

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.  
Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

УДК 669.295 (043)

На правах рукописи

Қайсенов Дастан Нұржанұлы

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра

Название диссертации

Анодное растворение медно-  
никелевого лома

Направление подготовки

7М07204 – «Металлургия и обогащение  
полезных ископаемых»

Научный руководитель  
кандидат технических наук,  
ассистент профессора  
Усольцева Г.А.

«10» июня 2021 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»  
Институт Металлургии и  
Промышленной инженерии

Рецензент  
доктор технических наук  
Квятковский С.А.

«11» июня 2021 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующий кафедрой МПТиТСМ  
доктор PhD., канд. техн. наук,  
ассоциированный профессор

«15» июня 2021 г. Чепуштанова Т.А.

Нормоконтроль

кандидат технических наук  
Коньратбекова С.С.

«14» июня 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН


Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии  
специальных материалов

7M07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заведующий кафедрой МПТиТСМ  
доктор Ph.D, канд. техн. наук  
*Чепуштанова*  
«03» декабря 2019 г.



**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение магистерской диссертации**

Магистранту *Кайсенову Дастану Нуржанулы*

Тема: Анодное растворение медно-никелевого лома

Утверждена Приказом ректора университета № 435-м от «03» декабря 2019 г.

Срок сдачи законченной диссертации: «16» июня 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: образцы медно-никелевого лома, литературные источники, наличие оборудования для проведения исследований

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) критический анализ литературы, в котором показать современное состояние вопросов переработки медно-никелевого лома;
- б) экспериментальная часть, в которой показать результаты исследований по анодному растворению медно-никелевого лома;
- в) расчет экономической эффективности разработки, который произвести с использованием программы «Alt Invest».

Перечень графического материала: не менее 15 слайдов с результатами проведенных исследований

Рекомендуемая основная литература:

1 Шубов Л.Я., Ставронский М.Е., Шехирев Д.В. Технологии отходов (Технологические процессы в сервисе): Учебник. – М.: ГОУВПО «МГУС», 2006. – 411 с.

2 Гусейнова Г.Д. Сбор и переработка вторичного металлсодержащего сырья: Учебник. – Алматы: КазНТУ, 2011. – 337 с.



## ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	10.01.2020 г.	
Критический анализ литературы	31.05.2020 г.	
Экспериментальная часть	15.04.2021 г.	
Расчет экономической эффективности разработки	01.06.2021 г.	
Заключение	10.06.2021 г.	

### Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Расчет экономической эффективности разработки	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	11.06.2021 г.	
Нормоконтроль	С.С. Кобыратбекова, канд. техн. наук	14.06.2021 г.	

Научный руководитель  Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  Кайсенов Д.Н.

Дата

«03» декабря 2019 г.

## АНДАТПА

Магистрлік диссертация 78 беттен тұрады, 4 бөлімнен, 29 кестеден, 27 суреттен, 1 қосымшадан және 43 әдеби көзден тұрады.

Диссертация келесі электролиттерді қолдана отырып, мыс-никель сынықтарын анодты еріту процесін зерттеуге арналған: күкірт қышқылы, тұз қышқылы, сульфамин және аралас қышқыл электролиттер (электролиттің құрамында әр түрлі пропорцияда Бейорганикалық және органикалық қышқылдар болған).

Жұмыста электролиттің түріне, бастапқы қорытпалардың құрамына және мыс-никель сынықтарының анодты еру режиміне байланысты әртүрлі сипаттамалары бар электролиттерді алуға болатындығы көрсетілген, сонымен қатар белгілі бір жағдайларда мыс-никель сынықтарының анодты еруі нәтижесінде алынған электролиттерден ПМС-1 және ПМС-в маркаларына сәйкес келетін мыс ұнтағын алуға болады.

Мыс-никель сынықтарының анодты еруін зерттеу нәтижесінде мыс-никель сынықтарының анодты еруін жүргізу үшін ең тиімді электролит аралас электролит болып табылатыны анықталды: 55 г/л сульфамин қышқылы + 35 г/л күкірт қышқылы + 5 г/л натрий хлориді. Осы электролитті пайдалану кезінде мыс-никель қорытпаларының еру жылдамдығы олардың құрамы мен электролиз режиміне байланысты тәулігіне 0,7-ден 8,2 кг\*м<sup>2</sup> шегінде болды.

Электролиттерден жиналған кезде никельдің шығарылуы никель сульфатын алу үшін стандартты әдіспен жүзеге асырылды. Алайда, алынған никель сульфатының сапасы төмен болды, ол мыс, мырыш және темір қосылыстарымен ластанды.

Никель сульфатымен қатар электролит шламы алынды, оның құрамы мыс-никель сынықтарының бастапқы үлгісінің құрамына тікелей байланысты болды. Электронды мыс-никель сынықтарын өңдеу кезінде құрамында асыл металдарға бай шлам алынды.

Жұмыстың экономикалық тиімділігін есептеу қорытпаның бір түрі – мельхиор үшін жүргізілді. Ол жоғарыда аталған композицияның аралас электролитін қолданған кезде технология 6,8 жыл ішінде ақы төлей алатындығын көрсетті. Болжамды таза кіріс 13,8 млн. теңгені құрауы мүмкін.

## АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация изложена на 78 страницах, содержит 4 раздела, 29 таблиц, 27 рисунков, 1 Приложение и 43 литературных источника.

Диссертационная работа посвящена изучению процесса анодного растворения медно-никелевого лома с использованием следующих электролитов: сернокислотного, солянокислого, сульфаминового и смешанных кислотных электролитов (в составе электролита были неорганические и органические кислоты в разных пропорциях).

В работе показано, что в зависимости от типа электролита, состава исходных сплавов и режимов анодного растворения медно-никелевого лома возможно получение электролитов с различными характеристиками, кроме того, при определенных условиях из электролитов, полученных в результате анодного растворения медно-никелевого лома возможно получение медного порошка, соответствующего марке ПМС-1.

В результате исследований анодного растворения медно-никелевого лома установлено, что наиболее эффективным электролитом для проведения анодного растворения медно-никелевого лома является смешанный электролит состава: 55 г/л сульфаминовой кислоты + 35 г/л серной кислоты + 5 г/л хлорида натрия. При использовании данного электролита скорость растворения медно-никелевых сплавов в зависимости от их состава и режима электролиза находилась в пределах от 0,7 до 8,2 кг/(сутки\*м<sup>2</sup>).

Вывод никеля при накоплении из электролитов осуществлялся стандартным методом с получением никелевого купороса. Однако полученный никелевый купорос был низкого качества, он оказался загрязненным соединениями меди, цинка и железа.

Наряду с никелевым купоросом был получен электролитный шлам, состав которого напрямую зависел от состава исходного образца медно-никелевого лома. При переработке электронного медно-никелевого лома был получен шлам, богатый по содержанию благородных металлов.

Расчет экономической эффективности работы был произведен для одного типа сплава – мельхиора, который показал, что при использовании смешанного электролита указанного выше состава технология может окупиться за 6,8 лет. Предполагаемый чистый доход составит 13,8 млн. тенге.

## ANNOTATION

The master's thesis is presented on 78 pages, contains 4 sections, 29 tables, 27 figures, 1 Appendix and 43 literary sources.

The dissertation work is devoted to the study of the process of anodic dissolution of copper-nickel scrap using the following electrolytes: sulphuric acid, hydrochloric acid, sulfamine and mixed acid electrolytes (the electrolyte contained inorganic and organic acids in different proportions).

It is shown that depending on the type of electrolyte, the composition of the initial alloys and the modes of anodic dissolution of copper-nickel scrap, it is possible to obtain electrolytes with different characteristics, in addition, under certain conditions, it is possible to obtain copper powder corresponding to the PMS-1 and PMS-B grades from the electrolytes obtained as a result of anodic dissolution of copper-nickel scrap.

As a result of studies of the anodic dissolution of copper-nickel scrap, it was found that the most effective electrolyte for the anodic dissolution of copper-nickel scrap is a mixed electrolyte of the composition: 55 g/l of sulfamic acid + 35 g/l of sulfuric acid + 5 g/l of sodium chloride. When using this electrolyte, the rate of dissolution of copper-nickel alloys, depending on their composition and the mode of electrolysis, was in the range from 0,7 to 8,2 kg/(day\*m<sup>2</sup>).

The removal of nickel during accumulation from the electrolytes was carried out by the standard method with the production of nickel vitriol. However, the resulting nickel vitriol was of poor quality, it was contaminated with copper, zinc and iron compounds.

Along with nickel vitriol, an electrolyte sludge was obtained, the composition of which directly depended on the composition of the initial sample of copper-nickel scrap. During the processing of electronic copper-nickel scrap, a sludge rich in the content of noble metals was obtained.

The calculation of the economic efficiency of the work was made for one type of alloy-nickel silver. He showed that when using a mixed electrolyte of the above composition, the technology can pay off in 6,8 years. The estimated net income may amount to 13,8 million tenge.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Критический анализ литературы	11
1.1 Мировое производство и потребление меди и медных сплавов	11
1.2 Виды вторичного медного сырья и общая схема их переработки	15
1.3 Медные сплавы и их краткая характеристика	17
1.4 Пирометаллургическая переработка отработанных медных сплавов	21
1.5 Электролитическое рафинирование анодной меди	22
1.6 Особенности электрохимической переработки отработанных медно-никелевых сплавов	26
2 Термодинамический анализ состояния меди и никеля в водных растворах	28
3 Экспериментальная часть	33
3.1 Методика выполнения исследований	33
3.2 Физико-химический анализ исходных медно-никелевых сплавов	35
3.3 Потенциостатические исследования анодного растворения медно-никелевых сплавов	37
3.4 Технологические исследования анодного растворения медно-никелевого лома с использованием электролитов различной природы	41
3.5 Влияние отдельных технологических факторов на процесс электрохимической переработки медно-никелевых сплавов	45
3.6 Математическое моделирование процесса электрохимической переработки вторичных медно-никелевых сплавов	51
4 Расчет экономической эффективности разработки	59
Заключение	65
Список использованной литературы	68
Приложение А. Оттиски публикаций	72

## ВВЕДЕНИЕ

*Оценка современного состояния решаемой научно-технической проблемы.* В настоящее время количество отработанных сплавов и металлосодержащих отходов промышленного производства постоянно растет, поэтому становится необходимым создание технологий по их переработке. Перечень вторичных металлосодержащих материалов, в том числе и медь-никельсодержащих, довольно разнообразен: лом металлов и сплавов, отходы тяжелой промышленности и машиностроения, отработанные детали, металлоконструкции, изделия и т.д. При их переработке важно знать не только тип лома и отходов, но и его природу [1-3].

Сплавы цветных металлов в основном являются многокомпонентными, поэтому их переработка часто оказывается сопряжена с проблемой разделения металлов в отдельные фракции или продукты. Пирометаллургическими методами, в частности, прямой переплавкой, достичь разделения металлов практически невозможно либо маловероятно, кроме того возникает опасность потери ценных компонентов с возгонами, шлаками и пылями [4-6]. Проблематична и переработка медно-никелевых сплавов, поскольку основные металлы, входящие в их состав, близки по свойствам и образуют при кристаллизации расплавов либо твердые растворы друг в друге, либо эвтектику, из которых выделить металлы в чистом виде довольно сложно [7, 8]. Накопленные экспериментальные данные по переработке таких сплавов позволяют с уверенностью сказать, что наиболее вероятной может быть комбинированная технология, включающая в себя пиро-, гидро- и электрометаллургические процессы, применение которой позволит получать новые продукты, востребованные в металлургической и машиностроительной промышленности [9-12].

*Основание и исходные данные для разработки темы.* Основанием для выполнения исследований является необходимость переработки вторичных многокомпонентных медно-никелевых сплавов, количество которых год от года растет. Исходные данные к разработке темы: анализ литературных данных о свойствах медно-никелевых сплавов, технологических особенностях их переработки и анализ возможностей разработки новых технологий по получению меди и никеля из отработанных медно-никелевых сплавов.

*Актуальность.* Высокая стоимость медно-никелевых сплавов требует решить задачу их рациональной и комплексной переработки. Проблема рециклинга металлов является актуальной, так как отработанные сплавы накапливаются по всему миру, а ухудшение качества природного сырья способствует вовлечению в переработку всевозможных отходов и отработанных сплавов меди и никеля. Поэтому актуальной и практически значимой задачей является разработка технологии переработки отработанных медно-никелевых сплавов с получением порошков меди и выводом никеля и благородных металлов в отдельные продукты.



*Цель работы* – изучение процесса анодного растворения вторичных медно-никелевых сплавов при использовании электролитов различной природы с получением порошков меди.

*Основные задачи работы:*

- критический анализ научной литературы по переработке вторичных медно-никелевых сплавов;
- обоснование возможности анодного растворения вторичных медно-никелевых сплавов;
- изучение процесса анодного растворения вторичных медно-никелевых сплавов с использованием электролитов различной природы;
- построение и оптимизация математической модели анодного растворения медно-никелевых сплавов.

*Научная новизна работы* заключается в создании комбинированной электрохимической технологии переработки медно-никелевых сплавов, которая позволит получать порошки меди приемлемого качества с выводом благородных металлов и никеля в отдельные продукты путем варьирования технологических режимов электролиза и состава используемых электролитов.

*Теоретическая и методологическая основы работы.* Настоящая диссертационная работа основана на теоретических знаниях о процессе электрохимического растворения металлов. Для обоснования процесса анодного растворения была использована программа термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research. При выполнении исследований по диссертационной работе были использованы объемный титриметрический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный анализы и метод электронной микроскопии. При выполнении работы соблюдены техники и правила выполнения экспериментов по анодному растворению сплавов, использованы стандартные приемы инженерных расчетов в области электрохимии и метод полнофакторного математического планирования эксперимента с оптимизацией полученной модели способом наименьших квадратов с использованием функций программы Exell.

*Практическая база выполнения дипломной работы.* Исследования в рамках магистерской диссертации выполнены с использованием оборудования и реактивов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института металлургии и промышленной инженерии.

*Обоснование необходимости выполнения работы.* Выполнение исследований по анодному растворению медно-никелевых сплавов является необходимым, поскольку позволит систематизировать исследования по данному вопросу и создаст возможность применения нового электролита для переработки медно-никелевых сплавов путем анодного растворения с получением медного порошка и выделением в отдельные продукты благородных металлов и никеля.

# 1 Критический анализ литературы

## 1.1 Мировое производство и потребление меди и медных сплавов

Медь является одним из наиболее широко производимых и потребляемых металлов благодаря своим свойствам – превосходной тепло- и электропроводности, высокой механической прочности и пригодности для механической обработки, что делает ее незаменимой для использования во многих областях техники, промышленности, быту, ювелирном деле [13].

Кроме того, у меди превосходные антимикробиологические свойства, которые делают ее подходящей для контроля бактерий. Поэтому металл и его соединения используются в химической промышленности для производства средств защиты растений и борьбы с болезнями в сельском хозяйстве.

Долгосрочный спрос на медь – функция от накопленного объема меди, экономического роста и степени внедрения инноваций. За период с 2009 по 2019 г.г. при росте мировой экономики на 3,8 % г/г потребление меди увеличивалось на 3,2 % г/г – до уровня 24,5 млн т. В первом полугодии 2020 г. потребление составило 11,65 млн. т (- 1,3 % г/г).

В отличие от стали, которая в большей степени связана с капитальными расходами (CAPEX), продукция из меди чаще относится к операционной деятельности (OPEX). Поэтому в структуре потребления доля строительной отрасли составляет только 28 % (в стальной 52 %), а преобладающей категорией является «прочее оборудование», куда входят системы охлаждения, электроника и т.д. (рисунок 1). В структуре продукции производимой из меди однозначно преобладает кабельно-проводниковая (КПП). В сравнении со стальной отраслью медь можно отнести к металлу «новой экономики», т.е. сырью, активно используемому в современных «мега-трендах» (всеобщая электрификация, сокращение выбросов вредных веществ и т.д.) (рисунок 1, а) [14,15].

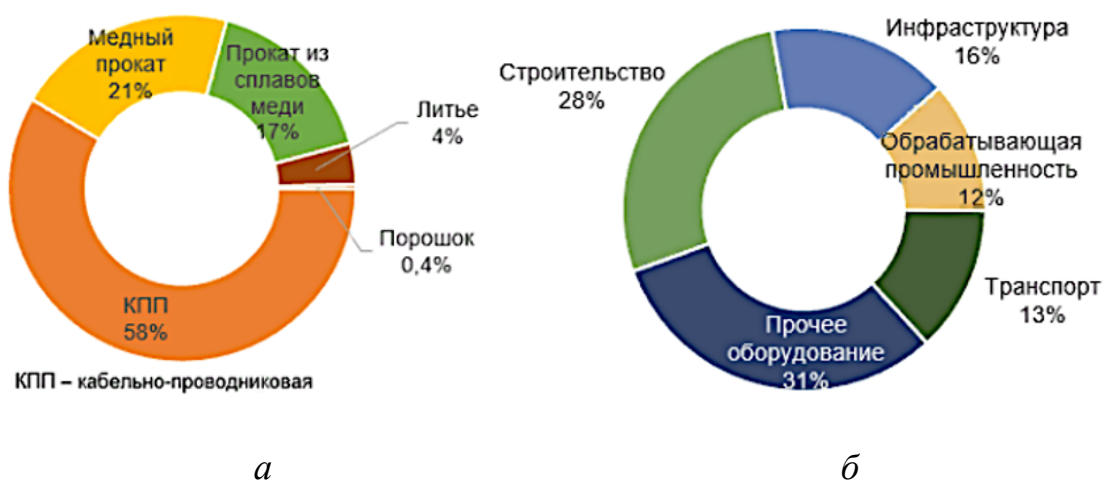


Рисунок 1 – Структура потребления меди в составе продукции (а) и по областям применения (б)

По данным Международной медной ассоциации (ICA), больше всего меди и медных сплавов используется в машиностроении (31 %), а также в строительстве зданий (28 %) и инфраструктуры (16 %). В транспорте потребляется лишь 13 %, однако наступает переломный момент, когда автомобилестроение начинает резко расширять использование меди (рисунок 1, б).

К 2030 году потребление меди для производства пассажирских электромобилей увеличится в 3 раза по сравнению с сегодняшним уровнем. Ожидается, что к этому времени во всем мире будет развернуто более 20 млн. точек зарядки электромобилей, что обусловит потребление меди для электрозаправок на 250 % больше, чем в 2019 году. К 2035 г. встанет вопрос об утилизации вышедших из эксплуатации электромобилей. Это означает, что огромное количество медного лома от отслуживших электромобилей необходимо будет включить в поток вторичного сырья для выплавки/рафинирования. Однако упор делается пока что только на расширение мощностей по добыче меди [14, 15].

Указанные характеристики меди обеспечивают спрос устойчивостью и потенциалом роста. В большинстве развитых стран и части развивающихся потребление меди также может получить дополнительный стимул за счет широкого развития таких медепотребляющих отраслей, как производство электромобилей (EV) и возобновляемая энергетика. Предполагается, что к 2032 г. доля проникновения EV в мировой автоиндустрии составит 20 %, добавив к спросу на медь около 2 млн т в год, а к 2040 г. – 6 млн т. При этом в развитых странах доля КПП существенно меньше, чем в развивающихся (рисунок 2) [14, 15].

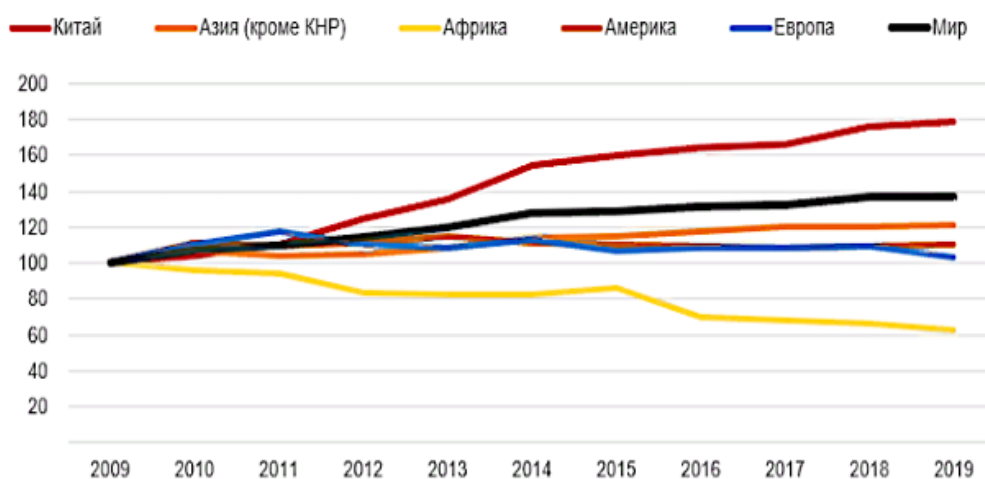


Рисунок 2 – Динамика потребления меди в регионах

С 1950 года запасы меди в среднем всегда составляли 40 лет, а количество разведанных ресурсов – еще больше (данные USGS). Кроме того,

вторичная переработка, инновации и не останавливающаяся разведка полезных ископаемых позволяли быть уверенными в доступности меди на долгосрочную перспективу.

Несмотря на возросший спрос на медь, добываемую из руды, оценка ее запасов увеличилась, сейчас в мире больше ресурсов доступной меди, чем когда-либо в истории. Так, в период с 2008 по 2018 г. в мире было добыто 197 млн. т меди, а оценка запасов увеличилась на 280 млн. т. Тем не менее, имеется ряд сдерживающих факторов увеличения добычи меди и среди них – ухудшение качества сырьевых источников) [15].

Медь является одним из немногих сырьевых материалов, которые можно повторно использовать без потери потребительских свойств. Медь может повторно выплавляться из отходов производства и лома, в том числе из сплавов, содержащих данный металл, и использоваться непосредственно или далее подвергаться переработке до рафинированной меди, не теряя ни одного из химических или физических свойств. Медь, полученная из медного лома (также известная как вторичная медь) не отличается от первичной меди (полученной из минеральной руды). Вторичная переработка меди повышает эффективность использования этого металла, приводит к экономии энергии и сохраняет ее ресурсы для будущих поколений.

Медный лом образуется как отходы меди при производстве либо полуфабрикатов, либо готовой продукции («новый лом») или при утилизации устаревших товаров с истекшим сроком службы («старый лом») (рисунок 3). Производство рафинированной меди из медного лома классифицируется как «вторичное производство меди». Вторичные производители используют процессы, аналогичные тем, которые используются для первичного производства [14].

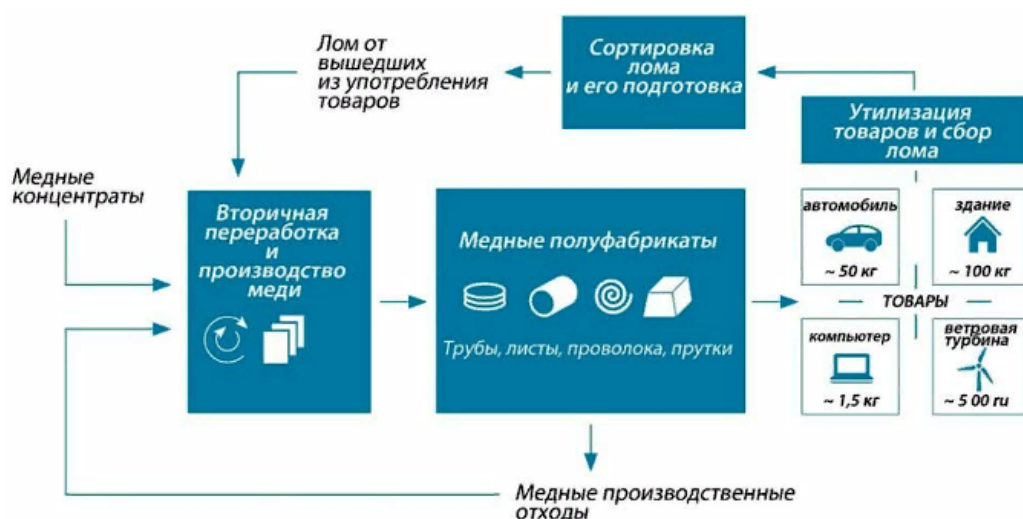


Рисунок 3 – Образование вторичных ресурсов меди и ее сплавов

Доля производства вторичной меди неуклонно, хотя и медленно, растет и достигла 13 % при выплавке и 17 % при рафинировании (рисунок 4).

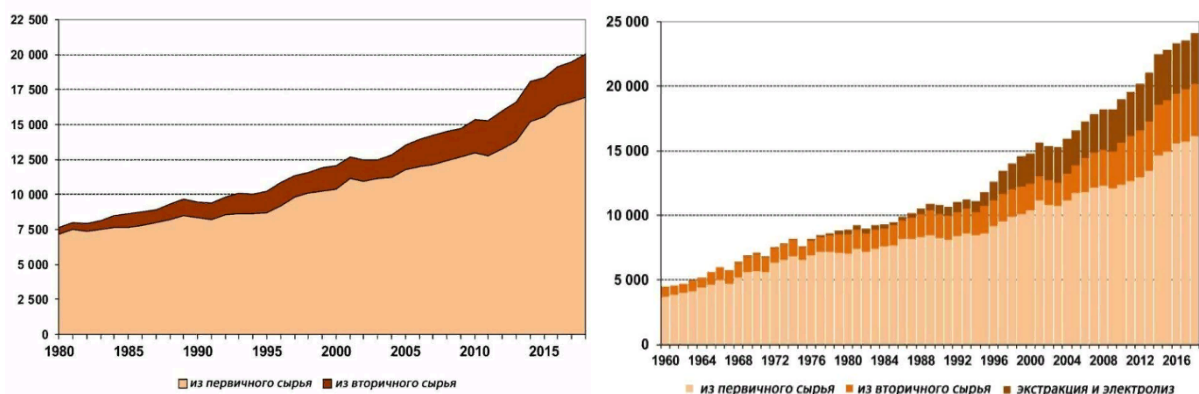


Рисунок 4 – Мировые выплавка и производство рафинированной меди, тыс. т

Оценка доли вторичной переработки меди на 2017 г. представлена на рисунке 5. По оценкам ICSG, в 2017 году всего лишь 29 % меди, содержащейся в товарах, вышедших из эксплуатации, возвращалось в виде вторично переработанной меди. Это означает, что годовые потери составили более 9 млн. т меди. Столь расточительное использование минеральных ресурсов чревато экологическими последствиями и вторичная переработка меди должна развиваться более быстрыми темпами [14].



Рисунок 5 – Жизненный цикл меди и ее рециклинг в 2017 г., млн. т

В 2019 году Казахстан экспортировал 443 тыс. тонн рафинированной необработанной меди и медных сплавов на 2,5 млрд долл. США; 2,7 тыс. тонн медного лома и отходов на 7,8 млн долл. США; 165,4 тонны медной проволоки на 1,3 млн долл. США. В январе 2020 года Казахстан произвел 41,44 тысячи тонн необработанной меди, сплавов и лигатур, рост производства составил 11,45 % за год.

Основное производство меди в Казахстане сконцентрировано в двух регионах: 84,5 % всей меди и сплавов было выпущено в Карагандинской области, 13,6 % – в Восточно-Казахстанской.

В первом месяце 2020 года Казахстан отправил на экспорт 32,95 тыс. тонн необработанной рафинированной меди и медных сплавов на сумму 187,7 млн долл. США; медных отходов и лома – 452,6 тонны на 1,75 млн долл. США; медной проволоки – 5,2 тонны на 38,1 тыс. долл. США.

Основными импортерами казахстанской меди и медных сплавов стали Китай, ОАЭ и Турция, медные отходы и лом импортировали Россия и Беларусь, а медная проволока была экспортирована в Россию [16].

Запасы богатых медных руд заканчиваются. Поэтому резко возрастающий спрос на медь будет удовлетворяться не только за счет открытия новых месторождений, технологических усовершенствований и эффективного проектирования предприятий по добыче и переработке, но и все в большей мере за счет вторичного использования меди.

## **1.2 Виды вторичного медного сырья и общая схема их переработки**

Вторичные материалы, идущие на переработку, могут содержать органические материалы, такие как покрытие, или смазку, в связи с чем в технологический процесс вводят этапы обезжиривания и снятия покрытия или применяют печи и системы газоочистки соответствующей конструкции. Цель – увеличить мощность для переработки возросшего объема газа, нейтрализовать летучие органические соединения (ЛОС) и минимизировать образование ПХДД/Ф или разрушить их. Тип предварительной обработки или используемой печи определяется наличием органических веществ, типом загружаемых материалов, т. е. содержанием меди и других металлов и их состоянием (является ли материал окисленным или металлическим).

Так, при плавке загрязненного латунного лома в конвертере для разделения содержащихся в нем металлов производится возгонка или ошлакование других элементов сплава с получением черновой меди и пыли из фильтров с высоким содержанием цинка.

Этапы производства меди из вторичного сырья в целом аналогичны этапам производства первичной меди, но в качестве сырья обычно используются окисленные или металлические материалы, что, соответственно, определяет иные производственные условия. Плавка вторичного сырья происходит в нейтральных или восстановительных условиях. В таблице 1 приведена краткая характеристика некоторых широко применяемых видов вторичного сырья.

Плавку сырья низкого и среднего качества проводят в печах различного типа: шахтных, плавильных мини печах, поворотных конвертерах с верхней продувкой (TBRC), плавильных печах Ausmenlt/ISASMELT, в отражательных и наклонных печах.

Таблица 1 – Вторичное сырье для производства меди

Тип материала	Содержание меди, массовая доля, %	Источник
Смешанные медные шлаки	1–25	Гальванопокрытие
Медные однородные шлаки	2–40	
Электронный лом	15–20	Электронная и электротехническая промышленность
Медно-железный материал: арматура, статоры, роторы и т. д.	10–20	
Латунные дрoссы, зола и шлаки, содержащие медь	10–40	Литейное производство, предприятия по выпуску полуфабрикатов
Измельченный медьсодержащий материал	30–80	Предприятия по измельчению лома
Медно-латунные радиаторы	60–65	Автомобили
Смешанный красный латунный лом	70–85	Водомеры, зубчатые колеса, клапаны, краны, компоненты оборудования, подшипниковый узел, пропеллеры, фитинги
Легкий медный лом	88–92	Медные листы, карнизы, водосточные желоба, водяные котлы, нагреватели
Тяжелый медный лом	90–98	Листы, медная штамповка, рельсовые направляющие, провода, трубы
Медные гранулы	90–98	Измельченный кабель
Чистый медный лом	99	Полуфабрикаты, проволока, обрезки, кабельно-проводниковая продукция и др.

Для плавки лома высокого качества (> 99 % Cu) используются системы Contimelt. Тип печи и этапы производственного процесса зависят от содержания сырья, его размерных и других характеристик.

Таким образом, плавка и рафинирование вторичной меди является комплексным процессом, и тип вторичного материала, который можно перерабатывать, зависит от конкретного имеющегося оборудования и печи [1-3]. Схема технологического процесса производства вторичной меди представлена на рисунке 6.

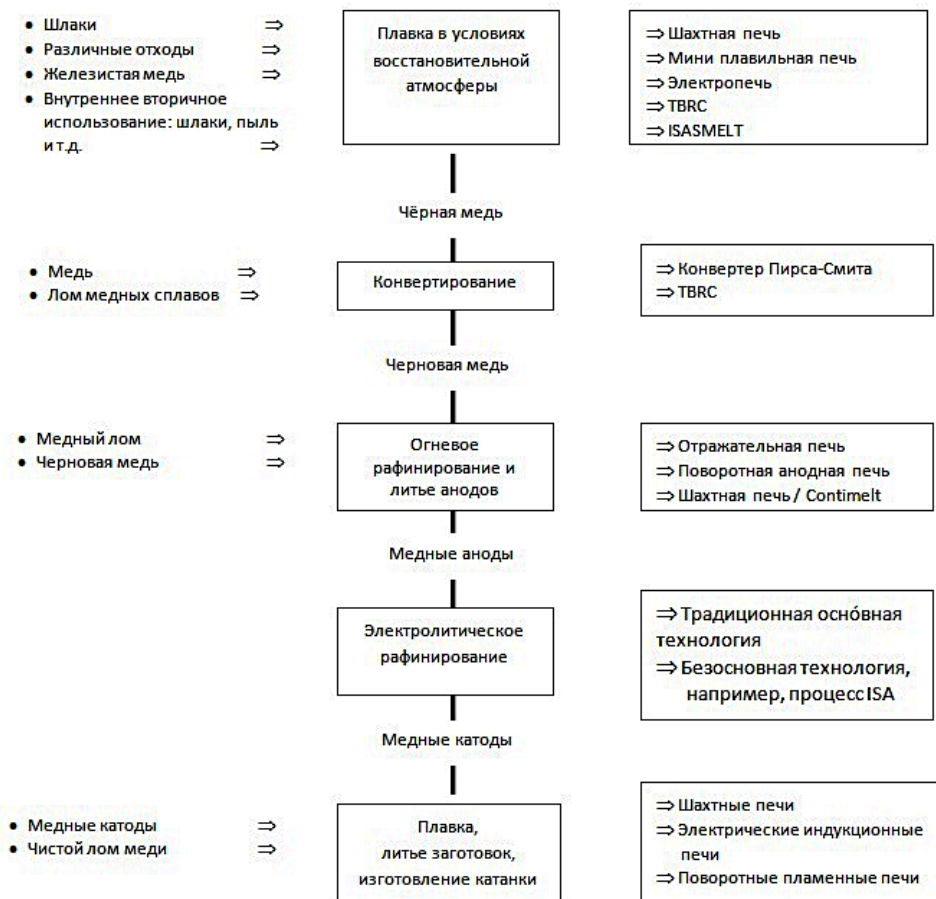


Рисунок 6 – Общая технологическая схема производства вторичной меди

### 1.3 Медные сплавы и их краткая характеристика

В мировой практике стандартизации металлов и сплавов действуют, в основном три системы стандартов, основанные на терминах, символах и номерах: унифицированная нумерационная система (UNS – Unified Numbering System), Европейская нумерационная система стандартов для цветных металлов (ENS – European numbering system for nonferrous metals) и система стандартов, созданная Международной организацией по стандартизации ISO (International Standards Organization).

Одна из наиболее развитых и широко известных систем – это унифицированная нумерационная система (UNS – Unified Numbering System), разработанная Национальным бюро стандартов (National Bureau of standards) США. Этот факт предопределил появление стандартов ASTM (American Society for Testing and Materials), распространившихся вначале в странах Северной Америки.

В соответствии со стандартом ASTM медные сплавы (Copper Alloys) делятся на деформируемые (Wrought) и литейные (Cast). Деформируемые медные сплавы делятся на группы, представленные на рисунке 7 [17].



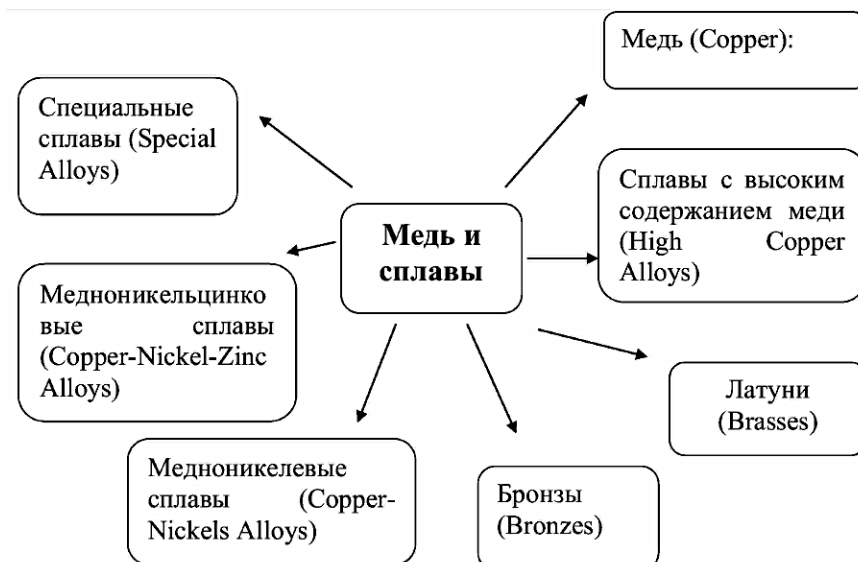


Рисунок 8 – Классификация деформируемых медных сплавов в соответствии со стандартом ASTM

Медно-никелевыми называют сплавы на основе меди, для которых легирующим элементом, определяющим основные свойства сплава, является никель. Сплавы меди с никелем (двойные и более сложные) составляют особую группу. Медь с никелем образуют диаграмму состояния с неограниченной растворимостью в твердой фазе (рисунок 8).

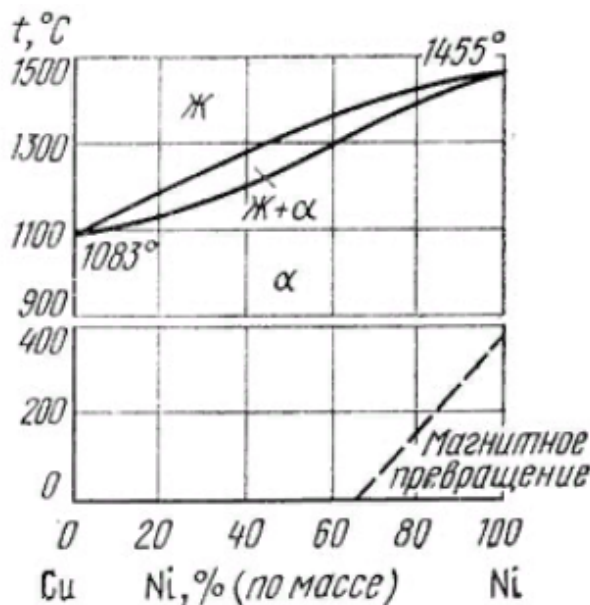


Рисунок 8 – Диаграмма состояния Cu-Ni

Поэтому все двойные медно-никелевые сплавы – это типичные твердые растворы, упрочняемые только холодной деформацией. Добавка никеля к меди увеличивает твердость, прочность и повышает коррозионную стойкость во многих средах [7, 8, 18].

Медно-никелевые сплавы по свойствам подразделяют на коррозионно-стойкие и электротехнические. При добавлении никеля к меди удельное электросопротивление растёт и при содержании 50 % Ni становится в ~ 30 раз больше электросопротивления меди. При этом термический коэффициент электросопротивления в области 40-43 % Ni снижается практически до нуля, а термоЭДС в паре с медью в той же области составов достигает примерно 40 мкВ/град. Такое влияние никеля на свойства меди стало основой материалов для термопар, для реостатов и резисторов с высоким и стабильным электросопротивлением [17-21].

Небольшие (до 1 %) добавки железа и марганца в двойные медноникелевые сплавы не изменяют фазового состава, но несколько упрочняют их. К этой группе сплавов относятся МН5, МНЖ5-1, МН19, МНЖМц30-1-1. Последние два сплава называются мельхиорами. Из этих сплавов изготавливают трубы и прутки для работы в агрессивных средах. В частности, мельхиоровые трубы хорошо выдерживают воздействие морской воды и пара.

Тройные сплавы медь – никель – цинк носят специальное название нейзильберы благодаря своему приятному белому цвету, близкому к цвету серебра. Они хорошо сопротивляются атмосферной коррозии и очень широко используются в приборостроении. В СНГ выпускают две марки нейзильберов: МНЦ15-20 и МНЦС16-29-1,8. В обоих сплавах содержание цинка таково, что он целиком входит в твердый раствор. Нейзильбер МНЦС16-29-1,8 содержит 1,5 – 2,0 % Pb для улучшения обработки резанием и используется в часовой промышленности. Из-за включений свинца горячая обработка свинцовистого нейзильбера затруднена.

К группе сложных медно-никелевых сплавов относятся термоэлектродный (для термопар) сплав конель МНМц43-0,5 (43 % Ni; 0,5 % Mn) и сплавы с большим значением удельного электросопротивления (430 – 480 нОм · м) – манганин МНМц3-12 (3 % Ni; 12 % Mn) и константан МНМц40-1,5 (40 % Ni; 1,5 % Mn). Все эти сплавы представляют собой твердые растворы, поэтому они очень хорошо поддаются пластической обработке на проволоку. От этих сплавов не требуется значительная механическая прочность. Однако для обеспечения постоянных значений электрических свойств необходимо, чтобы химический состав и состояние структуры по всей длине проволоки или ленты были неизменны. Поэтому главные трудности в производстве полуфабрикатов из этих сплавов – в получении однородного состава и структуры, начиная от слитка и кончая готовой продукцией.

На основе системы медь – никель – алюминий создана группа сплавов – куниалей, содержащих 6-13 % Ni, 1,5-3 % Al. Куниали способны закаливаться и затем подвергаться старению. После полной термообработки и холодной деформации предел прочности достигает более 1000 МПа, НВ (210 – 250).

Отработанных медно-никелевых сплавов всегда имеется довольно существенное количество в связи с их широким применением в электротехнической промышленности, при производстве сантехники, в машино- и приборостроении. Составы по основным компонентам некоторых медно-никелевых сплавов приведены в таблице 2 [8, 17-21].

Таблица 2 – Содержание основных легирующих элементов в некоторых медно-никелевых сплавах, масс. %

Марка сплава	Легирующие элементы, масс. %					
	Ni + Co	Al	Fe	Mn	Zn	Cu
Двойные медно-никелевые сплавы						
МН95-5	4,4-5,0	–	–	–	–	Остальное
МН19 (мельхиор)	18,0-20,0	–	–	–	–	Остальное
Сплавы системы Cu-Ni-Al (куниали)						
МНА6-1,5 (куниаль Б)	5,50-6,50	1,2-1,8	–	–	–	Остальное
МНА13-3 (куниаль А)	12,0-15,0	2,3-3,0	–	–	–	Остальное
Сплавы системы Cu-Ni-Zn и Cu-Ni-Zn-Pb (нейзильберы)						
МНЦ15-20	13,5-15,0	–	–	–	18,0-22,0	Остальное
МНЦ12-24	11,0-13,0	–	–	–	Остальное	62,0–66,0
МНЦ18-27	17,0-19,0	–	–	–	Остальное	53,0–56,0
Сплавы системы Cu-Ni-Fe-Mn (мельхиоры)						
МНЖ5-1	5,0-6,5	–	1,0-1,4	0,3-0,8	–	Остальное
МНЖМц10-1-1	9,0-11,0	–	1,0-2,0	0,3-1,0	–	Остальное
МНЖМц30-1-1 (мельхиор)	29,0-33,0	–	0,5-1,0	0,5-1,0	–	Остальное
Сплавы системы Cu-Ni-Mn						
МНМц43-0,5 (копель)	42,5-44,0	–	–	0,1–1,0	–	Остальное
МНМц40-1,5 (константан)	39,0-41,0	–	–	1,0–2,0	–	Остальное
МНМц3-12 (манганин)	2,50-3,50	–	–	11,5–13,5	–	Остальное
МНМцАЖ3-12-0,3-0,3 (манганин)	2,5-3,5	0,2-0,4	0,2-0,5	11,5–13,5	–	Остальное
Примечание. В таблице не указаны примеси и их содержание.						

Исходя из представленного состава и данных по вторичному сырью, поступающему для переработки в ТОО «Кастинг» (г. Алматы), решено было выбрать в качестве объекта исследований медно-никелевые сплавы двух марок: МН19 (мельхиор) и МНЦ12-24 (нейзильбер).

#### **1.4 Пирометаллургическая переработка отработанных медных сплавов**

На выбор технологической схемы переработки вторичного сырья существенное влияние оказывает поведение при пирометаллургических процессах металлов, входящих в сплав, и физическая характеристика сырья. Мелкое вторичное сырье брикетируют или агломерируют; крупное сырье пакетируют. В металлургической практике применяют три вида плавков при пирометаллургической переработке предварительно рассортированного и подготовленного к плавке вторичного сырья [1-6, 22]:

- восстановительная плавка в шахтных печах (для латунного сырья);
- отражательная плавка (для медно-никелевого сырья);
- окислительная плавка в конвертерах (для бронз).

Продуктами плавки во всех случаях являются черновая медь, шлак, пыль и газы. Черновая медь, полученная при переработке вторичного сырья, более загрязнена примесями других металлов, чем черновая медь, полученная при переработке первичного сырья.

При восстановительной плавке степень отгонки металлов составляет: 85 % Zn, 20 % Pb, 5-10 % Sn. Шихта восстановительной шахтной плавки состоит из латунного скрапа, кокса, железной руды и известняка. Расход кокса 15-25 % от веса шихты. Плавка характеризуется горячими отходящими газами (1000-1100 °С).

Бронзовые отходы чаще перерабатывают в конвертерах, при этом получается черновая медь, содержащая: 89-94 % Cu, 0,5-1 % Sn; 0,2-1,5 % Pb, 0,3-0,6 % Zn, возгоны содержат 40 % SnO<sub>2</sub>, 40 % PbO. Существенный недостаток в работе шахтных печей и конвертеров – образование прочных, трудноудаляемых настывей. При организации системы пылеулавливания на заводах вторичной металлургии меди получили распространение рукавные фильтры с предварительным охлаждением газов в кулерах или скрубберах.

Повышенное содержание примесей металлов во вторичной черновой меди вносит некоторые особенности и в дальнейшую ее переработку. Например, при огневом рафинировании вторичной черновой меди с повышенным содержанием цинка вводится специальная операция отгонки цинка путем продувки жидкой ванны угольной пылью; при рафинировании меди с повышенным содержанием мышьяка ванну продувают содой и т. д. Всю подлежащую электролитическому рафинированию черновую медь предварительно подвергают огневому рафинированию до содержания меди 99,0-99,5 % [1-6, 22].

## 1.5 Электролитическое рафинирование анодной меди

Электролитическое рафинирование анодной меди ведут при повышенных плотностях тока, так как она практически не содержит благородных металлов. Электролитическое рафинирование меди преследует две основные цели: получение меди высокой чистоты (99,90-99,97 % меди) и извлечение драгоценных и редких металлов, которые присутствуют в большинстве сортов черновой меди.

Литые пластины из такой меди в электролитных ваннах соединяют с положительным источником тока (аноды), в качестве катодов применяют тонкие листы из электролитической меди. Электролиз на всех медеэлектролитных заводах ведут в водном растворе сульфата меди, содержащем свободную серную кислоту. В результате разности потенциалов между электродами ванны происходит электрохимическое растворение меди на аноде и осаждение чистой меди на катоде. Большая часть примесей, содержащихся в анодной меди, осаждается на дне ванны в виде шлама, меньшая часть переходит в раствор, загрязняя электролит.

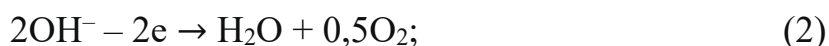
Разряд ионов водорода на катодах возможен только при весьма малых концентрациях ионов меди в прикатодном слое электролита, что в заводских условиях при достаточной циркуляции электролита и высокой концентрации ионов меди в общей массе электролита никогда не наступает [9, 10, 23-25].

На аноде возможны процессы:

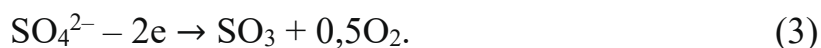
1) растворение меди:



2) разряд гидроксил-ионов:



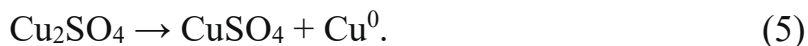
3) разряд сульфат-ионов:



При электролизе меди желателен процесс растворения меди с образованием двухвалентных ионов меди. Разряд ионов гидроксила и сульфат-ионов на практике не происходит, так как это возможно при весьма высокой концентрации ионов меди в растворе, во много раз превосходящей растворимость сульфата меди в воде. Анодное растворение в сернокислотном растворе дает в основном ионы двухвалентной меди, но возможен и электрохимический процесс с образованием иона одновалентной меди, который более вероятен при повышении температуры электролита:



При охлаждении электролита, насыщенного  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  вследствие его низкой растворимости, выделяется металлическая медь по уравнению:



Образование одновалентной меди при электролизе – процесс нежелательный, обогащающий электролит медью и увеличивающий переход порошкообразной меди в шлам.

В анодной меди, поступающей на электролитическое рафинирование, присутствует до 1 % примесей. Это чаще всего элементы: Au, Ag, Pt, Se, Te, As, Sb, Bi, Pb, Sn, Ni, Co, Fe, Zn, Al, а также химические соединения меди;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . При анодном растворении в сернокислом электролите примеси-металлы ведут себя согласно их нормальным потенциалам [9, 10, 23-25].

Примеси в анодной меди можно разбить на четыре группы:

1) металлы более электроположительные, чем медь: золото, серебро, платина и ее спутники, селен, теллур и др.;

2) металлы, обладающие потенциалами, весьма близкими к потенциалу меди, мышьяк, сурьма, висмут;

3) металлы, имеющие более электроотрицательные потенциалы, чем медь: свинец, олово, никель, кобальт, железо, цинк и др.;

4) различные химические соединения – пассивные в электрохимическом отношении вещества:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

Благородные металлы, а также селен и теллур, обладая более положительным потенциалом при анодном растворении, чем медь, почти полностью переходят в шлам. Из этой группы в электролит переходит лишь серебро в виде  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , и то в незначительных количествах. Принятая практикой добавка в электролит ионов хлора способствует выпадению серебра из раствора в шлам в виде хлористого серебра [26, 27].

Потенциалы примесей второй группы весьма близки к потенциалу меди, а это значит, что при увеличении концентраций примесей в электролите возможен совместный разряд их с медью на катоде. Сурьма, мышьяк и висмут – наиболее вредные примеси. При повышенной плотности тока, низком содержании меди в прикатодном слое из-за слабой циркуляции электролита увеличивается вероятность электроосаждения этих примесей на катоде. Нормальным считается содержание менее 0,002 % примесей второй группы, что можно достичь только при малом содержании этих примесей в анодной меди из-за близости их потенциалов к потенциалу меди.

Чтобы свести к минимуму попадание примесей второй группы в медь, проводят следующие мероприятия:

1) регенерируют электролит за счет вывода части его из производственного цикла;

2) работают на повышенных концентрациях серной кислоты, так как концентрации ионов  $Sb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  снижаются с увеличением содержания в электролите сульфат-ионов;

3) вводят в электролит ион хлора, добавляя соляную кислоту или поваренную соль, чтобы уменьшить концентрацию ионов  $As^{3+}$ ;

4) работают при достаточно энергичной циркуляции электролита, чтобы устранить обеднение концентрации ионов меди в прикатодном слое.

Металлы, относящиеся к примесям третьей группы, имеют электроотрицательный потенциал, поэтому при электролизе ионы этих металлов не разряжаются на катоде. Никель, кобальт, цинк, железо накапливаются в растворе в виде сернокислых соединений, свинец дает труднорастворимую сернокислую соль  $PbSO_4$  и почти целиком попадает в шлам; образующийся при электрохимическом растворении олова сульфат  $SnSO_4$  легко подвергается гидролизу, давая основные малорастворимые соли, также выпадающие в шлам [23-25].

В практике электролиза (особенно при переработке вторичных медно-никелевых сплавов) часто приходится встречаться со значительным количеством никеля в анодной меди, содержание которого в электролите достигает 15-30 г/л. Присутствие столь значительных количеств никеля в растворе резко ухудшает катодные осадки, потому что снижается содержание сульфата меди в растворе из-за уменьшения его растворимости в присутствии никеля. Кроме того, если никель накапливается в электролите, то он может появиться в катодной меди. Количество никеля, попадающего в катод, бывает столь значительное, что снижается сортность меди. Для удаления сульфата никеля приходится долго промывать катодную медь проточной горячей водой.

Следует учитывать также, что с переходом металлов третьей группы в раствор в сернокислой форме уменьшается концентрация свободной серной кислоты в электролите, значит увеличивается ее расход.

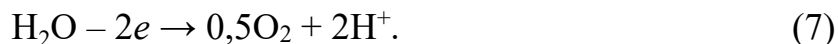
Четвертая группа примесей, в которую входят соединения меди  $Cu_2O$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_2Te$ , при анодном растворении отрываются в виде мельчайших частиц от анода и попадают в шлам. Закись меди, кроме этого, частично растворяется серной кислотой, обогащая электролит медью, отчего увеличивается расход серной кислоты [23-25, 28].

Для выравнивания состава электролита по всей ванне применяют циркуляцию электролита. Скорость циркуляции электролита выбирают в зависимости от плотности тока и состава анодной меди. Чем выше плотность тока и температура электролита, тем интенсивнее должна быть его циркуляция.

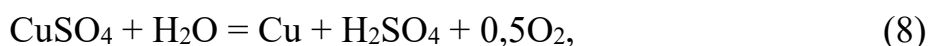
Для поддержания постоянного состава электролита и для предупреждения накопления в нем вредных примесей определенную часть его постоянно выводят из процесса и направляют в так называемые регенеративные ванны для извлечения меди. При электролизе в регенерационных ваннах на катодах происходит процесс осаждения меди:



а на анодах из свинца – разряд молекул воды с выделением свободного кислорода:



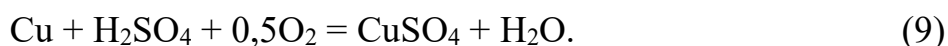
Таким образом, в регенерационной ванне в результате электрохимического процесса, описываемого суммарной реакцией:



электролит обедняется медью и обогащается серной кислотой. Выделение кислорода сопровождается вспениванием и разбрызгиванием электролита. Для устранения подобного явления зеркало электролита регенеративных ванн покрывают защитной масляной пленкой толщиной 0,5-1,5 мм [2, 24, 29].

Катоды из регенеративных ванн содержат 99,5-99,9 % Cu и иногда значительное количество мышьяка, сурьмы и других примесей. Как правило, такие катоды направляют на анодную плавку. Обычно в электролитных цехах на каждые 100 ванн в одной или двух ваннах ведут извлечение меди из электролита.

На многих электролитных заводах наряду с выводом электролита в регенеративные ванны применяют ежесуточный вывод части электролита из общего цикла в купоросный цех для производства медного и никелевого купоросов. Вместо выведенного электролита добавляют необходимое количество серной кислоты и воды (обычно используется вода от промывки катодов, производственный конденсат и т.п.). При этом в электролите снижается содержание меди и примесей [2, 24, 29]. В том случае, когда целесообразнее получать медь в виде товарного медного купороса, переработку электролита начинают с нейтрализации серной кислоты. Кислоту нейтрализуют медью:



В качестве окислителя используют кислород воздуха. Процесс осуществляют в пачуках при температуре более 80 °С в течение 10-12 ч. После нейтрализации раствор упаривают, для повышения концентрации солей и кристаллизуют  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . При быстрой кристаллизации купорос выделяется в виде мелких кристаллов, и его отделяют от маточника методом центрифугирования. За одну операцию упаривания выделить весь купорос не удастся, и потому эту операцию обычно повторяют дважды.

Остатки меди и вместе с ней мышьяк и сурьму извлекают из раствора методом электролиза с нерастворимыми анодами. Однако следует иметь в



виду, что при электролизе растворов, содержащих менее 10-12 г/л Cu, может начать выделяться очень ядовитый газ – мышьяковистый водород.

После удаления меди в растворе остается никель. Для его выделения в виде никелевого купороса  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  раствор снова упаривают. Отделение никелевого купороса также осуществляют центрифугированием.

Падение напряжения в регенеративной ванне изменяется в пределах 2,3-2,5 В; вследствие высокого вольтажа расход электроэнергии на осаждение меди в регенеративных ваннах достигает 2500-4000 кВт\*ч на 1 т катодной меди. Примерный баланс напряжения электролитной ванны представлен в таблице 3 [2, 24, 29].

Таблица 3 – Примерный баланс напряжения на электролитной ванне при электролитическом рафинировании меди

Источник падения напряжения	Распределение падения напряжения на ванне	
	мВ	%
Электролит	238,50	80,5
Обратная электродвижущая сила	15,97	5,3
Шлам	20,25	6,7
Катоды	2,47	0,8
Аноды	0,90	0,3
Катодные штанги	8,32	2,9
Контакты «катод-штанга»	7,00	2,4
Контакты «анод-шина»	0,58	0,2
Контакты «анод-штанга»	2,39	0,9
Итого:	296,38	100,0

К техническим показателям электролиза относится также степень использования тока или выход по току, определяемый как отношение между массой выделившейся меди и теоретическим количеством, которое должно было быть выделено прошедшим через ванну током. На современных заводах выход по току достигает 92-96 %.

### 1.6 Особенности электрохимической переработки отработанных медно-никелевых сплавов

Большинство источников, касающихся переработки медно-никелевых сплавов, предполагают комбинированные технологии, которые включают в себя первоначальный переплав на аноды с последующим их анодным растворением в сульфатных электролитах и гидрометаллургической переработкой электролита, включающей в себя выделение никеля в виде

сульфата и регенерацию медного сульфатного электролита [10, 11, 23, 25]. Недостатком методов является многоступенчатая очистка медного сульфатного электролита от никеля и выделение никеля не в металлическом виде, а в форме сульфата. Преимущество – возможность извлечения благородных металлов в отдельный продукт.

Другим направлением переработки медно-никелевых сплавов является комбинирование электрохимических и ионообменных методов. Так, например, авторы [30] предлагают проводить электролитическое рафинирование меди из анодов, содержащих никель, цинк и другие примеси. Согласно этому способу сначала проводят анодное растворение и электроэкстракцию меди. Переработку электролита после электроосаждения меди и дополнительной очистки от меди проводят с получением никелевого раствора, его выпаривании до концентрации серной кислоты 400-600 г/л, экстракции из упаренного раствора кислоты и возврата реэкстракта, содержащего серную кислоту, в схему электролитического рафинирования меди. Далее никелевый раствор очищают от цинка ионообменными способами и перерабатывают его с получением электролитического никеля.

Растворение медно-никелевых сплавов, содержащих благородные металлы, рассматривалось в диссертации Горленкова Д.В. Автором показано, что переработка медно-никелевых сплавов возможна в сульфат-хлоридном электролите с плотностями тока, при которых происходит активный разряд ионов водорода на катоде, причем процесс протекает эффективнее при условии циркуляции электролита из катодного в анодное пространство и создании «кипящего слоя» в катодном пространстве [12]. Большое внимание уделяется также переработке медноэлектролитных шламов. Обычно рассматривается извлечение из этих материалов редких и благородных металлов [26-28].

*Выводы по 1 разделу:*

– из широкого спектра технологий переработки отработанных медных сплавов наиболее перспективными являются комбинированные технологии, включающие в себя пирометаллургические и электрохимические методы, которые позволяют получать рафинированную медь, медные сплавы и соединения меди и сопутствующих металлов;

– применение этих методов позволяет повысить комплексность использования отработанных сплавов, организовать замкнутый водооборот, повысить экологические показатели и уменьшить количество отходов;

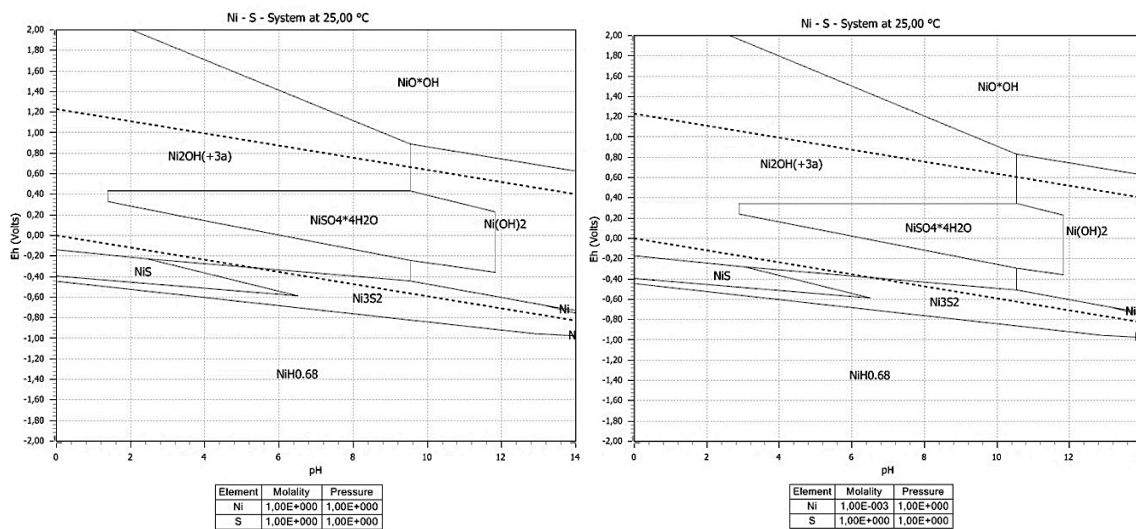
– переработка медно-никелевых сплавов на стадии переработки черновой меди чаще всего сопряжена с получением катодной меди и выводом никеля из электролита в виде никелевого купороса – семиводного сульфата никеля;

– в процессе переработки медно-никелевых сплавов возможно получение не только компактной меди, но и электролитических медных порошков приемлемого качества.

## 2 Термодинамический анализ состояния меди и никеля в водных растворах

Анализ литературных данных [23, 25, 27] показал, что приемлемыми электролитами для электрохимической переработки медно-никелевых сплавов могут быть сульфатные или хлоридные, на практике же чаще всего используют сульфатные электролиты. Выбор электролита при электроосаждении металлов из водных растворов во многом определяется состоянием этих металлов в водных растворах. Поэтому был сделан термодинамический анализ состояния меди и никеля в водных растворах, содержащих серу и хлор, для чего с помощью сертифицированной программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research были построены диаграммы Пурбэ (Eh-pH). При построении диаграмм Пурбэ учитывали устойчивые состояния металлов в ионном и конденсированном виде.

Диаграммы Пурбэ для систем Ni-S-H<sub>2</sub>O и Cu-S-H<sub>2</sub>O (рисунки 9, 10) были построены для следующих условий: температура 25 °С, концентраций металлов – 1,0 моль/1000 г воды (1,00E+000) и 0,001 моль/1000 г воды (1,00E-003), концентрации серы равном 1 моль/1000 г воды при нормальном давлении (1 бар) [31].



*a*

*б*

Рисунок 9 – Диаграмма Пурбэ для системы Ni-S-H<sub>2</sub>O при концентрации никеля 1,0 моль/1000 г воды (*a*) и 0,001 моль/1000 г воды (*б*)

Как видно из рисунка 9, в водных растворах, содержащих серу никель в зависимости от величины электродного потенциала может находиться в разных состояниях. Подробно о состоянии никеля в водных растворах с участием серы согласно представленным диаграммам Пурбе (рисунок 9) показано в таблице 4.

Таблица 4 – Состояние никеля в водных растворах, содержащих серу

Ионные формы и соединения	Области существования соединений и концентрации			
	1,0 моль/1000 г воды		0,001 моль/1000 г воды	
	Eh, В	pH	Eh, В	pH
$\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$	от (-0,44) до 2,00	0-9,6	от (-0,52) до 2,00	0-10,7
$\text{NiO}^*\text{OH}$	от 0,60 до 2,00	2-14	от 0,60 до 2,00	2,8-14
$\text{NiSO}_4^*4\text{H}_2\text{O}$	от (-0,36) до 0,44	1,3-11,8	от (-0,36) до 0,44	2,9-10,8
$\text{NiS}$	от (-0,6) до (-0,15)	0-6,6	от (-0,6) до (-0,15)	0-6,6
$\text{Ni}_3\text{S}_2$	от (-1,0) до (-0,24)	0-14	от (-1,0) до (-0,24)	0-14
$\text{NiH}_{0,68}$	от (-2,0) до (-0,44)	0-14	от (-2,0) до (-0,44)	0-14
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	от (-0,76) до 0,86	9,6-14	от (-0,76) до 0,82	10,8-14
$\text{Ni}$	от (-0,78) до (-0,76)	13,2-14	от (-0,78) до (-0,76)	13,2-14

Таким образом, области существования некоторых устойчивых форм никеля при уменьшении его концентрации в водном растворе изменяются:

- увеличивается область существования ионной формы никеля:  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ ;
- сокращаются области существования форм никеля:  $\text{NiO}^*\text{OH}$ ,  $\text{NiSO}_4^*4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Это говорит о том, что с ростом концентрации из растворов с  $\text{pH} > 2$  могут выпадать  $\text{NiO}^*\text{OH}$  и  $\text{NiSO}_4^*4\text{H}_2\text{O}$  самопроизвольно, тем самым никель частично может попадать в электролитический шлам.

Состояние меди в водных растворах с участием серы представлено на рисунке 10.

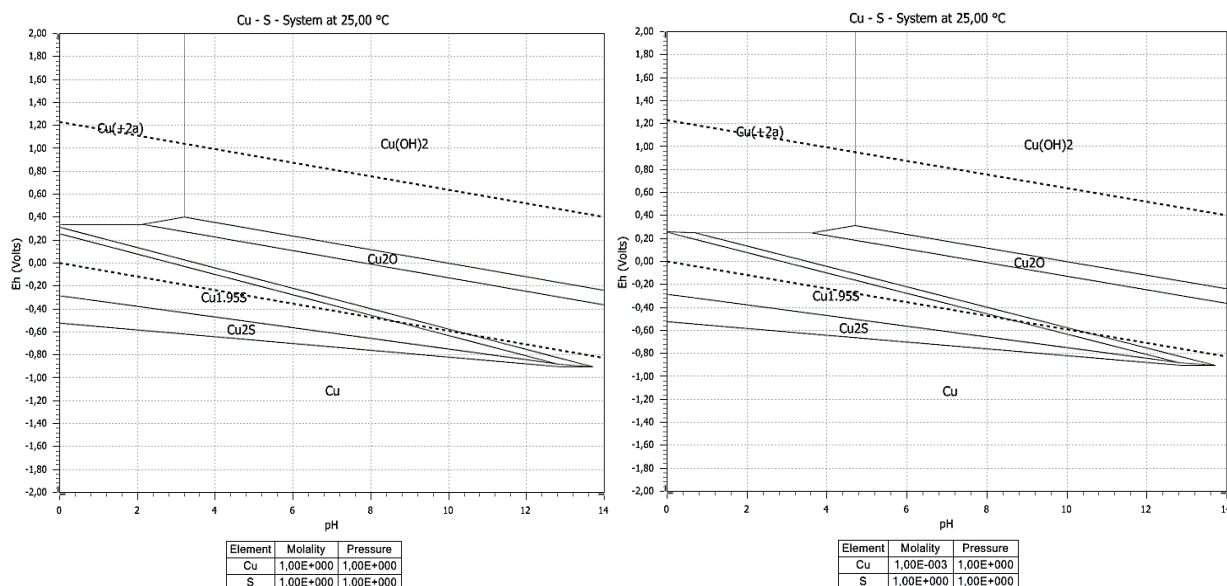


Рисунок 10 – Диаграммы Пурбэ системы Cu-S-H<sub>2</sub>O при концентрации никеля 1,0 моль/1000 г воды (а) и 0,001 моль/1000 г воды (б)

На основании диаграмм Пурбэ для меди (рисунок 10) можно сделать вывод, что область существования меди в форме иона в сернокислых растворах также существенно зависит от концентрации меди и при малых концентрациях область существования иона становится больше. Металлическую медь можно получить при значениях  $E_h < 0,34$  В, но во всем интервале рН. При повышении рН  $> 4$  катион  $Cu^{2+}$  может осаждаться из водного раствора в виде гидроксида или даже оксида меди. Подробно о состоянии меди в водных серу содержащих растворах согласно представленным диаграммам Пурбе (рисунок 10) показано в таблице 5.

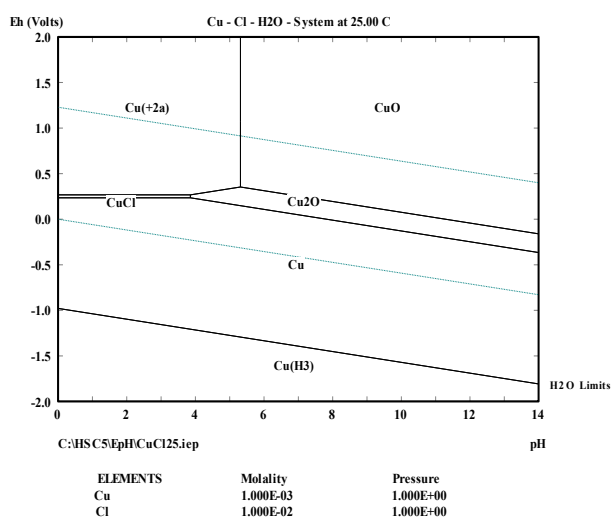
Таблица 5 – Состояние меди в водных растворах, содержащих серу

Ионные формы и соединения	Области существования соединений и концентрации			
	1,0 моль/1000 г воды		0,001 моль/1000 г воды	
	$E_h$ , В	рН	$E_h$ , В	рН
$Cu^{+2}$	от 0,34 до 2,00	0-3,2	от 0,24 до 2,00	0-4,8
$Cu(OH)_2$	от (-0,20) до 2,00	3,2-14	от (-0,24) до 2,00	4,8-14
$Cu_2O$	от (-0,36) до 0,40	2,2-14	от (-0,36) до 0,44	3,6-14
$Cu_{1,95}S$	от (-0,84) до 0,24	0-12,8	от (-0,84) до 0,24	0-12,8
$Cu_2S$	от (-0,88) до 0,34	0-13,7	от (-0,84) до 0,24	0-13,7
$Cu$	от (-2,0) до 0,34	0-14	от (-2,0) до 0,24	0-14

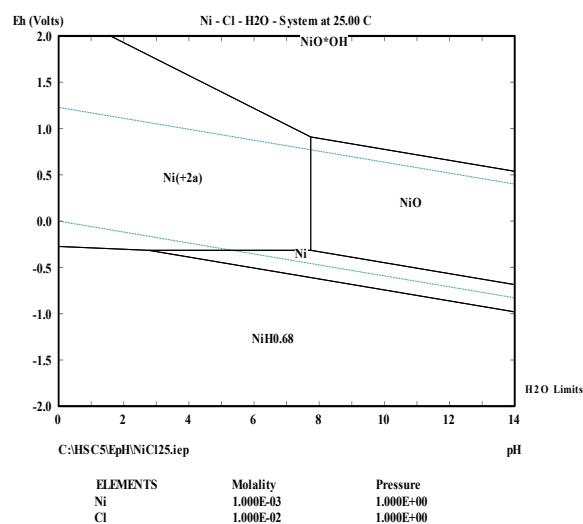
Таким образом, при уменьшении содержания меди в водном растворе наиболее сильно изменяются области существования следующих форм меди по интервалам рН:  $Cu^{+2}$  (расширяется),  $Cu(OH)_2$  и  $Cu_2O$  (сужаются).

При сравнении областей существования меди и никеля следует, что ионная форма никеля существует в более широком интервале рН и  $E_h$ . В области потенциалов электроосаждения металлической меди никель не может переходить в металлическую форму, однако может вызвать при высоких его концентрациях снижение растворимости меди и ее выпадение из растворов в виде химических соединений. Данный факт действительно имеет место на практике. Следовательно, нежелательно допускать накопление никеля в сульфатных растворах.

Рассмотрим состояние никеля и меди в водных растворах в присутствии хлора. Диаграммы Пурбэ приведены для концентрации металлов в растворах равной 0,001 моль/1000 г воды (рисунок 11). Как видно из представленных диаграмм Пурбэ, устойчивыми соединениями в системе  $Cu-Cl-H_2O$  являются  $Cu^{+2}$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuCl$ ,  $Cu$  и  $CuH_3$ , а в системе  $Ni-Cl-H_2O$  соответственно  $Ni^{+2}$ ,  $NiO \cdot OH$ ,  $NiO$ ,  $NiH_{0,68}$  и  $Ni$ . То есть в системах отсутствуют такие возможные соединения как  $Cu(OH)_2$  и  $Ni(OH)_2$ . Они могут быть в присутствии хлора неустойчивыми. Зато появляются новые окисленные формы металлов. Подробно о состоянии никеля и меди в водных растворах с участием хлора согласно представленным диаграммам Пурбе (рисунок 11) показано в таблице 6.



*a*



*б*

Рисунок 11 – Диаграммы Пурбэ систем Cu-Cl-H<sub>2</sub>O (а) и Ni-Cl-H<sub>2</sub>O (б) при концентрации металлов 0,001 моль/1000 г воды

Таблица 6 – Состояние меди (а) и никеля (б) в водных хлорсодержащих растворах при содержании металлов 0,001 моль/1000 г воды

Ионные формы и соединения	Области существования соединений металлов	
	Eh, В	pH
Cu <sup>+2</sup>	от 0,34 до 2,0	0-5,2
CuO	от (-0,15) до 2,0	5,2-14
Cu <sub>2</sub> O	от (-0,4) до 0,4	3,9-14
CuCl	от 0,32 до 0,34	0-3,9
CuH <sub>3</sub>	от (-2,0) до (-1,0)	0-14
Cu	от (-1,8) до 0,32	0-14
Ni <sup>+2</sup>	от (-0,3) до 2,0	0-7,9
NiO*OH	от 0,5 до 2,0	1,7-14
NiO	от (-0,7) до 0,9	7,9-14
NiH <sub>0,68</sub>	от (-2,0) до (-0,35)	0-14
Ni	от (-1,0) до (-0,35)	3-14

Таким образом, никель и медь присутствуют в водном растворе в виде ионов совместно при pH от 0 до 5,2 и потенциале от 0,34 до 2,0, причем область существования ионов Ni<sup>+2</sup> значительно шире, чем область существования ионов Cu<sup>+2</sup>.

Рассмотрение области существования металлических меди и никеля показало, что в присутствии хлора они могут соосаждаться при электролизе и цементации при pH > 3 и потенциале на катоде менее минус 0,35 В. Чтобы предотвратить их соосаждение, следует вести электролиз в присутствии ионов хлора при pH < 3.

*Выводы по 2 разделу:*

1) при рассмотрении диаграмм Пурбэ систем Ni-S-H<sub>2</sub>O и Cu-S-H<sub>2</sub>O выявлено:

– области существования металлов в форме ионов в сернокислых растворах существенно зависят от концентрации металлов и при малых концентрациях области существования ионов меди и никеля становится больше;

– металлическую медь можно получить при значениях  $E_h < 0,34$  В на катоде во всем интервале рН;

– при повышении рН  $> 4$  катион  $Cu^{2+}$  может осаждаться из водного раствора в виде гидроксида или даже оксида меди;

– ионная форма никеля существует в более широком интервале рН и  $E_h$  по сравнению с ионной формой меди;

– в области потенциалов электроосаждения металлической меди никель не может переходить в металлическую форму, однако может вызвать при высоких его концентрациях снижение растворимости меди и ее выпадение из растворов в виде химических соединений, следовательно, нежелательно допускать накопление никеля в сульфатных растворах;

2) при рассмотрении диаграмм Пурбэ систем Cu-Cl-H<sub>2</sub>O и Ni-Cl-H<sub>2</sub>O установлено:

– никель и медь присутствуют в водном растворе в виде ионов совместно при рН от 0 до 5,2 и потенциале от 0,34 до 2,0, причем область существования  $Ni^{+2}$  значительно шире, чем область существования  $Cu^{+2}$ ;

– в указанных системах отсутствуют такие возможные соединения как  $Cu(OH)_2$  и  $Ni(OH)_2$ , которые могут быть просто неустойчивыми в присутствии хлора;

– рассмотрение области существования металлических меди и никеля показало, что в присутствии хлора они могут соосаждаться при электролизе при рН  $> 3$  и потенциале на катоде менее минус 0,35 В. Чтобы предотвратить их соосаждение, следует проводить электролиз в присутствии ионов хлора при рН  $< 3$ .

### 3 Экспериментальная часть

#### 3.1 Методика выполнения исследований

*Материалы и реагенты.* Для выполнения исследований использовали следующие реагенты:

- серная кислота  $H_2SO_4$ , «х.ч.» (ГОСТ 4204-77);
- соляная кислота  $HCl$ , «х.ч.» (ГОСТ 3118-77);
- азотная кислота  $HNO_3$ , «х.ч.» (ГОСТ 4461-77);
- сульфаминовая кислота  $NH_2SO_2OH$ , «х.ч.» (ГОСТ 5821-78);
- уксусная кислота  $CH_3COOH$ , 70 % (ТУ 2431-001-89384039-2010);
- хлорид натрия  $NaCl$ , «х.ч.» (ГОСТ 4233-77);
- пятиводный сульфат меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , «х.ч.» (ГОСТ 19347-99).

В ходе потенциостатических исследований применяли следующие электролиты:

- сульфатный электролит: 50 г/л  $H_2SO_4$ , 20-22 г/л  $Cu$ ;
- солянокислый электролит: 50 г/л  $HCl$ , 20 г/л  $NaCl$ , 20-22 г/л  $Cu$ ;
- смешанный сульфатно-хлоридный электролит: 50 г/л  $HCl$ , 50 г/л  $H_2SO_4$ , 20-22 г/л  $Cu$ ;
- сульфаминовокислый электролит: 100 г/л;
- смешанный электролит с варьруемыми концентрациями серной и сульфаминовой кислот:  $NH_2SO_2OH + H_2SO_4 + 5$  г/л  $HCl$ .

В качестве исходных материалов для изготовления медно-никелевых анодов размером  $20 \times 30$  мм<sup>2</sup> использовали следующие образцы вторичных сплавов: мельхиор; нейзильбер; медно-никелевый сплав, предоставленный и полученный ТОО «Кастинг» путем переплавки электронного лома, в котором содержались благородные металлы и железо. Катоды изготавливали в виде пластин того же размера из титана марки Т0 (ГОСТ 4233-77) и катодной меди марки М00к (ГОСТ 546-2001).

*Оборудование для проведения электрохимических исследований.* Для выполнения технологических исследований по анодному растворению вторичных медно-никелевых сплавов использовали электролизер, в состав которого входили электролитическая ячейка и источник постоянного тока марки НУКС-20А. Для дополнительного контроля тока и напряжения на ванне пользовались мультиметром марки DT832. Электролитическая ячейка представляла собой стеклянный стакан емкостью 600 мл, в который помещали электроды, расположенные на фиксированном расстоянии между ними (около 2 см). Аноды были выполнены в виде пластин из выбранных для исследований вторичных медно-никелевых сплавов. Размеры и масса анодов контролировались в ходе процесса, размеры катодов были постоянными.

Потенциостатические исследования по электрохимическому растворению медно-никелевых сплавов выполняли с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA и электрохимического технологического



комплекса «ЭХК-1012» (разработан ООО ИП "Тетран", РФ). Прибор предназначен для изучения электрохимических процессов, происходящих в растворах и расплавах электролитов, проведения технологических процессов с заданным током или потенциалом.

Состав электрохимического комплекса "ЭХК-1012":

- 1) силовой блок формирования импульсов тока;
- 2) управляющий компьютер;
- 3) четыре измерительных усилителя;
- 4) комплект соединительных кабелей.

В состав электрохимической ячейки из фторопласта входили платиновый катод (вспомогательный электрод), анод из соответствующего медно-никелевого сплава (рабочий электрод) и хлоридсеребряный электрод (электрод сравнения). Начальная площадь поверхности анодов замерялась в ходе исследований. Площадь рабочей поверхности катода –  $S_k = 12 \text{ см}^2$ . Схема электрохимической ячейки представлена на рисунке 12. При проведении исследований перемешивание не осуществлялось. Во время исследований контролировали силу тока, режим анодного растворения – гальваностатический. Температура во время анодного растворения изменялась в пределах 20-32 °С.

Скорость электрохимического (анодного) растворения медно-никелевых сплавов рассчитывали по изменению (убыли) массы сплава в соответствии с выражением:

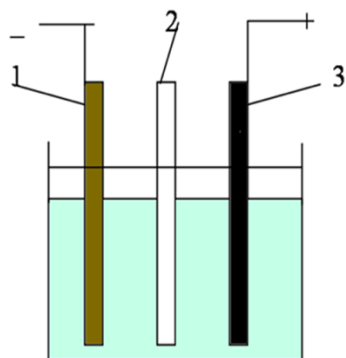
$$v = (m_1 - m_2) / (S \cdot t), \quad (10)$$

где  $m_1$  – исходная масса рабочего электрода (анода);

$m_2$  – масса рабочего электрода (анода) после анодного растворения;

$S$  – рабочая площадь электрода (анода);

$t$  – время анодного растворения.



1 – платиновый катод; 2 – хлоридсеребряный электрод;

3 – исследуемый анод (медно-никелевый сплав)

Рисунок 12 – Схема электрохимической ячейки

В ходе потенциостатических исследований для установления областей активного растворения и пассивации электродов в зависимости от применяемого электролита и режимов электролиза использовали потенциостат марки PCI4/750/ZRA, при этом с помощью электрода сравнения и потенциостата измеряли потенциал анода при определенных режимах проведения электролиза и составах электролитов.

Циркуляция электролита в электрохимической ячейке обеспечивалась с помощью перистальтического насоса или магнитной мешалки.

*Выполнение физико-химических исследований.* Определение фазового состава сплавов и получаемых продуктов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг  $0,02^\circ$ , экспозиция 10с) режимы в интервале углов  $2\Theta$  10-90.

Химический состав медно-никелевых сплавов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на анализаторе компании BRUKER и методом масс-спектрометрии с использованием ICP масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа с индуктивно-связанной плазмой ELAN DRC-e (Perkin Elmer, Канада).

Экспресс-определение в составе электролитов меди и никеля проводили фотометрическим методом с применением спектрофотометра КФК-ЗКМ.

Контрольный анализ состава электролитов проводили методом масс-спектрометрии с использованием вышеуказанного масс-спектрометра.

Исследования по изучению поверхности медно-никелевых сплавов до и после анодного растворения изучали методом электронной микроскопии с применением сканирующих и анализирующих микроскопов Phenom World и Olympus, поверхность образующихся медных порошков изучали с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA.

Определение размеров частиц методом измерения динамического светорассеяния выполняли на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала Delsa™ Nano, PN A54412AA.

Убыль массы анода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности  $\pm 0,0001$  г.

### **3.2 Физико-химический анализ исходных медно-никелевых сплавов**

В качестве исходных материалов для изготовления медно-никелевых анодов размером  $20 \times 30$  мм<sup>2</sup> использовали следующие образцы вторичных сплавов: мельхиор; нейзильбер; медно-никелевый сплав, предоставленный и полученный ТОО «Кастинг» путем переплавки электронного лома, в котором содержались благородные металлы и железо.

Данные о составе сплава, полученного путем переплавки медно-никелевого электронного лома, предоставлены ТОО «Кастинг» по результатам атомно-адсорбционного анализа с индуктивно-связанной плазмой и даны в таблице 7.

Таблица 7 – Состав сплава, полученного путем переплавки медно-никелевого электронного лома

Элемент	Cu	Ni	Fe	Ag	Pb	Au	Pd	Прочие
Содержание, %	67,02	24,10	4,20	1,98	0,32	0,24	0,18	1,96

Вторичные сплавы, по предварительным данным представляющие собой образцы мельхиора и нейзильбера, были исследованы двумя методами – рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным.

Рентгенограммы сплавов представлены на рисунках 13 и 14. На рентгенограмме мельхиора (рисунок 13) были зафиксированы только основные полосы поглощения, характерные для меди [31]. На рентгенограмме нейзильбера (рисунок 14) были зафиксированы только основные полосы поглощения, характерные для меди и интерметаллида  $Cu_2NiZn$ .

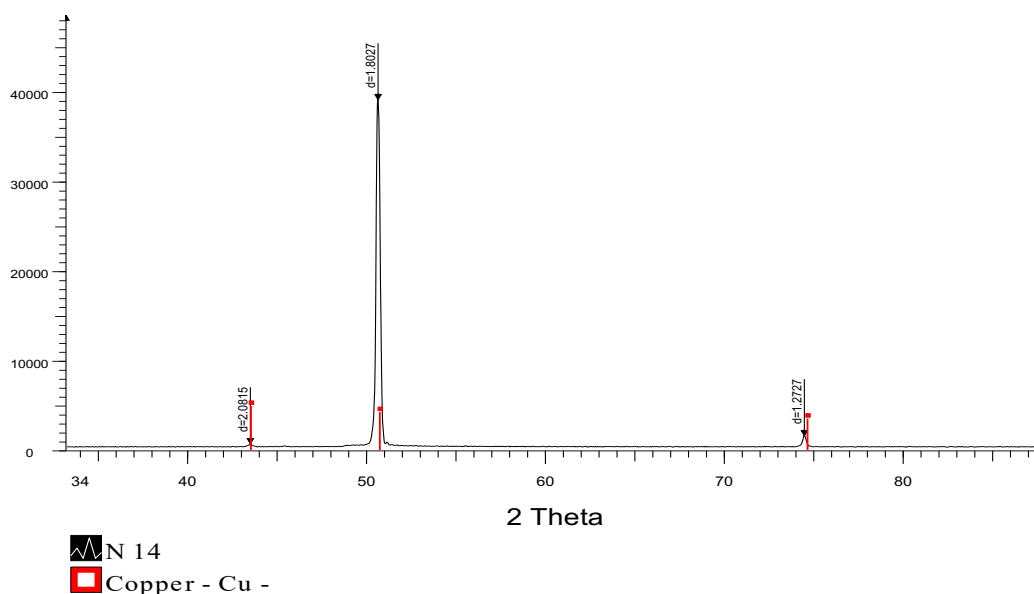


Рисунок 13 – Рентгенограмма образца вторичного мельхиора

Данные рентгенофлуоресцентного анализа медно-никелевых сплавов приведены в таблице 8, из которой следует, что основными компонентами сплавов являются медь, никель и в случае нейзильбера еще и цинк. Особый интерес может представлять сплав, полученный из электронного лома и содержащий благородные металлы.

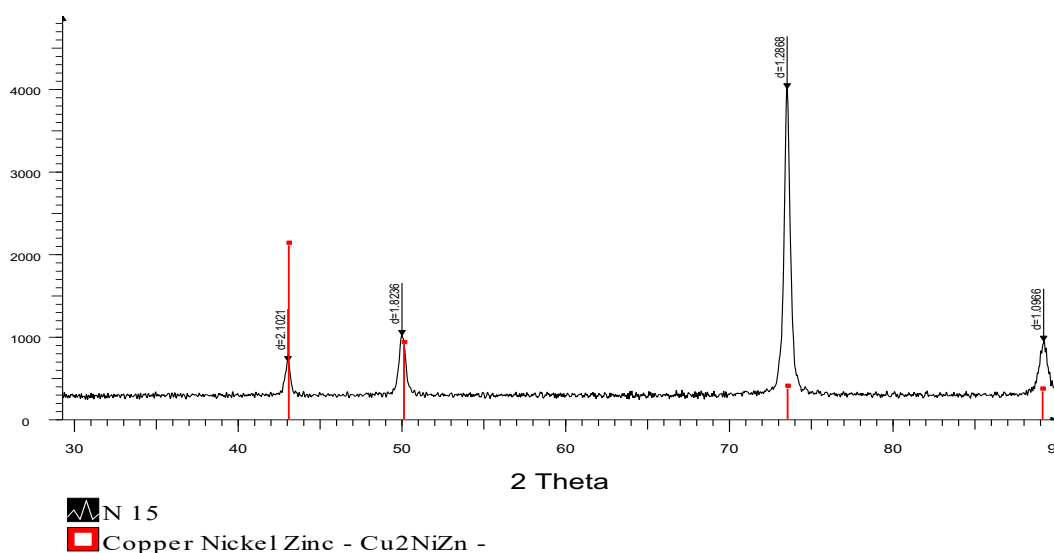


Рисунок 14 – Рентгенограмма образца вторичного нейзильбера

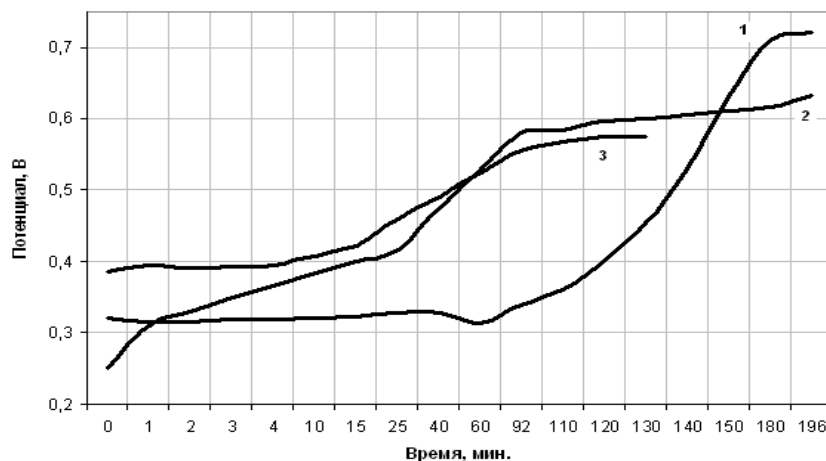
Таблица 8 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа вторичных мельхиора и нейзильбера

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
мельхиор					
Cu	80,734	Fe	0,072	Si	0,123
Ni	17,961	Mg	0,034	P	0,662
Zn	0,058	Al	0,019	S	0,049
Ca	0,210	Mn	0,078	Итого	100,000
нейзильбер					
Cu	65,839	Fe	0,071	Si	0,136
Ni	15,497	Mg	0,039	P	0,586
Zn	17,280	Mo	0,039	S	0,114
Ca	0,241	Al	0,028		
Sn	0,104	K	0,026	Итого	100,000

### 3.3 Потенциостатические исследования анодного растворения медно-никелевых сплавов

*Потенциостатические исследования анодного растворения медно-никелевого электронного лома, содержащего благородные металлы. В ходе потенциостатических исследований с помощью электрода сравнения и потенциостата марки PCI4/750/ZRA измеряли потенциал анода при определенных режимах проведения электролиза и составах электролитов. При этом использовали следующие электролиты: сульфатный электролит:*

$H_2SO_4$  – 50 г/л,  $Cu$  – 20-22 г/л; солянокислый электролит:  $HCl$  – 50 г/л,  $NaCl$  – 20 г/л,  $Cu$  – 20-22 г/л; смешанный электролит:  $HCl$  – 50 г/л,  $H_2SO_4$  – 50 г/л,  $Cu$  – 20-22 г/л. Получили анодные поляризационные кривые, представленные на рисунке 15.



- 1 – медно-никелевый анод в сернокислом электролите;
- 2 – медно-никелевый анод в солянокислом электролите;
- 3 – медно-никелевый анод в смешанном электролите.

Рисунок 15 – Изменение потенциала медно-никелевого анода во времени

При использовании сернокислого электролита (кривая 1, рисунок 15), потенциал разложения которого составляет 1,47 В, было установлено, что растворение анода идет неравномерно, в некоторых случаях анод пассивируется, что ведет к прекращению процесса электролиза и постепенному повышению потенциала анода. Это может быть связано с тем, что медно-никелевый анод, содержащий 0,3 %  $Pb$ , при растворении в сернокислом электролите покрывается осадком  $PbSO_4$  и пассивируется. Снять такую пассивацию можно добавлением в состав электролита ионов хлора или проведением анодного растворения в солянокислом электролите.

При использовании солянокислого электролита, потенциал разложения которого составляет 1,36 В (кривая 2, рисунок 15), потенциал анода со временем также возрастает и становится равным 0,57 В. Применение смешанного электролита показало, что изменение потенциала анода отличается плавным ходом кривой роста потенциала анода во времени (кривая 3, рисунок 15).

*Потенциостатические исследования анодного растворения медно-никелевого сплава «мельхиор».* Анодное растворение сплава в виде пластинок размером 20x30 мм<sup>2</sup> проводили в сернокислом растворе сульфата меди с концентрацией кислоты 50 г / л и варьируемой концентрацией меди в составе электролита. Материалом катода служила листовая катодная медь. Для проведения исследований использовали потенциостат марки PCI4/750/ZRA.

В ходе электрохимических исследований в интервале потенциалов от минус 700 до 0 мВ были получены поляризационные кривые (рисунок 16), на котором отчетливо видно только растворение медной составляющей сплава.

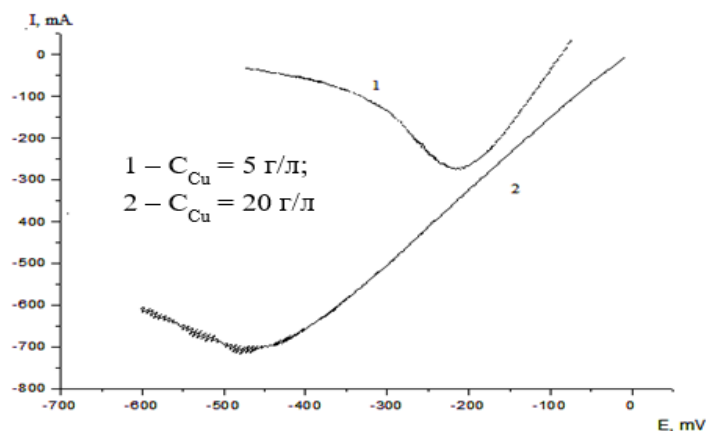


Рисунок 16 – Поляризационные кривые растворения мельхиора в в сульфатном растворе при разных концентрациях меди в растворе

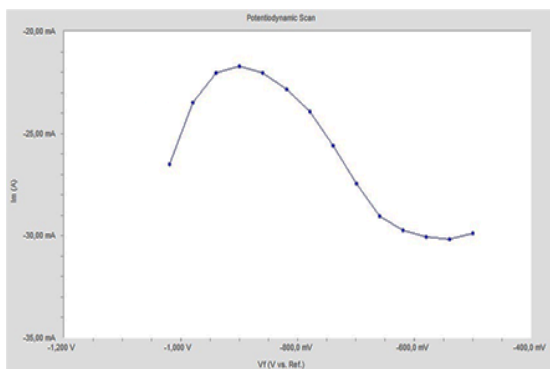
На основании полученных поляризационных кривых можно сделать вывод, что увеличение концентрации меди в составе электролита способствует росту величине тока в точке максимума, который является предельным током нестационарного процесса диффузии, причем это увеличение соответствует большей концентрации меди в растворе [31].

Увеличение концентрации серной кислоты в электролите приводит к резкому увеличению крутизны подъема поляризационной кривой и формированию максимума тока при гораздо более ранних потенциалах, что связано с ростом электропроводности раствора (рисунок 17).

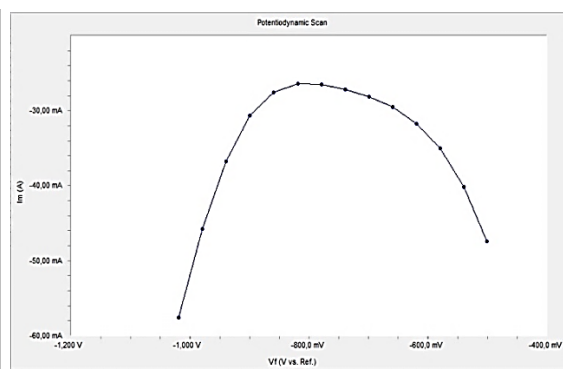
Из рисунка 17, а видно, что сначала происходит постепенное нарастание влияния кинетического режима с уменьшением величины анодного тока вплоть до 21,69 мА и затем переход при 899 мВ в диффузионный режим с нарастанием анодного тока до 26,5 мА при 1019 мВ.

Из рисунков 17, б и 17, в заметно, что при повышении концентрации серной кислоты в электролите нарастание роли кинетического режима более активно, но переход в диффузионную область происходит при достижении меньших значений потенциала. Такое явление говорит о том, что рост концентрации серной кислоты в составе электролита способствует более активному растворению анода.

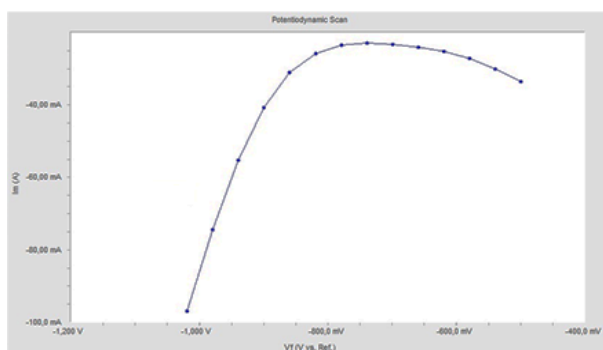
*Потенциостатические исследования анодного растворения медно-никелевого сплава «нейзильбер».* Исследования проводили с использованием электрохимического комплекса "ЭХК-1012". Электролитами служили серная кислота (50 г/л) и сульфаминовая кислота (100 г/л). Анодом служили пластинки вторичного нейзильбера размером 20x30 мм<sup>2</sup>, материалом катода служила пластинка титана. Результаты исследований представлены на рисунке 18.



а)



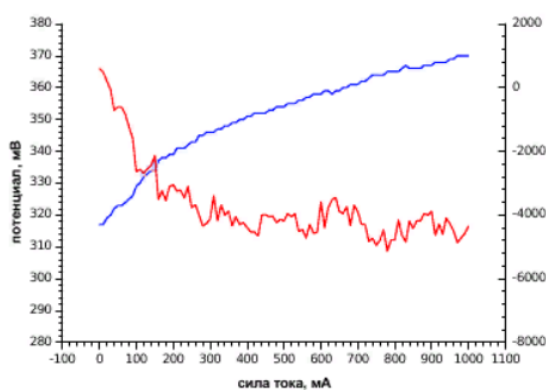
б)



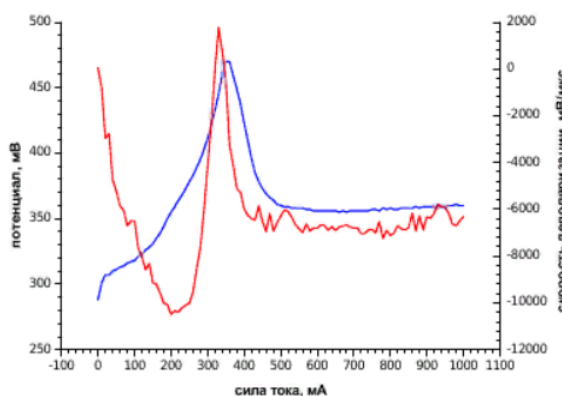
в)

Концентрация  $H_2SO_4$ , г/л: а – 10; б – 25; в – 50

Рисунок 17 – Поляризационные кривые растворения мельхиора в сульфатном медьсодержащем электролите (10 г/л по меди) при разных концентрациях серной кислоты в растворе



а)



б)

Электролиты: а – серная кислота (50 г/л); б – сульфаминовая кислота 100 г/л

Рисунок 18 – Анодные поляризационная (синяя) и деполяризационная (красная) кривые, полученные при растворении нейзильбера

Как видно из рисунка 18, а, в ходе анодного растворения постепенно нарастает поляризация анода без видимых явлений пассивации. Это говорит о том, что при растворении анода основные компоненты – медь и никель будут переходить в водный раствор с высоким анодным выходом по току.

При растворении в сульфаминовой кислоте (рисунок 18, б) возможна пассивация анода из-за образования нерастворимой пленки, состоящей из соединений железа. Каких именно, установить рентгенофазовым анализом не удалось, поскольку осадок был рентгеноаморфным. Предположительно – смесь оксидных, гидроксидных и сульфидных форм на поверхности анода. Количество осадка на аноде не хватало для сдачи на полный химический анализ, поэтому однозначной его идентификации установить не представилось возможным.

Переход в водный раствор меди и никеля в связи с возможными явлениями пассивации анода может быть осложнен и анодный выход по току может оказаться меньшим, чем в случае использования в качестве электролита серной кислоты.

### **3.4 Технологические исследования анодного растворения медно-никелевого лома с использованием электролитов различной природы**

*Технологические исследования анодного растворения медно-никелевого электронного лома, содержащего благородные металлы.* Первая серия технологических опытов по анодному растворению медно-никелевого электронного лома, содержащего благородные металлы с контактной площадью анода около 6 см<sup>2</sup> проводилась с использованием электролита состава: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50 г/л, Cu – 15 г/л и плотности тока 500-607 А/м<sup>2</sup>. Вторая серия технологических опытов проводилась с использованием смешанного электролита состава: HCl – 50 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50 г/л. В результате электролиза были получены анодный шлам Б и катодный осадок Б. Параметры и усредненные результаты исследований приведены в таблице 9, составы получаемых продуктов при растворении 100 г анода – в таблице 10.

Таким образом, в результате анодного растворения медно-никелевого сплава, полученного из электронного лома, в кислотных электролитах возможно получение богатого концентрата благородных металлов.

*Технологические исследования анодного растворения вторичного мельхиора.* Для определения поведения компонентов сплава и распределения их по продуктам электролиза провели анодное растворение мельхиора в следующих условиях [31]:

- концентрация серной кислоты – 48 г/л;
- исходная концентрация меди в электролите – 12,3 г/л;
- плотность тока при электролизе – 760 А / см<sup>2</sup>;
- продолжительность электролиза – 10 минут;



- температура электролиза – 27 °С;
- объем электролита – 500 мл.

Таблица 9 – Скорость анодного растворения вторичного медно-никелевого сплава, содержащего благородные металлы при различных технологических параметрах

Шифр серии опытов	Параметры анодного растворения			Результаты анодного растворения	
	t, °С	плотность тока, А/м <sup>2</sup>	напряжение на ванне, В	масса шлама, г	скорость растворения, кг/сут
А	30-32	500-506	0,85-1,05	13,4	0,705
	30-32	550-553	1,1-1,25	12,6	0,718
	30-32	600-607	1,25-1,35	12,4	0,832
Б	30-32	500-506	0,48-0,55	0,139	7,11
	30-32	550-553	0,55-0,58	0,158	7,13
	30-32	600-607	0,60-0,67	0,171	7,63

Таблица 10 – Составы получаемых продуктов при анодном растворении медно-никелевого электронного лома

Продукт электролиза	Содержание, %							
	Ni	Cu	Co	Zn	Fe	Ag	Au	Pd
Шлам А, %	20,25	8,02	0,305	0,68	2,13	2,92	2,74	0,42
Шлам Б, %	8,33	11,08	0,092	0,011	0,22	13,17	1,37	0,16
Кат. осадок Б, %	0,05	88,77	0,003	0,01	0,13	0,55	0,01	0,20

За этот промежуток времени масса анода уменьшилась на 1,328 г (исходная масса анода – 32,358 г, конечная – 31,130 г). Количество медного порошка, полученного в ходе электролиза составило 1,456 г, количество анодного шлама – 0,108 г. Анализ полученных электролита и катодного осадка (таблица 11) показал, что в электролите присутствуют: Cu, Ni, Zn, Fe и следы марганца; катодный осадок представлял собой кондиционный медный порошок, соответствующий марке ПМС-1.

Таким образом, в результате анодного растворения мельхиора скорость растворения достаточно высокая, в то же время в составе катодных осадков наблюдается значительное содержание никеля, в растворе накапливается цинк и никель.

Таблица 11 – Химический состав продуктов, получаемых при электрохимической переработке вторичного мельхиора

Элемент	Содержание в электролите, г/л	Катодный осадок, масс. %
Cu	11,54	99,522
Ni	0,44	0,120
Zn	Следы	0,006
Fe	Не опр.	0,015
Mn	Не опр.	0,002
Прочие	Не опр.	0,335
Итого		100,00

Кроме того, установлено, что при переработке медно-никелевых сплавов возможно получение кондиционного медного порошка (в качестве примера приведен состав полученного медного порошка).

Методом электронной микроскопии с использованием сканирующих и анализирующих микроскопов Phenom World и Olympus было установлено, что в начальный период (первые 5 минут) анодного растворения вторичного мельхиора, поверхность анода практически не изменяется, происходит только травление поверхности с выявлением структуры сплава. Через 30 минут после начала электролиза поверхность анода становится изъязвленной и неоднородной по составу, толщина анода также была неодинакова в разных его точках. Изменение поверхности в начальный момент времени и через час после начала анодного растворения мельхиора показано на рисунке 19.

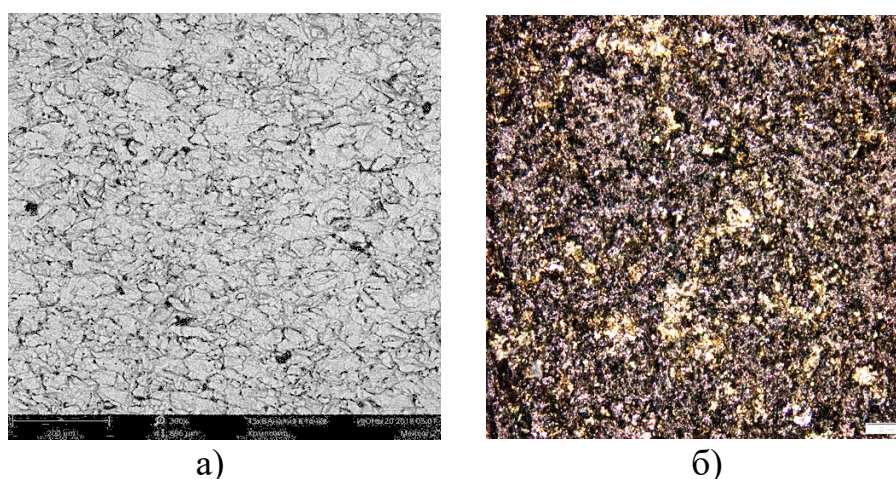


Рисунок 19 – Изменение поверхности медно-никелевого анода через 5 минут после начала растворения (а) и через 30 минут (б)

*Технологические исследования анодного растворения вторичного нейзильбера. Для определения поведения компонентов сплава провели анодное растворение нейзильбера в следующих условиях:*

- концентрация серной кислоты – 25 и 50 г/л;
- концентрация сульфаминовой кислоты – 100 г/л;
- сила тока при электролизе – 0,5 А;
- продолжительность электролиза – 3 часа;
- температура электролиза – 28 °С;
- объем электролита – 500 мл.

В ходе исследований получены составы электролитов, приведенные в таблице 12.

Таблица 12 – Состав электролита после анодного растворения нейзильбера с использованием кислотных электролитов

Электролит	Содержание элементов, г/л		
	медь	никель	железо
Серная 25 г/л	6,28	0,84	0,20
Серная 50 г/л	9,89	0,92	0,24
Сульфаминовая 100 г/л	8,55	0,86	0,03

Как видно из полученных данных, переход меди, никеля и железа в раствор увеличивается с ростом концентрации серной кислоты.

Более эффективен при анодном растворении медно-никелевых сплавов для перехода в состав электролита меди и никеля электролит на основе серной кислоты. Сульфаминовый электролит приемлем с точки зрения предотвращения перехода в раствор железа. Катодный осадок, полученный в ходе электрохимической переработки вторичного нейзильбера с использованием растворов серной и сульфаминовой кислот, был подвергнут рентгенофазовому и химическому анализам.

Рентгенограмма катодного осадка, полученного при электрохимической переработке вторичного нейзильбера с использованием в качестве электролита раствора серной кислоты концентрацией 50 г/л представлена на рисунке 20, состав осадка – в таблице 13.

Таблица 13 – Состав катодного осадка, полученного при электрохимической переработке нейзильбера

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Cu	99,640	Fe	0,010
Ni	0,085	Mn	0,002
Zn	0,005	Прочие	0,258
Итого			100
Примечание – электролит – раствор серной кислоты (50 г/л.			

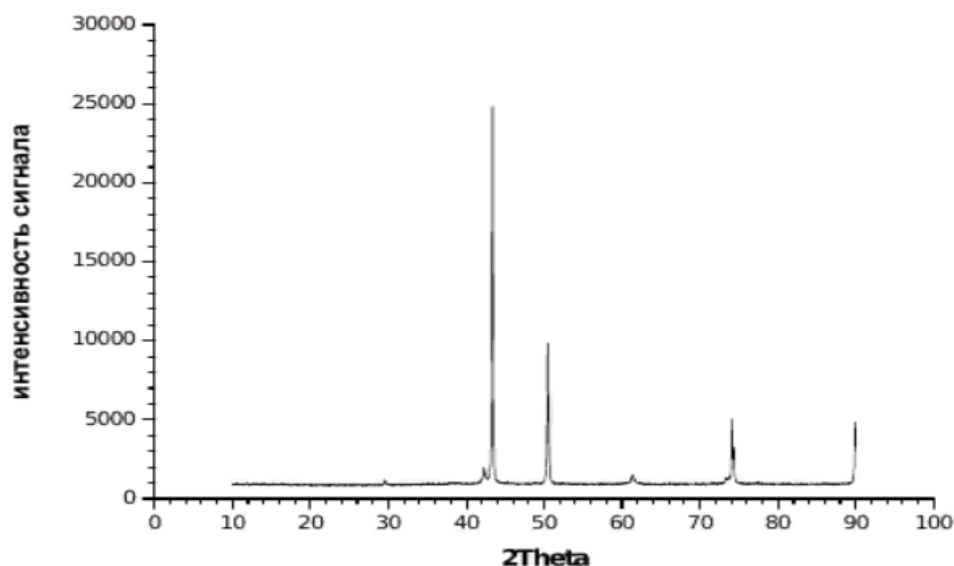


Рисунок 20 – Рентгенограмма катодного осадка, полученного при электрохимической переработке вторичного нейзильбера с использованием в качестве электролита раствора серной кислоты концентрацией 50 г/л

Расшифровка рентгенограммы показала, что основной компонент катодного осадка – медь.

Рентгенограмма катодного осадка, полученного при переработке нейзильбера с использованием раствора сульфаминовой кислоты аналогична.

### 3.5 Влияние отдельных технологических факторов на процесс электрохимической переработки медно-никелевых сплавов

Данный раздел посвящен изучению влияния отдельных технологических факторов на показатели электролиза при электрохимической переработке вторичного мельхиора, в частности, изучали влияние концентрации меди, серной и сульфаминовой кислот в исходном электролите, а также силы тока на катодный выход меди по току. Концентрацию никеля и примесных компонентов в получаемых электролитах при изучении данных зависимостей не контролировали. Циркуляция электролита обеспечивалась за счет перемешивания с помощью магнитной мешалки.

*Влияние концентрации меди в исходном электролите на катодный выход меди по току.* Исходные условия выполнения экспериментов были следующие:

- концентрация серной кислоты в электролите – 20 г/л;
- концентрация меди в электролите – 4,45-52,38 г/л;
- катодная сила тока – 1,1 А;
- температура электролита – 25-30 °С;

– продолжительность электролиза – 10 минут.

Экспериментальные данные по электрохимической переработке вторичного мельхиора с использованием сульфатного электролита с разной концентрацией меди представлены в таблице 14 и на рисунке 21.

Таблица 14 – Результаты электрохимической переработки вторичного мельхиора в зависимости от концентрации меди в электролите

Концентрация меди в электролите, г/л		Масса анода, г		Выход медного порошка, г		Выход по току, %
исх.	кон.	исх.	кон.	теор.	факт.	
4,45	6,01	66,7658	66,0534	0,9892	0,2133	20,39
8,89	10,30	66,0534	65,1951		0,2318	23,43
19,30	20,00	65,1951	65,0826		0,3991	40,35
23,01	25,80	65,0826	64,5320		0,4500	45,49
52,38	47,63	64,5320	63,7987		0,7413	74,94

Примечания: исх. – исходная; кон. – конечная; теор. – теоретическая; факт. – фактическая.

Отмечено, что при концентрациях меди в растворе более 30 г/л происходит осаждение трудно отделимого от основы катодного осадка. Невысокие значения выхода по току при концентрациях меди менее 10 г/л объясняются возникающим перенапряжением на катоде с активным выделением водорода. Изменение структуры осаждаемого катодного осадка от рыхлого губчатого медного порошка при малых концентрациях меди в электролите до плотного трудно отделяемого от катодной основы можно объяснить образованием множественных центров кристаллизации с дальнейшим быстрым ростом кристаллов дендритной структуры.

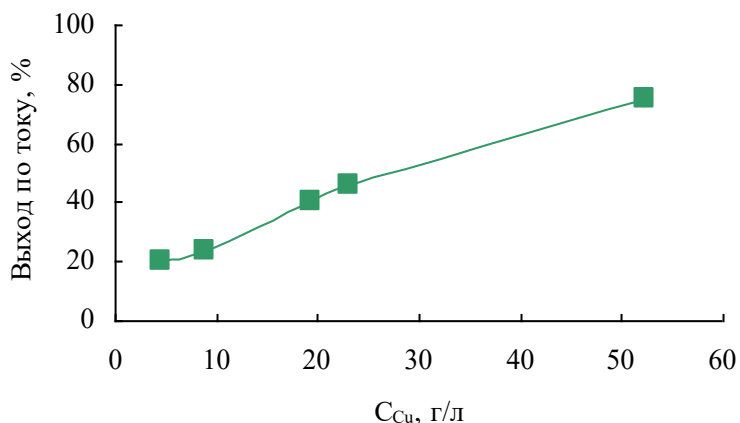


Рисунок 21 – Влияние концентрации меди в сульфатном электролите на выход меди по току при электрохимической переработке мельхиора

Влияние концентрации серной кислоты в исходном электролите на катодный выход меди по току. Исходные условия выполнения экспериментов были следующие:

- концентрация серной кислоты в электролите – 10-50 г/л;
- концентрация меди в электролите – 15 г/л;
- катодная сила тока – 1,2 А;
- температура электролита – 25-30 °С;
- продолжительность электролиза – 10 минут.

Экспериментальные данные по электрохимической переработке вторичного мельхиора с использованием сульфатного электролита с разной концентрацией серной кислоты представлены в таблице 15 и на рисунке 22.

Таблица 15 – Результаты электрохимической переработки вторичного мельхиора в зависимости от концентрации серной кислоты в электролите

Концентрация серной кислоты, г/л	Масса анода, г		Выход медного порошка, г		Выход по току, %
	исх.	кон.	теор.	факт.	
5	72,0192	71,1884	1,5828	1,1308	64,08
10	70,1884	68,4436		1,1525	72,81
15	68,4436	67,0911		1,1904	75,21
20	67,0911	65,5007		1,2148	76,75
30	65,5007	63,7313		1,2694	80,20
50	63,7313	62,0307		1,4006	88,49

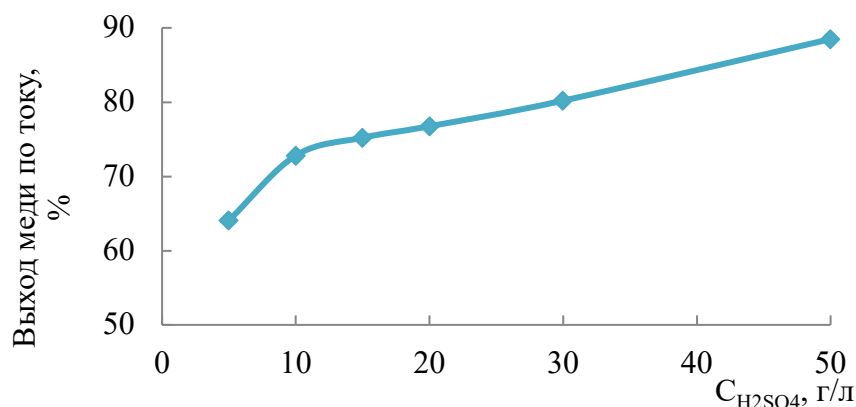


Рисунок 22 – Влияние концентрации серной кислоты на катодный выход меди по току при электрохимической переработке мельхиора

Как следует из представленных результатов, выход по току при электрохимической переработке мельхиора при повышении концентрации серной кислоты от 5 до 50 г/л изменяется более чем на 20 %. Повышение выхода по току объясняется значительным ростом электропроводности электролита и как следствие увеличением скорости электроосаждения меди.

*Влияние концентрации сульфаминовой кислоты в исходном электролите на катодный выход меди по току.* Сульфаминовая кислота была выбрана в качестве поверхностно-активного вещества, способного влиять на процесс электролиза, так как образует с тяжелыми цветными металлами растворимые соли – сульфаматы – и может адсорбироваться на поверхности растущих кристаллов, способствуя возникновению новых центров кристаллизации и измельчению получаемого осадка [32-37].

Исходные условия выполнения экспериментов были следующие:

- концентрация сульфаминовой кислоты в электролите – 10-100 г/л;
- концентрация меди в электролите – 15 г/л;
- катодная сила тока – 1,15 А;
- температура электролита – 25-30 °С;
- продолжительность электролиза – 10 минут.

Экспериментальные данные по электрохимической переработке вторичного мельхиора с использованием электролита с разной концентрацией сульфаминовой кислоты представлены в таблице 16 и на рисунке 23.

Таблица 16 – Результаты электрохимической переработки вторичного мельхиора в зависимости от содержания в электролите сульфаминовой кислоты

Концентрация сульфаминовой кислоты, г/л	Масса анода, г		Выход медного порошка, г		Выход по току, %
	исх.	кон.	теор.	факт.	
10	66,7658	66,0534	0,9892	0,2133	20,39
25	66,0534	65,1951		0,2318	23,43
50	65,1951	65,0826		0,3991	40,35
60	65,0826	64,5320		0,4500	45,49
100	64,5320	63,7987		0,7413	74,94

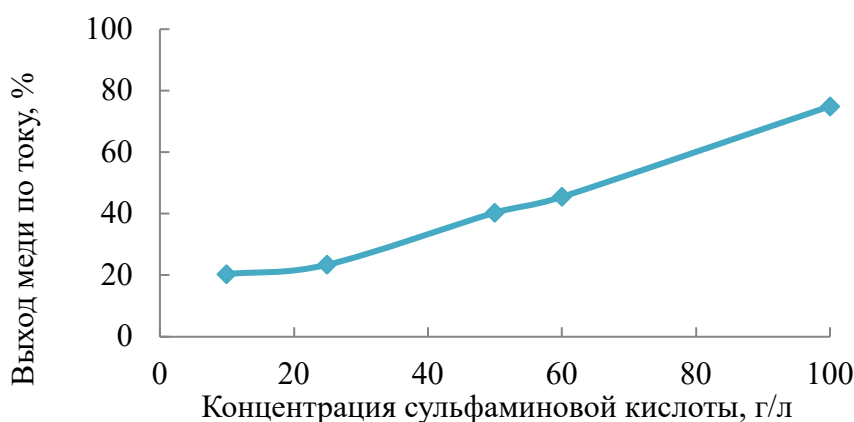


Рисунок 23 – Влияние концентрации сульфаминовой кислоты на катодный выход меди по току при электрохимической переработке мельхиора

Как следует из представленных результатов, выход по току при электрохимической переработке мельхиора при повышении концентрации сульфаминовой кислоты от 10 до 100 г/л изменяется почти на 55 %, в то же время значение выхода меди по току меньше по сравнению с результатами, полученными для электролита на основе серной кислоты.

С целью изучения изменения характера поверхности осаждаемых электролитических порошков в зависимости от условий электролиза использовали метод электронной микроскопии. Анализ производили на низковакуумном растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LA в комплекте с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, который предназначен для исследования морфологии поверхности металлов, полупроводников и непроводящих материалов (минералов), при увеличении до 300 000 раз с разрешением до 3 нм, проведения элементного состава различных материалов от Be до U. Микрофотография медного порошка, полученного при использовании сульфаминового электролита представлена на рисунке 24.

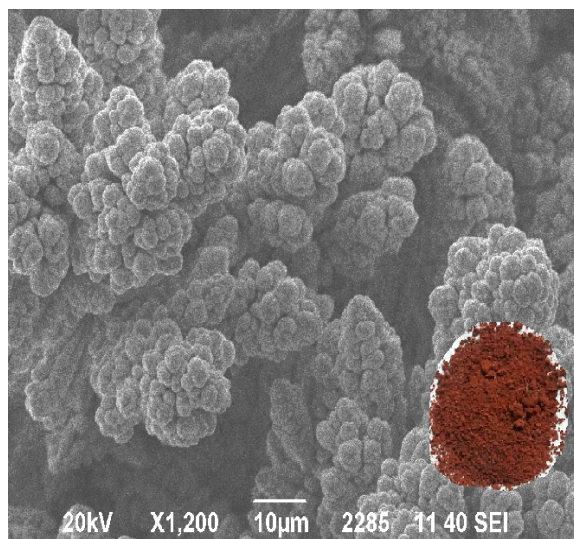


Рисунок 24 – Микрофотография медного порошка, полученного при электрохимической переработке мельхиора в присутствии сульфаминовой кислоты

С целью изучения распределения по размерам частиц медного порошка использовали лазерный анализатор марки LS 13 320 фирмы Beckman-Coulter с жидкостным, водным модулем. Диапазон измерения размера частиц колеблется от 0,020 мкм до 2000 мкм. Объем циркулирующей в замкнутом контуре рабочей среды (воды) – 1,5 литра. Источник воды – городской водопровод, предварительный фильтр 100 мкм. Для измерения частиц дифракционным методом использовали лазерный свет с длиной волны 750 нм, сформированный в ультразвуковом излучателе, входящем в комплект с прибором LS 13 320.



Образцы порошка меди для исследования распределения по размерам поступали расфасованными в пакетики из кальки. Все без исключения образцы перед исследованием подвергались предварительной подготовке – введение ПАВ и/или обработка ультразвуковым излучением. В качестве ПАВ использовали раствор моющего средства DishDrops фирмы Amway, USA. Обработка ультразвуком проводилась как в процессе загрузки образца в ячейку модуля прибора, в течение 2 минут перед измерением, так и в процессе измерения. Результаты изучения распределения по размерам частиц медного порошка представлены на рисунке 25.

Полученные данные показали, что при использовании сульфаминового электролита анодное растворение мельхиора сопровождается малым количеством выделяемого водорода. Получаемый медный порошок является мелкозернистым и однородным. При этом формирование агрегатов с практически правильной сферической или полусферической формами и их упорядоченное расположение (рисунок 24), частицы получаемого медного порошка (рисунок 25) имеют средний размер 52-53 мкм.

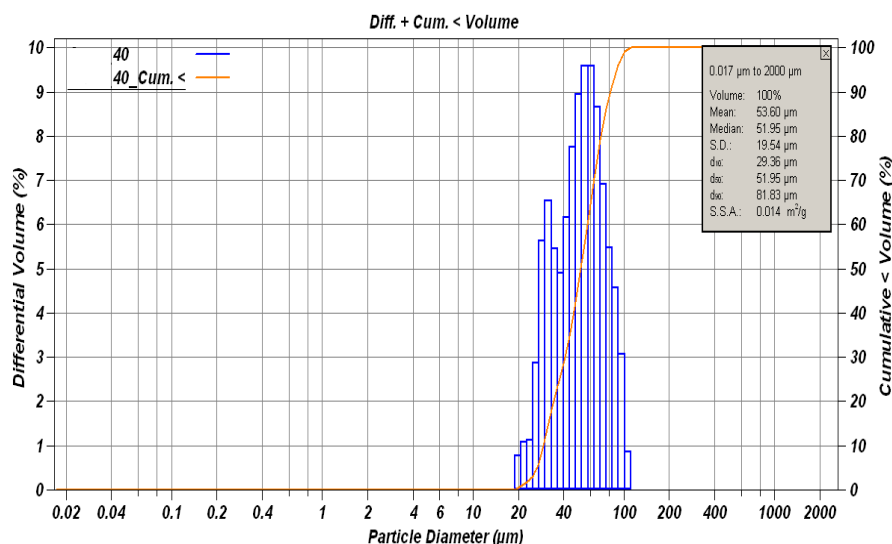


Рисунок 25 – Распределение частиц медного порошка при введении в состав электролита сульфаминовой кислоты

*Влияние плотности тока на катодный выход меди по току при использовании в качестве электролита серной и сульфаминовой кислот. Влияние силы тока на процесс электрохимической переработки мельхиора рассматривали для каждого вида электролита отдельно при выполнении следующих условий электролиза:*

- концентрация сульфаминовой кислоты в электролите – 100 г/л;
- концентрация серной кислоты в электролите – 50 г/л;
- плотность тока – 203-1010 А/м<sup>2</sup>;
- температура электролита – 25-30 °С;
- продолжительность электролиза – 10 минут.

– сульфат меди в исходный электролит не добавляли.

Плотность тока рассчитывали с учетом начальной площади поверхности катода и катодной силы тока. В качестве катода использовали медную пластину с рабочей площадью поверхности около 12 см<sup>2</sup>. Экспериментальные данные по электрохимической переработке вторичного мельхиора по влиянию плотности тока на катодный выход меди по току представлены на рисунке 26.

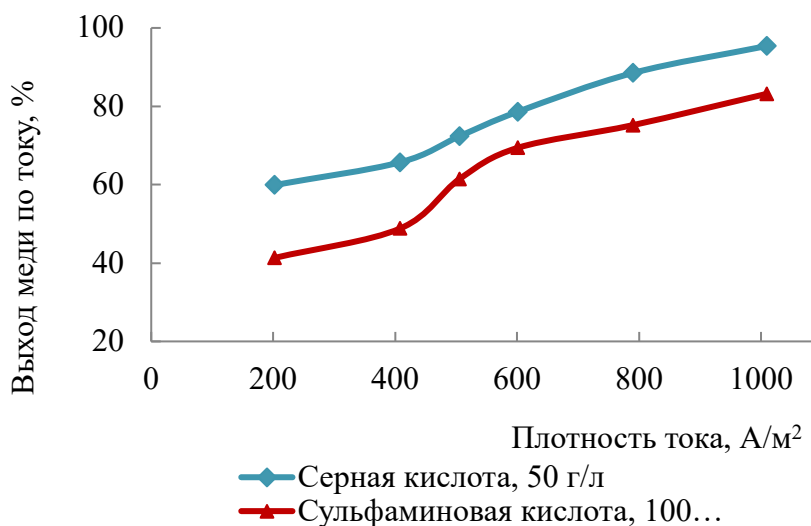


Рисунок 26 – Влияние плотности тока на катодный выход меди по току при электрохимической переработке мельхиора

Как следует из представленных зависимостей ход кривых для серной и сульфаминовой кислот практически идентичен, разница в значении выхода по току при каждом значении плотности тока составляет от 9,2 до 18,6 %. То есть зависимость отвечает полностью объединенному закону Фарадея – с ростом катодной плотности тока увеличивается катодный выход металла по току. Разница в выходе по току для разных кислот логична, так как растворы обладают различной электропроводностью в силу разной степени диссоциации в водных растворах используемых кислот.

Вывод никеля при накоплении из электролитов осуществлялся стандартным методом с получением никелевого купороса. Однако полученный никелевый купорос был низкого качества, он оказался загрязненным соединениями меди, цинка и железа.

### 3.6 Математическое моделирование процесса электрохимической переработки вторичных медно-никелевых сплавов

Построение математической модели электрохимической переработки мельхиора выполняли с использованием метода полного факторного эксперимента (ПФЭ). Математическая модель была построена для процесса

электрохимической переработки вторичного мельхиора в электролите состава: 5 г/л соляной кислоты + варьируемая концентрация серной кислоты + варьируемая концентрация сульфаминовой кислоты. Для этого сначала определили основные факторы, которые влияют на процесс электрохимического растворения сплава, и произвели их кодировку:

- $x_1$  – плотность тока;
- $x_2$  – концентрация серной кислоты;
- $x_3$  – концентрация сульфаминовой кислоты.

Для уменьшения количества опытов и построения адекватной модели приняли постоянные значения отдельных технологических факторов: объем электролита – 500 мл, размер анодов – 50x70 мм<sup>2</sup>, температура – 27-30 °С, время электролиза – 10 минут. Граничные условия электрохимической переработки и кодирование переменных представлены в таблице 17. Контролируемый результат – катодный выход меди по току (Y, %).

Таблица 17 – Граничные условия процесса электрохимической переработки вторичного мельхиора

Уровень варьирования переменных	$X_1$ , плотность тока, А/м <sup>2</sup>	$X_2$ , концентрация серной кислоты, г/л	$X_3$ , концентрация сульфаминовой кислоты, г/л
Нижний уровень	200	10	10
Верхний уровень	1100	50	100

Необходимое количество опытов N при полном факторном эксперименте (ПФЭ) определяется по формуле [38-41]:

$$N = n^k, \text{ при } n = 2 \text{ и } k = 3: N = 2^3 = 8. \quad (11)$$

где n – количество уровней;

k – число факторов.

Матрица планирования эксперимента представлена в таблице 18.

Таблица 18 – Матрица планирования трехфакторного эксперимента

Опыт	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
1	+	+	+	+	+	+	+
2	–	+	+	–	–	+	–
3	+	–	+	–	+	–	–
4	+	+	–	+	–	–	–
5	+	–	–	–	–	+	+
6	–	+	–	–	+	–	+
7	–	–	+	+	–	–	+
8	–	–	–	+	+	+	–

Полное уравнение регрессии запишется в виде:

$$Y = \bar{Y}_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (12)$$

где  $b$  – коэффициенты уравнения регрессии;

$\bar{Y}_0$  – свободный член уравнения регрессии.

Свободный член уравнения регрессии  $\bar{Y}_0$  находили по формуле:

$$\bar{Y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_i}{N}, \quad (13)$$

где  $N$  – количество опытов;

$\bar{Y}_i$  – среднее значение выхода по току в двух параллельных опытах

Согласно матрице планирования были проведены опыты по электрохимической переработке мельхиора и получены результаты, представленные в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты опытов, выполненных в соответствии с матрицей планирования

Опыт	$Y_1$	$Y_2$	$\bar{Y}$
1	98,6	98,1	98,35
2	62,4	63,0	62,7
3	84,2	84,7	84,45
4	95,4	96,2	95,8
5	51,5	52,2	51,85
6	60,3	60,9	60,6
7	42,2	41,4	41,8
8	40,6	39,8	40,2
			$\bar{Y}_0 = 66,97$

Расчет параметров математической модели производили в соответствии с алгоритмом вычислений [38-41], указанном в таблице 20 в Microsoft Excel.

Таблица 20 – Алгоритм расчета математической модели

Параметры для расчета модели	Формула
Коэффициенты уравнения регрессии	$b_j = \frac{\sum X_{ij} \bar{Y}_i}{N}$
Дисперсия единичного измерения	$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_2 - \bar{Y})^2$

Продолжение таблицы 20

Параметры для расчета модели	Формула
Дисперсия воспроизводимости	$S_{\text{воспр}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N S_j^2}{N}}$
Дисперсия коэффициентов регрессии	$S_{b_j} = \frac{S_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}}$
Критерий Стьюдента	$t_j = \frac{ b_j }{S_{b_j}}$
Число степеней свободы для оценки значимости коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента ( $m$ – количество параллельных опытов, $m = 2$ )	$f_2 = N \cdot (m - 1)$
Остаточная дисперсия после исключения незначимых коэффициентов ( $L$ – количество значимых коэффициентов)	$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (Y_j - \bar{Y})^2}{N - L}$
Критерий Фишера	$F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2}$

Рассчитанные коэффициенты регрессии приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты расчета коэффициентов регрессии

Коэффициент регрессии	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
Значение	125,15	99,15	38,85	16,55	31,45	-29,55	-30,55

Таким образом, полное уравнение регрессии для процесса электрохимической переработки мельхиора с использованием смешанного электролита 5 г/л соляной кислоты + варьируемая концентрация серной кислоты + варьируемая концентрация сульфаминовой кислоты запишется в виде:

$$Y = 66,97 + 125,15x_1 + 99,15x_2 + 38,85x_3 + 16,55x_1x_2 + 31,45x_1x_3 - 29,55x_2x_3 - 30,55x_1x_2x_3. \quad (20)$$

Результаты расчета единичных дисперсий приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты расчета единичных дисперсий опытов

Дисперсия	$S_1^2$	$S_2^2$	$S_3^2$	$S_4^2$	$S_5^2$	$S_6^2$	$S_7^2$	$S_8^2$
Значение	0,125	0,18	0,125	0,32	0,245	0,18	0,32	0,32

Полученные значения дисперсии воспроизводимости и коэффициентов регрессии, а также коэффициентов Стьюдента представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты расчета дисперсии воспроизводимости и коэффициентов регрессии и величины критериев Стьюдента для каждого коэффициента

Параметр	$S_{\text{воспр}}$	$S_{bj}$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
Значение	0,476	0,168	743,17	588,77	230,70	98,28	186,76	175,48	181,41

Значимость коэффициентов регрессии проверяли для каждого коэффициента по критерию Стьюдента [38-41], затем сопоставляли полученное значение со справочным табличным значением  $t_{\text{кр.табл.}} = 2,12$  для уровня значимости  $p = 0,05$  и числа степеней свободы  $f$ , рассчитанных согласно алгоритму (таблица 20).

Коэффициент  $t_j$  значим, если выполняется условие:

$$t_j > t_{\text{кр. табл.}} \quad (21)$$

Как видим, все коэффициенты регрессии оказались значимыми,  $L = 7$ , поэтому конечный вид уравнения регрессии не изменился (уравнение (20)).

Остаточная дисперсия после исключения незначимых коэффициентов (при  $L = 7$ ) оказалась равна:  $S^2_{\text{ост}} = 1,815$ . Дисперсионное значение критерия Фишера тогда составит:

$$F_{\text{расч}} = 0,476^2 / 1,815 = 0,227 / 1,815 = 0,125. \quad (22)$$

Табличное значение критерия Фишера при  $f_2 = 8$  и  $f_1 = N - L = 1$  составляет  $F_{\text{табл}} = 5,32$ . Полученная математическая модель адекватна эксперименту, если выполняется условие:

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл.}} \quad (23)$$

В нашем случае  $0,125 < 5,32$ , следовательно, уравнение, описывающее процесс электрохимической переработки мельхиора адекватно эксперименту.

Оптимизация полученных математических моделей проводилась с помощью программы Microsoft Excel по методу ОПГ [42, 43]. Скриншот конечного итога оптимизации полученной математической модели представлен на рисунке 27.

Чтобы произвести раскодирование переменных, принимаем во внимание граничные условия и используем уравнения [41]:

– интервал варьирования в натуральном выражении:

$$I = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2}, \quad (24)$$

– основной нулевой уровень в натуральном выражении:

$$x_0 = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2}. \quad (25)$$

	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X2X3	правая часть
Переменные	1,000	0,157	0,116	0,041	0,014	0,005	0,00058	
Коэффициенты целевой функции	66,97	125,15	99,15	38,85	16,55	31,45	-29,55	100
Ограничение 1	66,97	125,15	99,15	38,85	16,55	31,45	-29,55	100
Ограничение 2	0	-1	0	0	0	0	0	
Ограничение 3	0	1	0	0	0	0	0	
Ограничение 4	0	0	-1	0	0	0	0	
Ограничение 5	0	0	1	0	0	0	0	
Ограничение 6	0	0	0	-1	0	0	0	
Ограничение 7	0	0	0	1	0	0	0	

Y = 66,97 + 125,15x1 + 99,15x2 + 38,85x3 + 16,55x1x2 + 31,45x1x3 - 29,55x2x3 - 30,55x1x2x3

Рисунок 27 – Итог оптимизации математической модели методом ОПГ

Кодированные значения переменных  $x_j$  определяются исходя из выражения:

$$x_j = \frac{\tilde{x}_j - x_{j0}}{I_j}, \quad (26)$$

где  $x_{j0}$  – основной уровень;

$I_j$  – интервал варьирования;

$\tilde{x}_j$  – натуральное значение фактора,

откуда при раскодировании натуральное значение будет определяться в соответствии с выражением:

$$\tilde{x}_j = x_j * I_j + x_{j0}. \quad (27)$$

Согласно принятым граничным условиям (таблица 17), интервалы варьирования для переменных равны:

$$I_1 = (1100 - 200) / 2 = 450; \quad (27)$$

$$I_2 = (50 - 10) / 2 = 20; \quad (28)$$

$$I_3 = (100 - 10) / 2 = 45. \quad (29)$$

Основной уровень переменных:

$$X_{10} = (200 + 1100) / 2 = 650; \quad (30)$$

$$X_{20} = (10 + 50) / 2 = 30; \quad (31)$$

$$X_{30} = (10 + 100) / 2 = 55. \quad (32)$$

Принимая во внимание полученные при оптимизации значения кодированных переменных получаем оптимальные натуральные значения технологических факторов:

– плотность тока:

$$\tilde{x}_1 = 0,157 \cdot 450 + 650 = 720,65 \text{ А/м}^2, \quad (33)$$

– концентрация серной кислоты:

$$\tilde{x}_2 = 0,116 \cdot 20 + 30 = 32,32 \text{ г/л}, \quad (34)$$

– концентрация сульфаминовой кислоты:

$$\tilde{x}_3 = 0,041 \cdot 45 + 55 = 56,845 \text{ г/л}. \quad (34)$$

В условиях, близких к рассчитанным и оптимизированным (плотность тока – 720 А/м<sup>2</sup>; концентрация серной кислоты – 35 г/л; концентрация сульфаминовой кислоты – 55 г/л) при всех прочих условиях, принятых при оптимизации, был проведен эксперимент по электрохимической переработке вторичного мельхиора, в результате которого выход меди по току составил 99,4 %.

Таким образом, была получена адекватная математическая модель и проведена ее оптимизация. Полученные результаты оказались лучше, чем в исходных экспериментах при построении матрицы планирования.

*Выводы по 3 разделу:*

– потенциостатические исследования по анодному растворению вторичных медно-никелевых сплавов показали, что в случае наличия в составе сплава свинца, необходима добавка в состав сульфатного электролита соляной кислоты;

– анодное растворение сплавов зависит от состава электролитов, природы сплава и режимов электролиза;

– добавка в состав электролитов сульфаминовой кислоты вызывает измельчение получаемого губчатого осадка;



– основным компонентом получаемого осадка является медь, осадок соответствует марке медного порошка ПМС-1;

– при переработке медно-никелевого электронного лома при использовании сульфатно-хлоридного электролита возможно получение медного порошка и концентрата благородных металлов;

– методом электронной микроскопии с использованием сканирующих и анализирующих микроскопов Phenom World и Olympus было подтверждено, что активное растворение сплавов отмечается через 30 минут после начала электролиза – поверхность анода становится изъязвленной и неоднородной по составу, толщина анода также неодинакова в разных его точках;

– процесс анодного растворения медных сплавов отвечает объединенному закону Фарадея – с ростом катодной плотности тока увеличивается катодный выход металла по току. Разница в выходе по току для серной и сульфаминовой кислот логична, так как растворы обладают различной электропроводностью в силу разной степени диссоциации в водных растворах используемых кислот;

– получена адекватная математическая модель и проведена ее оптимизация. В условиях, близких к рассчитанным и оптимизированным (плотность тока –  $720 \text{ А/м}^2$ ; концентрация серной кислоты –  $35 \text{ г/л}$ ; концентрация сульфаминовой кислоты –  $55 \text{ г/л}$ ) при всех прочих условиях, принятых при оптимизации, был проведен эксперимент по электрохимической переработке вторичного мельхиора, в результате которого выход меди по току составил  $99,4 \%$ .

#### 4 Расчет экономической эффективности разработки

Для расчета были приняты:

- условный объем производства медного порошка 50 т в год;
- расходные коэффициенты сырья, материалов, энергетические затраты, выход готовой продукции приняты согласно проведенным укрупненным испытаниям, технико-экономическим данным промышленных предприятий и сведений мирового рынка металлов и сопутствующих материалов.

Затраты на строительство зданий и сооружений не учитывали, т.к. необходимое оборудование может быть размещено в электролизных цехах металлургических заводов по производству меди. Дополнительные вложения для осуществления технологии получения мелкодисперсного порошка меди рассчитывали исходя из материальных потоков и производительности оборудования. Инвестиционные затраты включали в себя издержки по инвестициям в основной капитал. Инвестиционные издержки в оборотный капитал формировали из собственных и заемных средств.

Минимальную потребность в оборотных средствах определяли с учетом необходимых средств по созданию резервов на случай возникновения задержек с платежами. Состав и размер оборотных средств определяли потребностями и обращениями технологии. Величину оборотного капитала определяли как разность текущих активов и пассивов. Прогноз первоначальной потребности в оборотном капитале по элементам рассчитывали исходя из ежегодного прироста чистого оборотного капитала.

Текущие затраты определяли исходя из линейного роста условнопеременных расходов в зависимости от роста показателей объемов продукции и заданных значений на основной временной интервал условнопостоянных расходов. Прямые материальные затраты определяли по стоимости приобретаемых сырья и материалов, а также затрат на энергоресурсы, текущий ремонт оборудования, транспортных расходов, заработной платы производственного персонала. Административные расходы (накладные затраты) включали расходы по обучению персонала и периода освоения проекта, заработную плату с начислениями административно-управленческого персонала и расходы по сбыту. При формировании себестоимости продукции амортизационные отчисления определяли исходя из проектных сроков полезной службы основных средств.

Основными затратами на получение электролитического медного порошка являются затраты на сырье, основные материалы, энергию, заработную плату, амортизацию, цеховые и общезаводские расходы. Затраты на основные материалы и их стоимость (таблица 24) определяли по данным укрупненных испытаний и расчетов в соответствии с действующими оптовыми ценами и расходными коэффициентами (таблица 25). Временной интервал, принятый для расчетов, составлял 6 лет. Основное технологическое оборудование приведено в таблице 26.

Норма амортизации оборудования взята в расчете равной 10 %, расходы на эксплуатацию оборудования и содержание машин – 25,6 %, текущий ремонт оборудования и транспортных средств – 29,8 % от суммы затрат на оборудование.

Таблица 24 – Расход сырья и материалов на 50 т медного порошка, тонн

Наименование	1 год	2-4 год	5 год	6 год	Всего
Медьсодержащий раствор, в том числе:	61,5	184,5	61,5	61,5	369,0
вода	52,2	156,6	52,2	52,2	313,2
серная кислота, конц.	2,2	6,6	2,2	2,2	13,2
органический реагент	0,3	0,9	0,3	0,3	1,8
медный купорос	3,4	10,2	3,4	3,4	20,4
Катодная медь для катодов и анодов	50	150	50	50	300
Полихлорвиниловая фильтровальная ткань	0,3	0,9	0,3	0,3	1,8
Ингибитор бензотриазол	0,5	1,5	0,5	0,5	3,0
Емкости для затаривания медного порошка, шт.	500	1500	500	500	3000

Таблица 25 – Затраты на сырье и материалы, тыс. тенге

Наименование	1 год	2-4 год	5 год	6 год	Всего
Медьсодержащий раствор, в том числе:	1833,52	5500,56	1833,52	1833,52	11001,12
вода	0,52	1,56	0,52	0,52	3,12
серная кислота, конц.	136	408	136	136	816
органический реагент	65	195	65	65	390
медный купорос	1632	4896	1632	1632	9792
Отработанные сплавы для катодов и медь для анодов	65000	195000	65000	65000	390000
Полихлорвиниловая фильтровальная ткань	0,45	1,35	0,45	0,45	2,7
Ингибитор бензотриазол	645	1935	645	645	3870
Емкости для затаривания медного порошка	1000	3000	1000	1000	6000
Итого затраты (без НДС)	68478,9	2054369	68478,9	68478	410873
НДС к затратам	8217,4	24652	8217,4	8217,4	49304

Таблица 26 – Список и стоимость используемого оборудования, тыс. тенге

<i>Постоянные активы</i>	"0"	1 год	2-4 год	5 год	6 год	Всего
Вакуум насос РМК, 2 шт.						
Балансовая стоимость	1200	1200	1200	1200	1200	-
Остаточная стоимость	1200	1080	720	600	480	-
Амортизационные отчисления	0	120	360	120	120	720
Сушильный барабан СБ 1000-4000, 1 шт.						
Балансовая стоимость	2800	2800	2800	2800	2800	-
Остаточная стоимость	2800	2520	1680	1400	1120	-
Амортизационные отчисления	0	280	840	280	280	1680
Нутч-фильтр ( $S = 1,5 \text{ м}^2$ ), 2 шт.						
Балансовая стоимость	3200	3200	3200	3200	3200	-
Остаточная стоимость	3200	2880	1920	1600	1280	-
Амортизационные отчисления	0	320	960	320	320	1920
Емкость ССЭ Н-2-1, 2 шт.						
Балансовая стоимость	600	600	600	600	600	-
Остаточная стоимость	600	540	360	300	240	-
Амортизационные отчисления	0	60	180	60	60	360
Аппарат из нержавеющей стали с мешалкой для промывки твердого остатка, 2 шт.						
Балансовая стоимость	3000	3000	3000	3000	3000	-
Остаточная стоимость	3000	2700	1800	1500	1200	-
Амортизационные отчисления	0	300	900	300	300	1800
Электролизная ванна с оснасткой, 5 шт.						
Балансовая стоимость	15000	15000	15000	15000	15000	-
Остаточная стоимость	15000	13500	9000	7500	6000	-
Амортизационные отчисления	0	1500	4500	1500	1500	9000
Итого амортизационных отчислений	0	2580	7740	2580	2580	15480

Численность ППП и расходы по заработной плате производственных рабочих, а так же цехового персонала определяли в соответствии с принятыми техническими нормами, а также с учетом опыта эксплуатации действующих производств. Расчет численности ППП по категориям и годового фонда заработной платы приведены в таблице 27. Начисления на зарплату и отчисления на социальное страхование приняты в соответствии с действующими нормативами.

Таблица 27 – Численность и заработная плата ППП

Категория персонала	Един. изм.	1 год	2-4 год	5 год	6 год	Всего
1	2	3	4	5	6	7
<b>Основной промышленно-производственный персонал</b>						
Аппаратчик (IV разряд)	чел.	4	4	4	4	-
- месячный оклад	тенге/мес	60 000	60 000	60 000	60 000	-
- расходы на заработную плату	тыс.тенге	2880	8640	2880	2880	17280
Численность основного производственного персонала	чел.	4	4	4	4	-
Зарботная плата основного производственного персонала	тыс.тенге	2880	8640	2880	2880	17280
Начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	тыс.тенге	604,8	1814,4	604,8	604,8	3628,8
<b>Вспомогательный промышленно-производственный персонал</b>						
Слесарь	чел.	4	4	4	4	-
- месячный оклад	тенге/мес	50000	50 000	50 000	50 000	-
- расходы на заработную плату	тыс.тенге	2400	7200	2400	2400	14400
Численность вспомогательного персонала	чел.	4	4	4	4	-
Зарботная плата вспомогательного персонала	тыс.тенге	2400	7200	2400	2400	14400
Начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	тыс.тенге	504	1512	504	504	3024
<b>Административно-управленческий персонал</b>						
Начальник отделения	чел.	1	1	1	1	-
- месячный оклад	тенге/мес	100 000	100 000	100 000	100 000	-
- расходы на заработную плату	тыс.тенге	1200	3600	1200	1200	7200
Инженер по сбыту	чел.	1	1	1	1	-
- месячный оклад	тенге/мес	80 000	80 000	80 000	80 000	-
- расходы на заработную плату	тыс.тенге	960	2880	960	960	5760
МОП	чел.	1	1	1	1	-
- месячный оклад	тенге/мес	30 000	30 000	30 000	30 000	-
- расходы на заработную плату	тыс.тенге	360	1080	360	360	2160
Численность административно-управленческого персонала	чел.	3	3	3	3	-
Зарботная плата административно-управленческого персонала	тыс.тенге	2520	7560	2520	2520	15120
Начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	тыс.тенге	529,2	1587,6	529,2	529,2	3175,2
Итого численность	чел.	11	11	11	11	-
Итого расходы на зарплату	тыс.тенге	7800	23400	7800	7800	46800
Итого начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	тыс.тенге	1638	4914	1638	1638	9828

Накладные производственные расходы включают в себя затраты на содержание и эксплуатацию основного оборудования.

Выход порошка электролитической меди по предлагаемой технологии составил 86 %. Стоимость товарного порошка электролитической меди определена на основании рыночных цен российских и международных компаний. Эксплуатационные расходы на период 1–6 лет и величина капитальных затрат представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Эксплуатационные расходы, тыс. тенге

<b>Текущие затраты</b>	1 год	2-4 год	5 год	6 год	Всего
Сырье и материалы	68478,97	205436,9	68478,97	68478,97	410873,8
Зарплата производственного персонала	5280	15840	5280	5280	31680
Начисления на заработную плату (единый социальный налог + страхование)	1108,8	3326,4	1108,8	1108,8	6652,8
Прочие текущие расходы, в том числе:	9490	28470	9490	9490	56940
- электроэнергия	12450	37350	12450	12450	74700
- вода	40	120	40	40	240
- текущий ремонт оборудования	800	2400	800	800	4800
- прочие расходы	200	600	200	200	1200
<b>Общехозяйственные расходы</b>					
Зарплата административно-управляющего персонала	2520	7560	2520	2520	15120
Начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	529,2	1587,6	529,2	529,2	3175,2
Прочие общехозяйственные расходы:	135	405	135	135	810
- электроэнергия на освещение	25	75	25	25	150
- пар на отопление, вода на хозяйственные нужды	100	300	100	100	600
- текущий ремонт здания и инвентаря	7,5	22,5	7,5	7,5	45
- прочие расходы	2,5	7,5	2,5	2,5	15
Эксплуатационные затраты	91541,97	266625,9	91541,97	87541,97	565251,8
Амортизационные отчисления	2580	7740	2580	2580	15480
Полные текущие затраты	94121,97	282365,9	94121,97	94121,97	564731,8
НДС к полным текущим затратам	11294,64	33883,91	11294,64	11294,64	67767,82

Анализ эффективности развития проекта произведен с использованием следующих показателей: рентабельность инвестиций; чистый приведенный доход; внутренняя норма доходности; период окупаемости проекта.

Основные экономические показатели предлагаемой технологии получения электролитического мелкодисперсного порошка меди приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Основные показатели предлагаемой технологии, тыс. тенге

Показатели	"0"	1 год	2-4 год	5 год	6 год	Всего
Выручка от реализации	0	108000	324000	108000	108000	596700
Приведенные затраты	0	94121,97	282365,91	94121,97	94121,97	564731,8
Чистый доход	0	13878,03	41634,09	13878,03	13878,03	83268,18
То же, нарастающим итогом	0	13878,03	55512,12	69390,15	83268,18	83268,18

Чистый доход за год при мощности производства 50 т в год медного порошка составит 13878,03 тыс. тенге, рентабельность – 14,7 %, срок окупаемости при электрохимической переработке медно-никелевых сплавов – 6,8 лет. Таким образом, ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемой технологии получения электролитического порошка меди при переработке медно-никелевых сплавов показала ее эффективность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения и работы над магистерской диссертацией все поставленные задачи были выполнены, цель – достигнута: изучен процесс анодного растворения медно-никелевых сплавов 3 разных составов, в результате чего установлено влияние ряда технологических факторов и характер анодного растворения в зависимости от используемого электролита.

По работе сделаны следующие выводы:

*1) по критическому анализу литературы:*

– из широкого спектра технологий переработки отработанных медных сплавов наиболее перспективными являются комбинированные технологии, включающие в себя пирометаллургические и электрохимические методы, которые позволяют получать рафинированную медь, медные сплавы и соединения меди и сопутствующих металлов;

– применение этих методов позволяет повысить комплексность использования отработанных сплавов, организовать замкнутый водооборот, повысить экологические показатели и уменьшить количество отходов;

– переработка медно-никелевых сплавов на стадии переработки черновой меди чаще всего сопряжена с получением катодной меди и выводом никеля из электролита в виде никелевого купороса – семиводного сульфата никеля;

– в процессе переработки медно-никелевых сплавов возможно получение не только компактной меди, но и электролитических медных порошков приемлемого качества;

*2) по термодинамическому анализу состояния меди и никеля в водных растворах:*

а) при рассмотрении диаграмм Пурбэ систем Ni-S-H<sub>2</sub>O и Cu-S-H<sub>2</sub>O выявлено:

– области существования металлов в форме ионов в сернокислых растворах существенно зависят от концентрации металлов и при малых концентрациях области существования ионов меди и никеля становятся больше;

– металлическую медь можно получить при значениях  $E_h < 0,34$  В на катоде во всем интервале рН;

– при повышении рН  $> 4$  катион  $Cu^{2+}$  может осаждаться из водного раствора в виде гидроксида или даже оксида меди;

– ионная форма никеля существует в более широком интервале рН и  $E_h$  по сравнению с ионной формой меди;

– в области потенциалов электроосаждения металлической меди никель не может переходить в металлическую форму, однако может вызвать при высоких его концентрациях снижение растворимости меди и ее выпадение из растворов в виде химических соединений, следовательно, нежелательно допускать накопление никеля в сульфатных растворах;

б) при рассмотрении диаграмм Пурбэ систем Cu-Cl-H<sub>2</sub>O и Ni-Cl-H<sub>2</sub>O



установлено:

– никель и медь присутствуют в водном растворе в виде ионов совместно при pH от 0 до 5,2 и потенциале от 0,34 до 2,0, причем область существования  $Ni^{+2}$  значительно шире, чем область существования  $Cu^{+2}$ ;

– в указанных системах отсутствуют такие возможные соединения как  $Cu(OH)_2$  и  $Ni(OH)_2$ , которые могут быть просто неустойчивыми в присутствии хлора;

– рассмотрение области существования металлических меди и никеля показало, что в присутствии хлора они могут соосаждаться при электролизе при  $pH > 3$  и потенциале на катоде менее минус 0,35 В. Чтобы предотвратить их соосаждение, следует проводить электролиз в присутствии ионов хлора при  $pH < 3$ ;

*3) по экспериментальной части:*

– потенциостатические исследования по анодному растворению вторичных медно-никелевых сплавов показали, что в случае наличия в составе сплава свинца, необходима добавка в состав сульфатного электролита соляной кислоты;

– анодное растворение сплавов зависит от состава электролитов, природы сплава и режимов электролиза;

– добавка в состав электролитов сульфаминовой кислоты вызывает измельчение получаемого губчатого осадка;

– основным компонентом получаемого осадка является медь, осадок соответствует марке медного порошка ПМС-1;

– при переработке медно-никелевого электронного лома при использовании сульфатно-хлоридного электролита возможно получение медного порошка и концентрата благородных металлов;

– методом электронной микроскопии с использованием сканирующих и анализирующих микроскопов Phenom World и Olympus было подтверждено, что активное растворение сплавов отмечается через 30 минут после начала электролиза – поверхность анода становится изъязвленной и неоднородной по составу, толщина анода также неодинакова в разных его точках;

– процесс анодного растворения медных сплавов отвечает объединенному закону Фарадея – с ростом катодной плотности тока увеличивается катодный выход металла по току. Разница в выходе по току для серной и сульфаминовой кислот логична, так как растворы обладают различной электропроводностью в силу разной степени диссоциации в водных растворах используемых кислот;

– получена адекватная математическая модель и проведена ее оптимизация. В условиях, близких к рассчитанным и оптимизированным (плотность тока – 720 А/м<sup>2</sup>; концентрация серной кислоты – 35 г/л; концентрация сульфаминовой кислоты – 55 г/л) при всех прочих условиях, принятых при оптимизации, был проведен эксперимент по электрохимической переработке вторичного мельхиора, в результате

которого выход меди по току составил 99,4 %;

4) *по экономической части:*

– ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемой технологии получения электролитического порошка меди при переработке медно-никелевых сплавов показала ее эффективность;

– чистый доход за год при мощности производства 50 т в год медного порошка составит 13878,03 тыс. тенге, рентабельность – 14,7 %, срок окупаемости при электрохимической переработке медно-никелевых сплавов – 6,8 лет.

*Научная, социальная и познавательная ценность результатов работы.*

Выполненная работа является ценной прежде всего с социальной и экологической точки зрения, а именно – возможности переработки техногенных отходов и возвращения в производство ценного металла – меди. Научная ценность работы заключается в подробном изучении процесса электрохимической переработки отработанных медно-никелевых сплавов.

В результате работы получена математическая модель и даны рекомендации для проведения электрохимической переработки медно-никелевых сплавов, получены новые качественные и количественные характеристики этого процесса и продуктов, получаемых в ходе переработки медно-никелевых сплавов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Шубов Л.Я., Ставронский М.Е., Шехирев Д.В. Технологии отходов (Технологические процессы в сервисе): Учебник. – М.: ГОУВПО «МГУС», 2006. – 411 с.
- 2 Технология вторичных цветных металлов: Учебник для ВУЗов. / Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э. и др. – М.: Metallurgia, 1981. – 280 с.
- 3 Гусейнова Г.Д. Сбор и переработка вторичного металлосодержащего сырья: Учебник. – Алматы: КазНТУ, 2011. – 337 с.
- 4 Metallurgia меди, никеля и кобальта. Ч. 1./И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов, В. И. Деев, С. С. Набойченко. – М.: Metallurgia, 1977. – 295 с.
- 5 Metallurgia меди, никеля и кобальта. Ч. 2./И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов, В. И. Деев, С. С. Набойченко. – М.: Metallurgia, 1977. – 263 с.
- 6 Мариенбах Л. М., Соколовский Л. О. Прогрессивные методы плавки тяжелых цветных металлов. – М.: Metallurgia, 1969. – 176 с.
- 7 Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3-х томах. / Под ред. академика РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т.1. – С.
- 8 Фетисов Г.П. Материаловедение и технология металлов. – М.: Высшая школа, 2006. – 862 с.
- 9 Горленков Д.В., Теляков А.Н., Степанова Э.Ю. и др. Утилизация отходов электротехнических предприятий. // Тезисы докладов международной конференции «Metallургические технологии и экология». – СПб.: Изд. Дом «Руда и металлы», 2003. – С. 81-84.
- 10 Пат. RU2237750 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди и никеля из медно-никелевых сплавов. / Н.М. Теляков, Д.В. Горленков, Л.М. Шалыгин, Э.Ю. Степанова, А.Н. Теляков, О.В. Романова. Заявлено 29.04.2003. Опубл. 10.10.2004. – Электронный ресурс: <http://www.freepatent.ru/patents/2237750> Дата обращения к сайту: 24.07.2020.
- 11 Пат. RU2357012 (РФ). Способ извлечения благородных металлов из отходов радиоэлектронной промышленности. / В.С. Литвиненко, Н.М. Теляков, Д.В. Горленков. Дата приоритета 25.12.2007. – Электронный ресурс на сайте: <https://patents.google.com/patent/RU2357012C1/ru> Дата обращения к сайту: 22.08.2020.
- 12 Горленков Д.В. Разработка технологии растворения медно-никелевых анодов, содержащих драгоценные металлы, при высоких плотностях тока. / Дисс. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный горный институт, 2009.
- 13 Мировой рынок меди. – Электронный ресурс: <https://www.cmmarket.ru/markets/cuworld.htm> Дата обращения к сайту: 18.08.2020.
- 14 Медь – краеугольный камень электромобильной революции. – Электронный ресурс: <https://ruslom.com/med-kraeugolnyy-kamen->

[elektromobilnoy-revolyuitsii/](#) Дата обращения к сайту: 23.09.2020.

15 Обзор ситуации на рынке меди: производство, потребление, цены. – Электронный ресурс: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/119564> Дата обращения к сайту: 23.09.2020.

16 Первый евразийский деловой журнал «Бизнес-мир. Казахстан» - Электронный ресурс: <https://businessmir.kz/2020/03/18/pochti-vsya-neobrabotannaya-med-i-mednye-splavy-uhodyat-na-eksport/> Дата обращения к сайту: 09.12.2020.

17 Медь и деформируемые медные сплавы: учебное пособие/ Ю.Н.Логинов. 2-е изд., стер. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 136 с.

18 Библиотека металлурга: Медь и ее сплавы. – Электронный ресурс: <http://metallurgu.ru/books/item/f00/s00/z0000016/st037.shtml> Дата обращения к сайту: 20.02.2021.

19 Теплухин Г.Н., Гропянов А.В. Металловедение и термическая обработка: учеб. пособие. - СПб.: СПбГТУ РП, 2011. – 169 с.

20 Медь и ее сплавы. Электронный ресурс: <https://extxe.com/17602/med-i-ee-splavy/> Дата обращения к сайту: 18.01.2020.

21 Медь, никель и их сплавы. – Электронный ресурс: <http://metallovednn.ru/cuni.php> Дата обращения к сайту: 18.01.2020.

22 Производство вторичной меди. – Электронный ресурс: <http://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1498-proizvodstvo-vtorichnoy-medi.html> Дата обращения к сайту: 09.01.2021.

23 Пат. RU2232913 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / А.А. Рюмин, О.И. Скирда, Н.А. Ладин, Г.Н. Дылько, А.Н. Логойко. Заявлено 14.01.2003. Оpubл. 10.08.2004. – Электронный ресурс: <http://www.freepatent.ru/patents/2233913> Дата обращения к сайту: 08.02.2021.

24 Электролитическое рафинирование меди. – Электронный ресурс: <http://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1497-elektroliticheskoe-rafinirovanie-medi.html> Дата обращения к сайту: 08.02.2021.

25 Пат. RU2434065 (РФ). Способ переработки сульфидных медно-никелевых сплавов. / Е.Н. Селиванов, О.В. Нечвоглов, Л.Ю. Удоева, В.М. Чумарев, С.В. Мамяченков, В.Г. Лобанов. Заявка: 2010136601/02, 31.08.2010. Оpubл. 20.11.2010, Бюл. №32.

26 Беленький А.М., Петров Г.В., Плеханов К.А., Козловская А.Э., Грейвер Т.Н. Гидрометаллургическая технология переработки медьэлектролитных шламов. // Цветные металлы. – №1. – 1999. – С. 43-45.

27 Горленков Д.В., Теляков А.Н., Степанова Э.Ю. и др. Утилизация отходов электротехнических предприятий. // Тезисы докладов международной конференции «Металлургические технологии и экология». – СПб.: Изд. Дом «Руда и металлы», 2003. – С. 81-84.

28 Орлов А.М., Борбат В.Ф., Евлаш Ю.Н., Ферберг М.Б. Автоклавный способ извлечения селена из медного шлама. / В сб.: Автоклавные процессы в цветной металлургии. – М.: Цветметинформация, 1966. – 201 с.

29 Пат. RU2152459 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / Г.П. Мироевский, К.А. Демидов, И.Г. Ермаков, А.Н. Голов, О.А. Хомченко, И.О. Попов, М.А. Шкодин. Заявлено 16.12.1999. Опубл. 10.07.2000. – Электронный ресурс: <http://www.freepatent.ru/patents/2152459>  
Дата обращения к сайту: 08.02.2021.

30 Металлургия тяжелых цветных металлов: электрон. учеб. пособие / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт. – Электронные данные (6 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – (Металлургия тяжелых цветных металлов: УМКД No 1821/1003–2008 / Рук. творч. коллектива Е. П. Вершинина). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования: Intel Pentium (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц; 512 Мб оперативной памяти; 50 Мб свободного дискового пространства; привод DVD; операционная система Microsoft Windows XP SP 2 / Vista (32 бит); Adobe Reader 7.0 (или аналогичный продукт для чтения файлов формата pdf).

31 Кайсенов Д.Н., Усольцева Г.А., Байконурова А.О. К вопросу электрохимической переработки вторичных медно-никелевых сплавов / Труды Международных Сатпаевских чтений – Алматы: КазНИТУ, 2020. – С.502-506.

32 Eliadis E.D., Nuzzo R.G., Gewirth A.A., Alkire R.C. Copper deposition in the presence of surface confined additives // J. Electrochem. Soc.– 1997. – Vol. 144, №1. – P. 96-105.

33 Nishizawa M., Sunagawa T., Yoneyama H. Underpotential deposition of copper on gold electrodes through self-assembled monolayers of propanethiol // Langmuir. - 1997.- Vol. 13, №20. - P. 5215-5217.

34 Watanabe M., Uchida H., Miura M., Ireda N. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on highly ordered Au(III) electrodes in sulfuric acid // J. Electroanal. Chem. – 1995. – Vol. 384, №1-2. – P. 191-195.

35 Owais A. Effect of material and shape of starting cathodes on electrowinning of copper powder // Journal of faculty of Petroleum and Mining Engineering. – Egypt: Suez Canal University, 2007. – P. 13-21.

36 Усольцева Г.А., Байконурова А.О., Каимульдина З. Возможности получения медного порошка из отработанного мельхиора в присутствии уксусной кислоты // XVIII International scientific conference «The priorities of the world science: experiments and scientific debate» in the section «Engineering», 25-26 July 2018, North Charleston, SC, USA. – P. 34-38.

37 Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. Влияние состава электролита и температуры на электроосаждение порошков меди // Промышленность Казахстана. – №3(30). – 2005. – С. 80-81.

38 Тулешева Г.А., Ракишева Ш.А. Математическое планирование эксперимента в химической технологии / Методические указания. – Алматы: Қазақ Университеті, 1999. – 35 с.

39 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации экспериментов химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 326 с.

40 Максимов Ю.М. и др. Математическое моделирование металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1976. – 289 с.

41 В.Н. Шкляр Планирование эксперимента и обработка результатов / Конспект лекций для магистров по направлению 220200 «Автоматизация и управление в технических (мехатронных) системах» - Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2010. – 90 с.

42 Метод линейной оптимизации в Microsoft Excel. Обучающее видео. – Электронный ресурс: <https://www.youtube.com/watch?v=U5a6PdFjy4g> Дата обращения к сайту 12.04.2021.

43 Установление надстройки «Поиск решения» в Microsoft Excel. Обучающее видео. – Электронный ресурс: <https://www.youtube.com/watch?v=pJXj0yq8O1M> Дата обращения к сайту 12.04.2021.

**Приложение А**

Оттиски публикаций

**"САТПАЕВ ОҚУЛАРЫ - 2020"**

**СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ**

**ЕҢБЕКТЕРІ**

**I Том**

**ТРУДЫ**

**САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ**

**"САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2020"**

**Том I**

**PROCEEDINGS**

**SATPAYEV'S READINGS**

**"SATPAYEV READINGS - 2020"**

**I volume**

**Алматы 2020 Almaty**

УДК 378  
ББК 74.58  
И С21

<b>Кенжалиев Б.К.</b>	–	Проректор по науке, <b>председатель</b>
<b>Жолтаев Г.Ж.</b>	–	Директор ТОО «Институт геологических наук имени К.И.Сатпаева», <b>заместитель председателя</b>
<b>Сыздыков А.Х.</b>	–	Директор Института геологии и нефтегазового дела, <b>заместитель председателя</b>
<b>Бекботаева А.А.</b>	–	Заведующий кафедрой «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых», <b>ответственный исполнитель</b>
<b>Алдашев А.</b>	–	Директор Института управления проектами
<b>Куспангалиев Б.У.</b>	–	Директор Института архитектуры и строительства
<b>Омарбеков Б.О.</b>	–	Директор Института промышленной автоматизации и цифровизации
<b>Саренова А.С.</b>	–	Директор Института базового образования
<b>Сейлова Н.А.</b>	–	Директор Института кибернетики и информационных технологий
<b>Туйебахова З.К.</b>	–	Директор Института химических и биологических технологий
<b>Турсыбекова Г.С.</b>	–	Директор Института металлургии и промышленной автоматизации
<b>Узбаева Б.Ж.</b>	–	Директор Научной библиотеки
<b>Баудагулова Г.Т.</b>	–	Специалист минералогического музея кафедры ГСПиРМПИ, <b>ответственный секретарь конференции</b>

«Сатпаевские чтения -2020»: сборнике представлены материалы конференции Сатпаевские чтения.

И С21 – Алматы: КазННТУ имени Сатпаева, 2020. - 710 с

ISBN 978-601-323-209-6

В современном мире цифровые технологии играют все более важную роль в развитии стран, в том числе таких ключевых сфер как инженерия, строительство, высокие технологии, машиностроение и образование

ISBN 978-601-323-209-6

УДК 378  
ББК 74.58  
И С21

© Казахский национальный  
исследовательский технический  
университет имени К.И.Сатпаева



### Литературы:

1. <https://www.kazpravda.kz/fresh/view/50-let-ao-uktmk-proizvodstvennie-dostizheniya-i-perspektivi-razvitiya>
2. <https://kapital.kz/business/42578/kazakhstanskiy-titan-budet-eksportirovat-sya-v-yevropu.html>
3. <https://mining-media.ru/ru/article/obogach/845-razrabotka-tehnologij-obogashcheniya-vysokoglinistykh-rud-i-rudnykh-peskov-2>.
4. <http://www.zhuldyzkokpekty.kz/index.php/2-uncategorised/3653-satpayevskoe-gorno-obogatitelnoe-predpriyatie-my-rabotaem-na-blago-strany-i-naroda>
5. [http://www.infomine.ru/files/catalog/371/file\\_371\\_eng.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/371/file_371_eng.pdf)
6. Криворучко В.В., Парфенюк И.Г., Поплавский Ю.В. Электрическая проводимость ильменитовых концентратов различного химического состава // Цветная металлургия. - 2013. - №4. - С. 89-91.
7. Иоспа А.В. Лейкоксенизированный ильменит титан-циркониевых россыпей// Молодой ученый. -2012. - №12. – С. 156-159.
8. [http://www.infomine.ru/files/catalog/371/file\\_371\\_eng.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/371/file_371_eng.pdf)

**S.K. Isak, L.T. Boshkaev, M.K. Myrzakulov, S.S. Aldabergenova**  
**Satbayev University, Republic of Kazakhstan, Almaty**  
**Analysis of the state of the titanium industry in Kazakhstan and**  
**identification of possible solutions to her problem**

**Annotation.** The article provides an analysis of the literature data on the current state of the titanium industry in Kazakhstan and on its basis, ways to solve its raw material problem are determined by domestic ores. Based on the literature and physico-chemical analysis conducted by us, it was found that the Satpayev concentrate, due to its variability and high content of oxide iron in it, is not suitable for direct production of pigment titanium dioxide from it by the sulfate method, but it can be processed by the ore-thermal method using titanium slag suitable for further chlorination to produce either sponge titanium or pigment titanium dioxide. The degree of change of this concentrate is 58.6%. The performed analysis of these literature will lay the foundation for solving the problem of ore thermal processing of Satpayev ilmenite and will help to develop an effective technology for its separate processing.

**Key words:** ilmenite concentrate, titanium slag, variation, degree of change, titanium, ore thermal smelting.

**С.Қ. Исак, Л.Т. Бошкаева, М.К. Мырзақұлов, С.С. Алдабергена**  
**Сәтбаев университеті, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.**  
**Қазақстандағы титан өнеркәсібінің жағдайын талдау және**  
**оның проблемасын шешудің ықтимал шешімдерін анықтау**

**Аңдатпа.** Мақалада Қазақстандағы титан саласының қазіргі жағдайы бойынша әдебиет көздеріне шолу жасалды және соның негізінде өндірістің шикізат мәселесін отандық кендерді өңдеу арқылы шешу жолдары анықталды. Біз жүргізген әдебиетке шолу мен физика-химиялық талдаулардың негізінде сәтпаев концентраты өзгерген және құрамында темір оксиді көп болғандықтан, одан сульфаттық әдіспен тікелей титан диоксидін өндіруге жарамсыз екендігі, бірақ оны кендітермиялық әдіспен өңдеу арқылы әрі қарай хлорлауға жарамды титанды шлак ала отырып, одан титан губкасын немесе хлорлы әдіспен пигментті титан диоксидін алуға болатыны анықталды. Концентраттың өзгеру дәрежесі 58,6%. Осы әдебиеттерге жасалған талдау сәтбаев ильменитті концентраттарын тек кендітермиялық әдіспен өңдеуге болатынын және осы мәселені түбегейлі шешуге негіз болады және өндірісте оның жеке өзін өңдеудің тиімді технологиясын жасауға көмектеседі.

**Түйін сөздер:** ильменит концентраты, титан шлактары, түрөзгергіштік, өзгеру дәрежесі, титан, кендітермиялық балқыту.

УДК 669.337

**Д.Н. Кайсенов, Г.А. Усольцева, А.О. Байконурова**  
**Satbayev University, Республика Казахстан, г. Алматы**  
***g.ussoltseva@satbayev.university***

## К ВОПРОСУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**Аннотация.** Статья посвящена поисковым исследованиям в области анодного растворения вторичных медьсодержащих сплавов в сульфатных электролитах. В качестве вторичного медно-никелевого сплава в исследованиях был использован образец «мельхиора», идентификация которого произведена с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов. На основании термодинамического анализа состояния меди и никеля в водных растворах выбраны начальные условия проведения анодного растворения медно-никелевого сплава в сульфатных электролитах:  $pH < 4$  и  $E_h > 0$  В. Выполненные электрохимические и технологические исследования по электрохимической переработке медно-никелевого сплава позволили утверждать, что показатели анодного растворения во многом зависят от состава электролита и концентрации серной кислоты. Так, рост концентрации меди и серной кислоты в составе электролита способствуют увеличению выхода металла по току и улучшают качество катодного осадка.

**Ключевые слова:** вторичный медный сплав, термодинамический анализ, электрохимическая переработка, анодное растворение, сульфатный электролит, катодный осадок.

В настоящее время, когда истощаются запасы кондиционного рудного сырья, содержащего цветные металлы, часто на первый план по получению продукции цветной металлургии выходят технологии переработки вторичного металлосодержащего сырья и отходов металлургической и машиностроительной отраслей промышленности. При их переработке важно знать не только тип лома и отходов, но и его природу [1].

Проблематична переработка медно-никелевых сплавов, поскольку основные металлы, входящие в состав указанных сплавов, близки по свойствам и образуют при кристаллизации расплавов твердые растворы друг в друге, из которых выделить металлы в чистом виде довольно сложно. Переработка медно-никелевого сырья чаще всего сводится к выделению катодной меди из водных растворов, никель же выводится в составе шлама и в большинстве случаев просто складывается на территории предприятий без переработки [2-4].

Для выполнения исследований были выбраны образцы вторичного медно-никелевого сплава. Для идентификации сплава был выполнен рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, на основании которых было установлено, что образец соответствует вторичному мельхиору (таблица 1, рисунок 1).

Таблица 1 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа вторичного мельхиора

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Cu	80,734	Fe	0,072	Si	0,123
Ni	17,961	Mg	0,034	P	0,662
Zn	0,058	Al	0,019	S	0,049
Ca	0,210	Mn	0,078	Итого	100,000

Предварительные исследования и анализ литературных данных [2-4] показали, что наиболее перспективными электролитами могут быть сульфатные или хлоридные. Поскольку сульфатные электролиты являются дешевыми и доступными, было решено использовать в качестве электролитов растворы серной кислоты.

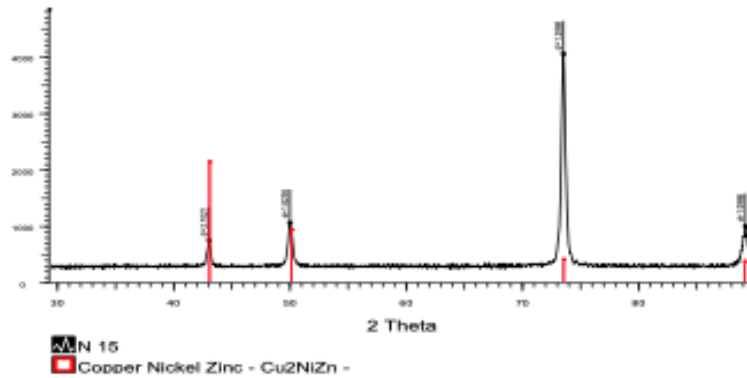


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца вторичного мельхиора

Для оценки состояния меди и никеля в водных растворах, содержащих серу, были построены диаграммы Eh-pH с использованием сертифицированной программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research.

Диаграммы Пурбэ (рисунок 2) рассматривали при температуре 25 °С, нормальном давлении для концентрации металлов – 1,0 моль/1000 г растворителя (1,00E+000) и условного содержания серы в растворе равном 1 моль/1000 г воды. Были учтены только устойчивые состояния металлов в конденсированном и ионном виде.

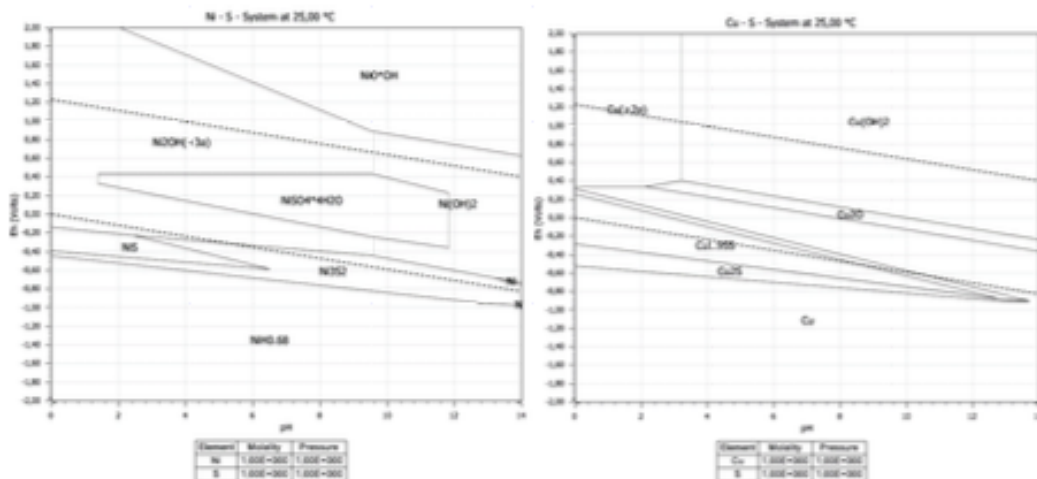


Рисунок 2 – Диаграмма Пурбэ систем Ni-S-H<sub>2</sub>O (а) и Cu-S-H<sub>2</sub>O (б)

Как видно из рисунка 2а, при pH = 0-7 никель в зависимости от величины электродного потенциала может находиться в разных состояниях:

- в области окисления (Eh > 0 В), никель может находиться в форме иона Ni<sub>2</sub>OH<sup>3+</sup> и в форме конденсированных соединений NiO\*OH, NiSO<sub>4</sub>\*4H<sub>2</sub>O;
- в области восстановления ((Eh < 0 В), никель в основном существует в форме конденсированных соединений – NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, NiH<sub>0,68</sub>.

Состояние меди в водных растворах с участием серы представлено на рисунке 2б, откуда следует, что металлическую медь можно получить при значениях Eh < – 0,6 В во всем интервале pH. При повышении pH > 4 и потенциалах Eh > – 0,6 В катион Cu<sup>2+</sup> гидролизует и может осажаться из водного раствора в виде гидроксида или даже оксида меди.

Анодное растворение сплава в виде пластинок размером 20 x 30 мм<sup>2</sup> проводили в сернокислом растворе сульфата меди с концентрацией кислоты 50 г/л и варьируемой концентрацией меди в составе электролита. Материалом катода служила листовая катодная медь.

В ходе электрохимических исследований были получены поляризационные кривые, на которых отчетливо видно только растворение медной составляющей сплава (рисунок 3).

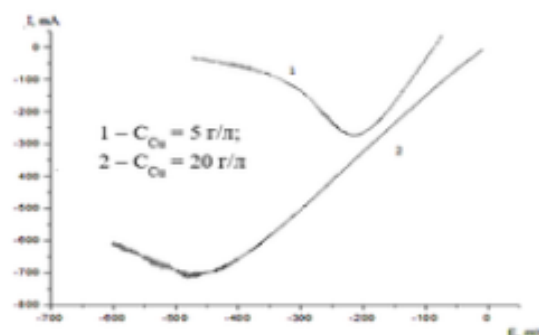


Рисунок 3 – Поляризационные кривые растворения медно-никелевого сплава «мельхиор» в сернокислом растворе сульфата меди при разных концентрациях меди в растворе

Увеличение концентрации меди в составе электролита способствует росту величины тока в точке максимума, который является предельным током нестационарного процесса диффузии, причем это увеличение соответствует большей концентрации меди в растворе.

Для определения поведения компонентов сплава и распределения их по продуктам электролиза провели анодное растворение мельхиора в следующих условиях: концентрация серной кислоты – 48 г / л; исходная концентрация меди в электролите – 12,3 г / л; плотность тока при электролизе – 760 А / см<sup>2</sup>; продолжительность электролиза – 10 минут; температура электролиза – 27 °С; объем электролита – 500 мл.

За этот промежуток времени масса анода уменьшилась на 1,328 г (исходная масса анода – 32,358 г, конечная – 31,130 г). Количество медного порошка, полученного в ходе электролиза составило 1,456 г, количество анодного шлама – 0,108 г. Анализ полученных электролита, катодного осадка и анодного шлама (таблица 2) показал, что в электролите присутствуют: Cu, Ni, Zn, Fe и следы марганца; в анодном шламе обнаружены: Ni, Cu, Fe, Mn; катодный осадок представлял собой медный порошок, соответствующий марке ПМС-В.

Таблица 2 – Химический состав продуктов, получаемых при электрохимической переработке медно-никелевого сплава «мельхиор»

Элемент	Электролит	Катодный осадок	Анодный шлам
	содержание, г / л	содержание, масс. %	содержание, масс. %
Cu	12,04	99,520	0,09
Ni	0,28	0,120	90,50
Zn	0,05	0,008	н/о
Fe	Не опр.	0,015	0,46
Mn	Не опр.	0,002	0,74
Прочие	Не опр.	0,335	8,21
Итого		100,00	100,00

Таким образом, при анодном растворении медно-никелевого сплава «мельхиор» в составе катодных осадков наблюдается значительное содержание никеля, скорость растворения зависит от концентрации меди и серной кислоты в составе электролита.

Кроме того, установлено, что при переработке медно-никелевых сплавов возможно получение кондиционного медного порошка.

Статья подготовлена в рамках грантовых исследований РК №AP05132725.

#### **Литература:**

1 Шубов Л.Я., Ставронский М.Е., Шехирев Д.В. Технологии отходов (Технологические процессы в сервисе): Учебник. – М.: ГОУВПО «МГУС», 2006. – 411 с.

2 Горленков Д.В., Теляков А.Н., Степанова Э.Ю. и др. Утилизация отходов электротехнических предприятий. // Тезисы докладов международной конференции «Металлургические технологии и экология». – СПб.: Руда и металлы, 2003. – С. 81-84.

3 Пат. RU2232913 (РФ). Способ электролитического рафинирования меди. / А.А. Рюмин, О.И. Скирда, Н.А. Ладин, Г.Н. Дылько, А.Н. Логойко. Заявлено 14.01.2003. Опувл. 10.08.2004. – Электронный ресурс на сайте: <http://www.freepatent.ru/patents/2233913>

4 Пат. RU2434065 (РФ). Способ переработки сульфидных медно-никелевых сплавов. / Е.Н. Селиванов, О.В. Нечвоглод, Л.Ю. Удоева, В.М. Чумарев, С.В. Мамяченков, В.Г. Лобанов. Заявка: 2010136601/02, 31.08.2010. Опувл. 20.11.2010, Бюл. №32.

**D.N. Kaysenov, G.A. Ussoltseva, A.O. Baikonurova**

#### **To the question of electrochemical processing of secondary copper-nickel alloys**

**Annotation.** The article is devoted to exploratory research in the field of anodic dissolution of secondary copper-containing alloys in sulfate electrolytes. In the studies, a nickel silver sample was used as a secondary copper-nickel alloy, the identification of which was made on the basis of X-ray fluorescence and X-ray phase analyzes. Based on the thermodynamic analysis of the state of copper and nickel in aqueous solutions, the initial conditions for the anodic dissolution of the copper-nickel alloy in sulfate electrolytes were selected:  $\text{pH} < 4$  and  $E_h > 0$  V. The performed electrochemical and technological studies on the electrochemical processing of the copper-nickel alloy made it possible to state that anodic dissolution rates are largely dependent on the composition of the electrolyte and the concentration of sulfuric acid. Thus, an increase in the concentration of copper and sulfuric acid in the composition of the electrolyte contributes to an increase in the metal current output and improve the quality of the cathode deposit.

**Key words:** secondary copper alloy, thermodynamic analysis, electrochemical processing, anodic dissolution, sulfate electrolyte, cathode deposit.

**Д.Н. Қайсенов, Г.А. Усольцева, Ә.Ө. Байқоңырова**

#### **Екіншілік мыс-никель қорытпаларын электрохимиялық өңдеу туралы**

**Аңдатпа.** Мақала сульфат электролиттеріндегі мыс құрамы қайталама қорытпаларын анодты еріту саласындағы зерттеу жұмыстарына арналған. Зерттеулерде никельдің күміс үлгісі қайталама мыс-никель қорытпасы ретінде пайдаланылды, оны анықтау рентген-флуоресценттік және рентгендік фазалық талдаулар негізінде жүргізілді. Сулы ерітінділердегі мыс пен никельдің күйін термодинамикалық талдауға сүйене отырып, сульфатты электролиттердегі мыс-никель қорытпасын анодты еріту үшін бастапқы шарттар таңдалды:  $\text{pH} < 4$  және  $E_h > 0$  V. Мыс-никель қорытпасын электрохимиялық өңдеу бойынша жүргізілген электрохимиялық және технологиялық зерттеулер мысалға келтіруге мүмкіндік берді. Анодтық еру жылдамдығы көбінесе электролит құрамына және күкірт қышқылының концентрациясына байланысты. Осылайша, электролиттің құрамындағы мыс пен күкірт қышқылының концентрациясының жоғарылауы метал тогының шығынын жоғарылатуға және катодты қабаттың сапасын жақсартуға ықпал етеді.

**Кілтті сөздер:** мыс қорытпасы, термодинамикалық талдау, электрохимиялық өңдеу, анодты еріту, сульфат электролиті, катодты кен.

УДК 622. 765 : 622.349.4

**В.А. Карелин, В.В. Шагалов, Н.В. Карелина, Ш.Х. Ле**

*Научный руководитель – В.А. Карелин, профессор, д.т.н.*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г.*

*Томск*

[v.a.karelin@mail.ru](mailto:v.a.karelin@mail.ru)

506

Сравнение механической стойкости дробленых активированных углей	
<b>С.К. Исак, Л.Т. Бошкаева, М.К. Мырзакулов, С.С. Алдабергенова</b>	498
Анализ состояния титановой промышленности Казахстана и определение возможных путей решения её проблемы	
<b>Д.Н. Кайсенов, Г.А. Усольцева, А.О. Байконурова</b>	502
К вопросу электрохимической переработки вторичных медно-никелевых сплавов	
<b>В.А. Карелин, В.В. Шагалов, Н.В. Карелина, Ш.Х. Ле</b>	506
Разработка технологии флотационного обогащения титаносодержащих песков	
<b>А.Т. Мамутова, Т.А.Чепуштанов</b>	511
Физико-химические исследования слитков титанового сплава тройного перепада ti-10v-2fe-3al произведенного методом вакуумно-дуговой плавки	
<b>М.А. Мецдеке, А.М. Хамитов, Ө.С. Байгенженев</b>	516
Мыстың сульфидтік кендерін гидрометаллургиялық әдіспен өңдеу технологиясын зерттеу	
<b>Т.С. Набиев, С.М. Рахимбаев., К.К. Мамырбаева</b>	519
Выщелачивание меди из хвостов выщелачивания руд	
<b>А.С. Ниязалы, Г.Ж. Парсаханов, С.С. Кобыратбекова</b>	523
Изотерма сорбции меди из серноокислых растворов	
<b>А. Ж. Нұрсапарова, Т.А. Чепуштанова, В.А. Луганов, Г.Д. Гусейнова, Е.С. Меркибаев</b>	526
Технология переработки пиритных концентратов, получаемых при обогащении хвостов мокрой магнитной сепарации ао «сгпо»	
<b>А. Ж. Нұрсапарова, Т.А. Чепуштанова, В.А. Луганов, Г.Д. Гусейнова, Е.С. Меркибаев</b>	530
Технико-экономическая оценка технологии удаления мышьяка из упорных золотомышьяковых концентратов	
<b>Омар Р.С, Телков Ш.А, Моговиллов И.Ю</b>	534
Темірқұрамды кендердің гравитациялық байытылуын зерттеу	
<b>Т.Ж. Саукең, Г.Ж. Молдабаева</b>	538
Исследования по применению ферросплавных шлаков в глиноземном производстве	
<b>Д.Г. Шомыгова, З.Т. Ануарбекова</b>	542
Никель-хром-алюминий системасының қатпарлы жабындарының термиялық тұрақтылығын зерттеу	
<b>Секция «Иновационная техника и предикативные технологии технического обслуживания и ремонта» подсекция 2</b>	
<b>Г.К.Аканова, С.А.Заурбеков</b>	546
Совершенствование конструкции клапанного узла штанговых скважинных насосов	
<b>Б.М. Амангелдиев, С.А. Заурбеков</b>	550
Расчет внешних характеристик гидродинамических тормозов	
<b>Р. Болат, С.А. Бөртебаев, Р.З. Тагауова</b>	553
Ортадан тепкіш сорғының параметрлерін зерттеуге арналған сынақ стендін жасау.	
<b>Б.С. Естемес, А.Е. Утегенова, А.Б. Байсакалов</b>	558
Иновационные технологии изготовления рукавов высокого давления.	
<b>А.Ж. Әбілғазы, Бөртебаев С.А.</b>	562
Фибробетоннан ортадан тепкіш сорғы корпусын құю технологиясы	
<b>А.Е. Жамбасова, Б.С.Бейсенов, Е.Е.Сарыбаев</b>	566
Повышение кавитационной стойкости улиток центробежных насосов	
<b>Ж. Жүргенбекқызы, Б.З. Калиев, Т.Д.Карманов, Т.А.Қуандықов</b>	570
Применение эрлифта при бурении технологических скважин.	
<b>А.Е. Игбаева, К.К.Елемесов, С.А. Бөртебаев, Д.Д. Басқанбаева, Е.Е. Сарыбаев.</b>	575
Методика проведения экспериментальных исследований параметров центробежного насоса с корпусом из фибробетона	
<b>А.А Казамбаева, С.А. Заурбеков</b>	581
Способ повышения контактной долговечности подшипников качения.	
<b>D.L. Kolosov, S.V. Onyshchenko</b>	585
Stresses in elastic shell of rubber-cable tractive element during mutual shear displacement of cables.	
<b>D.L. Kolosov, T.O. Chechel</b>	589
Justification of mathematical model of stress-strain state of rubber-cable tractive element in tackle and at area of interaction with driving drum	
<b>А.Б. Мамышев Т.Д. Карманов</b>	593
Особенности управления рисками в нефтепроводной системе.	