной оксидной пленкой);

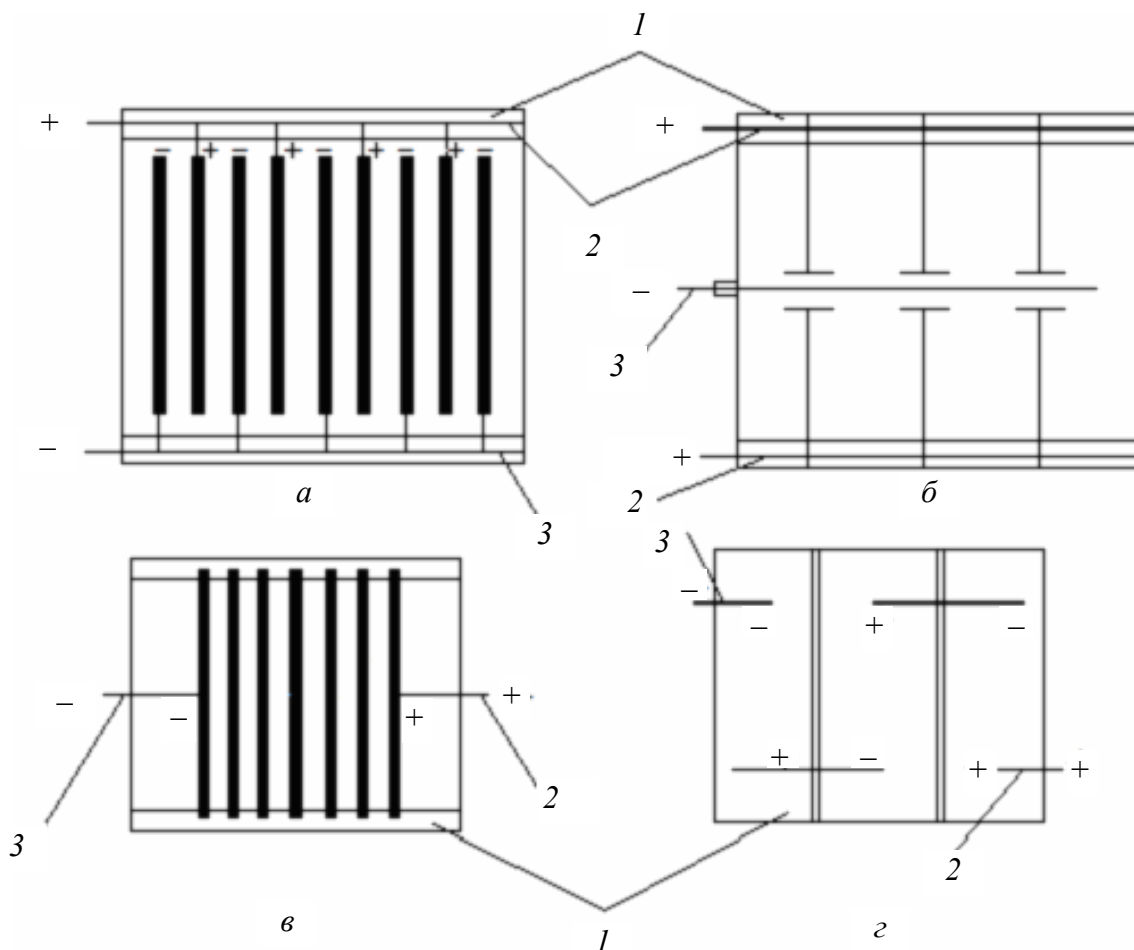
– *катоды-основы*, которые вместе с наращиваемым металлом отправляют к потребителю или на переплавку. Данные электроды должны обладать высокой пластичностью, равномерной структурой, не иметь трещин.

Как при последовательном, так и при параллельном электрических включениях электроды могут располагаться либо поперек ванн, либо вдоль боковых стенок (рис. 7).

В настоящее время распространена система параллельного включения электродов с их поперечным расположением в ванне. Продольное расположение оправдало себя при осаждении металла на движущиеся катоды (ленты, барабаны, движущаяся ртуть).

Последовательное включение биполярных электродов (рис. 7, в, г) применимо, главным образом, для процессов рафинирования, когда электрод, с одной стороны, растворяется, с другой – наращивается чистым металлом. При этом ванну разделяют на  $n$  отдельных

ячеек, и общее напряжение на ванне в  $n$  раз выше напряжения на одной ячейке. Для биполярных электродов требуется большая тщательность при отливке и обслуживании, поэтому они применяются реже монополярных.



Электроды (рис. 8) обычно опираются на борта электролизеров, на которых расположены токоподводящие шины или изоляторы.

Важнейшим фактором для обеспечения нормальной работы ванны и экономии энергии является наличие хорошего электрического контакта между плечиком и валом электрода и токоподводящей шиной на ванне. Некоторые из применяемых контактов показаны на рис. 9.

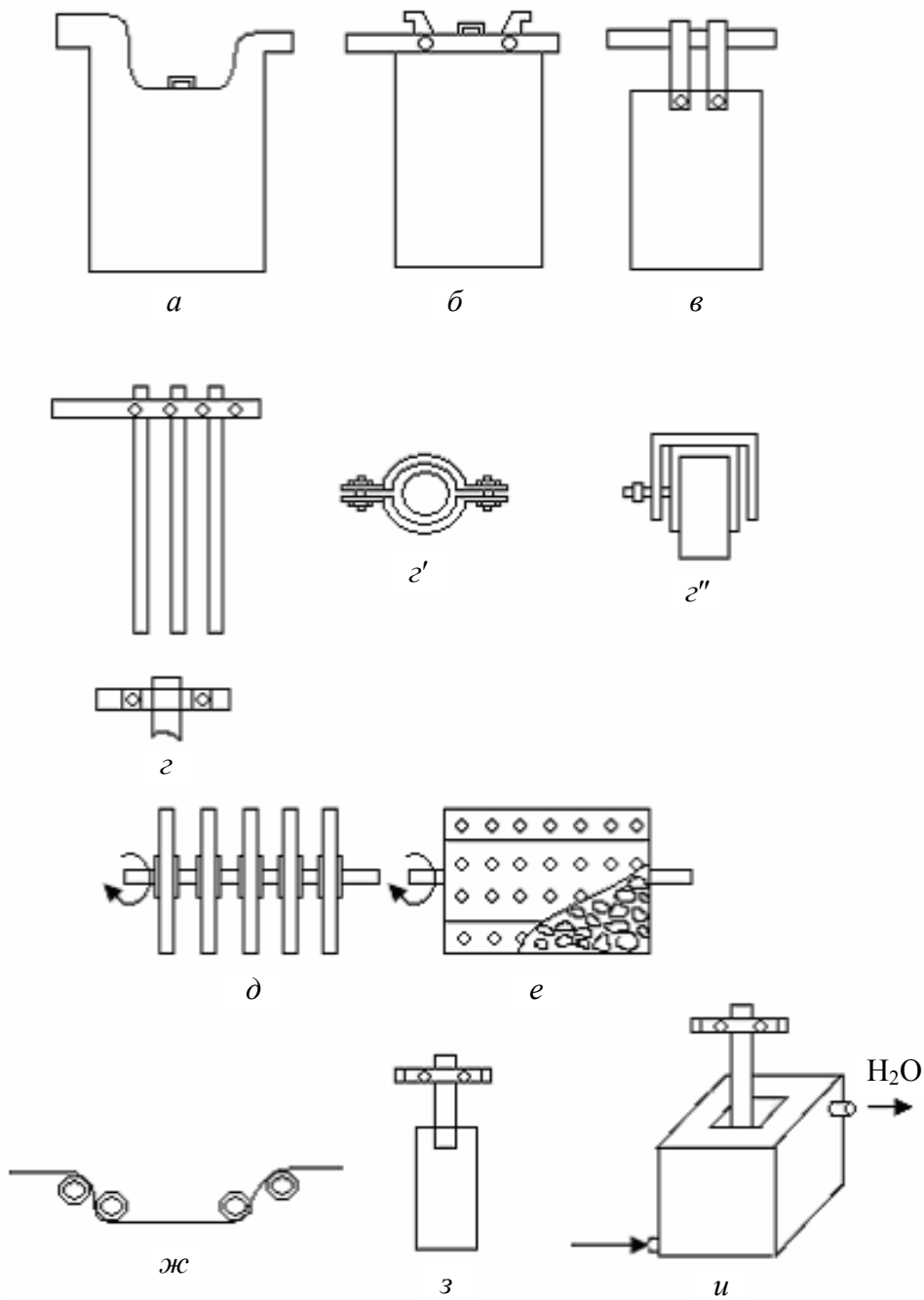


Рис. 8. Схемы электродов с опорными приспособлениями:  
*a* – отлитый фигурный электрод; *б* – электрод соединен со штангой винтами; *в* – электрод ушками надевается на медный ломик;  
*г* – электродный блок для стержневых ( $г'$ ) или цилиндрических ( $г''$ ) электродов;  
*д* – электродный блок для вращающихся дисковых электродов;  
*е* – барабанный электрод; *ж* – ленточный электрод с токоподводящими роликами; *з* – электрод с вплавленными стержнями;  
*и* – полый электрод с водяным охлаждением

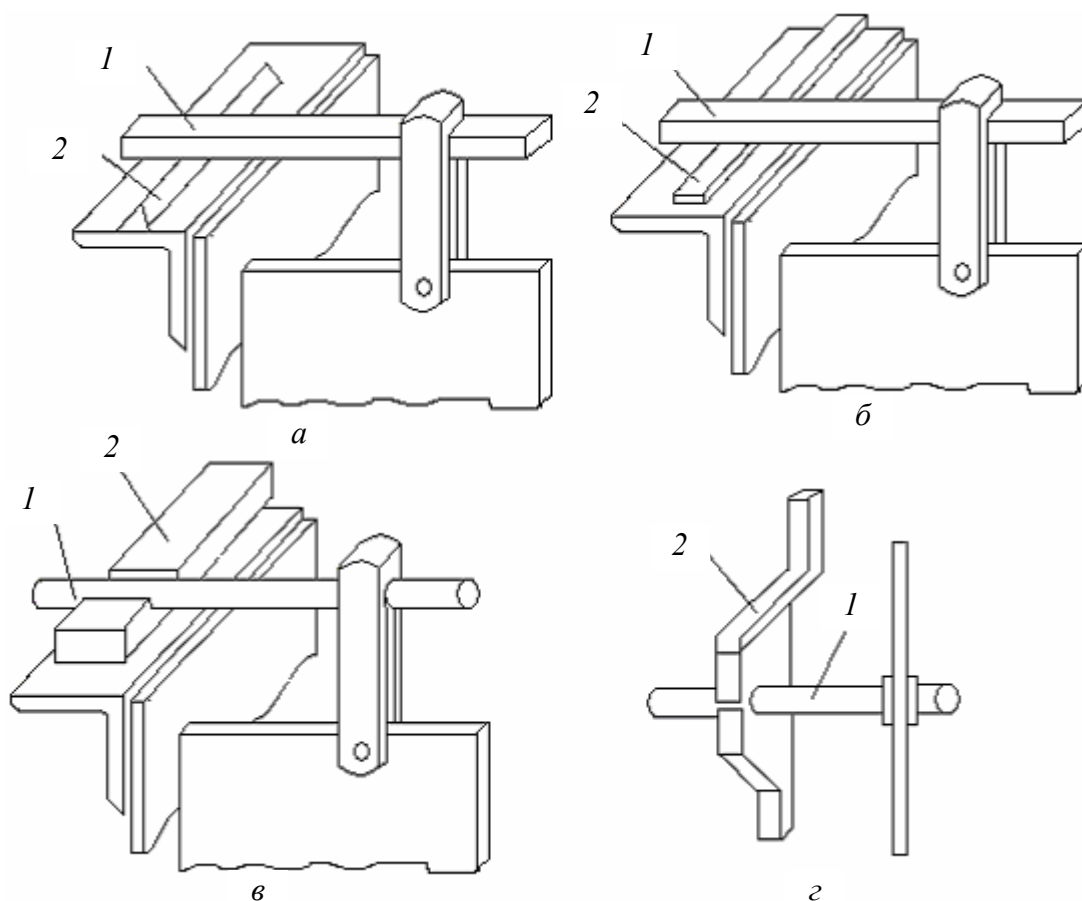


Рис. 9. Примеры подвода тока к электродным штангам:  
 1 – электродные штанги; 2 – шины и токоподводящие устройства;  
 а – шина треугольного сечения; б – шина прямоугольного сечения  
 с плоскостным контактом со штангой; в – шина прямоугольного сечения  
 со сферическим контактом со штангой; г – цилиндрический  
 вращающийся вал со скользящими контактами – щетками

#### 1.5.4. Диафрагмы и мембраны

Диафрагмы и мембраны используются для разделения католита и анолита, жидких и газообразных продуктов, для предотвращения протекания побочных процессов.

**Диафрагмы** одинаково проницаемы для всех компонентов, препятствуют быстрому смешиванию католита и анолита. Бывают погруженными (рис. 10, г) и фильтрующими (рис. 10, а–в).

Фильтрующие диафрагмы применяются в сочетании с циркуляцией раствора из одного электродного пространства в другое, что создает противоток раствора ионам, стремящимся проникнуть в ограждаемое от них пространство.



Погруженные диафрагмы действуют без направленного через них потока электролита, в определенной мере устраняют конвективный и диффузионный переносы раствора из одного электродного пространства в другое, предотвращают проникновение взвешенных частиц и газов.

Материалы диафрагм: асбест, капрон, стеклоткань, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, керамика (фарфор, фаянс), мипласт, «бельтинг» (ткань из хлопчатобумажных волокон).

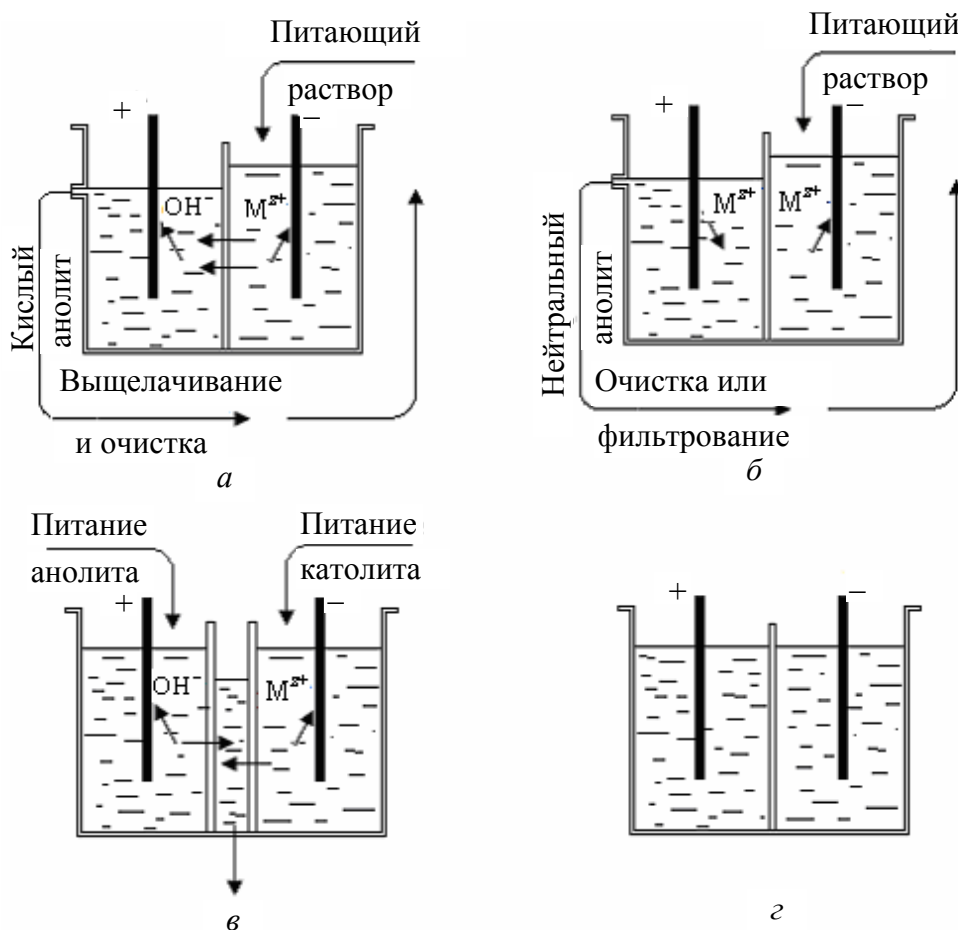


Рис. 10. Схемы электролизеров с разделением электродных пространств диафрагмами: а-в – фильтрующие диафрагмы; г – погруженная диафрагма

**Мембраны** пропускают одни компоненты системы и задерживают другие. Делятся на набухающие и ионообменные. Ионообменные мембраны – высокомолекулярные соединения, имеющие ионогенные группы, связанные с ионами, которые способны к обмену с аналогично заряженными ионами раствора. Ионообменные мембраны делятся на катионитовые (МК-40, МК-41, МК-42), анионитовые (МА-40, МА-41, МА-41л) и биполярные (МБ-1, МБ-2, МБ-3).

### 1.5.5. Питание ванн электролитом

На практике получили применение две схемы питания: так называемая каскадная, когда электролит перетекает из одной ванны в другую самотеком благодаря ступенчатому расположению ванн (рис. 11, *а*), и схемы независимого питания электролизеров от генеральных трубопроводов с ответвляющимися патрубками (рис. 11, *б*). Каскадный способ дешевле, но при организации искусственного нагревания раствора в напорных баках не обеспечивается равенство температуры во всех ваннах каскада. Поэтому большее распространение получило независимое питание ванн.

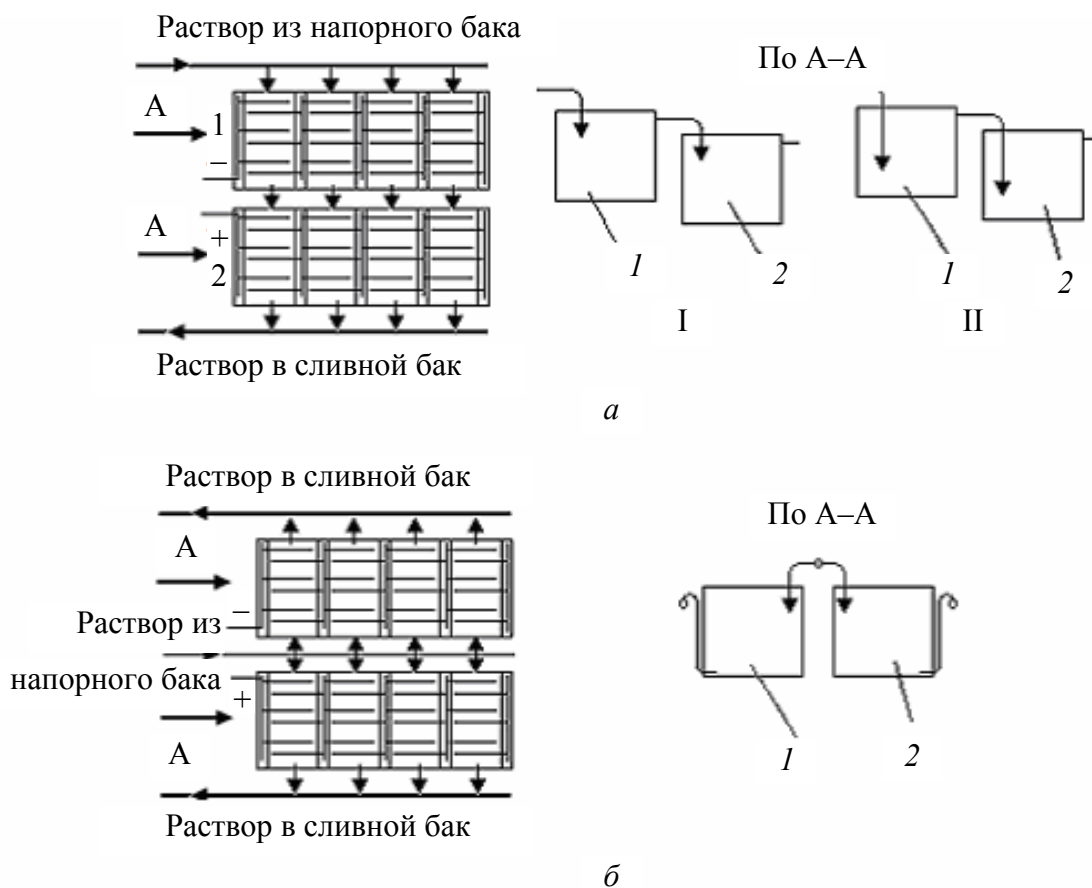


Рис. 11. Схема питания ванн электролитом:  
*а* – серия ванн, соединенных электрически в блоки, а по типу питания электролитом – каскадно с двумя блоками (1 и 2) в каскаде;  
 I – электролит подается на зеркало ванны;  
 II – электролит подается на дно ванны;  
*б* – серия ванн, соединенных электрически в блоки с отдельным питанием электролитом от разводящих трубопроводов

### 1.5.6. Соединение электролизеров с источниками тока

Последовательно в серии соединяют как отдельные ванны, внутри которых электроды соединены параллельно (система мультипль), так и блоки ванн. В блоки могут быть объединены также ванны с биполярным соединением электродов (система серий). На рис. 12 приведены варианты включений ванн.

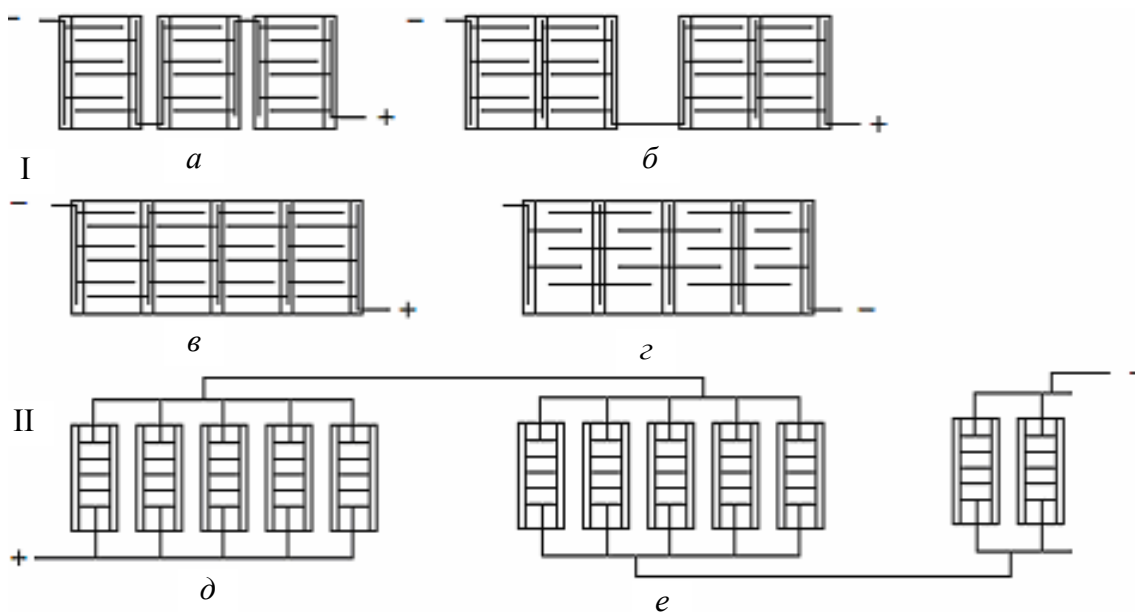


Рис. 12. Схема включения ванн в серии:

I – система параллельно-последовательного включения монополярных электродов:

*а* – последовательное включение отдельных ванн;

*б* – последовательное включение удвоенных ванн;

*в* – последовательное включение ванн с общими шинами (схема Уокера);

*г* – последовательное включение с непосредственным контактом электродов (система Уайтхеда);

II – система последовательного включения блоков ванн (*д*, *е*) с биполярными электродами

Из всех рассмотренных соединений наибольшее распространение получила система Уокера.

Принципы создания ванн для электролиза водных растворов с получением металлов на твердых катодах одинаковы, независимо от получаемого металла. Такие электролизеры состоят из определенных конструктивных элементов (рис. 13).

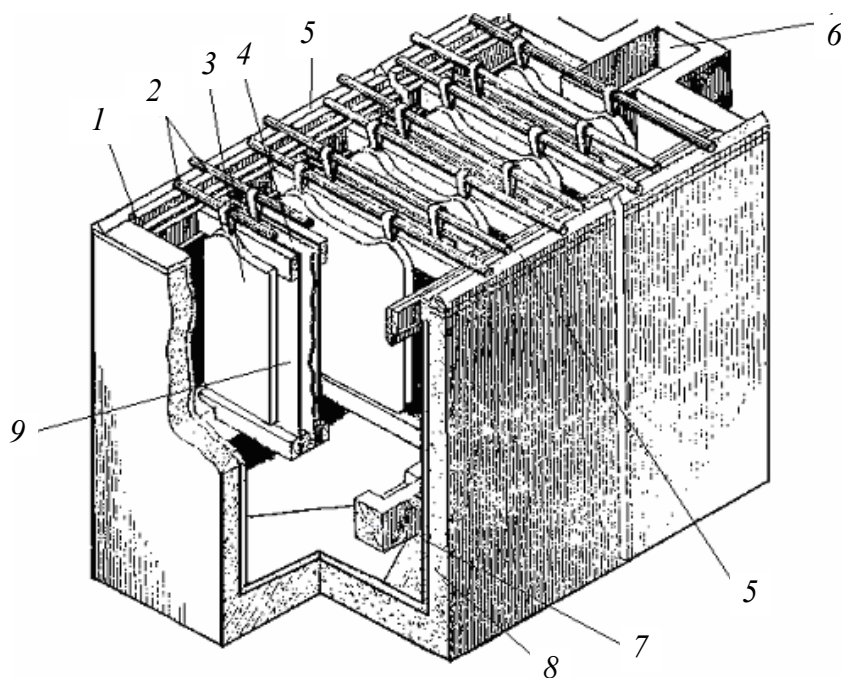


Рис. 13. Электролизер:  
 1 – изолятор; 2 – штанги; 3 – аноды; 4 – катоды; 5 – шины; 6 – сливной карман;  
 7 – обкладка (футеровка); 8 – корпус; 9 – диафрагмы

Диафрагменные электролизеры используются в электрорафинировании никеля, электроэкстракции марганца. Электролизеры включаются последовательно в серию, электроды соединены параллельно.

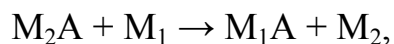
## 1.6. Контактное вытеснение металлов, или цементация

Процессы цементации используются:

- 1) для получения металлов высокой чистоты;
- 2) предварительной очистки растворов;
- 3) получения металлических порошков;
- 4) извлечения металлов из разбавленных растворов (например, медь, золото и др.).

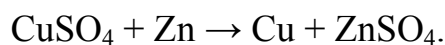
### 1.6.1. Цементация металла электроотрицательным металлом

Процесс цементации можно представить следующим образом:



где  $M_1$  – цементирующий металл;  $M_2$  – восстанавливаемый металл.

Например, реакция вытеснения меди цинком



Термодинамическая возможность процесса цементации – уменьшение изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G < 0$ ).

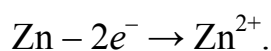
Поскольку  $\Delta G = -zFE$ , то э. д. с. возникающего гальванического элемента должна быть величиной положительной:  $E > 0$ . Э. д. с. равна

$$E = E_{\text{к}}^{\text{р}} - E_{\text{а}}^{\text{р}} \Rightarrow E_{\text{к}} > E_{\text{а}}.$$

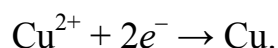
Процесс цементации термодинамически возможен, если потенциал процесса восстановления больше потенциала процесса окисления.

Скорость процесса цементации определяется скоростями анодного и катодного процессов, которые зависят от соответствующих потенциалов и протекают на разных участках.

*Анодный процесс*



*Катодный процесс*



При появлении первых количеств меди на поверхности цинка образуется короткозамкнутая гальваническая пара, через которую начинает протекать ток.

Протекающий ток вызывает смещение потенциалов от их равновесных значений и установление компромиссного (стационарного) потенциала системы –  $E_{\text{ст}}$  (рис. 14).

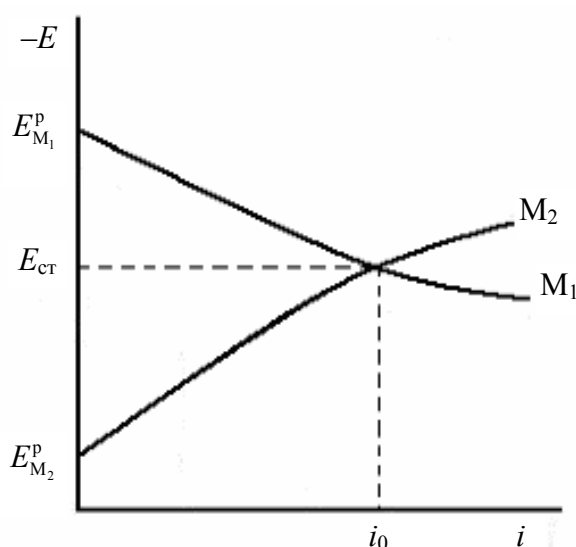


Рис. 14. Поляризационная диаграмма процесса цементации:  
 $M_1$  – анодная поляризационная кривая цементирующего металла;  
 $M_2$  – катодная поляризационная кривая выделяемого металла;  
 $i_0$  – скорость цементации

Скорость процесса цементации непостоянна во времени (рис. 15).

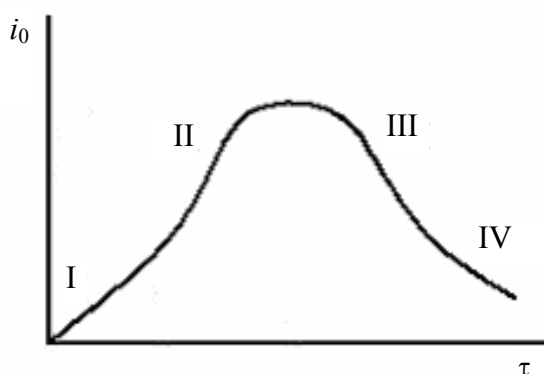


Рис. 15. Зависимость скорости цементации от времени

I – период индукции. Отвечает удалению пассивирующих пленок с поверхности металла-восстановителя (Zn);

II – период формирования катодной поверхности (Cu) в виде отдельных островков;

III – увеличение поверхности катодных и уменьшение поверхности анодных участков. Чтобы увеличить поверхность анодных участков, цементирующий металл вводят в виде порошка;

IV – область затухания процесса цементации. Сопровождается протеканием побочных нежелательных реакций (восстановление  $H^+$ ,  $O_2$ ).

В областях II и III кинетика цементации может определяться электрохимической стадией или диффузионными процессами:

а) диффузией ионов  $M_2^{z+}$  к поверхности зерен металла;

б) отводом ионов  $M_1^{z+}$  в глубь раствора от поверхности металла  $M_1$  (через слой осевшего на нем вытесненного металла).

**Факторы, влияющие на процесс цементации.** Процесс цементации определяется наличием в растворе растворенного кислорода, значением pH, температурой.

1. Растворенный кислород.

Восстановление кислорода протекает при более положительных потенциалах, чем металла  $M_2$ . Поэтому выделение  $M_2$  из раствора замедляется (рис. 16).

При удалении кислорода процесс цементации протекает полнее.

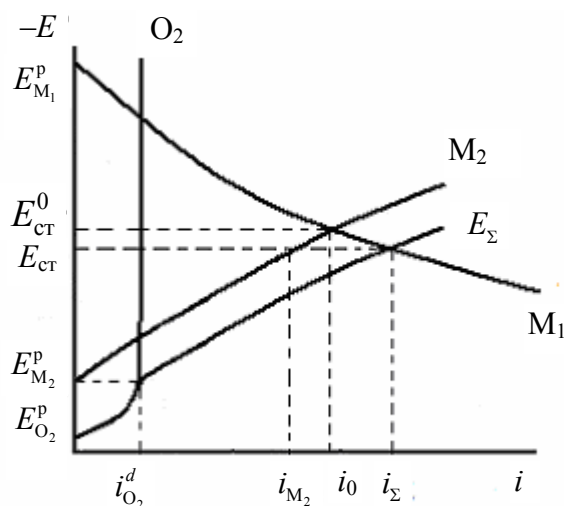


Рис. 16. Поляризационная диаграмма процесса цементации в присутствии растворенного кислорода:

$i_0$  – скорость процесса цементации в отсутствии растворенного кислорода;  
 $i_{M_2}$  – скорость цементации в присутствии растворенного кислорода ( $i_{M_2} < i_0$ );  
 $i_{O_2}^d$  – предельный ток восстановления кислорода

## 2. pH среды.

При малых pH (высоких концентрациях  $H^+$ ) возможно восстановление ионов водорода, что приводит к уменьшению скорости выделения основного металла и увеличению расхода цементирующего металла.

При высоких pH возможно образование основных солей, которые образуют осадок на поверхности цементирующего металла  $M_1$ .

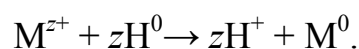
## 3. Температура.

С увеличением температуры растут электропроводность и скорость диффузии, снижается перенапряжение выделения металла, уменьшается растворимость кислорода в растворе. С другой стороны снижается перенапряжение выделения водорода и увеличивается расход цементирующего металла.

Скорость протекания побочных реакций необходимо уменьшать, особенно в конце процесса цементации.

### 1.6.2. Цементация металла водородом

Вытеснение металла водородом обычно используется для получения металлических порошков:



Эта реакция протекает, если потенциал выделения водорода отрицательнее потенциала выделения металла:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} < E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}.$$

Т. к. рабочий потенциал выделения водорода определяется по уравнению

$$E_{\text{H}_2} = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} + \eta_{\text{H}_2} = -0,059(\text{pH} + \lg P_{\text{H}_2}) + \eta_{\text{H}_2}, \quad (11)$$

то значение потенциала можно смещать в отрицательную сторону путем изменения рН и давления водорода  $P_{\text{H}_2}$ .

Т. к. восстановление металла осуществляется атомарным водородом, то для протекания реакции  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^0$  в начальный момент необходим катализатор, в роли которого выступает порошок никеля или железа. В дальнейшем катализатором служит образующийся порошок.

## 2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЦИНКА

### 2.1. Способы производства цинка

Цинк относится к электроотрицательным металлам:  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,76 \text{ В}$ . Около 40% производимого цинка используется для защиты железа от коррозии (покрытие обеспечивает анодную защиту), для производства сплавов, красок, в электротехнической промышленности – в качестве анодов в химических источниках тока, в процессах цементации – в качестве цементирующего металла.

Крупнейшим в СНГ производителем цинка и сплавов на его основе является ОАО «Челябинский цинковый завод», Россия (Приложение 1).

Получение цинка осуществляется двумя способами: пирометаллургическим и гидроэлектрометаллургическим.

#### **Основные стадии пирометаллургического способа:**

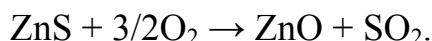
1. Обогащение и окислительный обжиг сульфидного концентрата.
2. Восстановление.
3. Термическая дистилляция, или возгонка цинка из полученного огарка.

**Технологическая схема гидроэлектрометаллургического способа производства** (в основном, это электроэкстракция) включает следующие стадии:



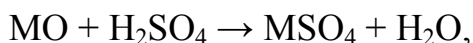
1. **Обогащение** сульфидной руды.

2. **Окислительный обжиг** при температуре 850–900°C:



Сульфиды сопровождающих металлов – свинца, железа, кадмия, меди – также образуют оксиды.

3. **Выщелачивание:**

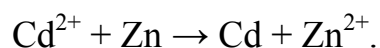
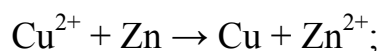


после которого остается кек. Кек, состоящий из Pb, Zn (до 15%), Cu, Ca, Mg, Ag, Au, отправляется на пирометаллургические методы. В раствор вместе с цинком переходят Cd, Ni, часть Cu, As, Sb.

4. **Очистка от примесей.** Проводится в несколько этапов:

а) доведение pH до 5 ( $\text{pH}_{(\text{ZnOH})_2} \approx 5,6$ ). Из раствора выпадает гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а также сурьма, мышьяк в виде нерастворимых основных солей ( $\text{Fe}_4\text{O}_5(\text{OH})_5\text{As}$  [1]), увлекаемых в осадок гидроксидами алюминия и железа; выводится в осадок вредная примесь электролита – германий;

б) цементацией цинковым порошком электролит очищают от ионов меди и кадмия:



После цементации получают медно-кадмиевый кек, из которого извлекают кадмий;

в) достижением произведения растворимости ксантогената кобальта  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$  и хлорида меди  $\text{CuCl}$  удаляют примеси кобальта, меди. Свинец удаляют в виде сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$  добавлением  $\text{SrCO}_3$  (осаждение  $\text{PbSO}_4$  основано на изоморфизме  $\text{SrSO}_4$ ). Из кобальтового кека извлекают чистый металл.

5. **Электроэкстракция цинка.** В результате электролиза получают катодный цинк и отработанный электролит, который отправляется на выщелачивание.

6. **Переплавка** электролитического цинка с получением цинка марок Ц0 (99,98% Zn), Ц1 (99,94%), Ц2 (99,90%). Для получения цинка высокой чистоты марки ЦВ (99,99% Zn) проводят дистилляцию катодного металла [1].

## 2.2. Электрохимические свойства цинка

По электрохимическим свойствам цинк и кадмий относятся к группе металлов, выделяющихся на катоде при сравнительно малом перенапряжении и обладающих высоким током обмена (табл. 3).

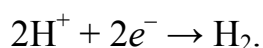
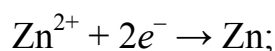
Таблица 3

Электрохимические параметры металлов

M <sup>2+</sup> /M	E <sup>0</sup> , В	i <sub>о</sub> , А/см <sup>2</sup>	η <sub>М</sub> при 25°С	η <sub>Н<sub>2</sub></sub> , В			
				кислые рас- творы		щелочные рас- творы	
				a	b	a	b
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,762	2 · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-2</sup>	1,24	0,12	1,20	0,12
Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,403	10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	1,40	0,12	1,05	0,16
Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,185	10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-2</sup>	1,50	0,16	0,90	0,10
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,447	1 · 10 <sup>-8</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>	0,70	0,12	0,76	0,11
Co <sup>2+</sup> /Co	-0,280	2 · 10 <sup>-7</sup>	2,7 · 10 <sup>-1</sup>	0,62	0,14	0,60	0,14
Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,257	2 · 10 <sup>-9</sup>	4 · 10 <sup>-1</sup>	0,63	0,11	0,65	0,10
Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126	1 · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	1,56	0,11	1,36	0,25
Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,137	1 · 10 <sup>-1</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	1,20	0,18	1,28	0,23
Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,342	2 · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-2</sup>	0,87	0,12	0,96	0,12

Вследствие этого осадки цинка и кадмия из простых растворов получаются крупнозернистыми. Высокое перенапряжение водорода на обоих металлах обеспечивает возможность их катодного осаждения с высокими выходами по току.

*Катодные процессы*



Рассмотрим поляризационные кривые цинка и водорода в кислом растворе. Примем потенциал катода  $E_{\text{к}} \approx -0,83$  В. Равновесный потенциал цинка  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{р}} = -0,76$  В, а равновесный потенциал водорода  $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\text{р}} = 0$  В ( $a_{\text{H}^{+}} = 1$ ). Вследствие малого перенапряжения цинка его поляризационная кривая имеет малый наклон в координатах  $E - \lg i$ , поляризационная кривая водорода – большой наклон ( $b = 0,12$  В).

Поэтому при определенной плотности тока катодная кривая восстановления водорода пересечет катодную кривую цинка (рис. 17).

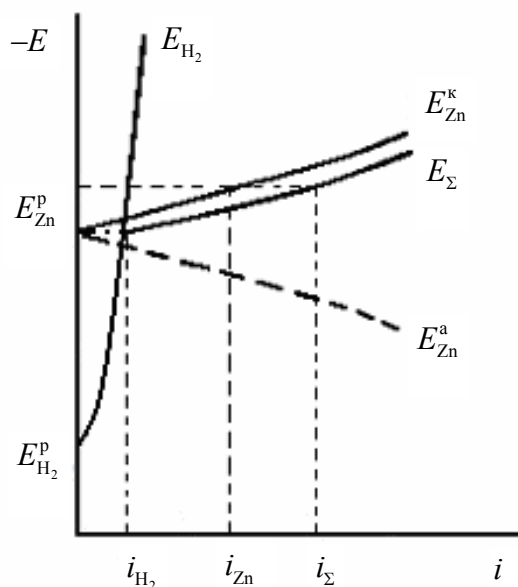


Рис. 17. Поляризационные кривые выделения цинка и водорода:

$E_{Zn}^k, E_{Zn}^a$  – катодная и анодная поляризационные кривые цинка;

$E_{H_2}$  – катодная поляризационная кривая выделения водорода;

$E_{\Sigma}$  – суммарная поляризационная кривая

До  $E_{Zn^{2+}/Zn}^p$  на катоде выделяется только водород, а цинк растворяется. Начиная с  $E_{Zn^{2+}/Zn}^p$ , совместно с водородом выделяется цинк. Чем выше плотность тока, тем большая доля тока идет на выделение цинка, следовательно, повышается его Вт.

Например, при  $i_{\Sigma}$   $Вт_{Zn} = i_{Zn}/i_{\Sigma} \approx 90\%$ ;  $Вт_{H_2} = i_{H_2}/i_{\Sigma} \approx 10\%$ .

Все примеси, содержащиеся в цинковом электролите, делятся на следующие группы:

1) металлы, выделяющиеся на катоде. Это катионы электроположительных металлов: Fe, Co, Ni, Sb, As, Pb, Cu, Ge.

Осаждаясь на катоде, Fe, Co, Ni уменьшают  $Вт_{Zn}$ . Т. к. на этих металлах перенапряжение водорода ниже, чем на цинке, ускоряется выделение водорода, что дополнительно снижает  $Вт_{Zn}$ . Катионы  $Fe^{3+}$  могут также восстанавливаться на катоде:  $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$ . Поэтому допустимые концентрации катионов металлов малы:  $C_{допFe^{2+}} = 0,1$  г/л;

$C_{допCo^{2+}} = 0,003$  г/л;  $C_{допNi^{2+}} = 0,001$  г/л.

Примеси катионов As, Sb, Ge образуют гидриды ( $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SbH}_4$ ,  $\text{AsH}_3$  – яд), которые разрыхляют поверхность цинкового осадка.

$$C_{\text{доп}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

Примесь  $\text{Cu}^{2+}$ , осаждаясь на предельном токе, приводит к образованию губчатых осадков.

$$C_{\text{допCu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л;}$$

2) более электроотрицательные металлы, не разряжающиеся на катоде:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . При увеличении их концентрации снижается электропроводность раствора и растет напряжение на ванне.

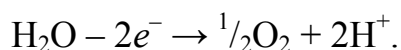
$\text{Mn}^{2+}$  окисляется на аноде, и в катодном процессе участвуют ионы Mn (VI) и Mn (VII), что снижает  $\text{Вт}_{\text{Zn}}$ ;

3) анионы  $\text{Cl}^-$  – усиливают коррозию свинцовых анодов;

4) органические вещества (клей, желатин и др.). Вводятся с целью увеличения перенапряжения металла и в качестве выравнивающих добавок.

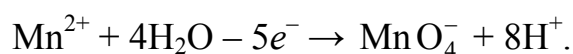
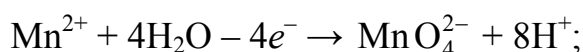
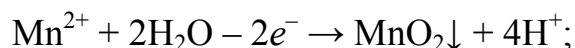
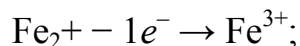
*Анодные процессы.*

Основная реакция на аноде – выделение кислорода:



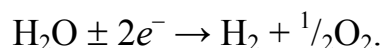
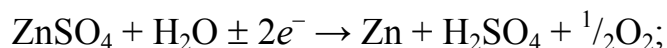
Анод – Pb + 1% Ag ( $\eta_{\text{O}_2}$  ниже, чем на Pb, что снижает напряжение на ванне  $U_{\text{ванны}}$ ), такой анод служит 4 года, а свинцовый – 2 года.

*Побочные процессы на анод:*



Диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  осаждается на анодах (поэтому аноды необходимо чистить), а также может осыпаться на дно ванны.

Суммарные реакции электролиза в сернокислых растворах



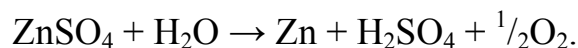
Таким образом, кислотность электролита при электролизе увеличивается.

### 2.3. Процесс электролиза в электроэкстракции цинка

Электролит –  $ZnSO_4$ ,  $H_2SO_4$ , ПАВ.

В качестве ПАВ используют клей, который увеличивает  $|\eta_M|$ .  
Осадок получается более мелкокристаллический. Мыльный корень – пенообразователь – вводится для уменьшения испарения  $H_2SO_4$  и уменьшения образования сернокислого тумана.

Суммарная реакция



Исходные концентрации:  $C_{Zn^{2+}}^0 = 100\text{--}150$  г/л;  $C_{H_2SO_4}^0 =$  до 100 г/л.

Конечные концентрации:  $C_{Zn^{2+}}^{кон} = 40\text{--}60$  г/л;  $C_{H_2SO_4}^{кон} = 120\text{--}160$  г/л.

Выделение  $Zn$  на катоде и образование  $H_2SO_4$  в анодном пространстве происходит в эквивалентных количествах.

Электролит проточный, что обеспечивает перемешивание раствора.

Из поляризационных кривых совместного выделения  $Zn$  и  $H_2$  (рис. 17) следует, что:

1) с увеличением катодной плотности тока  $W_{Zn}$  растет;

2) с ростом концентрации  $H_2SO_4$   $W_{Zn}$  снижается (поляризационная кривая выделения водорода сдвигается в электроположительную сторону), особенно резко при концентрации  $H_2SO_4$  более 120 г/л;

3) с уменьшением  $C_{Zn^{2+}}$   $W_{Zn}$  уменьшается, особенно при  $C_{Zn^{2+}}$  менее 40 г/л (рис. 18). Поляризационная кривая цинка сдвигается в электроотрицательную сторону.

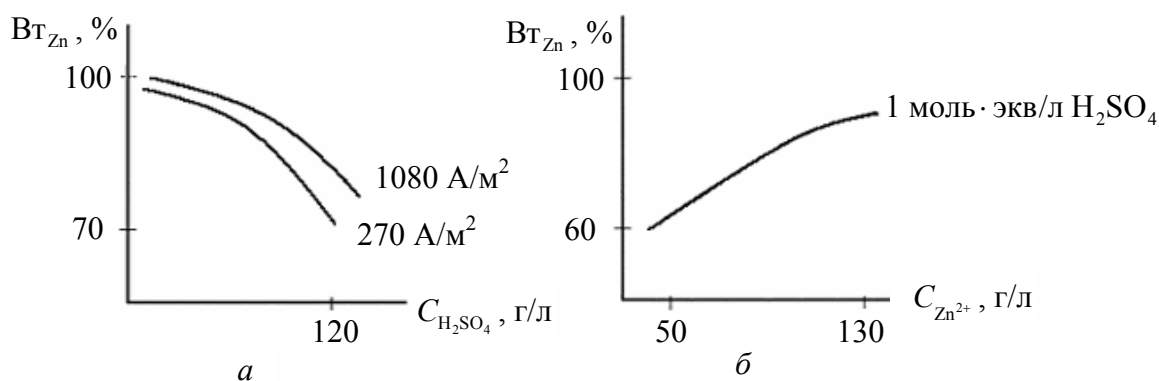


Рис. 18. Зависимость выхода по току цинка от концентрации серной кислоты (а) и концентрации ионов цинка (б)

Температура электролита  $t \leq 35-40^\circ\text{C}$  (с увеличением температуры быстро снижается  $\eta_{\text{H}_2}$ ).

В электролите накапливаются ионы следующих металлов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Поэтому часть электролита выводят из цикла, из него получают  $\text{ZnSO}_4$  (низкого сорта).

Катоды-матрицы изготавливают обычно из алюминия. Удаление цинка с катода должно производиться тем чаще, чем выше плотность тока: при стандартном методе и применяемых в настоящее время плотностях тока (до  $650 \text{ A/m}^2$ ) цинк снимают один раз в сутки.

**Составляющие баланса напряжений процесса электроэкстракции цинка:**

- $E_{\text{к}} = -0,82 \text{ В}$ ;
- $E_{\text{а}} = 1,96 \text{ В}$ ;
- $\Delta U_{\text{эл-га}} = 0,45 \text{ В}$ ;
- $\sum \Delta U_{\text{омич}} = 0,3 \text{ В}$ ;
- $U_{\text{ванны}} = 3,1-3,8 \text{ В}$ ;
- $\text{ВТ}_{\text{Zn}} = 88-94\%$ ;
- $i_{\text{ср}} = 400-600 \text{ A/m}^2$  (в зависимости от концентрации  $C_{\text{Zn}^{2+}}$ ), возможно до  $1000 \text{ A/m}^2$ .

Удельный расход энергии  $W_m = 3200-3300 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ . Зависимость расхода электроэнергии при получении  $\text{Zn}$  от плотности тока и концентрации кислоты показана на рис. 19.

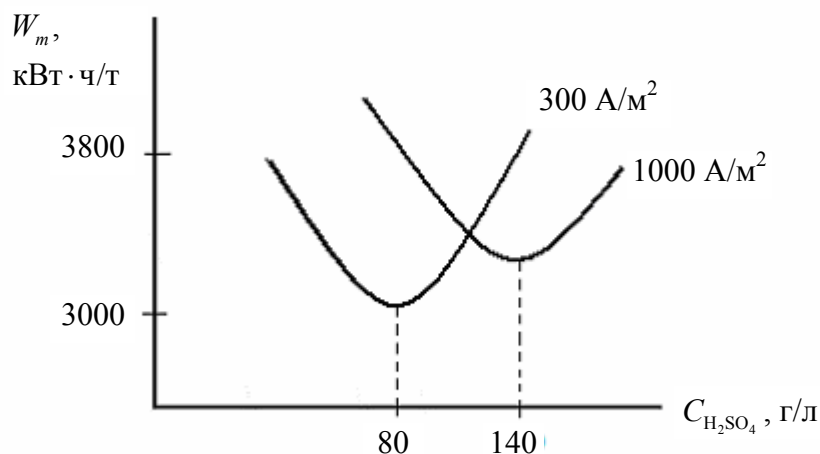


Рис. 19. Расход электроэнергии при получении  $\text{Zn}$

Установлено, что для каждой плотности тока может быть подобрана такая концентрация серной кислоты, при которой расход электроэнергии сохраняется сравнительно низким.

При электролизе цинка выделяется большое количество тепла. Чем выше применяемая катодная плотность тока, тем больше объемная плотность тока и температура электролита. Поэтому если при низких плотностях тока достаточное охлаждение достигается установлением холодильников в самом электролизере (с охлаждением отработанной воды в градирнях), то с повышением плотности тока требуется централизованное охлаждение электролита в вакуум-холодильниках или других установках. В этом случае необходима отдельная циркуляция электролита между ваннами и холодильной установкой.

Современные электролизеры для получения Zn работают при токовой нагрузке до 15 кА. В электролизере до 30 одноименных электродов. Диафрагмы не требуются.

Совершенствование процесса электроэкстракции цинка – подвижный катод на барабане (рис. 20, а) или в виде движущейся ленты (рис. 20, б). Осаждающийся на катоде цинк непрерывно снимается с барабана в виде бесконечной ленты ( $i_k = 5-6 \text{ кА/м}^2$ ).

Более высокую плотность тока удастся достичь при применении хлоридных электролитов.

При электролизе хлоридных растворов получают два целевых продукта – цинк и хлор. Аноды графитовые (недорогие), на которых выделяется хлор. Предпочтительнее использование малоизнашиваемых анодов ОРТА. Хлор идет на получение соляной кислоты.

Достоинством процесса электроэкстракции цинка в хлоридных растворах являются высокая электропроводность и низкие затраты электроэнергии. Недостаток – сложность конструкции и обслуживания электролизеров, которые должны быть герметизированы.

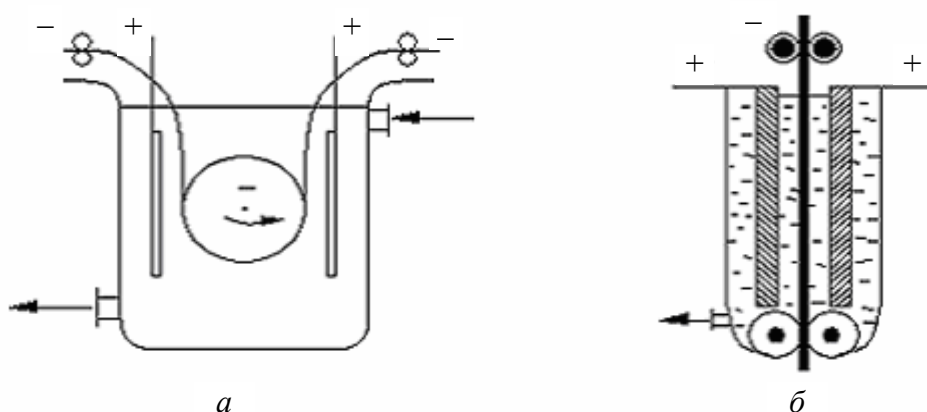


Рис. 20. Схемы электролизеров с подвижным катодом:  
 а – катод на барабане; б – катод в виде движущейся ленты

### 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАДМИЯ

Кадмий относится к электроотрицательным металлам:  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,402 \text{ В}$ . Используется для антикоррозионных покрытий в тропических условиях эксплуатации, а также в производстве щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов.

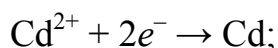
Кадмий получают в основном гидроэлектрометаллургическим способом.

#### *Технологическая схема:*

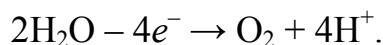
1. Окисление медно-кадмиевых кеков.
2. Выщелачивание.
3. Очистка раствора и осаждение Cd губки.
4. Окисление губки, повторное растворение и очистка раствора.
5. Электроэкстракция.
6. Переплавка катодного кадмия.

#### *Электроэкстракция Cd.*

##### *Катодные реакции*



##### *Анодный процесс*



##### *Суммарная реакция*



Кадмий по электрохимическим свойствам схож с цинком (табл. 3). Возможно его катодное осаждение с высоким выходом по току  $\eta_t = 80-90\%$ , т. к. перенапряжение выделения водорода на кадмии высокое.

Основная примесь в электролите – катионы Zn. Допустимая концентрация ионов цинка в электролите достаточно велика  $C_{\text{донZn}^{2+}} = 60 \text{ г/л}$ , т. к. цинк электроотрицательнее и  $|\eta_{\text{Zn}}|$  выше, чем  $|\eta_{\text{Cd}}|$ .

Процесс электроэкстракции Cd ведут до  $C_{\text{конCo}^{2+}} = 10-70 \text{ г/л}$ , при которой еще не наблюдается выделения Zn.

Электролит электроэкстракции кадмия – сульфат кадмия с начальной концентрацией  $\text{Cd}^{2+}$  150–200 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для уменьшения дендритообразования кадмия в электролит вводят столярный клей.



В процессе электролиза электролит обедняется кадмием до 10–15 г/л и выводится из электролизера с содержанием кислоты 70 г/л и более.

Анод – свинцовый нерастворимый.

Катод – алюминий.

**Параметры электролиза:**

–  $t = 25–40^{\circ}\text{C}$ ;

–  $i_k = 30–50 \text{ A/m}^2$  (плотность тока ограничена дендритообразованием);

–  $U_B = 2,0–2,5 \text{ В}$ ;

–  $W_m = 1400–1600 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ .

Применяют обычные электролизеры без диафрагмы, электролизеры с перемещающимися дисковыми катодами, с принудительной циркуляцией электролита, которая снижает дендритообразование кадмия. В последних катодную плотность тока повышают до 290–300 А/м<sup>2</sup>. В результате электроэкстракции получают электролитический кадмий следующих марок: Кд0 – 99,99%; Кд1 – 99,9%.

#### 4. ЭЛЕКТРОЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ МАРГАНЦА

Около 90–95% добываемого марганца применяется в черной металлургии для раскисления, обессеривания и легирования сталей. Около 5% добываемого марганца используется в электротехнической промышленности (диоксид марганца), в химической промышленности и в сельском хозяйстве (микроудобрения).

К промышленным относят руды, содержащие 15% Mn, чаще его содержание достигает 25–50%. Основная масса марганца находится в природе в виде оксидных минералов (пиролюзита (MnO<sub>2</sub>) и др.), часть марганца представлена карбонатными рудами (MnCO<sub>3</sub> – родохрозит), а также первичными силикатными рудами (MnSiO<sub>3</sub> – родонит).

**Способы производства марганца.** Металлический марганец получают химическим восстановлением. В качестве восстановителей используют алюминий или кремний (алюмотермический и силикотермический способы). Получаемый восстановлением металл содержит 88–96% Mn (марки от МР1 до МР4). Чистый металлический марганец получают электролизом (электрохимический способ: МР0 – 99,7% Mn; МР00 – 99,95% Mn).

Процесс гидроэлектрOMETаллургического получения марганца включает четыре стадии (для карбонатных руд – три): восстановительный обжиг, выщелачивание в кислом электролите, очистку и электролиз. Преимущества этого способа перед термическим

закljučаются в получении металла высокой чистоты, возможности использования руд с высоким содержанием фосфора, который не включается в металл, возможности использования бедных руд и отходов промышленности ферросплавов.

Марганец является электроотрицательным металлом ( $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = 1,185 \text{ В}$ ); т. к.  $|\eta_{\text{H}_2}|$  высокое, то марганец катодно осаждается совместно с водородом при  $\text{pH} = 6-9$ , и средний выход по току составляет 50–70%,  $\text{pH}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 8,5-9,5$ . На рис. 21 представлены катодные поляризационные кривые восстановления марганца и водорода.

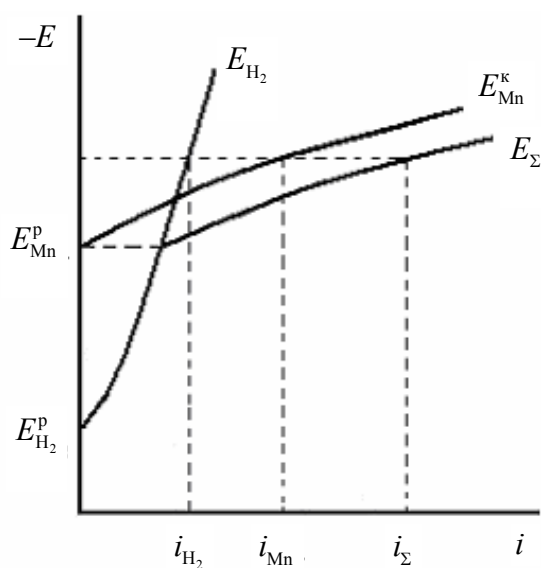
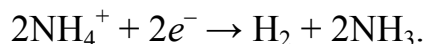
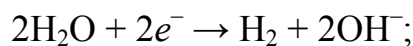
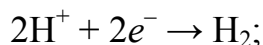
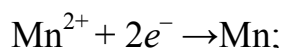


Рис. 21. Поляризационные кривые совместного выделения марганца и водорода

### Катодный процесс



Катодное пространство обедняется ионами  $\text{H}^+$ , и  $\text{pH}$  растет. Для поддержания  $\text{pH}$  в электролит вводят  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который является буфером и увеличивает электропроводность электролита.

Электролитический марганец получают методом электроэкстракции в виде  $\alpha$ -марганца.

### **Параметры электролиза:**

–  $t = 20\text{--}40^\circ\text{C}$  (выше  $40^\circ\text{C}$  температуру повышать нельзя, т. к.  $|\eta_{\text{H}_2}|$  снижается в большей степени, чем  $|\eta_{\text{Mn}}|$ );

$$- i_k = 200\text{--}600 \text{ А/м}^2;$$

$$- C_{\text{Mn}^{2+}}^0 = 32\text{--}40 \text{ г/л}; \quad C_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{кон}} = 12\text{--}13 \text{ г/л}; \quad C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 130\text{--}150 \text{ г/л}.$$

Для увеличения Вт марганца в электролит вводят ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ .

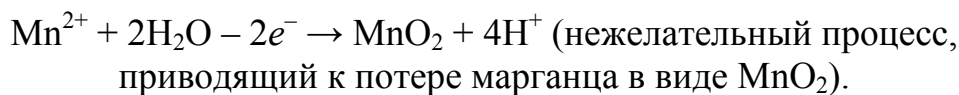
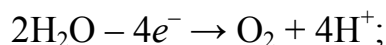
Сульфит-ионы восстанавливаются на катоде до элементарной серы:  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}$ . Сера препятствует выделению водорода, но катодный осадок частично загрязняется серой.

Процессы, связанные с влиянием примесей, аналогичны рассмотренным выше для цинка.

Допустимое содержание ионов примесей в электролите составляет:  $0,5 \text{ мг/л } \text{Co}^{2+}$ ,  $1 \text{ мг/л } \text{Ni}^{2+}$  и  $5 \text{ мг/л } \text{Cu}^{2+}$ . При совместном присутствии примесей содержание их должно быть еще меньше. Ионы тяжелых цветных металлов, особенно никеля и кобальта, выводят из раствора в виде сульфидов и реже ксантогенатов. Основная часть железа, алюминий, мышьяк, молибден и фосфор отделяются в виде гидроксидов и нерастворимых соединений еще на стадии выщелачивания при нейтрализации раствора. Осаждение может быть проведено с помощью  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или аммиачной воды третьего сорта, содержащей  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Для предотвращения образования избытка  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  значение рН при очистке не должно превышать 5. При  $\text{pH} < 3$  возможно образование токсичного сероводорода. Для полноты осаждения ионов тяжелых цветных металлов в раствор вводят избыток  $\text{S}^{2-}$  по отношению к стехиометрически необходимому количеству.

Для получения  $\alpha$ -марганца с невысоким содержанием серы продукты очистки – сульфиды металлов, элементарная сера,  $\text{S}^{2-}$  (в соответствии с произведением растворимости  $\text{MnS}$ ) – следует удалять фильтрованием или методом адсорбционной очистки, а затем вводить строго определенное количество соединений серы.

### *Анодный процесс*



$$E_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}}^0 = +1,28 \text{ В};$$

$$E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23 \text{ В}.$$

*Общая суммарная реакция в электролизере*



Даже в кислой среде выделение кислорода должно идти преимущественно перед окислением  $\text{Mn}^{2+}$ .  $\text{Вт}_{\text{MnO}_2} = 20\text{--}25\%$ .

$\text{MnO}_2$  образует шлам – частично на аноде, частично на дне ванны.

В качестве анодов используют свинец и сплавы свинца: Sn-Pb; Sb-Pb; Ag-Pb, на которых перенапряжение выделения кислорода ниже, что увеличивает выход по току кислорода.

Анодные реакции увеличивают кислотность электролита. Высокая кислотность недопустима для катодного пространства – необходимо применение диафрагмы для разделения катодного и анодного пространств.

В качестве диафрагмы используется водонепроницаемый холст (бельтинг) или перхлорвиниловая ткань.

Реакция окисления  $\text{Mn}^{2+}$  зависит от  $i_a$ . Если  $i_a$  повышается, то скорость окисления  $\text{Mn}^{2+}$  снижается. Поэтому  $i_a > i_k$  приблизительно в два раза, что достигается подбором площади поверхности анодов.

Напряжение на ванне  $U = 4,5\text{--}5,3$  В. Удельные энергозатраты составляют  $W_m = 9000\text{--}10\,000$  кВт·ч/т.

Чистота получаемого металла соответствует марке Мр0 (99,7% Mn).

Для получения марганца высокой чистоты (99,99% Mn) разработан метод электрорафинирования промышленного металла в растворе хлорида.

Для поддержания низкой температуры в электролизеры помещают водоохлаждаемые змеевики.

## 5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ

Медь сравнительно мало распространена в природе. Примерно 80% имеющейся меди находится в земной коре в виде сульфидов, 15% – в виде окисных руд, 5% – в виде самородной меди (Приложение 2).

Медные руды (от 0,2 до 10,0% Cu и более) обычно комплексные и по содержанию основных компонентов относятся к медно-никелевым (Cu-Ni), медно-цинковым (Cu-Zn), медно-молибденовым (Cu-Mo), медно-кобальтовым (Cu-Co) рудам. Меди в рудах сопутствуют и другие более и менее ценные металлы. Поэтому эти руды являются важным источником добычи серебра, золота, металлов платиновой группы и других ценных продуктов.

Промышленными сейчас уже считаются руды, содержащие от 0,3 до 3,0% меди.

### 5.1. Способы производства меди

Медь находит широкое применение в электротехнической промышленности (около 50% добываемой меди), что обусловлено ее низким электрическим сопротивлением и хорошей теплопроводностью. Около 30–40% меди расходуется на производство медных сплавов – латуней, бронз, мельхиора, нейзильбера и др. Потребителями меди являются также гальванотехника, радиотехника, сельское хозяйство.

Примерно 80% меди добывается из руд пирометаллургическим способом с последующим электрорафинированием.

Около 20% меди – гидрометаллургическим способом, в котором электролиз применяется для электроэкстракции меди из бедных, окисленных руд.

Применяется и метод цементации меди железом из разбавленных медьсодержащих растворов.

### 5.2. Электрохимические свойства меди

Медь относится к группе металлов со средними значениями перенапряжения металла и тока обмена  $i_0$  (табл. 3). Поэтому в отсутствии специальных добавок на катоде образуются крупнокристаллические осадки.

Стандартные электродные потенциалы:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0,51 \text{ В};$$

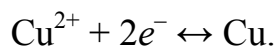
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0,17 \text{ В}.$$

Между медью и ее ионами в сернокислом растворе устанавливается равновесие:  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$ , которое оценивается константой равновесия

$$K_a = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

При 25°C  $K_a = a \cdot 10^{-6}$ , а при 55°C  $K_a = a \cdot 10^{-4}$ . При таких значениях константы равновесия концентрация ионов одновалентной меди в растворе мала и составляет  $10^{-3}$  моль/л при 25°C и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л при 55°C, что сдвигает равновесный потенциал по ионам одновалентной меди в электроотрицательную сторону.

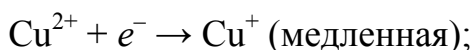
Поэтому основной электродной реакцией будет



Поскольку равновесный потенциал этой реакции лежит в области термодинамической устойчивости воды, то при катодной или анодной поляризации будут идти только реакции выделения меди или ее ионизации, и выходы меди по току должны приближаться к 100%.

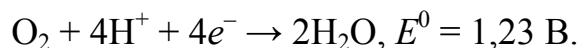
Реакции окисления-восстановления меди являются стадийными.

*Катодный процесс.* Первая стадия присоединения первого электрона протекает медленно, а вторая стадия – быстро:



Поэтому ионы  $\text{Cu}^{+}$  в прикатодной области не накапливаются. Равновесие реакции  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^{+}$  сдвигается вправо за счет некоторого растворения катодной меди. Выход по току меди становится меньше 100%.

Если в электролите присутствует растворенный молекулярный кислород (что часто наблюдается на практике), его восстановление может протекать по реакции



В результате катодный выход по току меди составляет 94–96%.

Поляризационные кривые в присутствии растворенного кислорода показаны на рис. 22.

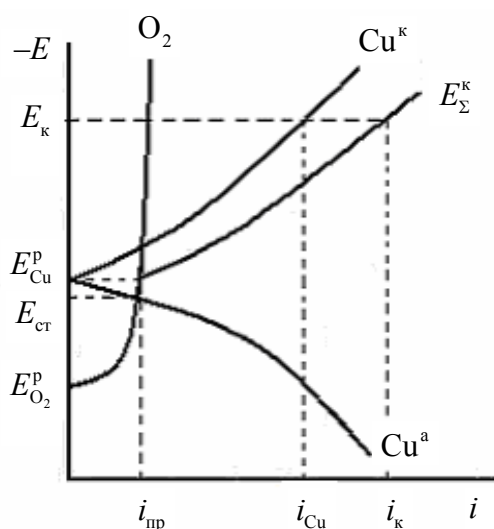


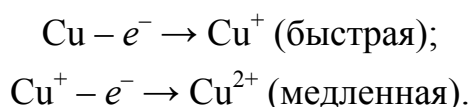
Рис. 22. Поляризационные кривые восстановления меди и кислорода

Восстановление кислорода протекает на предельной плотности тока  $i_{\text{пред}}$  из-за малой концентрации  $O_2$ .

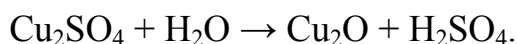
$E_{\Sigma}^k$  – суммарная поляризационная кривая при  $i = 0$ . При отсутствии тока на катоде устанавливается стационарный потенциал  $E_{\text{ст}}$ .

При  $E_{\text{ст}}$  происходит незначительное растворение меди.

*Анодный процесс.* Первая стадия является быстрой, а отщепление второго электрона происходит медленно:



Ионы  $\text{Cu}^+$  накапливаются в прианодном пространстве. Равновесие реакции  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$  сдвигается влево. В анодном пространстве появляется порошок меди. Часть ионов одновалентной меди  $\text{Cu}^+$  образует порошок  $\text{Cu}_2\text{O}$ :

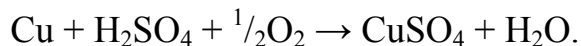


Наличие в электролите растворенного кислорода сказывается и на процессах в прианодном пространстве:

1. Кислород может окислять  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$ , и скорость реакции образования порошка  $\text{Cu}_2\text{O}$  и количество  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  уменьшаются:



2. Кислород может вызывать коррозию медных анодов, что увеличивает анодный выход по току:



Если считать выходы по току по концентрациям ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , то  $\text{В}_{\text{тa}} > 100\%$ , а  $\text{В}_{\text{тк}} < 100\%$ . Поэтому реальный анодный выход по току  $\text{В}_{\text{тa}} = 103\text{--}105\%$ .

Таким образом, наличие  $\text{Cu}^+$  в сернокислом растворе нежелательно, т. к., кроме уменьшения  $\text{В}_{\text{тк}}$  и увеличения  $\text{В}_{\text{тa}}$ , может происходить загрязнение катодного осадка порошками меди и оксидом одновалентной меди.

Существуют условия, когда соединения одновалентной меди преобладают в растворе и преимущественно разряжаются на катоде. Такое положение возможно в кислых хлоридных растворах, содержащих хлорид натрия. В этих растворах одновалентная медь образует комплексное соединение типа  $\text{Na}_2[\text{CuCl}_3]$ . Наличие комплексного иона сильно снижает активность  $\text{Cu}^+$ , и равновесная реакция  $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$  протекает с образованием  $\text{Cu}^+$ . При этом на катоде разряжаются ионы одновалентной меди, электрохимический эквивалент которых

(2,37 г/(А·ч)) в два раза больше, поэтому удельные затраты электроэнергии значительно снижаются.

Поскольку плотность тока обмена меди имеет среднее значение,  $\eta_{\text{Cu}}$  невелико, то заметную роль в поляризации электрода будет иметь концентрационная поляризация. При наличии циркуляции  $\eta_{\text{конц}}$  незначительна, поэтому потенциалы катода и анода при электролизе близки к равновесным:  $E_{\text{к}} \approx +0,2 \text{ В}$ ;  $E_{\text{а}} \approx +0,5 \text{ В}$ .

### 5.3. Электрорафинирование меди

В состав электролита рафинирования меди входят следующие компоненты:

1.  $\text{CuSO}_4$  – до 90 г/л по  $\text{Cu}^{2+}$ , при 90 г/л возможна кристаллизация медного купороса и солевая пассивация анодов с образованием  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Более высокие концентрации дают возможность получить более чистую катодную медь. Обычно концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  30–50 г/л.

2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 140–200 г/л (концентрация ограничена растворимостью  $\text{CuSO}_4$ ). Основная функция  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – увеличение электропроводности раствора.

3. ПАВ – столярный клей, желатин, тиомочевина и др. Увеличивают  $\eta_{\text{Cu}}$ , вводятся в электролит для получения мелкодисперсных осадков.

4.  $\text{Cl}^-$  для связывания серебра в виде  $\text{AgCl}$ ;  $\text{Cl}^-$  препятствует разряду сурьмы, т. к. образует с ней комплексные анионы.

Недостатки: выпадающий в осадок  $\text{CuCl}$  пассивирует анод; при более высоких концентрациях на катоде образуются дендриты. Поэтому концентрация  $\text{Cl}^-$  находится в пределах 0,01–0,03 г/л.

Поскольку  $V_{\text{та}} > V_{\text{тк}}$ , в растворе накапливаются медь и примеси, происходит уменьшение концентрации серной кислоты (образуются сульфаты), что требует **корректировки** электролита, которая может включать следующие стадии:

1. Электрохимическое осаждение меди с нерастворимыми анодами при катодном потенциале, более электроотрицательном, чем в процессе рафинирования:

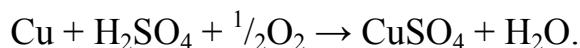


Электролит обедняется медью и обогащается  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На катоде вместе с  $\text{Cu}$  осаждаются менее электроположительные  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  (табл. 1).



## 2. Кристаллизация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Электролит пропускают через металлическую медь и продувают воздухом:



В результате концентрация  $\text{CuSO}_4$  повышается, что приводит к кристаллизации сульфата меди в виде медного купороса. Маточный раствор снова направляется на электролиз.

## 3. Корректировка по примесям.

Часть электролита после кристаллизации упаривается, в результате этого растет концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и всех примесей.

При  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 600$  г/л выпадает в осадок  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$ . При  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1200$  г/л выпадают в осадок все остальные примеси.

Температура электролита для увеличения электропроводности составляет  $55\text{--}60^\circ\text{C}$ . Дальнейшее увеличение температуры нежелательно, т. к. происходит испарение электролита и усиленное растворение анодной меди.

Электролит циркулирует в системе, состоящей из напорного и сливного баков, ванн и отделения регенерации. Путем циркуляции электролита устраняется расслаивание, т. е. выравнивается концентрация электролита в ваннах, облегчается подвод ионов меди к катоду и отвод их от анода, осуществляется централизованный подогрев электролита, а в результате установки в циркуляционной системе фильтров для отделения нерастворимых взвесей повышается его чистота.

При рафинировании меди частично сохранено каскадное расположение ванн. В зависимости от плотности тока, чистоты анодов и других факторов скорость циркуляции принимается равной  $0,17\text{--}0,40$  л/(А·ч), что соответствует полной замене электролита в ванне за  $2,0\text{--}9,5$  ч.

В настоящее время применяются плотности тока от 160 до  $260 \text{ А/м}^2$ .

При  $i_k = 160\text{--}260 \text{ А/м}^2$   $U = 0,3 \text{ В}$  ( $U_p = 0$ ;  $|\eta_k| = 0,04 \text{ В}$ ;  $\eta_a = 0,05 \text{ В}$ ;  $\Delta U_{\text{эл-та}} = 0,15 \text{ В}$ ;  $\Delta U_{\text{конт, эл-д}} \approx 0,06 \text{ В}$ ). Выход по току меди  $96\text{--}97\%$ , удельные энергозатраты  $W_m = 200\text{--}350 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ . Причиной снижения  $W_k$  (при ожидаемых  $98\%$ ) являются утечки тока через землю в систему циркуляции.

В настоящее время привлекают внимание процессы электролиза с реверсированием тока, при котором уменьшается пассивирование

анодов и возможно повышение катодной плотности тока до 400–600 А/м<sup>2</sup>, а также процессы с повышенным содержанием поверхностно-активных веществ в электролите.

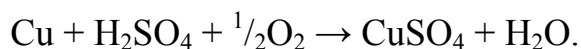
Во всех случаях аноды отливаются вместе с плечиками для опоры (рис. 8, 9). Габариты анодов для рафинирования меди стандартны и составляют  $l \times b = 0,97 \times (0,60-0,95)$  м. Толщина анодов в зависимости от их массы ( $\approx 350$  кг) равна 30–50 мм. Продолжительность растворения анодов 24–30 сут. Масса нерастворившейся части анодов не должна превышать 10–18% первоначальной массы. Остаток возвращается на переплавку.

Катоды-основы для рафинирования меди изготавливают, как правило, из меди в матричных ваннах. Нарращивание основ длится около 24 ч. Число матричных ванн составляет примерно 10% от общего числа ванн. Нарращивание меди в основных ваннах проводится обычно 7–15 сут. Конечная толщина катода достигает 12 мм, масса – 130 кг.

Анодный шлам достигает 1,5% массы анода и включает:

- до 50% Cu и соединения Pb, Se, Te, Sb, As, S, Bi;
- до 50% Ag;
- до 2–5% Au.

Из шлама извлекают медь:



Затем шлам направляют на извлечение благородных металлов (рис. 23), а также селена Se (рис. 24), теллура Te (рис. 25).



Рис. 23. Палладий [10]



Рис. 24. Селен [10]

Получают сплав доре – золотистое серебро (Ag и Au 15–20%). Затем сплав подвергают электрохимическому разделению на Au и Ag. Количество одноименных электродов – 20–40 шт. Электролизеры соединяются в блоки.



Рис. 25. Теллур [10]

Получают медь следующих марок – М0 (99,95%); М1 (99,9%). Для получения более чистой меди (99,995%) проводят рафинирование с М0 анодами, а исходный раствор готовят из чистой катодной меди.



Рис. 26. Медная катанка [10]

Товарными продуктами являются медная катанка, которая поставляется в бухтах массой 2–3 т (рис. 26); медные катоды, сформированные в пакеты средней массой 1600 кг (рис. 27).



Рис. 27. Медные катоды [11]

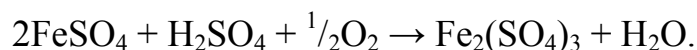
**Влияние примесей при электрорафинировании меди.** Различают 3 группы примесей:

**1-я группа:** Fe, Co, Ni, Zn – растворяются и накапливаются в электролите. При этом:

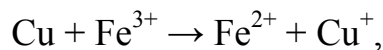
а) снижают растворимость  $\text{CuSO}_4$ . Может наблюдаться солевая пассивация анода медным купоросом  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а также выпадение его в осадок на дно электролизера. Поляризация анода возрастает;

б) вызывают увеличение катодной поляризации, т. к. участвуют в построении ДЭС и усиливают концентрационную поляризацию у катода;

в) ионы  $\text{Fe}^{2+}$  легко окисляются в кислом электролите:



Образующийся ион  $\text{Fe}^{3+}$  окисляет металлическую медь:



способствуя увеличению  $V_{тa}$  и снижению  $V_{тk}$ .

Потому предельно допустимые концентрации для ионов железа – 5 г/л; для ионов никеля и цинка – 20 г/л. Содержание никеля в катодной меди может достигать 1%.

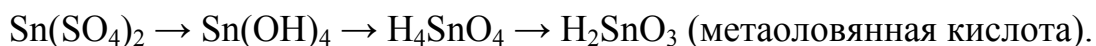
**2-я группа** (электроположительные примеси): Au, Ag, Se, Te, S, Pb, Sn.

Сера, селен и теллур остаются в шламе в виде нерастворимых в сульфатном растворе соединений  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Pb растворяется с образованием шлама  $\text{PbSO}_4$ , Sn растворяется с образованием  $\text{SnSO}_4$ , который сразу окисляется кислородом воздуха:



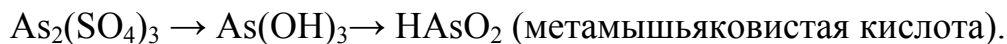
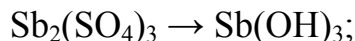
Сульфат олова (IV) подвергается гидролизу:



Оторвавшиеся частички шлама могут механически попадать на катод и включаться в осадок.

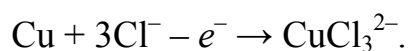
**3-я группа** (элементы с близкими  $E^0$ ): As, Sb, Bi.

Данные элементы почти полностью растворяются (до 70% от их содержания) с образованием сульфатов, которые затем подвергаются гидролизу:



Примеси образуют плавающий студенистый осадок. Могут включаться в катод в результате адсорбции. Если потенциал катода смещается в более электроотрицательную сторону, то наблюдается прямой разряд этих ионов. Попадание этих примесей в катод следует исключить, т. к. даже незначительное количество сурьмы в катодной меди снижает ее пластичность, а содержание 0,02% мышьяка уменьшает электропроводность меди на 15%. Лучшим методом борьбы является максимальное удаление этих примесей еще при огневом рафинировании. Включение примесей в катод несколько снижается при повышении кислотности электролита, препятствующей гидролизу солей этих элементов.

**Электрорафинирование меди в хлоридных растворах.** Ионы одновалентной меди образуют прочные комплексы  $\text{CuCl}_3^{2-}$ . Поэтому растворение меди протекает по реакции



Электролит имеет следующий состав:

- CuCl – 40–50 г/л;
- NaCl – 240–290 г/л;
- HCl – 30–40 г/л.

**Параметры электролиза:**

- $i = 100 \text{ А/м}^2$ ;
- $t = 25^\circ\text{С}$ .

Средний выход по току меди составляет 90%.

Равновесный потенциал меди в таком электролите 0,1 В, т. е. близок к потенциалу металлов III группы, поэтому возможно их осаждение на катоде. Это является недостатком.

Ag, как правило, переходит в раствор, т. к. хорошо растворим в избытке NaCl и HCl и образует комплекс. Ag будет осаждаться на катоде.

Поэтому электрорафинирование меди из хлоридных растворов возможно, если анод не содержит примесей III группы и благородных металлов.

Достоинства:

1) низкий расход электроэнергии, т. к. электрохимический эквивалент одновалентной меди в два раза больше эквивалента двухвалентной ( $q_I = 2q_{II}$ );

2) низкое напряжение на ванне (до 0,25 В).

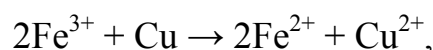
**Новое в электрорафинировании меди.** При производстве меди по ГОСТ 546-2001 на ОАО «Алмалыкский ГМК» (Узбекистан) методом электролизного рафинирования используют ПАВ (желатину, тиомочевину и СП «Айна») в качестве ингибиторов дендритообразования и выравнивающих присадок. Взамен «Айны» на базе нефтяного пека разработана присадка ИД, представляющая собой смесь ароматических, полициклических и гетероциклических соединений. Перенапряжение выделения меди в присутствии ИД и «Айны» максимально, что говорит об их высокой электрохимической поверхностно-сорбционной активности. Проведены опытно-промышленные испытания электролитов рафинирования меди с добавками ИД в комбинации с тиомочевинной (расход 40 г/т товарной меди). При расходе ИД 5 г/т (у «Айны» 30 г/т) обеспечено осаждение беспримесной мелкокристаллической меди, имеющей поверхность, свободную от дендритов. Микротвердость меди до  $120\text{--}130 \text{ кгс/мм}^2$ , не выше, чем в традиционном электролите с «Айной». Опробована композиция без тиомочевины состава: желатин – 80 г/т, ИД – 30 г/т и HCl – 80 г/т. Полученная в присутствии ИД без тиомочевины и «Айны», рафинированная медь удовлетворяет требованиям, предъявляемым к товарной меди [4].

## 5.4. Электроэкстракция меди

Электроэкстракции подвергаются окисленные медные руды, которые после выщелачивания содержат следующие примеси: катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.

Для удаления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  раствор обрабатывают известняком.

Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  легко восстанавливаются на катоде вследствие положительного потенциала  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (+0,771 В) и при значительной их концентрации заметно снижают выход меди по току. Протекает также химическая реакция



ведущая к растворению катодной меди. По этой причине условия гидроэлектromеталлургического получения меди подбирают с учетом уменьшения скорости взаимодействия с железом: после выщелачивания раствор подвергают обработке сернистым газом или цементационной медью для восстановления  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  вызывают разрушение свинцовых анодов. При наличии  $\text{NO}_3^-$ , удаление которых невозможно, применяют аноды из сплава «Чилекс» (53% Cu, 23% Fe, 23% Si) или из плавленного магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

На рис. 28 показаны катодные поляризационные кривые восстановления меди с возможным переходом поляризационной кривой в область диффузионной кинетики.

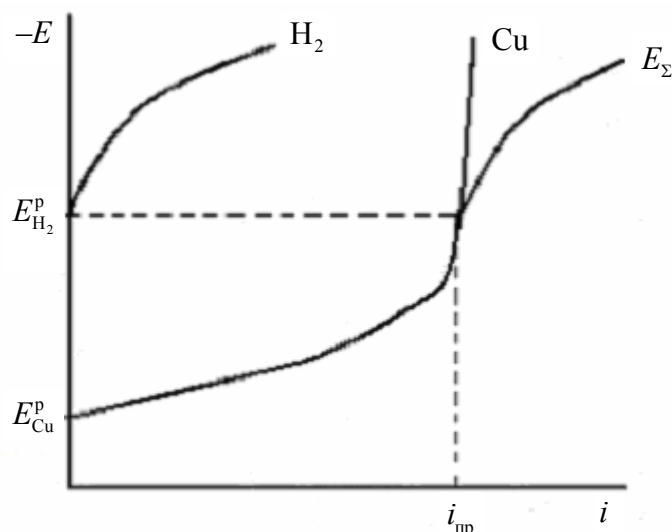
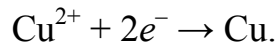
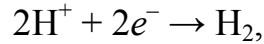


Рис. 28. Поляризационные кривые выделения меди

### *Катодный процесс*

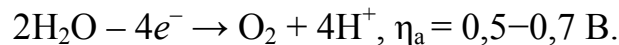


При уменьшении концентрации  $\text{Cu}^{2+}$   $\eta_{\text{к}}$  увеличивается, и возможно выделение водорода:



который ухудшает катодный осадок. Поэтому процесс ведут не до полной экстракции по меди и при интенсивном перемешивании.

### *Анодный процесс*



Аноды – Pb-Sb (6–8%). Сурьма повышает прочность свинцовых анодов.

Стандартное напряжение разложения  $U_{\text{р}} = E_{\text{O}_2, \text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 1,23 - 0,34 = 0,89 \text{ В}.$

Напряжение на электролизере  $U_{\text{эл-ра}} = 1,9-2,5 \text{ В}.$

### *Суммарная реакция*



Удельные энергозатраты  $W_m = 2000-3000 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}.$

Электролит:

– 25–35 г/л  $\text{Cu}^{2+}$ , на выходе 10–15 г/л  $\text{Cu}^{2+}$ ;

– 25–35 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

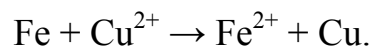
Средний выход по току 85% (уменьшается от 90% до 65%).

Плотность тока 25–30 А/м<sup>2</sup>.

Используют каскадную систему циркуляции и длинные электролизеры.

Часть циркулирующего электролита выводят из цикла для очистки от примесей, в основном от железа.

Из отработанного электролита  $\text{Cu}^{2+}$  извлекают цементацией железом:



Одно из интересных направлений развития гидроэлектрометаллургии – совершенствование микробиологических способов получения цветных металлов.

В начале XX в. в американском штате Юта были закрыты медные рудники: решив, что запасы руды уже исчерпаны, хозяева рудников заполнили их водой. Когда два года спустя воду откачали, из нее извлекли 12 тыс. т меди. Подобный случай произошел и в Мексике, где из заброшенных рудников только за один год удалось «вычерпать»



10 тыс. т меди. Откуда же берется эта медь? Оказалось, что среди бактерий есть такие, для которых любимым «лакомством» служат сернистые соединения некоторых металлов. Бактерии окисляют нерастворимые в воде сульфиды меди в легко растворимые сульфатные соединения, причем процесс протекает очень быстро:  $\text{CuS} \rightarrow \text{CuSO}_4$ .

Исследования, проведенные в Институте микробиологии АН СССР показали, что с помощью бактерий можно извлекать из земных недр Fe, Zn, Ni, Co, Ti, Al, Pb, Bi, Au, U, Ge, Re, In, Tl, Ga. Культуры микробов, окисляющие соединения серы и других элементов, являются одним из самых дешевых металлургических агентов.

## 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Основными потребителями металлических порошков являются порошковая металлургия, производство аккумуляторов, лакокрасочная и химическая промышленность (использование катализаторов – Cu, Ni, Fe), гидроэлектрометаллургия (процессы цементации).

Впервые современные методы порошковой металлургии были предложены русским ученым П. Г. Соболевским в 1826–1827 гг. для изготовления монет и других изделий из губчатой платины путем ее прессования с последующим спеканием и горячей ковкой. Интересно, что метод порошковой металлургии возник из-за невозможности достижения в то время температуры плавления платины ( $1769^\circ\text{C}$ ).

Основные методы получения порошков – механические и физико-химические.

**Механические** – измельчение металлических стружек, опилок и распыление расплавленного металла.

**Физико-химические методы** – термическая диссоциация химических соединений, восстановление оксидов, конденсация металлических паров, химическое восстановление металлов из растворов и электролиз растворов и расплавов.

Термическая диссоциация химических соединений типа  $\text{M}_x(\text{CO})_4$ , так называемый карбонильный способ, осуществляется под давлением  $300\text{--}400 \text{ кгс/см}^2$  при  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ . Этим способом получают очень чистые порошки железа, никеля и кобальта с частицами очень малых размеров преимущественно шарообразной формы. В порошковой металлургии они применяются, главным образом, для изготовления фильтров и магнитных изделий.

Восстановление оксидов при высоких температурах (900–1200°С) производится водородом, генераторным газом, углеродом (сажа, графит), гидридами. Наиболее широко этот способ применяется для получения железного порошка из окалина. Получаемый порошок железа используется для изготовления подшипников, фрикционных материалов и различных компактных деталей.

При электролизе металл выделяют на катоде либо в виде хрупкого компактного осадка, который затем механически измельчают, либо в виде рыхлой губчатой массы, которая после отделения от катода, промывки и сушки в определенных условиях превращается в порошок. В первом случае порошки, полученные после размола, состоят из частиц различной формы и имеют сравнительно небольшую удельную поверхность. Второй способ получил большее развитие в промышленности. Путем подбора состава электролита и условий электролиза можно регулировать гранулометрический состав, насыпную плотность и чистоту осаждаемого металла. Отличительной особенностью порошков, полученных вторым способом, является дендритная форма частиц, что обуславливает их большую химическую активность и хорошую прессуемость. Электролитические порошки Fe, Co, Ni, Ti и др. высокой степени дисперсности обладают пирофорными свойствами (способностью самовоспламеняться на воздухе).

Разработан электролитический способ получения ультратонких порошков с применением вращающегося катода в двух несмешивающихся жидкостях: электролите и бензоле (или толуоле).

Регулированием параметров электролиза можно получать порошки с различными свойствами.

***Свойства металлических порошков:***

- 1) кажущаяся, или насыпная, плотность;
- 2) химическая активность;
- 3) гранулометрический состав;
- 4) коррозионная стойкость;
- 5) прессуемость.

Насыпная плотность определяется плотностью укладки частиц порошка в единице объема при свободной насыпке и имеет значение, главным образом, для порошковой металлургии.

Размер частиц и гранулометрический состав (распределение частиц по размерам) порошка определяют с помощью ситового анализа, микроскопическим методом и седиментационным анализом.

***Ситовый анализ*** заключается в просеивании порошка через сита с отверстиями различного размера и определении путем взвешивания

количественного содержания в порошке отдельных фракций. Этот метод пригоден для грубодисперсных порошков с частицами размером не менее 50–60 мкм.

**Микроскопический метод** основан на прямом измерении размеров частиц. Среднюю пробу порошка, равномерно распределенного в вязкой прозрачной среде, фотографируют под микроскопом и на микрофотографии наносят масштабную сетку для статистического подсчета числа частиц различного размера.

**Седиментационный метод** основан на законе Стокса, по которому скорость оседания частиц в вязкой среде под действием силы тяжести зависит от размера частиц и вязкости среды. Для этого строят кривую зависимости количества осевшего порошка от времени и после обработки данных устанавливают функцию распределения частиц по размерам. Массу осевшего порошка определяют на специальных торсионных весах. Закон Стокса справедлив лишь для частиц шарообразной или сферической формы.

Химическую активность порошка определяют по относительной скорости реакции восстановления, характерной для данного металла, например активность цинкового порошка оценивается по скорости взаимодействия цинка с раствором соли трехвалентного железа, активность никелевого порошка – по скорости вытеснения им меди из раствора ее соли.

### **6.1. Условия электролитического получения металлических порошков**

Для получения на катоде порошкообразных осадков необходимо выполнение следующих условий:

1. Для ведения процесса в области диффузионной кинетики необходимы низкая концентрация соли металла в растворе и высокая плотность тока. В этом случае концентрация ионов металла  $C_{M^{z+}}$  резко понижается в прикатодном слое. Предельная плотность тока восстановления ионов металла при высокой концентрации фонового электролита определяется уравнением

$$i_{np} = \frac{zFDC_0}{\delta}. \quad (12)$$

При необходимости учета электромиграции разряжающихся ионов металла (при низкой концентрации других индифферентных ионов)

$$i_{\text{пр}} = i_{\text{д}} + i_{\text{мигр}} = \frac{zFDC_0}{\delta(1 - t_j \frac{\alpha_j}{\sum \alpha_j})}, \quad (13)$$

где  $i_{\text{д}}$  и  $i_{\text{мигр}}$  – диффузионная и миграционная плотности тока, А/см<sup>2</sup>;  $z$  – количество вещества, претерпевшего превращение на электродах, моль·эков;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль·эков;  $D$  – коэффициент диффузии разряжающегося иона, см<sup>2</sup>/с;  $C_0$  – концентрация разряжающегося иона в объеме раствора, моль/см<sup>3</sup>;  $\delta$  – эффективная толщина диффузионного слоя, см;  $t_j$  – число переноса разряжающегося иона в отсутствие других солей в растворе;  $\alpha_j$  и  $\sum \alpha_j$  – электрические проводимости соответственно раствора соли разряжающегося иона и исследуемого электролита, См/м.

Из уравнений (12) и (13) следует: чем ниже концентрация соли металла, тем ниже плотность тока, при которой образуется губчатый осадок.

Предельная плотность тока  $i_{\text{пр}}$  повышается с увеличением температуры ( $D$  растет) и скорости перемешивания ( $\delta$  снижается).

Одновременное увеличение  $i_{\text{к}}$  и снижение температуры способствуют получению более мелкозернистой и рыхлой губки. При этом  $V_{\text{М}}$  снижается. При ведении электролиза при  $i \geq i_{\text{пр}}$  рост кристаллов происходит неравномерно (доставка ионов металла затруднена, скорость разряда ионов больше скорости доставки, концентрация ионов металла низка в прикатодном слое) на наиболее энергетически выгодных местах поверхности (различные дефекты кристаллической решетки). В результате образуются отдельные, не связанные друг с другом группы кристаллов в виде дендритов, которые растут в направлении силовых линий электрического поля, т. е. перпендикулярно к поверхности электродов.

2. Образованию порошкообразных осадков также способствуют:

1) пузырьки выделяющегося водорода, который адсорбируется на кристаллах металла и задерживает их рост;

2) наличие ПАВ, которые, адсорбируясь, задерживают рост кристаллов и увеличивают дисперсность осадков, а также устойчивость осадка к окислению;

3) гидроксиды, основные соли оказывают пассивирующее действие в процессе образования осадка.

Губчатый осадок металла плохо удерживается на поверхности катода и при продолжительном наращивании отделяется от нее уже во время электролиза. Сцепление губки с основой зависит от материала

катода, строения, дисперсности и массы осадка. При невысокой дисперсности губки процесс электролиза можно вести периодически, удаляя осадок по достижении им определенной массы или кажущейся толщины слоя из электролизера в специальное устройство (бак или воронку). Затем осадок подвергается дальнейшей обработке: промывке, очистке от гидроксидов и др. Если же образуется высокодисперсная, так называемая самоосыпающаяся губка, то процесс целесообразно вести непрерывно, удаляя губку из электролизера, на дне которого собирается осадок.

В промывные воды часто вводят поверхностно-активные вещества – стабилизаторы, предохраняющие губку от окисления (ацетон, спирт). После промывки осадок подвергается сушке.

## 6.2. Электродные материалы для получения металлических порошков

*Катоды.* Чтобы осадок легко отделялся от катода, используют металлы с пассивирующей пленкой: нержавеющая сталь, Ti, Al, Mg и их сплавы. По форме применяют катоды цилиндрической или шарообразной формы для равномерного распределения тока по катодной поверхности и получения более однородного осадка.

*Аноды* выбираются с учетом катодного ( $V_{тк}$ ) и анодного ( $V_{та}$ ) выходов по току. Как правило,  $V_{та} > V_{тк}$ , поэтому используют комбинированные аноды (растворимые и нерастворимые). В зависимости от  $V_{тк}$  выбирают соотношение  $S_a : S_k$ . Нерастворимые аноды необходимы для поддержания рН электролита. У катода происходит подщелачивание, а на аноде – подкисление. Таким образом, рН электролита поддерживается постоянным.

*Катодный процесс*



*Анодный процесс*

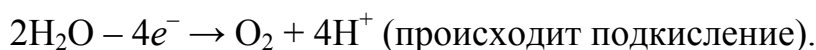


Схема электролиза с комбинированными анодами и их индивидуальным питанием приведена на рис. 29.

По заданной катодной плотности тока  $i_k$  и площади поверхности катода  $S_k$  рассчитывают ток  $I_{общ} = i_k S_k$ .

Соотношение токов  $I_M$  и  $I_{нераств}$  на анодах определяется соотношением катодных выходов по току металла  $V_{тМ}$  и водорода  $V_{тH_2}$ , т. е.

$$\frac{I_M}{I_{\text{нераств}}} = \frac{V_{T_M}}{V_{T_{H_2}}}$$

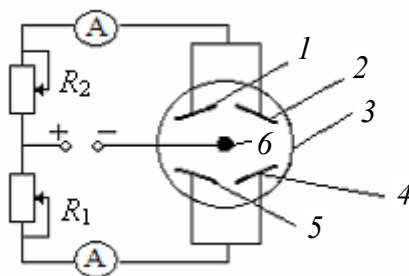


Рис. 29. Схема для получения порошка:  
 1, 2 – нерастворимые аноды; 3 – электролизер; 4, 5 – растворимые аноды;  
 6 – катод в виде стержня;  $R_1$  – реостат в цепи растворимых анодов;  
 $R_2$  – реостат в цепи нерастворимых анодов

По этим данным рассчитывают и устанавливают с помощью сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  ток в цепи каждого анода:

$$I_M = i_k S_k V_{T_M};$$

$$I_{\text{нераств}} = i_k S_k V_{T_{H_2}};$$

$$I_{\text{общ}} = I_M + I_{\text{нераств}}.$$

### 6.3. Электрохимическое получение губчатых осадков меди и цинка

Порошок меди применяется для прессования изделий в электротехнической, электронной, автомобильной отраслях промышленности, в качестве катализатора в химической промышленности. Медь относится к средней группе металлов, имеющих невысокое перенапряжение разряда металла.

При  $i > i_{\text{пр, Cu}}$  потенциал  $E_k$  сдвигается в катодную сторону, и становится возможным выделение водорода (рис. 30).

Катодная плотность тока  $i_k$  должна быть выше  $i_{\text{пр}}$ , т. к. образование рыхлого осадка увеличивает площадь гладкого катода. Отношение  $i_k/i_{\text{пр}} = K_{\text{и}} > 1$  называют показателем «степени истощения» электролита. При равных  $K_{\text{и}}$  должны получаться порошки, близкие по дисперсности и с одинаковыми выходами по току.

Поскольку по мере образования губчатых осадков истинная плотность тока уменьшается вследствие значительного увеличения действующей поверхности катода, частицы со временем укрупняются, особенно в условиях преобладания концентрационной поляризации.

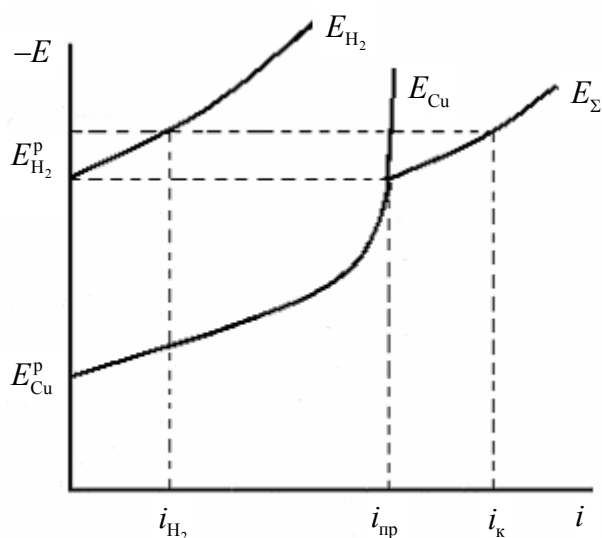


Рис. 30. Поляризационные кривые образования губчатого осадка меди

Предельную плотность тока  $i_{пр}$  определяют путем снятия поляризационной кривой или оценивают расчетом по формуле (12), принимая  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и  $\delta = 0,06-0,10$  см (толщина диффузионного слоя без перемешивания).

Медный порошок получают из сернокислого раствора, содержащего 0,2–0,4 моль·экв/л CuSO<sub>4</sub> и 3,0–3,5 моль·экв/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Температура электролита около 90°C, катодная плотность тока 10–20 А/дм<sup>2</sup>. В качестве катодов служит листовая медь толщиной 2–5 мм или медные диски, анодами – литая рафинированная медь. Медный порошок с помощью специальных ножей счищают с катодов на дно ванны через каждые 20–30 мин. Выгрузка порошка вместе с электролитом из ванны производится периодически через штуцер в дне ванны в специальный сборник.

Для промывки осадка применяют воду, содержащую не более 15 мг/л хлоридов, т. к. они способствуют коррозионному разрушению порошкообразной меди. Для стабилизации медного порошка в промывные холодные воды рекомендуют добавлять 0,05–0,10% хозяйственного (натриевого) мыла или мылонафт, которые создают на поверхности частиц порошка гидрофобизирующий слой, защищающий их от коррозии.

После промывки медный порошок сушат при повышенной температуре в вакуум-сушилках или в печах в атмосфере водорода или азота. Полученный порошок содержит 99,6% и более меди и имеет дендритную структуру.

Технико-экономические показатели процесса получения высокочистого порошка меди в настоящее время еще довольно невысоки. Так,

на 1 т порошка затрачивается 1,60–1,65 т анодов из меди М1 и около 3200 кВт·ч электроэнергии. Поэтому делают попытки применить более дешевое исходное сырье, например штейны (сплавы сульфидов меди и железа), медный лом, концентраты. Одним из возможных путей замены дорогих медных анодов из меди М1 может быть осуществление процесса получения медного порошка путем восстановления меди из кислого раствора сульфата меди сульфатом титана  $Ti_2(SO_4)_3$ . При этом образуется очень мелкий порошок недендритной структуры с частицами размером около 1 мкм, которые оседают на дно электролизера.

Электролитом служит 6–10%-ный раствор сернокислого титана  $Ti_2(SO_4)_3$ , содержащий 200–250 г/л  $H_2SO_4$ . Ионы меди вводят в раствор путем анодного растворения металлической меди при плотности тока  $i_a \approx 6$  А/дм<sup>2</sup>. Катодная плотность тока для восстановления  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  равна 0,5–1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Аналогично можно получить серебряный порошок, применяя 6–10%-ный раствор  $Ti_2(SO_4)_3$ , содержащий 100–150 г/л  $H_2SO_4$ , в котором металлическое серебро ионизируется при  $i_a = 2,5$  А/дм<sup>2</sup>, а четырехвалентный титан восстанавливается на катоде из титана или свинца при  $i_k = 0,5–1,0$  А/дм<sup>2</sup>.

**Порошок цинка** нашел довольно широкое применение в производстве изделий из полимерных материалов, в лакокрасочной промышленности, в гидрометаллургии для цементации меди и кадмия, золота, в качестве катализатора.

По электрохимическим свойствам цинк относится к средней группе металлов.

На рис. 31 показаны поляризационные кривые получения порошка цинка.

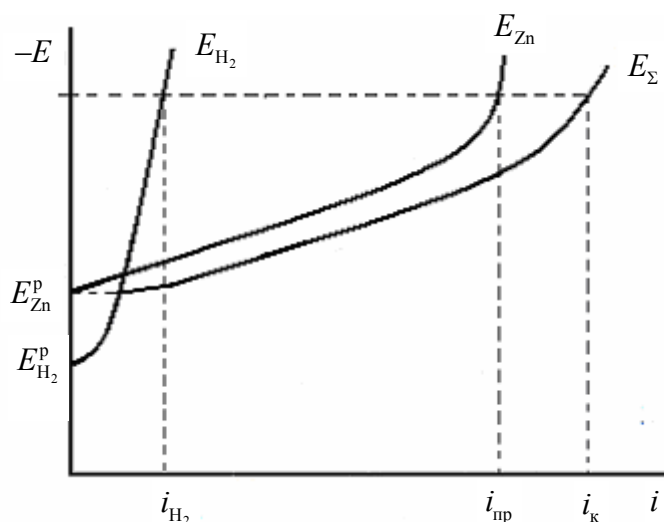


Рис. 31. Поляризационные кривые получения порошка цинка



По поляризационным кривым, определив значение  $i_{пр}$ , можно рассчитать выход по току металла:

$$\text{Вг}_M = \frac{i_{пр}}{i_{пр} + i_{H_2}}.$$

Т. к. перемешивание прикатодного слоя выделяющимся водородом увеличивает  $i_{пр}$ , то практический выход по току всегда будет выше рассчитанного.

Порошок цинка получают при электролизе щелочных цинкатыных растворов. Наиболее дисперсные осадки со средним размером частиц 30–40 мкм получают из электролита, содержащего 0,1–0,2 моль·экв/л  $Zn^{2+}$ , 3,0 моль·экв/л NaOH, 0,05 г/л олеата натрия или смесь 0,05 г/л олеата натрия и 3–5 г/л жидкого стекла, при 20°C и  $i_k = 10–15$  А/дм<sup>2</sup>; продолжительность непрерывного электролиза – до 60 мин. Катоды выполняют в виде цилиндрических стержней из титана, аноды – из цинка и нержавеющей стали с индивидуальным питанием током.

Цинковую губку, снятую с катода, на некоторое время загружают в 0,5%-ный раствор жидкого стекла для стабилизации частиц или промывают этим раствором на фильтре. Затем губку промывают теплой и холодной водой для полного удаления щелочи и сушат в вакуум-сушилках при 55–60°C.

## **7. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА**

### **7.1. Способы производства металлов**

Основная часть никеля (85–87%) расходуется для производства сплавов с железом, хромом, медью. Никель также используется в производстве щелочных аккумуляторов и в гальванотехнике. Кобальт – основной легирующий металл для производства инструментальных сталей, термических сплавов, сплавов с особыми магнитными свойствами (77%). Кобальт также используется как катализатор в органическом синтезе, в производстве красок, в медицине. Железо является промышленным и стратегическим металлом.

Черновой никель получают пирометаллургическим способом. Рафинированию подвергается до 80% всего никеля. Кобальт извлекают из побочных продуктов производства никеля и цинка в виде

оксида кобальта. Часть оксида кобальта термически восстанавливают с последующим электрохимическим рафинированием кобальта. Железо получают пирометаллургическим методом в виде сплавов с углеродом (доменный, конверторный и мартеновский процессы). Чистое железо производят в сравнительно малых масштабах электрорафинированием стали.

**Технологическая схема электрорафинирования Ni:**

1. **Стадия обогащения сульфидной руды, 4–5% Ni.**

2. **Окислительный обжиг** → SO<sub>2</sub>.

3. **Плавка** → шлак (SiO<sub>2</sub>, FeO).

Получается обогащенный продукт по никелю – роштейн (10–15% Ni; Cu, Co, Fe, Pt).

4. **Продувка в конверторах** → шлак (SiO<sub>2</sub>, FeO).

Образуется файнштейн: сульфиды Ni, Co, Cu, Fe; металлы платиновой группы (Приложение 3).

5. **Флотация Ni > 12%** → концентрат Cu.

6. **Обжиг** → SO<sub>2</sub>.

7. **Восстановительная плавка.**

Черновой никель: Н3 (98,6%); Н4 (97,6%).

8. **Отливка анодов** (Приложение 4).

9. **Электрохимическое рафинирование** → очистка анолита (Cu, Co).

Шлам – благородные металлы. Никель катодный – Н0 (99,99%); Н1 (99,93%); Н2 (99,9%).

## 7.2. Электрохимические свойства металлов группы железа

Электрохимические свойства металлов показаны в табл. 3.

Металлы характеризуются малыми токами обмена и высоким перенапряжением разряда металла, которое, однако, ниже перенапряжения разряда водорода. Металлы группы железа обладают высокой адсорбционной способностью к газам. Этим объясняется затруднение при разряде ионов и склонность к пассивации в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах ( $V_{та}$  снижается). На рис. 32 представлена зависимость катодного и анодного перенапряжений металлов группы железа от температуры.

С увеличением температуры  $\eta_{Ni}$  снижается больше, чем  $\eta_{H_2}$ , и  $V_{тNi} \rightarrow 100\%$ . Это объясняется увеличением десорбции чужеродных веществ с поверхности металла и уменьшением  $\eta_M$  ( $i_0$  увеличивается).

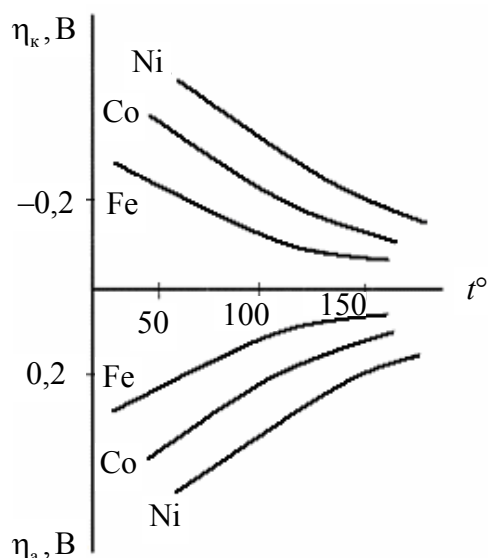


Рис. 32. Влияние температуры на перенапряжение:  
1 моль·эquiv/л  $\text{MSO}_4$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $i_k = i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$

Рассмотрим поляризационные кривые совместного восстановления никеля и водорода (рис. 33).

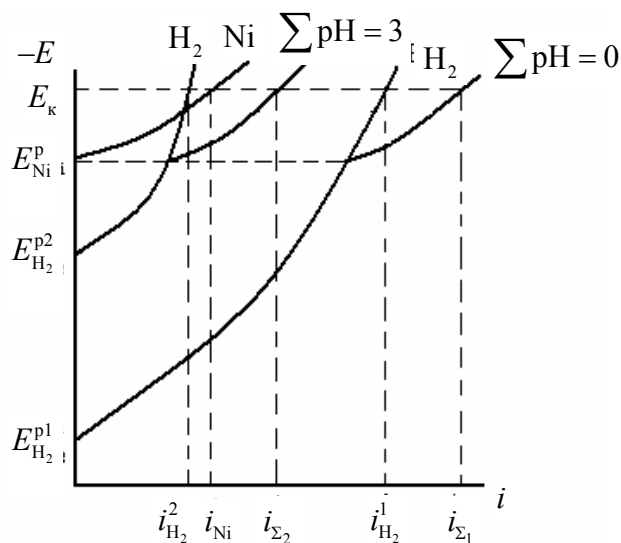


Рис. 33. Поляризационные кривые выделения никеля и водорода  
в растворе 1 моль/л  $\text{NiSO}_4$  при  $\text{pH} = 0$  и  $\text{pH} = 3$

При  $\text{pH} = 0$  ( $E_{\text{H}_2}^{\text{p1}}$ ) не удастся обеспечить существенного выделения никеля на катоде, т. к. парциальный ток выделения водорода намного больше парциального тока восстановления никеля ( $i_{\text{H}_2}^1 > i_{\text{Ni}}$ ). При  $\text{pH} = 3$  благодаря сдвигу равновесного потенциала водорода в электроотрицательную сторону до  $E_{\text{H}_2}^{\text{p2}}$  и увеличению перенапряжения

выделения водорода (по абсолютной величине) появляется возможность преимущественного осаждения никеля. При катодном потенциале ( $E_k$ )  $V_{Ni}$  достаточно высок ( $i_{Ni} > i_{H_2}^2$ ).

Из поляризационных кривых совместного выделения никеля и водорода следует, что:

1) с увеличением катодной плотности тока доля тока, идущая на восстановление никеля, возрастает в большей степени, чем на выделение водорода, и  $V_{Ni}$  растет;

2) с увеличением pH  $V_{Ni}$  увеличивается (рис. 34), pH электролита ограничено значением 5,0–5,5, при котором происходит гидратообразование  $Ni(OH)_2$ ;

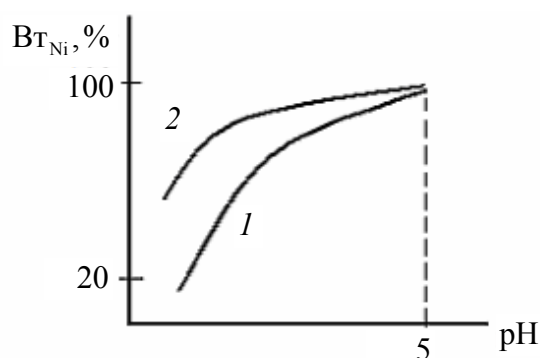


Рис. 34. Зависимость выхода по току никеля от pH при  $t = 55^\circ C$ ,  $i = 170 \text{ A/m}^2$ :

1 – 5 г/л Cl<sup>-</sup>; 2 – 50 г/л Cl<sup>-</sup> (положительное действие хлорид-ионов)

3) выход по току никеля  $V_{Ni}$  растет с увеличением активности ионов никеля ( $E_{Ni}^p$  сдвигается в электроположительную сторону, и парциальный ток восстановления никеля возрастает).

С повышением температуры выход по току никеля увеличивается (рис. 35), т. к. перенапряжение выделения никеля снижается в большей степени, чем водорода.

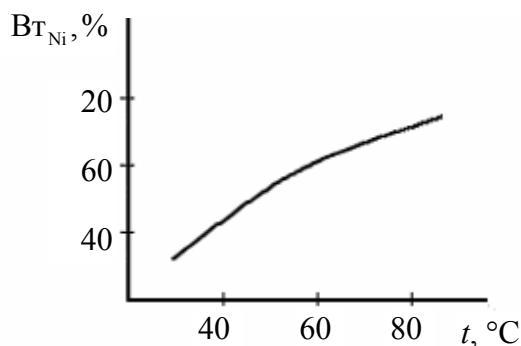


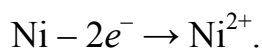
Рис. 35. Зависимость выхода по току никеля от температуры

Примеси Co, Cu, Fe будут осаждаться вместе с никелем, т. к. катодный потенциал никеля достаточно отрицательный. Поэтому процесс электролиза необходимо вести с разделением катодного и анодного пространства.

*Анодные процессы.*

1. В роли анода выступает черновой никель, содержащий 97,6–98,6% Ni, 0,4–1,0% S.

Анодная реакция



Склонность к пассивации анодов снижается при наличии хлорид-ионов.

Анодное перенапряжение никеля выше катодного:  $|\eta_{\text{ам}}| > |\eta_{\text{км}}|$ .  
При  $i = 200\text{--}300 \text{ A/m}^2$   $E_a = 0,2\text{--}0,3 \text{ В}$ .

Из-за высокого анодного потенциала многие примеси растворяются и переходят в раствор (Co, Cu, Fe, Pb, Zn).

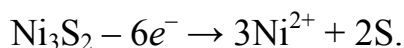
Сульфиды  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , оксиды металлов, металлы группы платины имеют более электроположительный потенциал, следовательно, они образуют шлам.

2. Сульфидные аноды (файнштейн):

а) с содержанием сульфида менее 15–18%, анодное растворение аналогично растворению чернового никеля;

б) с содержанием сульфида более 20–23%.

Процесс определяется анодным растворением сульфида:

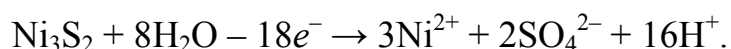


Сера остается на аноде в виде пористой корки.

При плотности тока  $i = 170\text{--}230 \text{ A/m}^2$   $E_a = 1,2\text{--}1,5 \text{ В}$ .

По мере накопления серы на аноде анодный потенциал увеличивается из-за диффузионных ограничений в порах шлама.

При увеличении анодного потенциала возможен следующий процесс:



Этот процесс нежелательный, т. к.  $V_a$  никеля снижается до 92–95% (идет ионизация серы) и происходит накопление катионов водорода  $\text{H}^+$  в прианодном пространстве.

### 7.3. Процесс электролиза в электрорафинировании никеля

Электролит имеет следующий состав:

–  $\text{NiSO}_4$  – 150–200 г/л;

–  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 40–80 г/л, используется для увеличения электропроводности;

–  $\text{NaCl}$  – 40–100 г/л, используется как депассиватор и увеличивает электропроводность;

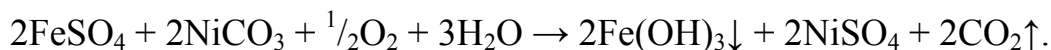
–  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 15 г/л, используется как буфер.

Катодная плотность тока  $i = 200\text{--}270 \text{ А/м}^2$ .

Т. к.  $V_{тк} > V_{та}$  (растворение примесей, выделение кислорода), в электролите возникает дефицит ионов никеля, восполнение которого проводится во время очистки электролита. Для получения металла, содержащего в сумме не более 0,03% примесей  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  при плотности тока  $150 \text{ А/м}^2$ , требуется снижение суммарной концентрации этих ионов от примерно 1,2 г/л в анолите до 6,9 г/л в католите [1].

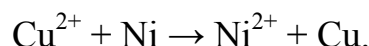
**Очистка электролита.** На очистку направляется анолит с  $\text{pH} = 2,0\text{--}2,5$ .

1. Очистка от ионов железа доведением  $\text{pH}$  до 3–4 путем добавления  $\text{NiCO}_3$  и продувкой воздухом:



2. Фильтрация: удаляются  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

3. Очистка от ионов меди цементацией порошком никеля:



Побочная реакция:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$ .

4. Фильтрация: медь цементная идет на металлургический передел.

5. Очистка от ионов кобальта обработкой раствора хлором:



6. Фильтрация: удаляется  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Очищенный раствор порционно направляют на электролиз, чтобы концентрация хлорид-ионов не превышала требуемую для электролиза.

7. Если накопились ионы свинца и цинка, то проводят ионообменную очистку, т. к.  $\text{pH}(\text{Pb}(\text{OH})_2) \approx \text{pH}(\text{Zn}(\text{OH})_2) \approx \text{pH}(\text{Ni}(\text{OH})_2)$ .

Вводимые порошок  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiCO}_3$  пополняют недостаток  $\text{Ni}^{2+}$ . Если электролит вводят порционно, то при необходимости концентрацию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  пополняют электролизом в электролизерах растворения.

Для электрорафинирования никеля используют электролизер с фильтрующей диафрагмой  $D$ , которая создает разницу в уровнях (рис. 36).

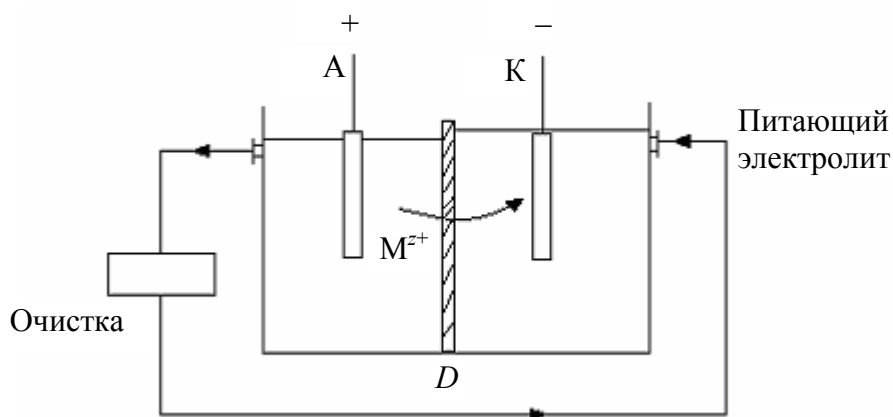


Рис. 36. Электрорафинирование никеля

Катоды помещают в отдельные камеры из диафрагменной ткани (льняной брезент или перхлорвиниловая ткань), количество 35–40. Питание ванн электролитом параллельное; электролит подают в каждую диафрагменную камеру. Скорость подачи раствора в католит при рафинировании металлов группы железа имеет большее значение, чем в других случаях. В ваннах рафинирования никеля от скорости подачи раствора в католит зависит скорость перетекания католита в анолит через диафрагму. Чем она больше, тем меньше ионов примесей может проникнуть из анолита в католит.

В ванне 30–45 анодов; межэлектродное расстояние  $h_{эл} = 170–200$  мм или 235–250 мм для сульфидных анодов (с учетом образования корки серы).

Электроды включаются параллельно, электролизеры – последовательно в серии. Возможны утечки тока. Нарастивание катодных слоев происходит в течение 3–10 сут., конечная масса катодов – до 70 кг. Электролитический никель не переплавляют, его товарный вид – нарезанные на куски катоды. Марки товарного катодного металла Н0 (99,99% Ni) и Н1 (99,93% Ni).

Катодная плотность тока  $i = 200–270$  А/м<sup>2</sup> или 170 А/м<sup>2</sup> для сульфидных анодов.

Токовая нагрузка  $I = 6000–13\ 000$  А.

Напряжение на ванне  $U = 2–4$  В в зависимости от вида диафрагмы. Для сульфидных анодов  $U = 3,5–4,0$  В.

Напряжение на электролизере увеличивается к концу электролиза за счет увеличения потенциала анода. Напряжение можно оценить по формуле (10). Основной вклад в напряжение на ванне вносят  $\Delta U_{\text{диафр}}$  и  $\Delta U_{\text{эл-та}}$ .

**Параметры электролиза:**

–  $\text{В}_{\text{Ni}} = 95–98\%$ ;

–  $W_m = 1800\text{--}3500$  кВт·ч/т;

–  $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ;

Анодный шлам составляет 5% от растворившейся части анода.

В нем содержится:

– 30–35% Ni;

– 15–25% Cu;

– 1–2% Fe;

– 0,4–0,6% Co;

– 30–40% S;

– до 2% металлов платиновой группы.

Из шлама извлекают часть Ni, Co и Fe и направляют на извлечение металлов платиновой группы.

Если используются хлоридные электролиты (130–150 г/л  $\text{Ni}^{2+}$ ), то плотность тока увеличивают до 600–1000 А/м<sup>2</sup>.

Возможна электроэкстракция никеля с нерастворимыми анодами. В хлоридных электролитах на аноде выделяется  $\text{Cl}_2$ , который идет на получение HCl.



Рис. 37. Нерезанные никелевые катодные листы [10]

Товарными продуктами являются нерезанные катодные листы Н1У (99,95% Ni), Н1 (99,93%), Н2 (99,8%), Н3 (98,6%), Н4 (97,6%) (рис. 37), резанные катодные листы Н1У, Н1 (рис. 38), никелевая дробь Н3 (рис. 39).



Рис. 38. Резанные никелевые катодные листы [10]





Рис. 39. Никелевая дробь [10]

Шлам от рафинирования фанштейна на 97% состоит из элементарной серы. Из этого шлама извлекают серу, селен и, после многостадийной обработки, платиновые металлы.

#### 7.4. Электрорафинирование кобальта и железа

*Электрорафинирование кобальта* аналогично электрорафинированию никеля. Чистота получаемого металла при рафинировании пирометаллургического кобальта 99,5–99,6% (рис. 40). Осаждаются примеси Cu, Ni, Fe. Поэтому требуется тщательная очистка раствора от этих примесей, особенно от никеля.



Рис. 40. Огневой кобальт [10]

Аноды из кобальта, электролит сульфатный, катоды-матрицы из нержавеющей стали.

**Параметры электролиза:**

- катодная плотность тока  $i = 160 \text{ А/м}^2$ ;
- $\eta_{\text{Co}} = 91\text{--}95\%$ ;
- $U = 2,7\text{--}3,0 \text{ В}$ ;
- $W_m = 1700\text{--}3000 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ .

**Электрорафинирование железа.** Используют аноды из стали с малым содержанием примесей, электролит хлоридно-сульфатный. Вредными примесями считаются медь и никель. При анодном растворении наряду с ионами железа  $Fe^{2+}$  образуются также и ионы  $Fe^{3+}$ , поэтому электролиз ведут при  $pH = 2$  с использованием буферных добавок  $NaHCO_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$ .

**Параметры электролиза:**

- катодная плотность тока  $i = 500\text{--}1000 \text{ А/м}^2$ ;
- $\eta_{Fe} = 90\text{--}95\%$ ;
- $U = 0,5\text{--}1,0 \text{ В}$ ;
- $W_m = 350\text{--}800 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ .

В отличие от процессов рафинирования Ni и Co при рафинировании стали в диафрагменные ящики помещают не катоды, а аноды для отделения анодного углеродного шлама.

## 7.5. Получение металлов высокой чистоты

Методом электрохимической переочистки получают никель и кобальт чистотой до 99,9999%. Один из разработанных методов заключается в рафинировании обычных электролитических металлов в растворах хлоридов при низких плотностях тока; применяется промежуточная тщательная очистка растворов от примесей. Полученный металл термическим способом очищают от примесей (например, путем электронно-лучевой переплавки металла в вакууме). Второй метод заключается в электроэкстракции металлов из растворов, приготовленных из чистых электролитических металлов вне электролизера и глубоко очищенных различными способами.

## 8. ЭЛЕКТРОЛИЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОЛОВА И СВИНЦА

Свинец используется в производстве аккумуляторов, в качестве футеровочного и электродного материала в химической промышленности.

Олово применяется для оловянирования (лужения) изделий, используемых в пищевой промышленности, в припоях для электроники, для изготовления сплавов, в том числе бронз, пьютера (сплав Sn (85–99%) с Cu, Sb, Bi или Pb).

Основные способы извлечения металлов из их руд – пирометаллургические, затем проводят электрорафинирование для получения металлов высокой чистоты (до 99,99%). Определенное количество

олова получают из белой жести (регенерацией консервной тары), в которой содержание олова составляет 3%.

### **Электрохимические свойства олова и свинца.**

По электрохимическим свойствам свинец и олово близки друг к другу.

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В};$$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}; \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}}^0 = -0,01 \text{ В}.$$

На рис. 41 показаны поляризационные кривые выделения водорода и осаждения олова с высоким катодным выходом по току металла.

Металлы имеют высокие плотности тока  $i_0$ , малое перенапряжение выделения металла  $\eta_m$ , высокое значение перенапряжения выделения водорода  $\eta_{\text{H}_2}$ .  $V_a$  высокий. Для получения компактных осадков требуется введение ПАВ.

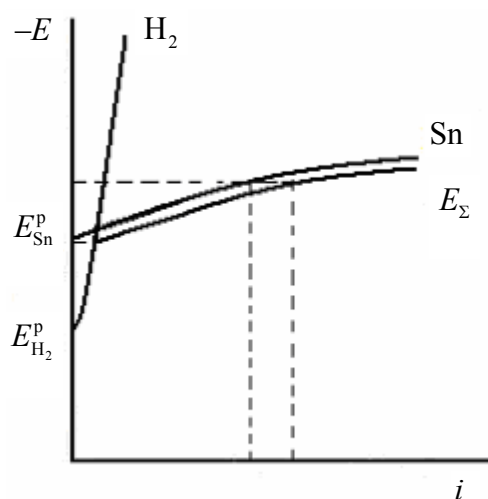


Рис. 41. Поляризационные кривые выделения олова и водорода

## **8.1. Электрорафинирование свинца**

**Электролиты.** Хлоридные и сульфатные электролиты не могут использоваться из-за малой растворимости солей свинца (II):  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbSO}_4$ . Из азотнокислых электролитов свинец получается в виде рыхлых осадков.

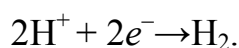
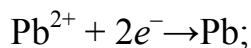
Поэтому для электрорафинирования свинца возможно использование следующих электролитов:

- кремнефтористоводородного ( $\text{PbSiF}_6$ ;  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; клей);
- борфтористоводородного ( $\text{PbBF}_4$ ;  $\text{H}_2\text{BF}_4$ ; ПАВ);
- перхлоратного ( $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ;  $\text{HClO}_4$ ; ПАВ);

– сульфаминового ( $\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ ) – 160 г/л;  $\text{HNH}_2\text{SO}_3$  – 45–85 г/л; фенол – 4–5 г/л; клей – 2–4 г/л).

Достоинства сульфаминового электролита: нерастворимы примеси Bi, Sb, As; Sn – малорастворима, поэтому возможно получение чистого свинца; электролит не токсичен.

*Катодные процессы*



При электрорафинировании свинца задаются анодной плотностью тока  $i_a \leq 100\text{--}250 \text{ А/м}^2$ , т. к. на аноде образуется корка анодного шлама. При высоких плотностях тока создается значительное сопротивление проникновению электролита к анодному металлу.

Состав анода: 95–99% Pb; Cu; Sn; Bi; As; Zn; Fe.

Переходят в раствор и накапливаются ионы Zn и Fe.

В шламе остаются электроположительные металлы.

Совместно осаждается олово, если электролит не сульфаминовый.

**Характеристики электролиза:**

–  $\eta = 96\text{--}97\%$ ;

–  $U = 0,5\text{--}0,8 \text{ В}$ ;

–  $W_m = 100\text{--}200 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ .

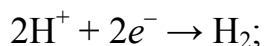
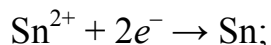
Из анодного шлама извлекают Sn, Bi, Sb, Ag.

## 8.2. Электрорафинирование олова

**Электролиты:**

а) кислые (простые): сульфатный, кремнефторидный, сульфатно-хлоридный, сульфаминовый.

*Катодные процессы*



б) щелочные: Sn (IV) находится в виде комплексных ионов  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ . Т. к.  $|\eta_{\text{Sn (IV)}}| > |\eta_{\text{Sn (II)}}|$ , то из комплексных электролитов получается осадок лучшего качества.

Состав анода: Sn, Fe, Cu, Sb, Bi, As. Fe накапливается в электролите; Cu, Sn, As, Sb, Bi остаются в шламе.

Для рафинирования олова используют кремнефтористоводородный, фенолсульфоновый, сульфаминовый электролиты. Лучшим является щелочно-сульфидный электролит.

В щелочно-сульфидных электролитах олово (IV) находится преимущественно в виде тиостанната натрия  $\text{Na}_4\text{SnS}_4$ . Электролит содержит  $\text{Na}_2\text{S}$  (около 100 г/л) с добавкой или без добавки некоторого количества едкого натра. Применение такого электролита исключает опасность катодного осаждения свинца, т. к. последний с  $\text{Na}_2\text{S}$  дает нерастворимый сульфид. Наряду с ним возникает возможность соосаждения сурьмы, поскольку она в некоторой степени анодно растворяется; поэтому ее содержание в анодном металле ограничивается (содержание сурьмы в аноде допускается не более 0,5%).

Электролиз в щелочно-сульфидном электролите может быть начат с раствором, не содержащим олова. По мере электролиза олово анодно растворяется, переходя в раствор в виде ионов  $\text{SnS}_4^{4-}$ . Содержание олова возрастает, пока не достигает некоторого стабильного значения (8–10 г/л). После этого концентрация основных компонентов в растворе удерживается постоянной в течение длительного времени, и электролит не требует никакой корректировки в течение 5–8 месяцев (не считая добавки воды для компенсации испарившейся).

**Параметры электролиза:**

- $t = 80\text{--}90^\circ\text{C}$ ;
- $i_k = 50\text{--}800 \text{ A/m}^2$ ;
- $U = 0,1\text{--}0,3 \text{ В}$ ;
- $\text{Вт}_k = 95\%$ ;
- $W_m = 100\text{--}300 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ .

Достоинства кислых электролитов:  $q_{\text{Sn (II)}} = 2q_{\text{Sn (IV)}}$ , и затраты электроэнергии примерно в два раза ниже, чем при электрографинировании из комплексных электролитов.

### 8.3. Регенерирование олова из белой жести

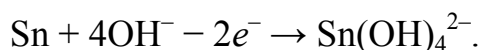
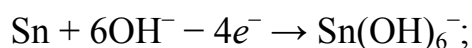
Для защиты пищевой тары от коррозии в среде органических кислот углеродистую сталь оловянируют, т. к. соли олова не токсичны.

Но срок хранения пищевых продуктов в них ограничен, т. к. образуется  $\text{SnH}_4$  – оловянистый водород – яд!

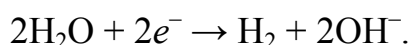
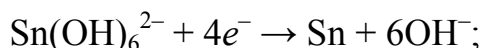
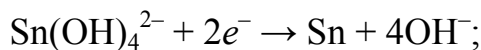
Щербинский завод вторичных цветных металлов и Донецкий институт «ВНИПИвторцветмет» создали установку для снятия олова с консервной жести путем электролиза. Очищенная жесь используется в качестве шихты для сталеплавильных печей, а светлые оловянные слитки (катоды) могут снова превратиться в консервные банки.

Извлечение олова из отходов луженой жести (обрезков, лома, консервных банок) производится анодным растворением. Нарезанную белую жесь обезжиривают, обжигают для удаления краски и прессуют в пакеты.

### *Анодные процессы*



### *Катодные процессы*



В электролите соединения Sn (II) частично окисляются до Sn (IV).

Электролит используется только щелочной для пассивации железной основы анода.

После растворения всего олова потенциал анода резко увеличивается. Начинается процесс выделения кислорода. Напряжение увеличивается до 2,0–2,5 В. Катодный процесс еще продолжается.

### ***Параметры электролиза:***

–  $t = 70^\circ\text{C}$ ;

–  $i_k = 100 \text{ А/м}^2$  (из-за плохого качества осадка);

–  $\text{ВТ}_k = 90\%$ ;

–  $W_m = 1800\text{--}2000 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ .

Катодное олово – 99,85% (примеси Cu, Sb, Pb).

Олово имеет две аллотропные модификации:  $\alpha$ -Sn (серое),  $\beta$ -Sn (белое).

При переходе  $\text{Sn}_\beta$  (белое)  $\rightarrow$   $\text{Sn}_\alpha$  (серое) резко увеличивается удельный объем металла. Это явление называют «оловянной чумой». Переход облегчается при контакте с частицами  $\text{Sn}_\alpha$  и при температуре ниже  $13,2^\circ\text{C}$ . При  $-33^\circ\text{C}$  скорость превращения становится максимальной: олово трескается и превращается в порошок. Одним из средств предотвращения «оловянной чумы» является добавление в олово стабилизатора, например висмута.

По одной из версий в результате разрушения «чумой» паянных оловом сосудов с жидким топливом в 1912 г. погибла экспедиция Роберта Скотта к Южному полюсу. На моторных санях и нескольких упряжках пони (двигатели отказывали из-за мороза) ценой невероятных усилий Р. Скотт с горсткой людей дошел до полюса и в результате обнаружил там норвежский флаг, установленный Амундсеном (15 декабря 1911 г.). Совершить обратный путь сломленным морально и физически участникам экспедиции оказалось уже не под силу.

## 9. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Благородные, или драгоценные, металлы – металлы, не подверженные коррозии и окислению, имеющие красивый внешний вид в изделии. Основные благородные металлы – серебро, золото, платина и металлы платиновой группы (рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir). Иногда благородные металлы платиновой группы подразделяют на две триады: рутений, родий, палладий – легкие; платина, иридий, осмий – тяжелые платиновые металлы.

В табл. 4 приводится мировое производство благородных металлов на 2005 г. (по данным журнала «Эксперт») и средняя цена за килограмм.

Таблица 4

**Мировое производство благородных металлов и цены**

Металл	Первичное производство, т	Средняя цена, дол./кг	Объем, млн. дол.
Серебро	20 300	236	4 792
Золото	2 450	14 369	35 205
Палладий	214	6 839	1 463
Платина	206	30 290	6 240
Рутений	24	2 401	871
Родий	23	66 137	1 323
Иридий	4	5 477	5
Осмий	0,001	122 903	1

### 9.1. Общие сведения

Благородные металлы давно стали мировым эквивалентом стоимости вследствие малого содержания в земной коре и трудной добычи, а также высокой стойкости к коррозионному разрушению. За последнее время они приобретают все большее значение в технике.

Благородные металлы встречаются в виде самородков (особенно золото и платина) и в значительном числе минералов. Наиболее распространенным минералом серебра является аргентит  $Ag_2S$ , сопровождающий руды свинца, цинка и меди.

Добыча благородных металлов осуществляется как из побочных продуктов при извлечении других металлов, так и из собственных самородных и рудных месторождений. Основное количество золота добывается из самородных россыпей; главным источником получения серебра и платиноидов, наоборот, являются побочные продукты

металлургии меди, никеля, свинца и других металлов. Добыча благородных металлов из россыпей и руд – большая и сложная область гидрометаллургии.

Основным назначением электролиза в металлургии благородных металлов является их рафинирование от загрязнений другими металлами, остающимися после огневого рафинирования, и отделение друг от друга.

Благородные металлы высокой чистоты получают аффинажем. Потери золота при этом (включая плавку) не превышают 0,06%, содержание золота в аффинированном металле обычно не ниже 999,9 пробы; потери платиновых металлов не выше 0,1%. Ведутся работы по интенсификации цианистого процесса (цианирование под давлением или при продувке кислорода), ищутся нетоксичные растворители для извлечения благородных металлов, разрабатываются комбинированные методы (например, флотационно-гидрометаллургический), применяются органические реагенты и др. Осаждение благородных металлов из цианистых растворов и пульп эффективно осуществляется с помощью ионообменных смол. Благородные металлы успешно извлекаются из месторождений при помощи бактерий.

В табл. 5 приведены физико-химические свойства благородных металлов.

Таблица 5

**Физико-химические свойства благородных металлов**

Металл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	$E_{M^{z+}}^0$ , В	
Ru	12,10	220	Ru <sup>2+</sup> /Ru	+0,455
Rh	12,40	139	Rh <sup>2+</sup> /Rh	+0,600
Ag	10,50	25	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,799
Os	22,59	400	OsO <sub>4</sub> , H <sup>+</sup> /Os, H <sub>2</sub> O	+0,838
Pd	12,00	49	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+0,951
Ir	22,50	164	Ir <sup>3+</sup> /Ir	+1,156
Pt	21,50	47	Pt <sup>2+</sup> /Pt	+1,180
Au	19,30	18	Au <sup>3+</sup> /Au	+1,498

Проба – весовое содержание благородного металла в сплаве.

В России с 15 декабря 1927 г. была принята метричная система, в которой проба – число по массе в 1000 г сплава.

До 1927 г. в России существовала золотниковая система (это весовой показатель благородного металла в 96 г сплава).



В США, Великобритании, Швейцарии 1000 г пробы = 24 каратам.

Карат:

1) мольная единица массы в ювелирном деле;  $1 \text{ К} = 200 \text{ мг} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$ .

2) мера содержания золота в сплаве, равная 1/24 массы сплава: чистое золото соответствует 24 каратам.

Характеристики некоторых сплавов на основе золота показаны в табл. 6.

Таблица 6

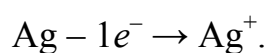
**Характеристики некоторых сплавов на основе золота**

Проба			Цвет	Легирующие металлы	Области использования
метричная система	золотниковая система	каратная система			
1	2	3	4	5	6
583	56	14	Красный Желтый Зеленый	8,3% Ag, 33,4% Cu Au, Cu 36% Ag, 5,7% Cu	Ювелирные изделия
750	72	18	Белый	7–15% Ag, до 14% Pd, до 4% Ni, до 24% Zn; или 7,5–16,5% Ni, 2–5% Zn, до 15% Cu	Бриллиантовые изделия
958	92	23	Ярко-желтый	Ag, Cu	Обручальные кольца
999,9 сусальное			Желтый	Ag, Cu	Космическая промышленность

## 9.2. Электролиз в металлургии благородных металлов

**Серебро.** По своим электрохимическим свойствам серебро относится к группе металлов с весьма низким перенапряжением разряда и ионизации металла и высоким перенапряжением водорода. В связи с этим очень трудно получить плотные катодные осадки серебра из его простых солей, они выделяются в виде дендритов, губки, игл, но с высоким выходом по току.

*Анодный процесс*

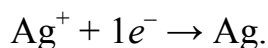


Анодом является черновое серебро с различными примесями, содержащее не менее 655 г серебра (650 проба). Аноды помещают в специальные матерчатые чехлы для тщательного сбора ценного шлама.

В шламе концентрируются золото и платиноиды, сурьма, висмут и олово в виде гидроксидов и метаоловянной кислоты, сера, селен и теллур в виде сульфидов, селенидов и теллуридов металлов. В растворе накапливается медь, которой в рафинируемом металле может быть довольно много (в сплаве доре до 2–3%), а также все более электроотрицательные металлы. Контролирующей примесью является медь, допустимое содержание которой 30–40 г/л. При превышении этого количества часть электролита отбирают и заменяют свежим; серебро из обработанного раствора извлекают методом цементации медью.

Электролит –  $\text{AgNO}_3$  – 25–40 г/л;  $\text{HNO}_3$  – 10 г/л (для повышения электропроводности).

*Катодный процесс*



При большом содержании кислоты возможно восстановление  $\text{NO}_3^-$  в  $\text{NO}_2^-$ , что уменьшает катодный выход по току.

**Параметры электролиза:**

- $\eta_{\text{Ag}} = 95\text{--}97\%$ ;
- $W_m = 300\text{--}400$  кВт·ч/т;
- $U = 1,5\text{--}2,0$  В.

Чистота катодного серебра – 99,95%.

Ванны изготавливают из керамики или другого инертного материала (пластмасса, эбонит) емкостью до 0,5 м<sup>3</sup>.

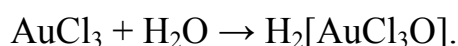
Выбор плотности тока определяется не катодным, а анодным процессом, т. к. серебро выделяется на катоде при любых условиях в виде неплотного катодного осадка. Анодное растворение, наоборот, зависит от плотности тока на аноде. При наличии в рафинируемом серебре платиноидов повышенная анодная плотность тока может вызвать их растворение ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799$  В и  $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = +0,987$  В) и осаждение на катоде до осаждения серебра. При этом платиновые металлы теряются, а чистота катодного серебра снижается. Анодная плотность тока колеблется в пределах 80–400 А/м<sup>2</sup>.

Анодный шлам от рафинирования металла доре («золотистого серебра») содержит, кроме 30–70% серебра, также значительные количества золота и иногда платиноиды. Серебро отделяют растворением его в азотной кислоте, а остаток сплавляют в аноды и отправляют на рафинирование золота.

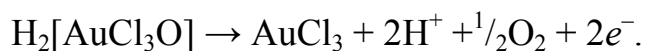
**Золото.** В отличие от серебра золото образует стойкие одно- и трехвалентные соединения, причем последние более устойчивы. Значения стандартных потенциалов близки:  $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,50 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = +1,58 \text{ В}$ , поэтому при электрохимическом растворении и осаждении золота из простых растворов происходит образование и восстановление обоих видов ионов. Преобладание того или иного иона в анодном и катодном процессах будет зависеть от состава раствора, растворимости солей и параметров электролиза.

Важным свойством золота для процессов электролиза является его склонность к пассивированию и комплексообразованию. Из всех возможных соединений золота лучшей растворимостью обладает  $\text{AuCl}_3$ , который и применяется для рафинирования золота.

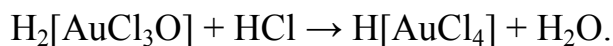
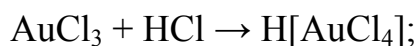
При взаимодействии  $\text{AuCl}_3$  с водой образуется комплекс:



Ион  $[\text{AuCl}_3\text{O}]^{2-}$  принимает участие в анодном процессе:



Накопление  $\text{AuCl}_3$  у анода приводит к его пассивированию, которое уменьшают введением  $\text{HCl}$ :



В рафинируемом золоте, каким бы путем его не получали, содержится серебро (иногда до 20%), платиноиды (до 50%), медь, свинец и др. Потенциалы металлов анодов в водном кислом растворе хлорида представлены в табл. 7.

Таблица 7

**Потенциалы металлов в водном кислом растворе хлорида**

Окисленная форма / Металл	$E^0, \text{ В}$	Окисленная форма / Металл	$E^0, \text{ В}$
$\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$	0,99	$\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$	0,620
$\text{AuCl}_2^-/\text{Au}$	1,04	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	0,799
$\text{PtCl}_4^{2-}/\text{P}$	0,79	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	0,347

Из приведенных данных следует, что все анодные примеси должны растворяться легче, чем золото, поэтому они будут накапливаться

в электролите и осаждаются на катоде вместе с золотом только по достижении критических концентраций: для платины – 50–60 г/л, для палладия – 15 г/л и для меди – 150 г/л.

В процессе рафинирования черного золота, содержащего серебро, применяют наложение переменного тока на постоянный. Делается это для устранения пассивирования анода, т. к. в растворе хлорида серебро образует нерастворимый хлорид, который частично уходит в шлам, а частично оседает на аноде. Благодаря этому на золоте чередуются анодная и кратковременная катодная поляризации. В период катодной поляризации из пленки AgCl серебро частично восстанавливается до металла. Часть пленки срывается вследствие изменения знака заряда электрода и поверхностного натяжения. В связи с этим анод активизируется, и его растворение протекает нормально.

Из приведенных выше значений потенциалов следует, что растворение золотого анода протекает с образованием ионов обеих валентностей, поэтому рассчитанный анодный выход золота по току равен 125–140%.

Одновременно и на катоде происходит разряд ионов обеих валентностей. Выход золота по току на катоде из расчета на  $Au^{3+}$  ниже – до 115%. Таким образом, скорость образования  $AuCl_2^-$  количественно больше скорости его разряда, и одновалентное золото накапливается в электролите. Это способствует протеканию реакции, характерной для положительных металлов (Cu, Au):



в результате которой выпадает металлическое порошкообразное золото, теряемое со шламом.

Электролит – 30–40 г/л  $Au^{3+}$ ; 30–40 г/л HCl (если содержание серебра меньше 4%).

При более высоком содержании серебра концентрация  $Au^{3+}$  – 60–70 г/л и HCl – 60–70 г/л; на постоянный ток накладывается переменный.

**Параметры электролиза:**

–  $t = 60–70^\circ C$ ;

–  $i_k = 500–1500 \text{ A/m}^2$  или  $1000–3000 \text{ A/m}^2$  при наложении переменного тока.

Чистота золота – 99,99%. Товарным продуктом является золото пробы 99,9% (рис. 42).



Рис. 42. Золото [12]

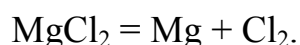
Объем электролизеров 20–30 л. Их изготавливают из фарфора с наружным термостатирующим сосудом для нагревания.

## 10. ПОЛУЧЕНИЕ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Электролизом расплавов получают следующие металлы: Al, Mg, Ca, Li, Na, Ba, Sr.

**Получение магния.** Магний и его соединения используются в химических источниках тока для производства резервных электрических батарей; в химической промышленности; в качестве огнеупорных материалов; в медицине.

Обычный промышленный метод получения металлического магния – электролиз расплава смеси безводных хлоридов магния  $MgCl_2$ , натрия NaCl и калия KCl. В этом расплаве электрохимическому восстановлению подвергается хлорид магния:



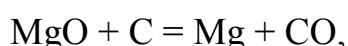
Предложен способ электролитического получения Mg в поточной линии, включающий:

– загрузку твердого глубокообезвоженного карналлита (ГОК) в головной аппарат;

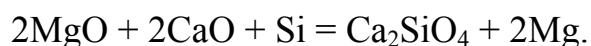
– плавление его в потоке обратного электролита, электрохимическое рафинирование и осветление получаемого расплава, электролитическое получение Mg в рафинировочных и проточных электролизерах (РЭ и ПЭ) поточной линии, отделение Mg от электролита в сепараторе, удаление части отработанного электролита из сепаратора,

направление оставшейся части отработанного электролита в виде оборотного для плавления в нем твердого ГОК, отличающегося тем, что твердый ГОК загружают в головной аппарат в количестве до 80% от необходимого для поточной линии, а остальной карналлит загружают в РЭ. Обратный электролит из сепаратора направляют в головной аппарат и РЭ в количествах, пропорциональных величинам количества загружаемого в них ГОК.

Разработан и другой способ получения магния – термический. В этом случае для восстановления оксида магния при высокой температуре используют кокс:



или кремний. Применение кремния позволяет получать магний из такого сырья, как доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , не проводя предварительного разделения магния и кальция. С участием доломита протекают реакции



Преимущество термического способа состоит в том, что он позволяет получать магний более высокой чистоты.

Для получения магния используют не только минеральное сырье, но и морскую воду.

Цены на магний в слитках в 2006 г. составляли в среднем 3 долл./кг.

**Получение титана.** Титан применяется в химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы), легких сплавах, остеопротезах, а также в авиа-, ракето-, кораблестроении; является легирующей добавкой в некоторых марках стали. Неорганические соединения титана применяются в химической, электронной, стекловолоконной промышленности в качестве добавки.

В 2005 г. компания Titanium Corporation опубликовала следующую оценку потребления титана в мире:

60% – краска;

20% – пластик;

13% – бумага;

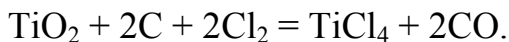
7% – машиностроение.

Цена за 1 кг – 15–25 долл., в зависимости от чистоты.

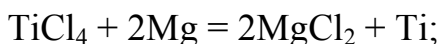
Для получения титана используют следующие способы:

1) магнийтермический способ с предварительным хлорированием.

Концентрат титановых руд подвергают серноокислотной или пи-рометаллургической переработке. Продукт серноокислотной обработ-ки – порошок диоксида титана  $TiO_2$ . Пирометаллургическим мето-дом руду спекают с коксом и обрабатывают хлором, получая пары тетраоксида титана  $TiCl_4$ :



Образующиеся пары  $TiCl_4$  при  $850^\circ C$  восстанавливают магнием:



2) электролиз паров  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$ ,  $KCl$ .

$t = 600-700^\circ C$ ;  $U = 6$  В; анод – графит;

3) элетрорафинирование для получения чистого титана.

$t = 850-900^\circ C$ , катод – стальные стержни,  $i_a = 2-3$  А/см<sup>2</sup>;  $\eta_T = 60-80\%$ ,  $W_m = 24-26$  МВт·ч/т. Атмосфера аргона, полная герметизация.

**Получение хрома.** Хром используется для получения легирован-ных сталей, для хромирования стальных изделий.

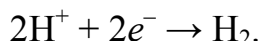
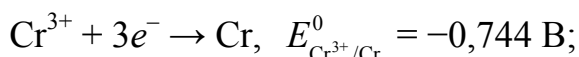
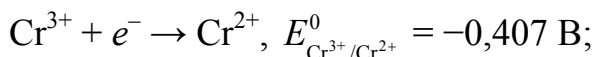
Методы получения:

1) силикотермический способ:



Чистота получаемого хрома 98%.

2) электроэкстракция растворов хрома (III). Основные катодные реакции



Электролит –  $Cr^{3+} - 15$  г/л;  $Cr^{2+} - 15$  г/л;  $(NH_4)_2SO_4 - 200-270$  г/л;  $250-280$  г/л свободной  $H_2SO_4$  в анолите.

Условия: максимальное повышение pH (ограничено значением pH = 3, при котором образуется  $Cr(OH)_3$ ), использование буфера  $(NH_4)_2SO_4$ , использование диафрагмы.

**Параметры электролиза:**

–  $t = 50^\circ C$ ;

–  $\eta_T = 50\%$ ;

– анод – Pb-Ag;

–  $i_a = 1900$  А/м<sup>2</sup>;

- $U = 4,5 \text{ В}$ ;
  - $W_m = 18\ 000\text{--}20\ 000 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ ;
  - 3) электроэкстракция хромовой кислоты.
- Электролит –  $\text{CrO}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 = 100$ ; ( $\text{CrO}_3 - 250\text{--}350 \text{ г/л}$ ).

**Параметры электролиза:**

- $t = 25\text{--}36^\circ\text{C}$ ;
- ВТ до 35%,
- $i_k = 2500\text{--}5000 \text{ А/м}^2$ ;
- $U = 6\text{--}8 \text{ В}$ ;
- $W_m = 40\ 000\text{--}70\ 000 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ .

## **11. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

В настоящее время в Республике Беларусь гидроэлектрометаллургические методы используются для процесса извлечения алмазов (анодный процесс) из отходов инструмента на бронзовой, железной и кобальтовой связках с одновременным катодным осаждением металлов в виде металлических осадков. В Институте порошковой металлургии созданы и внедрены мощности по рекуперации алмазов электрохимическим методом из отходов алмазного инструмента.

*Электрохимическое извлечение алмазных порошков и металлов из алмазно-металлических композиций.* Разработаны экологически безопасная комплексная электрохимическая технология рекуперации алмазов с одновременным извлечением металлов связки в виде катодных осадков или химических соединений, пригодных для дальнейшего использования, а также технологический проект опытного участка (технологическая часть), включающий технологические инструкции процесса извлечения алмазов из отходов инструмента на бронзовой, железной и кобальтовой связках. Разработаны конструкции электролизера-рекуператора и установки для рекуперации алмазов из отработанных шлифовальных кругов без разрушения их корпуса. В Институте порошковой металлургии созданы и внедрены мощности по рекуперации алмазов из отходов алмазного инструмента электрохимическим методом, изготовлены опытно-промышленные партии электрохимически рекуперированных алмазов, которые прошли успешные приемочные испытания.

Для осуществления электрохимической рекуперации алмазов из алмазно-металлических композиций (АМК) на основе сплавов Cu-Sn, Cu-Sn-Co, Cu-Sn-Fe целесообразно использовать 1–3 М растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой до 0,3 М депассиватора  $\text{Cl}^-$  при температуре 30–



50 °С, анодной плотности тока 4–6 А/дм<sup>2</sup>, катодной плотности тока 0,5–2,5 А/дм<sup>2</sup>, при перемешивании электролита путем перемещения анодного устройства. Для получения компактного осадка в состав электролита следует вводить: для алмазно-бронзовой композиции (АБК) и алмазно-железной композиции (АЖК) – до 0,5 моль/л CuSO<sub>4</sub>; для алмазно-кобальтовой композиции (АКК) – 0,17–5,00 моль/л CoSO<sub>4</sub>. Это обеспечивает извлечение металлов с катодным выходом по току: для АЖК – 35–57%, для АКК – 77–95%, для АБК – 80–98%.

Полученные данные позволили разработать экологически безопасную комплексную технологию рекуперации алмазов и металлов связок из отходов алмазно-абразивного инструмента (рис. 43), а также получить данные для проектирования электролизера-рекуператора и установки для рекуперации алмазов из отработанных шлифовальных кругов без разрушения их корпуса.

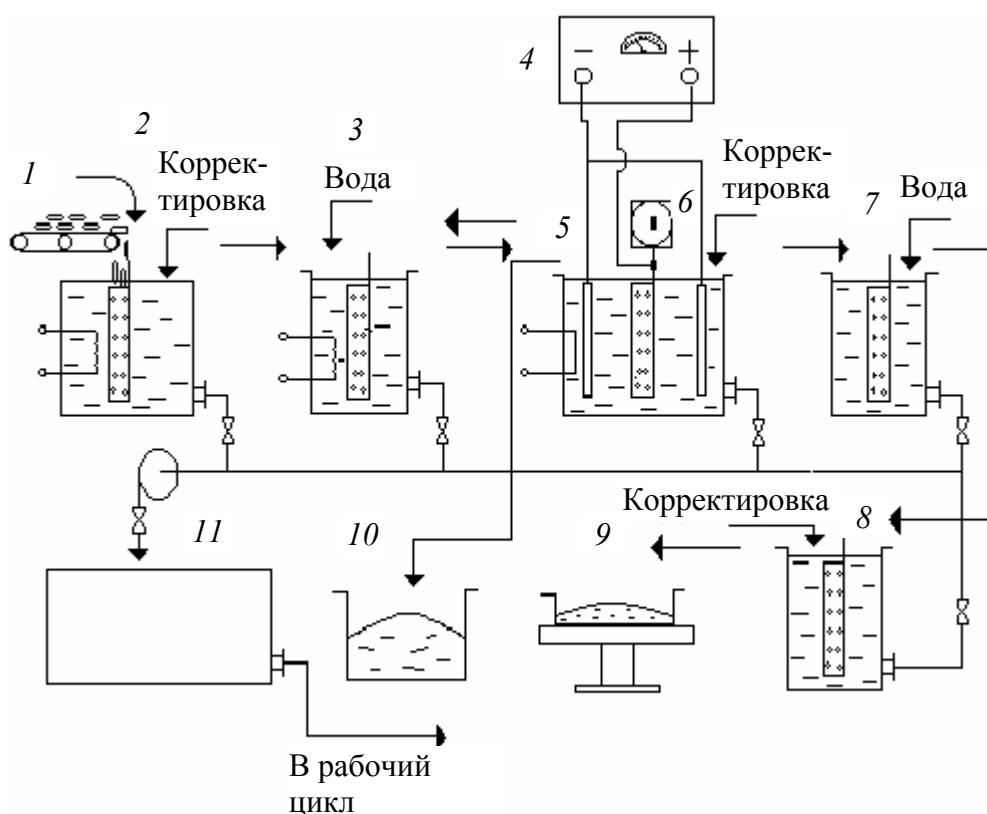


Рис. 43. Технологическая схема электрохимической рекуперации алмазов и металлов из отходов алмазно-абразивного инструмента:

- 1 – устройство для подачи отходов инструмента; 2 – ванна обезжиривания;
- 3 – ванна горячей промывки; 4 – источник тока; 5 – электролизер-рекуператор;
- 6 – анодное устройство; 7 – ванна улавливания; 8 – ванна химической доочистки анодного шлама;
- 9 – емкость для сбора рекуперированных алмазов;
- 10 – емкость для сбора металлов связки; 11 – накопительная емкость

Целесообразность использования предложенной технологии экономически обоснована: энергозатраты на рекуперацию алмазов и извлечение металлов связки не превышают 3–8 кВт·ч на 1 кг перерабатываемого сырья, а стоимость рекуперированных алмазов зависит от их содержания в связке и не превышает 10–15% стоимости вновь синтезированных и извлеченных из спеков [13].

**Технология извлечения драгоценных металлов при переработке радиоэлектронного лома.** Пирометаллургические и гидроэлектрометаллургические методы успешно используются для переработки радиоэлектронного лома и отходов, содержащих драгоценные металлы. На НПРУП «Унидрагмет БГУ» разработана и функционирует технология извлечения драгоценных металлов (ДМ) при переработке радиоэлектронного лома (РЛ). Золотосеребросодержащий лом на медной, латунной или бронзовой основе перерабатывается методом анодной поляризации в электролите на основе серной кислоты или в калий-йодистом электролите. В результате электролиза концентрация ДМ в анодном шламе достигает 90%, степень извлечения ДМ в шлам 95,0–99,5%. Выход медьсодержащей основы составляет 85–95%. Удельные энергозатраты составляют 200–300 кВт·ч на 1 кг извлекаемых ДМ. Переработка радиоэлектронного лома электролизом в серноокислом электролите обеспечивает возможность оборотного использования электролита, его регенерацию или использование в процессах гидрометаллургической переработки РЛ. Отсутствие вредных выбросов и стоков обеспечивает экологическую безопасность производства.

Переработка лома, содержащего палладий на основе бронз, проводится в барабанном электролизере (рис. 44) в электролите на основе йодистого калия с использованием дополнительных компонентов, обеспечивающих пассивацию металлов подгруппы железа и меди. ДМ концентрируются в виде катодного осадка. Степень извлечения палладия в концентрат – 98,0–99,8%, удельные энергозатраты процесса составляют не более 20 кВт·ч на 1 кг извлекаемого палладия, остаточное содержание палладия в переработанной лигатуре не превышает 0,01%, потери цветных металлов основы – не более 3%. Электролизные шламы и концентраты ДМ аффинируются методами гидроэлектрометаллургии с получением порошков, содержащих 99,90–99,99% основного компонента [14].

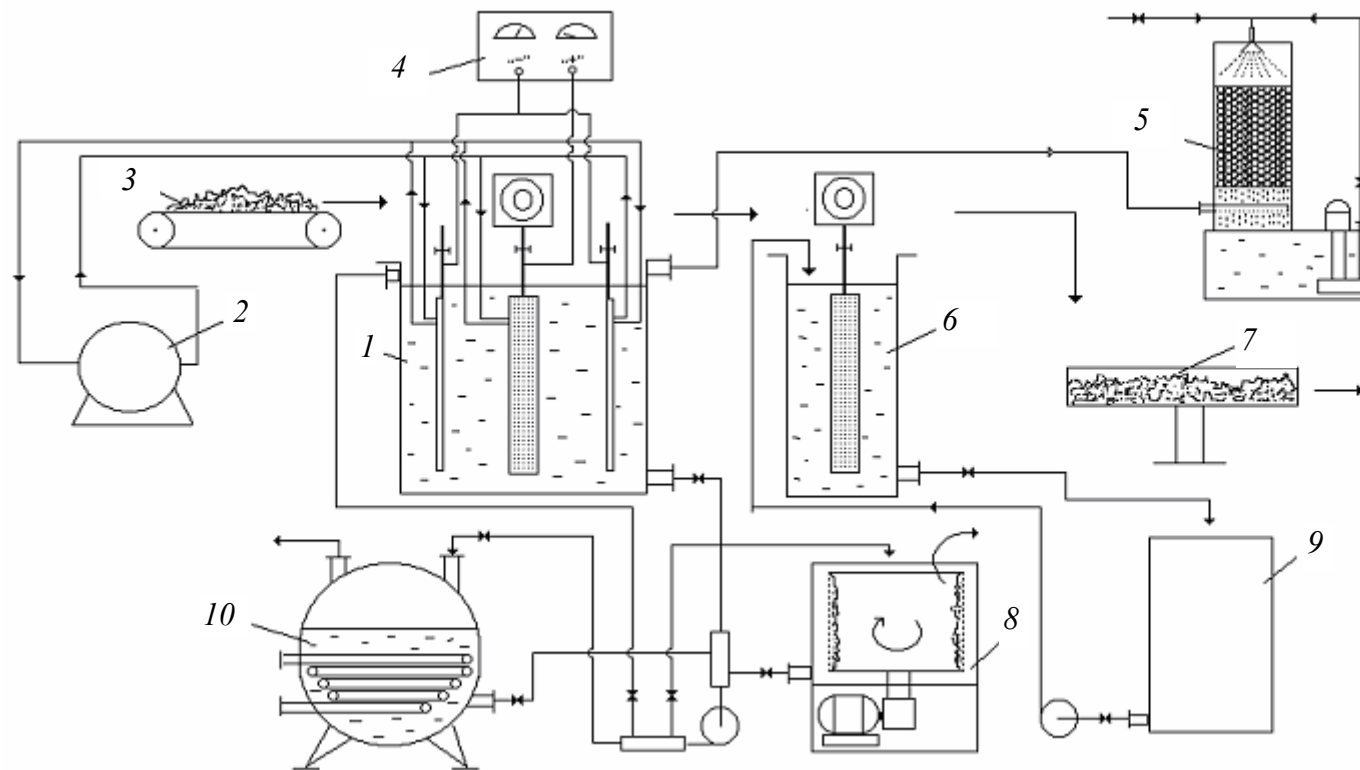


Рис. 44. Схема извлечения и переработки радиоэлектронного лома и отходов, содержащих драгоценные металлы:  
 1 – электролизер; 2 – модуль поддержания температуры электролита; 3 – загрузка лома; 4 – источник тока;  
 5 – абсорбер; 6 – ванна промывки; 7 – разгрузка; 8 – модуль очистки промывной воды;  
 9 – модуль сепарации; 10 – модуль концентрирования электролита

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОАО «Челябинский цинковый завод» – крупнейший в России производитель цинка и сплавов на его основе, располагающий самыми современными мировыми технологиями производства цинка. Основная специализация завода – производство высококачественных сплавов на основе цинка SPECIAL HIGH GRADE (SHG), в том числе сплавов для горячего цинкования с добавками никеля, алюминия, сурьмы, а также литейных цинковых сплавов. В спектр реализуемой продукции помимо цинка входят также кадмий, индий, серная кислота, сульфат цинка. Введение в строй нового комплекса электролиза цинка в 2003 г. году расширило производственный потенциал завода до 200 тыс. т цинка SHG. Продукция с маркой ОАО «ЧЦЗ» используется в различных отраслях промышленности: при цинковании стального листа для металлоконструкций и автомобилестроения, в химической промышленности, машиностроении.

В июне 2007 г. ОАО «ЧЦЗ» завершило сделку по приобретению ведущего британского производителя цинковых и алюминиевых сплавов для литья под давлением компании Brock Metal (Norton Canes, Cannock, Staffordshire, Великобритания), что позволило компании расширить ассортимент продукции за счет продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Деятельность Челябинского цинкового завода направлена на максимальное удовлетворение текущих и перспективных требований потребителей. Содержание цинка в выпускаемом ОАО «ЧЦЗ» металле марки SHG составляет 99,995%, что подтверждается регистрацией марки на Лондонской Бирже Металлов. Кроме чистого цинка предприятие выпускает сплавы на его основе, а также получает ряд других продуктов.

На ОАО «ЧЦЗ» используется схема гидрометаллургического извлечения цинка. Модернизация производственных мощностей, внедрение современных технических решений в технологический процесс позволили обеспечить высочайшее качество продукции, один из самых низких в аналогичном производстве показателей расхода электроэнергии на тонну металла и соответствие предприятия самым жестким российским и международным экологическим требованиям.

Схема гидрометаллургического извлечения цинка и извлечения попутных компонентов на ЧЦЗ:

### *1. Разгрузка и хранение цинкового концентрата.*

Сульфидный цинковый концентрат с содержанием цинка 45–55% поступает в шестидесятидевятитонных железнодорожных вагонах и разгружается в крытом складе обжигового цеха (рис. 45).



Рис. 45. Разгрузка цинкового концентрата [9]

### *2. Обжиг сульфидного цинкового концентрата.*

Концентраты различных поставщиков смешиваются для усреднения содержания цинка и примесей. Для обжига концентрата используются 5 печей кипящего слоя (рис. 46).

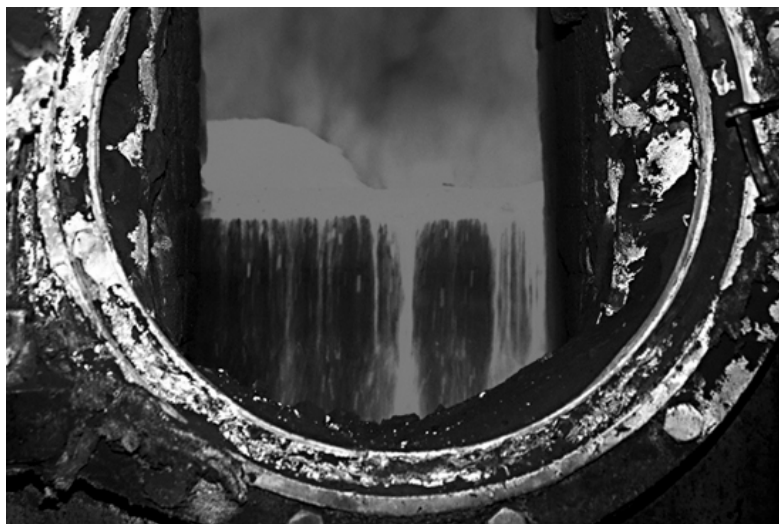


Рис. 46. Обжиг сульфидного цинкового концентрата [9]

Окисление сульфидов происходит при температуре около 950°C за счет подачи воздуха, обогащенного кислородом. Температура в печи поддерживается за счет экзотермических реакций. Избыточное тепло используется для получения пара, который расходуется в технологии завода. Удельный выход пара равен около 0,8 т на тонну цинкового концентрата. Конечными продуктами являются цинковый огарок и сернистый газ. Цинковый огарок поступает на выщелачивание, а сернистый газ – на получение серной кислоты.

### *3. Получение серной кислоты.*

Для утилизации сернистого газа установлены 5 сернокислотных систем (рис. 47). Газ с содержанием SO<sub>2</sub> 8–10% очищается от пыли, осушается и подается на каталитическое окисление кислородом воздуха на ванадиевом катализаторе. Полученный после окисления серный ангидрид орошается разбавленным раствором серной кислоты с получением концентрированной серной кислоты.



Рис. 47. Получение серной кислоты [9]

### *4. Выщелачивание цинкового огарка.*

Выщелачивание цинкового огарка ведут в две стадии отработанным электролитом после электролиза цинка. Извлечение цинка в раствор составляет 80–86%. Часть цинка остается в остатке от выщелачивания (цинковый кек), который направляется в вельц-цех. Цинковый раствор после предварительной очистки от меди, железа и

силикатов направляется на тонкую очистку от вредных для электролиза примесей.

#### *5. Очистка цинкового раствора от примесей.*

Электролиз цинка очень чувствителен к содержанию примесей меди, кадмия, кобальта, никеля, германия, таллия, сурьмы, олова, мышьяка. Для очистки растворов используется двухстадийная цементационная очистка цинковой пылью (рис. 48). Содержание вредных для электролиза примесей снижается до 0,3–0,4 мг/л и менее. Очищенный цинковый раствор с содержанием цинка 130–150 г/л направляется на охлаждение и удаление из раствора гипса и, далее, на электролиз цинка. Из осадков I стадии цементационной очистки извлекают кадмий.

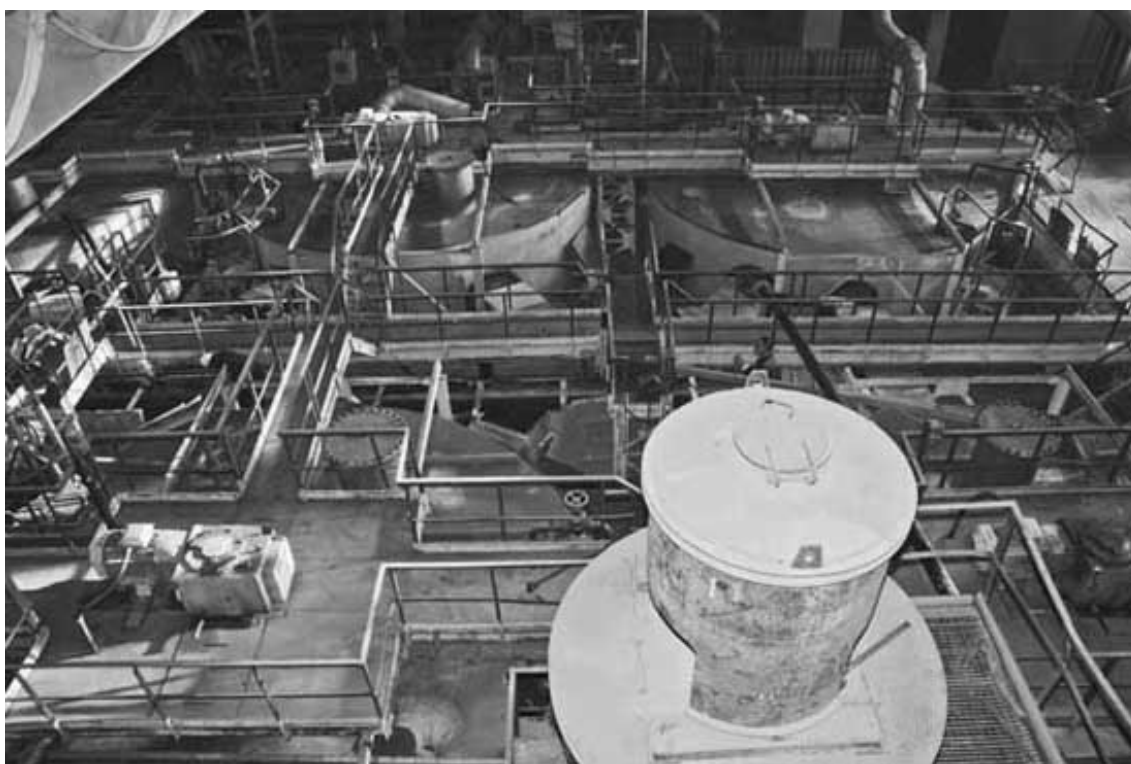


Рис. 48. Очистка цинкового раствора от примесей [9]

#### *6. Электролиз цинка.*

Очищенный цинковый раствор смешивается с отработанным электролитом для повышения содержания цинка до 50–55 г/л и подается в электролизные ванны (рис. 49). Осаждение металлического цинка ведется при постоянном токе 350–450 А/м<sup>2</sup>. В качестве катода используется алюминиевый лист общей площадью 3,6 м<sup>2</sup>. В одной ванне установлено 80 катодов. Всего в цехе установлено 204 ванны,

которые разделены на 2 серии. Анод изготовлен из свинца, легированного серебром (0,7%). Время наращивания цинка 48 ч. Вес катода с цинком около 160 кг. Катодный цинк сдирается на 3 автоматических сдирочных комплексах и направляется на переплавку. Раствор после электролиза с содержанием цинка около 45 г/л и серной кислоты около 150 г/л частично обогащается очищенным цинковым раствором и возвращается на электролиз цинка, а частично направляется на выщелачивание цинкового огарка и вельц-окиси.



Рис. 49. Электролиз цинка [9]

#### *7. Переплавка катодного цинка.*

Катодный цинк переплавляется в 2 электрических индукционных печах производительностью до 200 тыс. т цинка в год каждая (рис. 50). Одна печь используется для получения чистого цинка, другая – для производства цинк-алюминиевого сплава. Кроме этого, в специальной индукционной печи получают цинковые сплавы с никелем, свинцом, сурьмой, медью и алюминием. В плавильном отделении имеется установка для получения цинковой пыли производительностью 10 000 т/г. и установка переработки дроссов после переплавки катодного цинка. Готовая продукция выпускается в виде чушек – металлических слитков массой 20–25 кг и блоков массой 1 и 2 т.



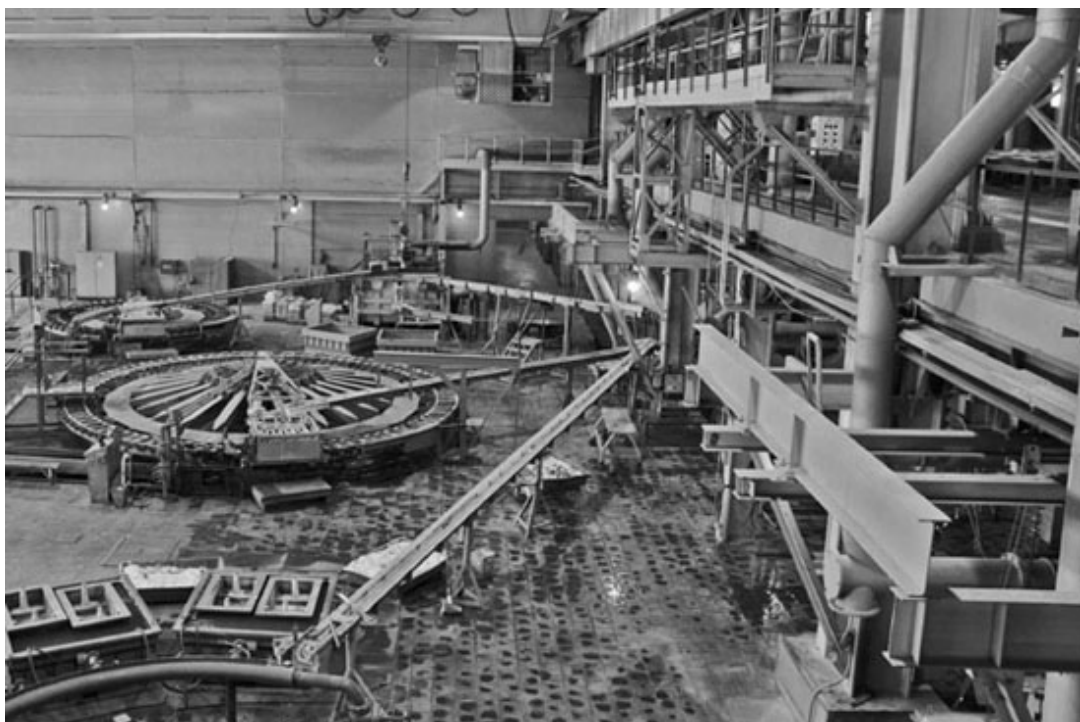


Рис. 50. Переплавка катодного цинка [9]

#### *8. Вельцевание цинкового кека.*

Цинковый кек содержит около 20% цинка, индий, кадмий, свинец, медь. Для извлечения этих металлов его смешивают с коксовой мелочью и нагревают до 1250–1350°C во вращающейся трубчатой печи – вельц-печи (рис. 51).



Рис. 51. Вельц-печь [9]

Тепло выделяется за счет сгорания коксовой мелочи и экзотермических реакций. Продуктами вельцевания являются вельц-окись, которая возгоняется, охлаждается и улавливается рукавными фильтрами, и медистый клинкер. В вельц-окиси содержится около 75% оксида цинка, оксиды кадмия, индия и свинца. Медистый клинкер содержит 3–4% меди и 30–35% железа. Вельц-окись направляется на выщелачивание, а клинкер отгружается на медные предприятия.

#### *9. Выщелачивание вельц-окиси.*

Выщелачивание вельц-окиси ведут отдельно от растворения цинкового огарка для извлечения индия и свинца в товарную продукцию (рис. 52). На первой стадии выщелачивания при конечном  $\text{pH} = 3,8\text{--}4,6$  в раствор переходят только цинк и кадмий. Этот раствор объединяется с раствором после выщелачивания цинкового огарка. На второй стадии выщелачивания при конечной кислотности 35–55 г/л серной кислоты в раствор переходит индий. Этот раствор направляется на извлечение индия. Остаток после выщелачивания – свинцовый кек – довыщелачивается для снижения потерь цинка и отгружается на свинцовые предприятия.



Рис. 52. Выщелачивание вельц-окиси [9]

#### *10. Извлечение попутных компонентов.*

На ОАО «ЧЦЗ» имеется производство по получению металлического индия и металлического кадмия (рис. 53).

Индий предварительно концентрируют из раствора после выщелачивания вельц-окиси на экстракционной установке с 0,2–0,8 г/л до 20–30 г/л. Затем его цементируют на алюминиевых пластинах в виде

индиевой губки, переплавляют под слоем щелочи и очищают от примесей электролизом в расплаве солей.

Кадмий выщелачивают из кека после I стадии цементационной очистки цинкового раствора. При выщелачивании кадмий переходит в раствор. Две стадии осаждения кадмиевой губки с ее последующим растворением позволяют получить раствор необходимого качества для подачи его на электролиз. Содержание кадмия в очищенном кадмиевом растворе около 250 г/л. Электролиз ведут при постоянном токе с использованием свинцовых анодов, легированных серебром (0,7%), и алюминиевых катодов. Общая площадь катода около 1,5 м<sup>2</sup>. Электроды установлены по 28 пар в ванны. Всего на участке 24 ванны, которые разделены на 3 каскада. Электролиз ведется при плотности постоянного тока 50–59 А/м<sup>2</sup>. Продолжительность наращивания катодного кадмия 24 ч. Катодный кадмий сдирается вручную и переплавляется в слитки (чушки) в электрической печи [9].



Рис. 53. Извлечение попутных компонентов [9]

[Вернуться](#) к разделу «ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЦИНКА»

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2



Рис. 54. Самородная медь [15]

[Вернуться к разделу «ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ»](#)

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3



Рис. 55. Конвертерный пролет на ОАО «ГМК «Норильский никель» [10]



Рис. 56. Разлив файнштейна [10]

Вернуться к разделу «ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА»

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4



Рис. 57. Разлив никелевых анодов на ОАО «ГМК «Норильский никель» [10]

Вернуться к разделу «ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА»

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Томилов, А. П. Прикладная электрохимия: учебник для вузов / А. П. Томилов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
2. Чернявский, Д. А. Материалы и упрочняющие технологии / Д. А. Чернявский // Материалы 13-й Российской науч.-техн. конф. – Курск, 2006. – С. 39–44.
3. Способ электролитического получения магния из глубоко-обезвоженного карналлита и поточная линия для его осуществления: пат. 2305144 Россия / А. С. Чесноков, В. И. Щеголев, А. А. Ларионов, И. В. Забелин; заявитель ОАО Русал Всеросс. алюм. магниев. – № 2005129807/02; заявл. 14.09.05; опубл. 27.08.07.
4. Гуро, В. П. Универсальная выравнивающая добавка к электролиту рафинирования меди из сульфированных нефтепродуктов / В. П. Гуро // Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Уфа, 22.05.2007.
5. Кудрявцев, Н. Т. Прикладная электрохимия: учебник / Н. Т. Кудрявцев, А. П. Томилов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 552 с.
6. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
7. <http://ru.wikipedia.org>
8. Ротинян, А. Л. Прикладная электрохимия: учебник / А. Л. Ротинян. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.
9. <http://www.zinc.ru>
10. <http://www.nornik.ru>
11. <http://www.kmez.ru>
12. <http://www.affinaz.com>
13. Способ рекуперации алмазов из отходов инструментального производства и отработанного абразивного инструмента на основе кобальтовой связки: пат. 5373 Респ. Беларусь, МПК7 С 01 В 31/06, С 25 В 1/00 / В. Б. Дроздович, И. И. Курило, И. М. Жарский, Р. И. Карпович; заявитель УО «БГТУ». – № а 970351; заявл. 30.06.97; опубл. 30.09.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 4. – С. 96.
14. Гильденберг, Б. А. Комплексный подход к технологии извлечения драгоценных металлов при переработке радиоэлектронного лома / Б. А. Гильденберг, Р. И. Карпович // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 ноября 2008 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2008. – Ч. 1. – С. 217–220.
15. [www.periodictable.ru](http://www.periodictable.ru)

Учебное издание

**Иванова** Наталья Петровна  
**Великанова** Ирина Алексеевна

**ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ**

Конспект лекций

Редактор *О. А. Готовчик*  
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.