

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Абкеева Перизат Хаджимуратовна

Изучение ингибиторов дендритообразования при электролитическом
рафинировании меди

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7М07204 – Metallургия и обогащение полезных ископаемых

Алматы 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 669-1.

На правах рукописи

Абкеева Перизат Хаджимуратовна

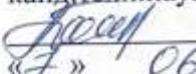
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

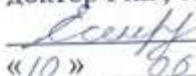
Название диссертации Изучение ингибиторов дендритообразования
при электролитическом рафинировании меди

Направление подготовки 7M07204 – Metallургия и обогащение
полезных ископаемых

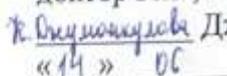
Научный руководитель
канд. техн. наук, ст. преподаватель

 Бошкаева Л.Т.
«7» 06 2024 г.

Рецензент
доктор PhD, с.н.с.

 Есенгараев Е.К.
«10» 06 2024 г.

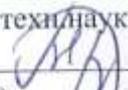
Нормоконтроль
доктор PhD, ст. преподаватель

 Джуманкулова С.К.
«14» 06 2024 г.

Подпись  Каверино
Ученый секретарь филиала РГП НЦ
КПМС РК ГНПОПЭ «Казмеханобр»
«10» 06 2024 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»

канд. техн. наук, ассоц. проф.
 Барменшинова М.Б.
« » 2024 г.

Алматы 2024

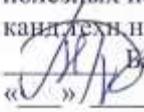
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»
канд. техн. наук, ассоц. проф.
 Барменшинова М.Б.
« » 2024 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту: Абкеевой Перизат Хаджимуратовне

Тема: «Изучение ингибиторов дендритообразования при
электролитическом рафинировании меди»

Утверждена приказом ректора Университета № 408-П от «23» 11 2022г.

Срок сдачи законченной диссертации «10» 06. 2024 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: материалы практики, отчеты
о научно-исследовательской работе, патентно-информационная литература

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) литературный обзор по современным научным разработкам;
- б) выбор методики проведения экспериментов;
- в) экспериментальные исследования по выявлению ингибиторов дендритообразования;
- г) разработка способа улучшения структуры катодного осадка;

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): 10 слайдов

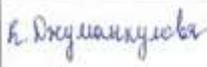
Рекомендуемая основная литература:

1. Исаков В.Т. «Электролиз меди» - Metallurgy, 1970 – 220с.
2. Ванюков А.В., Уткин Н.И. «Комплексная переработка медного и никелевого сырья», Metallurgy, 1988 – 422с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	17.10.22-20.05.23	
Экспериментальные исследования	22.05.23-14.10.23	
Разработка способа	23.10.23-31.05.24	

Подписи
консультантов и нормоконтроля на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Теоретическая часть	Бошкаева Л.Т. канд.техн.наук, ст.преподаватель	14.06.2024	
Технологическая часть	Бошкаева Л.Т. канд.техн.наук, ст.преподаватель	14.06.2024	
Нормоконтролер	Джуманкулова С.К., Доктор PhD, ст.преподаватель	14.06.2024 г	

Научный руководитель

 Бошкаева Л.Т.

Задание принял к исполнению обучающийся

 Абкеева П.Х.

Дата

«01» 12 2022г.

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыс 60 беттен тұратын баспа мәтінінен, 15 суреттен, 11 кестеден, 13 библиографиялық дереккөздер мен қосымшалардан тұрады.

Диссертациялық жұмыста мысты электролизбен тазарту кезінде дендрит түзілу ингибиторларын зерттеу бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Балқаш мыс балқыту зауыты (бұдан әрі – БМҚЗ) жағдайында анодты мысты электролизбен тазарту кезінде катодты мыстың бетінде дендриттер мен ақаулардың пайда болу себептерін анықтау үшін теориялық және өндірістік деректерге шолу және талдау келтірілген. Әдеби деректер негізінде катодты мыс өндірісінде дендриттің пайда болуына әкелетін факторларға талдау жасалды.

Жұмыста сонымен қатар коллоидты қоспалар ретінде қолданылатын беттік белсенді заттарды тандау, сондай-ақ электролиздің кейбір оңтайлы параметрлерін анықтау бойынша эксперименттік зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Алынған нәтижелер негізінде қорытынды жасалды, яғни сапасыз катодты мыстың (дендриттер мен ақаулар) пайда болу себептерін негізінен электролит күйімен, оның ішінде бетті-белсенді заттардың, хлор-иондар, мышьяк және сурьма концентрациясымен байланыстыруға болады.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 60 страниц машинописного текста, включающего 15 рисунков, 11 таблиц, 13 библиографических источников и приложений.

В диссертационной работе представлены результаты проведенных исследований по изучению ингибиторов дендритообразования при электролитическом рафинировании меди.

Приведены обзор и анализ теоретических и производственных данных для выявления причин образования дендритов и шишек на поверхности катодных осадков во время электролитического рафинирования анодной меди в условиях Балхашского медеплавильного завода (далее – БМЗ). На основе литературных данных сделан анализ факторов, приводящих к дендритообразованию в производстве катодной меди.

В работе также приведены результаты экспериментальных исследований по выбору поверхностно-активных веществ, используемых в качестве коллоидных добавок, а также определению некоторых оптимальных параметров электролиза. На основе полученных результатов сделаны выводы

по причинам образования некачественного катодного осадка (дендритов и шишек), связанных в основном с состоянием электролита, в том числе концентрации в нем ПАВ, хлор-ионов, мышьяка и сурьмы.

ANNOTATION

The dissertation work consists of 60 pages of typewritten text, including 15 figures, 11 tables, 13 bibliographic sources and appendices.

The dissertation work presents the results of research conducted on the study of inhibitors of dendrite formation during electrolytic refining of copper.

A review and analysis of theoretical and production data are presented to identify the causes of the formation of dendrites and cones on the surface of cathode deposits during electrolytic refining of anodic copper in the conditions of the Balkhash Copper Smelter (hereinafter – BMZ). Based on the literature data, an analysis of the factors leading to dendrite formation in the production of copper cathode is made.

The paper also presents the results of experimental studies on the selection of surfactants used as colloidal additives, as well as the determination of some optimal parameters of electrolysis. Based on the results obtained, conclusions are drawn on the reasons for the formation of poor-quality cathode sediment (dendrites and cones), mainly related to the state of the electrolyte, including the concentration of surfactants, chlorine ions, arsenic and antimony in it.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Современная схема производства меди пирометаллургическим способом	10
1.1	Научные основы и практика электролитического рафинирования меди. Сущность процесса	12
1.2	Теоретические основы электролитического рафинирования меди	16
1.3	Требования к характеристикам сырья	21
1.4	Режимные параметры процесса электрорафинирования меди	23
1.5	Отбор и подготовка проб каодной меди	24
1.6	Технические требования к катодной меди	26
2	Методы и методика проведения экспериментов	30
2.1	Методы определения составов и свойств исходных и конечных продуктов	30
2.2	Методика проведения экспериментов	31
3	Экспериментальные исследования	33
3.1	Экспериментальное изучение процесса электролитического рафинирования меди и факторов, способствующих к появлению дендритов и шишек на поверхности катодного осадка	33
4	Разработка способа улучшения структуры катодного осадка, позволяющего уменьшить дендритообразования при электролитическом рафинировании меди	41
	Заключение	44
	Список использованных источников	46
	Приложение А	47
	Приложение Б	57
	Приложение В	58
	Приложение Г	60

ВВЕДЕНИЕ

Объектом исследования является процесс электролитического рафинирования анодной меди.

Целью является изучение факторов, способствующих к образованию дендритов и шишек, и определение ингибиторов дендритообразования при электролитическом рафинировании меди.

Основные задачи:

- критический обзор литературных данных, и оценка современного состояния проблемы;
- экспериментальное изучение процесса электролитического рафинирования меди и факторов, способствующих к появлению дендритов и шишек на поверхности катодного осадка;
- выявление ингибиторов дендритообразования и определение оптимальных параметров;
- разработка способа улучшения структуры катодного осадка, позволяющего уменьшить дендритообразования при электролитическом рафинировании меди.

Актуальность выбранной темы. Несмотря на полную изученность процесса электролитического рафинирования анодной меди и получения на катоде чистой меди (до марки Моок с 99,99% меди), соответствующей по качеству эталону меди в Лондонской бирже металлов, часть катодного осадка на Балхашском медеплавильном заводе выходит из процесса некачественным и отправляется на переплав за счет образования дендритов и шишек на поверхности катодного осадка. В последние годы наблюдается рост количества таких некачественных катодных осадков, что приводит к излишнему расходу энергии на процессы электролиза и переплавку. Из литературы известно, что образование дендритов и шишек на поверхности катодов в процессе электролитического рафинирования меди связаны с несколькими факторами, как: неровность поверхности катодных основ; образования плавучих шламов за счет появления труднорастворимых соединений сурьмы и мышьяка; пассивация анодов; увеличение вязкости электролита за счет увеличения концентрации никеля, сульфатной группы и охлаждения электролита; повышение содержания ПАВ (тиомочевины); попадание смазочных масел в электролит, вызывающих флотацию тонкодисперсных частиц шлама и др. Изучение причин и определение ингибиторов дендритообразования при электролитическом рафинировании меди позволяет уменьшить количество некачественных катодных осадков в условиях Балхашского медеплавильного завода и является актуальной.

Место выполнения научно-исследовательской работы. Научно-исследовательская работа выполнялась на кафедре «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» НАО КазНУТУ им. К.И. Сатпаева совместно с производственными лабораториями Балхашского медеплавильного завода ТОО «Kazakhmys Smelting (Казахмыс Смэлтинг)»,

также на базе лаборатории пирометаллургии ЧУ «Политехнический колледж корпорации «Казахмыс».

Методологическая база обеспечивалась применением сертифицированных методик и проверенных приборов. Применялись титриметрический метод определения химического состава катодной меди, спектральный анализ определения состава электролита, а также процесс электролитического рафинирования меди на лабораторных электролитных установках «ЭЛАМ».

Научная новизна работы:

- установлено, что основной причиной дендритообразования на катодах ЦЭМ Балхашского медеплавильного завода является чистота электролита и содержания ПАВ в нем, которая в производственных условиях трудно отслеживаются. На БМЗ в виде ПАВ используют тиомочевину, столярный клей, желатин. Установлено, что при низкой концентрации тиомочевины 60-80 г/т катода и смеси столярного клея и желатина 50-80 г/т катода устраняются дендритообразования;

- также установлена зависимость концентрации ПАВ и плотности тока – чем меньше плотности тока, тем больше должно быть концентрация ПАВ;

- содержания мышьяка и сурьмы в электролите БМЗ немного выше (4,49 г/л и 0,27 г/л, соответственно). Эти примеси способны образовать «плавучие шламы», которые приводят к зарастанию кристаллов меди до образования дендритов и шишек;

- добавка хлор-иона в больших дозах могут частично устранить влияния мышьяка и сурьмы на качество катодов, но загрязняет электролит. Поэтому, оптимальной концентрацией ионов хлора является установлено 20-40 мг/л, при плотности электролита 1,2 г/см³ это соответствует к 0,0017-0,0033%.

Публикации: Абкеева П.Х., Бошкаева Л.Т., Таймасова А.Н. и др. Обзор и анализ данных об образовании дендритов и шишек на поверхности катодов в процессе электролитического рафинирования меди // Труды межд.конф. «Ұлытау – Қазақстан металлургиясының бесігі», посв. к 110-тилет. акад. И.А. Онаева. – Алматы, - КазННТУ, -2023. – С. 223-226.

1 Современная схема производства меди пирометаллургическим способом

Медь – один из наиболее широко используемых в промышленности цветных металлов. Высокая электропроводность (немного уступает лишь серебру), коррозионная стойкость и способность образовывать высококачественные сплавы с другими металлами позволяет применить ее во всех отраслях народного хозяйства.

Потребность народного хозяйства в меди очень большая. Самый крупный потребитель меди – электротехническая промышленность. На производство кабелей, проводов, шин, контактов, коллекторов и других токопроводящих частей электрических машин и приборов расходуется до 50% всей производимой меди.

Чистая медь - имеет красный цвет, обладает хорошей ковкостью и тягучестью. Атомная масса 63,57; температура плавления 1083⁰С и кипения 2360⁰С; плотность 8,94 г/см³.

Основное сырье для получения меди – медные руды, содержащие от 1 до 7% Cu, а иногда и менее 1% Cu.

Медь рафинированная – конечный продукт изготовления очищенной меди из черновой меди, других медных сплавов с примесями, переработки вторичного сырья цветных металлов. На катоде получается чистый продукт — рафинированная медь без примесей.

В 1934 г. был введен в эксплуатацию Пышминский медеэлектролитный завод. Реконструированы и расширены Московский и Кыштымский заводы. В 1948 г. введен в эксплуатацию электролитный цех Алавердского завода, а в 1952 г. – электролитный цех Балашского завода. С 1951 г., работает электролитный цех Норильского завода.

Электролитическим рафинированием получают медь достаточной чистоты и наиболее полно извлекают содержащиеся в выплавляемой меди драгоценные металлы и редкие металлы (селен и теллур). Электролиз и связанные с ним последующие процессы позволяет также извлечь содержащийся в анодной меди никель.

Электролитическое рафинирование – процесс сложный, требующий больших материальных и энергетических затрат. Поэтому для данного производства необходимо тщательное соблюдение технологического режима и точный контроль [7].

«Kazakhmys» – крупнейший производитель меди в Казахстане. «Казахмыс», являясь компанией с интегрированным производством, ведет поиск, разведку, добычу, обогащение и переработку меди. Кроме катодной меди компания выпускает золото и серебро в слитках, серную кислоту, селен и теллурид меди, свинцовую пыль.

В качестве сырья используются медные и пиритные концентраты ТОО «Корпорация Казахмыс» и Группы KAZ Minerals. В качестве флюсов

используются золотосодержащие руды отражательного и конвертерного классов.

Для получения меди высокой степени чистоты на Балхашском медеплавильном заводе ТОО «Kazakhmys Smelting (Казахмыс Смэлтинг)» применяют пирометаллургический способ, то есть исходное сырье подвергают основным процессам, как плавка – конвертирование – огневое рафинирование – электролитическое рафинирование.

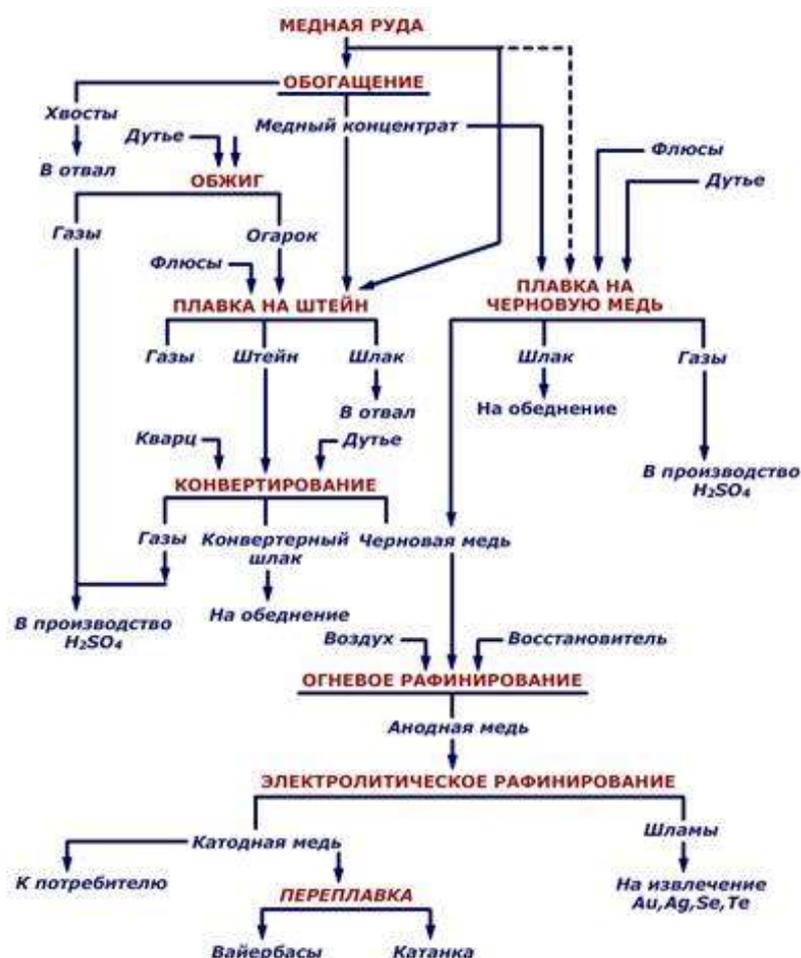


Рисунок 1.1 – Технологическая схема получения катодной меди

В основе технологического процесса медеплавильного завода лежит переработка медных концентратов с главной целью – извлечение меди и получение товарной продукции.

Привозные концентраты поступают в полувагонах в ЦПШ. После сушки и подготовки шихта по транспортерам подаётся в бункера плавильных агрегатов (печи Ванюкова) по технологии плавки в жидкой ванне.

Полученный медный штейн транспортируется ковшами в конвертера, где производится черновая медь, которая затем подаётся в анодные печи. По завершению процесса огневого рафинирования полученную анодную медь разливают в изложницы карусельно-разливочной машины для получения анодной меди.

Аноды поступают в ЦЭМ и загружаются в электролизные ванны. В процессе электролиза получается катодная медь.



Рисунок 1.2 – Производство меди в Цехе электролиза меди на Балхашском медеплавильном заводе

Готовая катодная медь поступает на склад для погрузки потребителю.

После процесса электролиза медеэлектролитный шлам ЦЭМ поступает в шламовое отделение ДМЦ для дальнейшей обработки и получения готовой продукции – золота и серебра [13].

1.1 Научные основы и практика электролитического рафинирования меди. Сущность процесса

Анодная медь является сложным многокомпонентным сплавом. Обычно она содержит, %: 99,5-99,8 Cu; до 0,015 S; до 0,015 Fe, до 0,5 Ni; до 0,05 Pb; до 0,01 Bi; до 0,2 As; до 0,06 Se+Te; до 0,03 (300 г/т) Au и до 0,5 (5000 г/т) Ag.

Электролитическое рафинирование меди преследует две цели:

- получение меди высокой чистоты (99,90-99,99% Cu), удовлетворяющей требованиям большинства потребителей;
- извлечение попутно с рафинированием благородных и других ценных компонентов (Se, Te, Ni, Bi и др.).

Следует отметить, что чем выше в исходной меди содержание благородных металлов, тем ниже будет себестоимость электролитной меди. Именно поэтому при конвертировании медных штейнов стремятся использовать в качестве флюса золотосодержащие кварциты.

Для осуществления электролитического рафинирования меди аноды, отлитые после огневого рафинирования, помещают в электролизные ванны, заполненные сернокислым электролитом. Между анодами в ваннах располагаются тонкие медные листы — катодные основы.

При включении ванн в сеть постоянного тока происходит электрохимическое растворение меди на аноде, перенос катионов через электролит и осаждение ее на катоде. Примеси меди при этом в основном

распределяются между шламом (твердым осадком на дне ванн) и электролитом.

В результате электролитического рафинирования получают катодную медь; шлам, содержащий благородные металлы; селен; теллур и загрязненный электролит, часть которого иногда используют для получения медного и никелевого купоросов. Кроме того, вследствие неполного электрохимического растворения анодов получают анодные остатки (анодный скрап) [2].

Расположение основного оборудования в цехе электролитического рафинирования меди показано на рисунке 1.3. Кроме основного оборудования, в этом цехе размещаются установки для приготовления катодных основ с устройствами для их обрезки и рифления, присоединения к ним ушков, а также транспортное и другое вспомогательное оборудование.

Электролитическое рафинирование меди состоит из следующих основных операций:

- доставка анодов с АУ МПЦ;
- изготовление матриц;
- получение катодных основ;
- производство товарных катодов;
- загрузка ванн анодами и катодными основами;
- обслуживание электролитных ванн, находящихся «под током»;
- выгрузка катодов и сработанных анодов;
- очистка ванн от шлама;
- регулирование состава электролита;
- регенерация электролита.

Обслуживание электролитных ванн заключается в завешивании анодов и катодных основ, правке катодных листов в начале их наращивания, выемке готовых катодов и остатков анодов, частичном и полном (перед ремонтом ванн) сливе электролита, выгрузке шлама, контроле за состоянием контактов и шин, регулировании скорости циркуляции электролита, устранении утечек тока и коротких замыканий.

В зависимости от применяемой плотности тока и массы анодов каждую партию катодов наращивают в течение 6—10 суток; за это время катоды достигают толщины 8-10 мм. Срок срабатывания анодов соответствует двум-трем заменам катодов и достигает 30 суток.

Загрузку в ванны анодов, удаление анодных остатков и выгрузку готовых катодов производят мостовым краном с использованием специальной траверсы с фиксированным положением на ней электродов, называемой «бороной». Это обеспечивает постоянство межэлектродных расстояний по всей длине ванны и упрощает ее обслуживание при загрузке и выгрузке электродов. Катодные основы чаще всего завешивают вручную, строго фиксируя вертикальность их подвески.

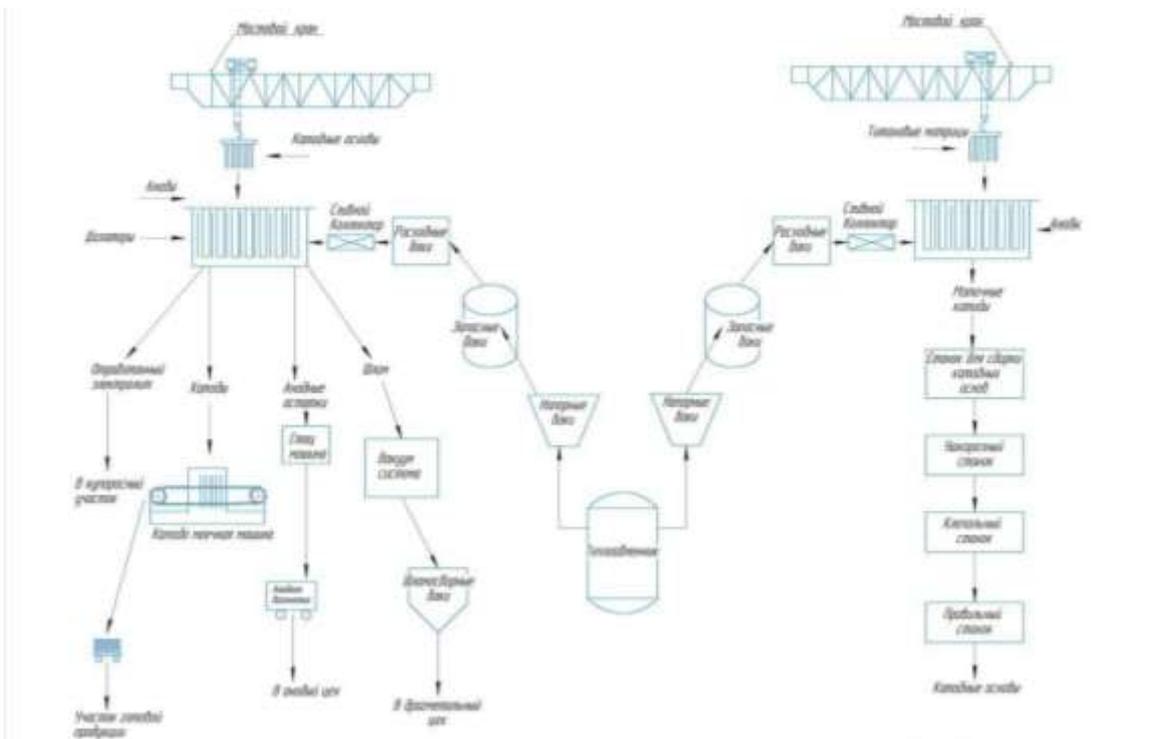
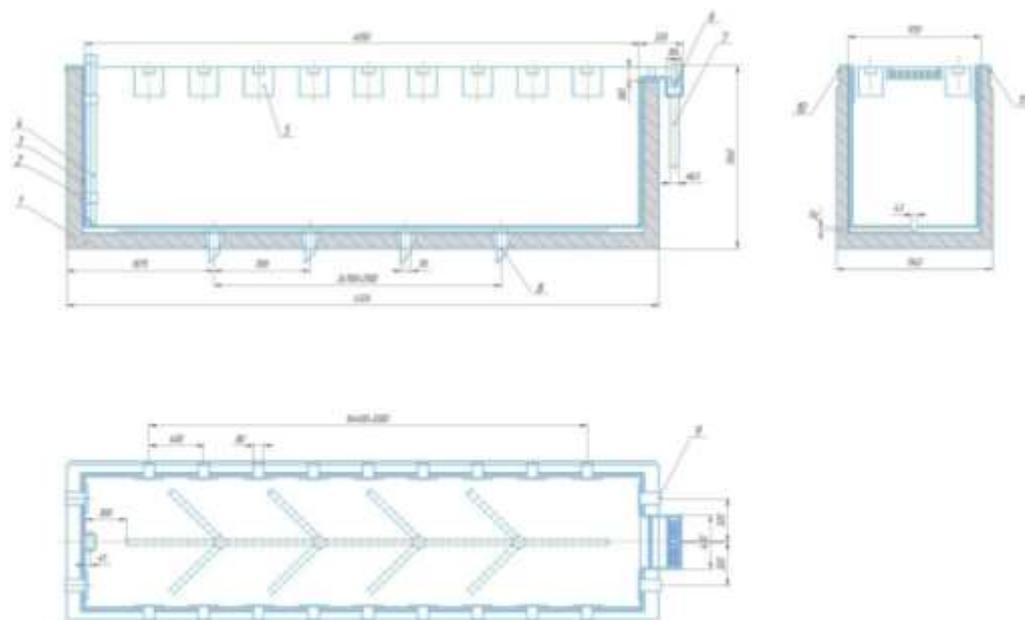


Рисунок 1.3 – Схема цепи аппаратов
Цеха электролиза меди Балхашского медеплавильного завода

Извлеченные из ванн катоды направляют на промывку от электролита, загрязняющего их серой. Промывку осуществляют последовательно обратными растворами и чистой горячей водой на промывочной машине. Хорошо отмытые катоды либо направляют непосредственно потребителю, либо переплавляют с получением слитков для волочения проволоки (вайербарсы) или медной катанки. Отработанные аноды (анодные остатки) переплавляют в анодных печах.

Выгрузку анодного шлама и полный слив электролита осуществляют периодически после полного срабатывания нескольких партий анодов (в зависимости от выхода шлама). Для выпуска шлама две соседние ванны выключают (шунтируют) наложением специальных медных шин. После этого из ванны извлекают электроды, сливают электролит и на дне остается слой сгущенного шлама. Его сливают и смывают через нижнее отверстие в специальные емкости. После разгрузки ванны ее зачищают от обвалившихся кусочков меди, уплотнившегося шлама и в ряде случаев дополнительно промывают.

Электролитная ванна — представляет собой прямоугольный чан, ширина и глубина которого определяются размерами навешиваемых анодов и катодов. В один конец ванны электролит заливают, а с противоположного конца он стекает по сифону через сливную коробку. Изнутри ванны покрывают свинцовыми листами, пропаявая все швы, стыки и углы, либо футеруют винипластом [12].



1 – ванна железобетонная, 2 – кронштейн, 3 – вкладыш винипластовый, 4 – труба подающая, 5 – скоба, 6 – карман, 7 – труба сливная, 8 – трубка индикаторная, 9,10 – скоба, 11 – ограничитель

Рисунок 1.4 – Общий вид электролизной ванны

Таблица 1.1 – Общие технико-экономические показатели процесса электролитического рафинирования меди

Показатели	Ед. изм.	Параметры
Содержание меди в анодах	%	99-99,8
Масса анодов	кг	175-350
Время растворения анодов	сутки	18-27
Выход анодных остатков	%	13-20
Время наращивания катодов	сутки	6-9
Масса катода	кг	70-14
Выход шлама	%	0,8-0,85
Состав электролита		
- Cu^{2+}	г/л	35-50
- H_2SO_4		125-230
- коллоидные добавки		30-300
Температура электролита	$^{\circ}\text{C}$	55-65
Скорость циркуляции	л/мин	6-15
Катодная плотность тока	A/m^2	180-300
Напряжение на ванне	В	0,25-0,4
Расход электроэнергии	$\text{kBt} \times \text{час}/\text{т меди}$	200-30

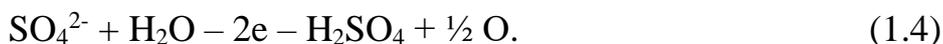
1.2 Теоретические основы электролитического рафинирования меди

Электролитическое рафинирование меди основано на различии ее электрохимических свойств и содержащихся в ней примесей. Медь относится к группе электроположительных металлов, ее нормальный потенциал +0,34В, что позволяет осуществлять процесс электролиза в водных растворах (обычно в сернокислых).

Процессы, происходящие на анодах и катодах, погруженных в электролит, под влиянием электрического тока, называются электродными процессами. Эти процессы могут совершаться на растворимых или нерастворимых электродах. При электролизе происходит растворение металлов с образованием катионов:



При электролизе с нерастворимыми анодами происходит окисление анионов:



На катоде происходит разряд катионов:



Этим процессам сопутствуют химические реакции, в результате которых образуются;

- молекулы газов, выделяющиеся на электродах (например, водород); атомы металлов дают сплошные металлические отложения (например, катодные осадения меди);

- продукты электролиза взаимодействуют с электролитом, друг с другом и посторонними примесями (например, в результате окисления иона SO_4^{2-} образуются кислород, выделяющийся на аноде, и серная кислота;

- ион OH^- разряжается по схеме $(2 \text{OH}^- - 2\text{e} - 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$.

Водород и кислород, выделяясь в виде атомов, оказывают сильные восстановительное и окислительное воздействия на вещества, содержащиеся в католите и анолите.

На электродах могут протекать реакции окисления (восстановления) катионов металлов, обладающих несколькими валентностями до высшей

(низшей) валентности. Например, на аноде: $\text{Fe}^{2+} - e - \text{Fe}^{3+}$, на катоде $\text{Cu}^{2+} + e - \text{Cu}^+$.

Примеси в анодах и влияние их на процесс электролиза. Аноды содержат небольшое количество различных примесей, накопление которых в электролите может вызвать серьезные осложнения процесса электролиза.

Примеси по поведению в процессе электролиза можно разделить на три группы.

Первая группа - более электроотрицательные металлы, чем медь, почти полностью переходящие в раствор. К этой группе относятся никель, цинк, кобальт и железо. Переходя в раствор, и не осаждаясь на катоде, металлы первой группы постепенно накапливаются в электролите. Теоретически эти металлы могут выделяться на катоде только после водорода. Раствор, применяемый при электролизе меди, имеет высокую концентрацию ионов водорода, и при малом содержании меди в прикатодном слое они могут разряжаться. Но практически при рафинировании анодной меди этого не происходит. Следовательно, металлы с более электроотрицательными потенциалами, чем медь, не будут осаждаться на катоде даже при значительном содержании их в электролите. Иногда в катодной меди все же обнаруживают небольшое количество железа и никеля (0,001-0,005%). Это объясняется тем, что сульфаты железа и никеля остаются в катоде, либо с электролитом в виде включений в поры и межкристаллические пустоты, либо из-за плохой отмытки катодов от электролита. На практике нужно стремиться к тому, чтобы металлы первой группы в электролите содержалось как можно меньше.

Вторая группа - более электроположительные чем медь, металлы: золото, серебро, селен и теллур. К этой же группе можно отнести металлы, не растворимые в серноокислотном растворе: свинец, олово и другие, а также электрохимически слабо активные соединения меди: например, с теллуrom Cu_2Te , селеном Cu_2Se , серой Cu_2S , кислородом Cu_2O . Все металлы второй группы почти полностью переходят в шлам. Закись меди частично растворяется, а частично переходит в шлам по реакции:



Свинец, реагируя с серной кислотой электролита, образует малорастворимую соль PbSO_4 . Олово переходит в нерастворимую метаоловянную кислоту H_2SnO_3 .

При большом содержании серебра в анодах некоторая часть его может перейти в раствор в виде Ag_2SO_4 . Чтобы не допустить накопления серебра в электролите его осаждают в шлам, добавляя ион хлора Cl^- :



Образовавшееся в результате этой реакции хлористое серебро выпадает в шлам.

Золото не растворяется в электролите и должно полностью осаждаться в шлам. Однако на практике, как золото, так и серебро частично попадают в катодную медь. Это объясняется механическими включениями частичек шлама в катодную поверхность (при взмучивании шлама и т. д.). Переход золота и серебра в катоды тем больше, чем шероховатее поверхности катода.

Третья группа — примеси имеющие близкие к меди потенциалы: сурьма, висмут и мышьяк. Эти примеси являются наиболее вредными, так как они легко переходят в раствор при растворении анода, в большей части остаются в растворе и при соответствующих условиях (высокая концентрация ионов этих элементов, небольшая концентрация ионов меди, высокая плотность тока и др.) могут осаждаться на катоде вместе с медью. Присутствие даже в очень небольших количествах мышьяка, сурьмы и висмута в катодной меди снижает основные ее качества — электропроводность, тягучесть, ковкость и др.

Мышьяк в электролите находится главным образом As_4^{3-} . При отсутствии в электролите сурьмы и висмута мышьяк не оказывает заметного влияния на процесс электролиза, но если в растворе имеются сурьма и висмут, мышьяк может образовать с ними нерастворимые соединения $Bi_2O_3 \times As_2O_5$ и $SbAsO_4$, которые выделяются из электролита в виде мельчайших частиц, образующих «плавающий» шлам. Этот шлам пристаёт к катодам и загрязняет их.

Сурьма растворяется образуя ион Sb^{3+} растворимость которого очень мала, до 1,1 г/л. Часть сурьмы окисляется до Sb^{5+} , которая подвергается гидролизу с образованием мелких зерен состава $Sb_2O_5 \times 3H_2O$ и H_3SbO_4 , присоединяющихся к частицам плавучего шлама.

Висмута обычно содержится в анодной немного (не более 0,006%). В раствор он переходит лучше, чем сурьма, но содержание его в электролите обычно незначительно. В соединении с мышьяком ($Bi_2O_3 \times As_2O_5$) висмут образует плавучий шлам. Чтобы не допускать осаждение сурьмы, мышьяка и висмута на катоде, необходимо поддерживать возможно меньшее содержание их в электролите; достаточно высокую концентрацию серной кислоты в электролите так как концентрация Sb^{3+} и Bi^{3+} понижается с увеличением ионов SO_4 ; достаточную концентрацию Cl^- в электролите, так как это способствует переходу мышьяка и сурьмы в шлам в результате образования малорастворимых основного хлорида мышьяка и хлорокси сурьмы. Необходимо также периодически фильтровать электролит.

Анодный процесс — это либо растворение анода, либо разряд анионов, либо одновременно обе эти реакции. При электролитическом рафинировании меди анодный процесс заключается в растворении медного анода с образованием катионов. При этом весь анод не растворяется. Нерастворенная часть анода остается либо в виде разрыхленной массы, либо в виде отдельных кристаллов на электроде или на дне ванны.

Чем больше в анодной меди содержится кислорода или чем рыхлее или пузырчатее ее структура, тем больше при растворении остается медного скрапа. При таком неполном растворении анода ухудшается контакт и увеличивается электрическое сопротивление. Кроме того, процесс осложняется тем, что медь образует ионы двух валентностей, а металлы, которые способны давать ионы разных валентностей, ведут себя при анодной поляризации как сплавы металлов с разными потенциалами.

При рафинировании меди мы имеем дело с анодами, состоящими не из чистой меди, а из сплава меди с другими металлами, хотя последних обычно содержится незначительное количество. При низких плотностях тока из сплавов переходят в раствор главным образом металлы с наиболее отрицательными потенциалами. При повышенных плотностях тока растворяются металлы с более положительными потенциалами. Кроме плотности тока на ход электролиза существенное влияние оказывает состав электролита.

При электролизе часть тока расходуется на растворение металла, а часть – на разряд анионов. При электролизе меди в результате разряда анионов образуется кислород. Бывают случаи, когда анод совершенно не растворяется и электрический ток целиком расходуется на разряд анионов. Такое явление называется пассивностью металлов.

Пассивность не является постоянным свойством металлов: один и тот же металл в одних условиях может быть активным, в других - пассивным. Например, железо и хром можно различными способами перевести из пассивного состояния в активное и наоборот. Медь не относится к таким металлам, которые резко изменяют свойства в результате химической или электрохимической обработки, но явление пассивности проявляется и у медных анодов.

Удельное сопротивление электролитов, применяемых на практике, при повышении температуры на 1 град в интервале 50–60 °С снижается на 0,7%.

Так как сопротивление электролита при расстояниях между центрами одноименных электродов 110–120 мм и температуре 45 °С составляет около 75% от общего сопротивления ванны, то даже незначительное изменение температуры существенно отражается на расходе электроэнергии. Однако поддерживать температуру выше определенного предела нельзя по следующим причинам:

1) При высокой температуре электролит интенсивно испаряется, воздух над ваннами насыщается не только парами воды, но и мельчайшими капельками электролита, что влияет на здоровье рабочих, обслуживающих процесс.

2) Винипласт, который является основным материалом для циркуляционных труб, футеровки ванн и баковой аппаратуры, при высокой температуре и при больших температурных перепадах быстро изнашивается.

3) При высокой температуре кристаллическая структура катодного осадка сильно грубеет, плотность катода понижается.

Кроме этого, при повышенной температуре усиливаются химическое растворение анодов и образование одновалентных ионов меди.

Преимущество повышенной в допустимых пределах температура состоит в том, что электролиз может протекать нормально при более высоких плотностях тока, так как подвижность ионов возрастает. Повышенная плотность тока уменьшает отрицательное влияние высокой температуры на кристаллическую структуру катодного осадка. Следует считать, что наиболее приемлема температура в пределах 55-70⁰С.

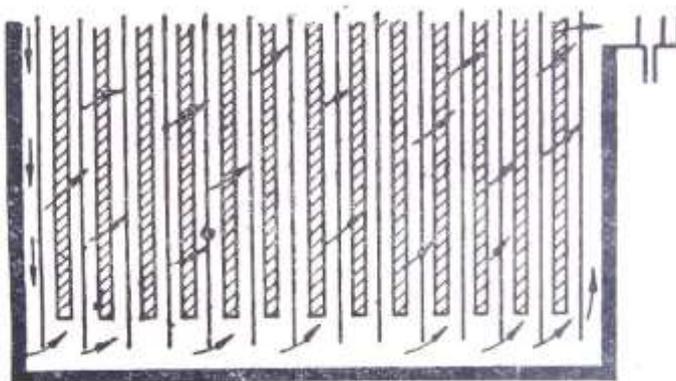


Рисунок 1.5 – Схема движения электролита в ванне

Для лучшего перемешивания электролита следует направить его параллельно электродам. При этом возникает необходимость постоянной фильтрации электролита, так как при прохождении параллельно анодам он увлекает большое количество шлама. Для осуществления такой циркуляции необходима большая реконструкция технологического оборудования. Тем не менее, этот способ заслуживает большого внимания, так как осуществление его позволит значительно улучшить перемешивание электролита, а следовательно, создать условия для перехода на работу с более высокими плотностями тока. Подобная подача электролита в ванны осуществлена на Балхашском медеплавильном заводе.

Заводской практикой и исследовательскими работами установлено, что максимальная концентрация H_2SO_4 при температуре электролита 50 – 70 ⁰С составляет 220 г/л.

При высокой кислотности электролита происходят некоторые отрицательные процессы:

1) Повышается химическое растворение анодов, а значит, и концентрация меди в растворе. Это приводит к увеличению числа ванн с нерастворимыми анодами, что нежелательно, поскольку в таких ваннах не может быть достигнута достаточная чистота катодной меди, и невыгодно, потому что затрачивается большое количество электроэнергии. Повышается также химическое растворение катодных ушек в верхнем слое электролита (на границе раствор - воздух), что приводит к увеличению числа обрывов катодов.

2) Возрастает переход серебра в раствор (особенно если его много в анодах), при этом некоторая часть его может осаждаться на катодах. Кроме того, повышается концентрация ионов As^{3+} в растворе.

3) Понижается качество катодного осадка.

Однако повышенное содержание серной кислоты в электролите экономически выгодно, так как достигающийся эффект снижения расхода электроэнергии с избытком компенсирует все отмеченные выше недостатки [7].

1.3 Требования к характеристикам сырья

Сырьем для процесса электролитического рафинирования меди являются аноды медные, полученные на анодном участке медеплавильного цеха (далее АУ МПЦ).

Аноды медные выпускаются, опробуются и анализируются согласно требованиям стандарта предприятия СТ ТОО 40438373-077-2009.

Таблица 1.2 - Химический состав анодов медных

Компоненты	Марки		
	АН-1	АН-2	АН-3
	Массовая доля, %		
Меди, не менее	99,2	99,2	99,10
Меди плюс серебра, не менее	99,5	99,3	99,10
Кислорода, не более	0,10	0,10	0,12
Примечание: не нормируются по СТ, но определяются следующие примеси, не более:			
- мышьяка	0,03	0,06	0,10
- сурьмы	0,03	0,06	0,10
- никеля	0,05	0,2	0,45
- висмута	0,003	0,010	0,030

Кроме указанных компонентов в анодах медных содержатся и другие примеси:

- золото 16,9-22,2 г/т;
- серебро 1356-1827 г/т;
- селен 0,023-0,078 %;
- теллур 0,0043-0,030 %;
- свинец 0,210-0,380 %;
- железо 0,0020-0,0230 %;
- сера 0,0039-0,0074 %;
- фосфор 0,0010-0,0093 %;
- цинк 0,0011-0,0023 %;
- кремний 0,0012-0,0050 %;

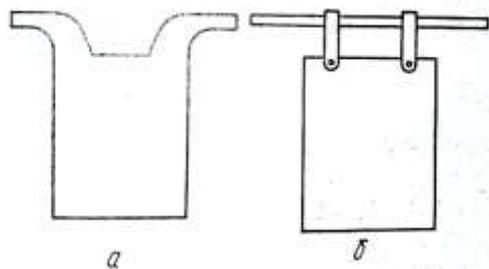
- кадмий 0,0010-0,0027;
- марганец 0,0001-0,0004 %;
- олово 0,0001-0,0003 %.

Масса анода 240 +/- 10 кг [12].

Аноды представляют собой медные плиты с ушками - электрододержателями. Подвешенные в ванне аноды опираются ушками на борта ванны. Аноды растворяются по длине не с одинаковой скоростью: верхняя и нижняя части быстрее, чем средняя, поэтому, чтобы избежать обрыва анодов, их отливают клинообразной формы - верхняя часть толще нижней на 8-10%. Форма анода определяется техническими условиями, установленными для каждого завода. Ширина и высота анода должна быть на 30-40мм меньше соответствующих параметров катода. Ушки анода отливают вместе с телом пластины анода.

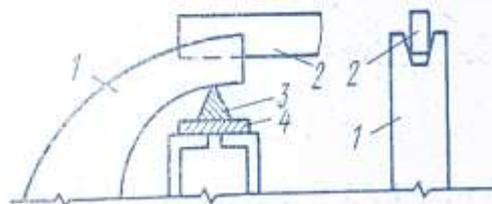
Таблица 1.3 – Размеры анодов

Наименование показателей	Значение +/- допустимое отклонение
Длина	906,0 +/- 3,0
Ширина	826,0 +/- 3,0
Толщина контактного ушка	32,0 +/- 5
Толщина полотна анода верхней кромки	40,0 +/- 5,0
Толщина полотна анода нижней кромки	37,0 +/- 5,0



а - медные аноды и б - катоды катодных основ

Рисунок 1.6 – Форма электродов



1-аноды, 2 – катодная штанга, 3 – токоподводящая шина, 4 – изолятор
Рисунок 1.7 – Схема контакта между катодной штангой, анодом и промежуточной шиной

Катодные основы (матричные катоды) представляют собой медные листы с приклепанными к ним ушками, изготовленными из этих же листов [7].

В технологии получения катодов медных применяются следующие основные материалы:

- кислота серная техническая, кислота соляная реактивная;
- тиомочевина, желатин, порошок стиральный;
- роли свинцовые, титановый прокат;

- термоиндикаторное покрытие (калий йодистый, ртуть азотнокислая)
- медь сернокислая, серная кислота реактив, лак ХВ-784, лак ХС-724);
- пруток полипропиленовый, штанги медные катодные;
- металлические щетки, трехгранник медный [12].

1.4 Режимные параметры процесса электрорафинирования меди

При работе серий под током осуществляется строгое соблюдение норм технологического режима.

Таблица 1.4 – Режимная карта Цеха электролиза меди БМЗ

Наименование	Параметры	Допустимые отклонения	Примечание
Выпуск катодной меди			
Состав электролита, г/л			
-медь	38-60	-	ТЭП
-серная кислота	100-165		
-хлорион	0,07-1,3		
Температура электролита, °С	45-70	-	-
Скорость циркуляции, л/мин	18-30	-	-
Расход желатина, г/т	85-115	-	-
Расход тиомочевны, г/т	90-120	-	-
Напряжение на серии, В			
-1 срок	5-11		
-2срок	7-13		
-3срок	9-15	-	-
Напряжение на регенеративной ванне	1-4		
Средний вес одного анода, кг	240	±20	-
Содержание мышьяка в электролите не более, г/л	12	-	-
Выпуск меди сернокислой технической (медный купорос)			
Медь, г/л	95-110	-	-
Серная кислота, г/л	200-250	-	-
Температура упаривания, °С	90-95	-	-
Температура пульпы при охлаждении, °С	25-30	-	-
Обезмеживание электролита			
Цементая, г/л			
-медь	4-8	-	-
-серная кислота	40-150		
Отделение глубокого обезмеживания	2-4		
-при силе тока 12кА напряжение на ваннах, В	40-60	-	ТЭП
-скорость циркуляции, л/мин			
-содержание меди в обезмеженном растворе не более, г/л	5		

1.5 Отбор и подготовка проб катодной меди

Отбор пробы катодной меди производится согласно технологической карте технологическим персоналом ЦЭМ в присутствии контролера продукции цветной металлургии ежедневно с 20.00 до 08.00 часов, из серий за один – двое суток до их выгрузки по два катода с каждой опробуемой серии (произвольно из двух электролизных ванн, кроме регенеративной ванны).

В случае неудовлетворительных результатов химического анализа производится повторный отбор пробы катодной меди аналогично с увеличением количества опробуемого материала в два раза из той же серии (четыре катодных листа). Результаты повторных испытаний считаются окончательными и распространяются на всю серию катодной меди, выгруженной на участок готовой продукции.

Контролер продукции цветной металлургии маркирует (по полотну и ушках) отобранные пробы катодной меди, где указывают номер серии. Технологический персонал ЦЭМ производит промывку промаркированной пробы при температуре более 70°C под душирующим устройством катодомоечной машины не менее 40 минут. При необходимости пробы катодной меди дополнительно обрабатываются паром.

Пробы катодной меди, прошедшие процесс промывки технологическим персоналом доставляются в проборазделку ЦЭМ для пробоподготовки. При обнаружении контролером продукции цветной металлургии некачественно отмытых проб, производится возврат проб на повторную промывку в промышленном баке Участка готовой продукции ЦЭМ, заправленного конденсатом и кислотой.

Контролер продукции цветной металлургии составляет акт отбора проб катодной меди, где указывает номер серии, количество проб (акт подписывается мастером и контролером ПЦМ).

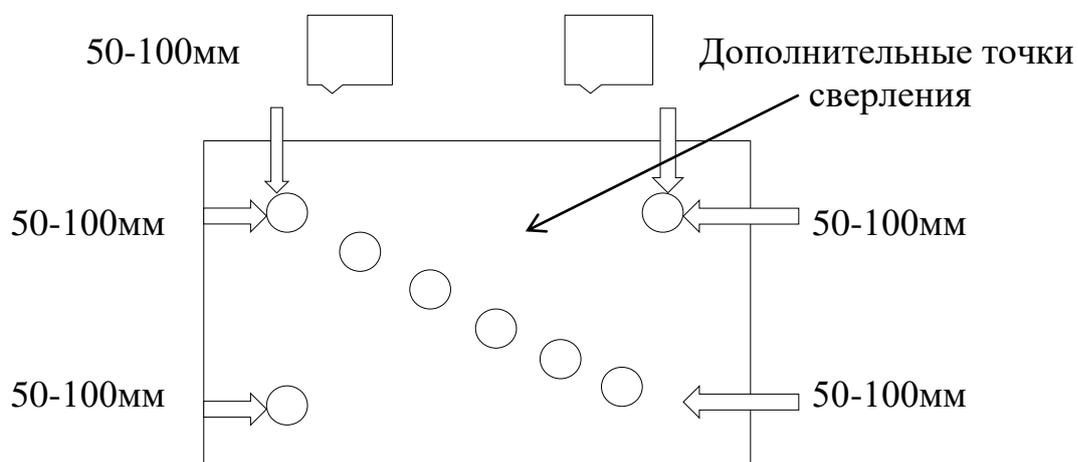


Рисунок 1.8 – Схема сверления

Подготовку проб к химическому анализу производит контролер продукции цветной металлургии 3 разряда (проборазделка ЦЭМ).

Перед сверлением проб катодной меди контролер проборазделки производит сверку проб катодной меди с актом и после сверки регистрирует пробы в «Журнал регистрации проб и плотности катодной меди».

Перед сверлением производится визуальный осмотр поверхности катодов на запыленность и других механических загрязнений, в случае загрязнения поверхности катода, производится зачистка жесткой щеткой (неметаллической) или тряпкой. Отбрасывать поверхностную стружку не допускается. Точечные пробы от целых катодов отбирают путем сверления в четырех точках по углам на расстоянии от 50 до 100мм от краев катода и в одной точке в центре катода. В случае недостаточной массы пробы допускается сверление в дополнительных точках до набора необходимой массы пробы (рисунок 1.8).

Сверление производится сверлом $d=19-24$ мм без смазки, со скоростью, исключающей перегрев и окисление меди. Запрещается работать сверлом с шероховатой поверхностью (заусенцы).

Контролер проборазделки ЦЭМ стружку, полученную при сверлении пробы катодной меди из одной серии массой не менее 300г объединяет? Обработывает магнитом для извлечения возможных металлических включений, металлической скалкой раскатывает для измельчения стружки, перемешивает методом перелопачивания или перекачивания не менее 5раз, разравнивает в диск, делит на равные квадраты, и с каждого квадрата набирает навески:

- не менее 150г на химический анализ для определения меди, примесей и серы;
- оставшаяся часть хранится как дубликат для составления суточной пробы и проведения внутреннего контроля.

Контролер проборазделки ЦЭМ подготовленную пробу на химический анализ и дубликат пробы упаковывает в бумажные пакеты с указанием наименования, даты подготовки, № пробы, номера серии, определяемых компонентов согласно карте химического контроля, регистрирует в «Журнал сдачи проб анодной и катодной меди в SGS» и пломбируют скотчи пломбой. Пробы в лабораторию передают по сопроводительной накладной.

В лаборатории SGS применяется титриметрический метод определения химического состава катодной меди.

Согласно данным лаборатории SGS ниже приведены следующие данные по химическому составу катодной меди.

SGS - швейцарская компания, предоставляющая услуги по независимой экспертизе, контролю, испытаниям и сертификации, где

применяется титриметрический метод анализа (это анализ, основанный на титровании) [12]:

Таблица 1.5 – Химический состав катодной меди

Марка меди	Массовая доля элементов, %								
	Содержание меди, не менее	Ag	Pb	Bi	Se	Te	Cr	Mn	Sb
МООк	99,99	0,002	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	-	-	0,0004
Мок	99,97	0,002	0,001	0,0005	-	-	-	-	0,001
М1к	99,95	0,003	0,003	0,001	-	-	-	-	0,002
М2к	99,93	0,003	0,005	0,001	-	-	-	-	0,002

Продолжение таблицы 1.4

Марка меди	Cd	As	P	Sn	Ni	Fe	Si	Zn	Co	S	O ₂
МООк	-	0,0005	-	-	-	0,001	-	-	-	0,0015	0,01
Мок	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-	0,001	-	0,002	0,015
М1к	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	-	0,003	-	0,004	0,02
М2к	-	0,002	0,002	0,002	0,003	0,005	-	0,004	-	0,010	0,03

1.6 Технические требования к катодной меди

Перед выгрузкой катодов из товарных серий, заполняется бак промывки конденсатом в объеме до 10 м³. При заполнении подается пар в бак промывки для дополнительного подогрева конденсата, в зависимости от внешней температуры и давления пара.

Конденсат должен иметь температуру не менее 70 0С и содержать не более 2 г/л меди и 5 г/л серной кислоты. Режимные параметры температуры конденсата контролируются следующими факторами:

- установлены датчики на промывочных машинах №№ 1-6 (термометр сопротивления универсальный-205, измерительный регулятор-202) подающие сигнал для разрешения запуска промывочной машины при определенной температуре;

- параметры температуры, содержание меди и кислоты в конденсате контролируются контролерами ОТК.

Катоды из товарных серий выгружаются после отключения серии от электрической цепи. Поднятые из ванны краном катоды, с целью полного стока электролита с них, выдерживаются над ванной не менее 30 секунд. После этого катоды доставляются на промывочную машину для промывки конденсатом.

Масса наращенных катодов составляет от 40 кг до 70 кг. При выгрузке катодов циркуляцию электролита на серии останавливают.

При промывке под душирующим устройством катоды должны находиться не менее трех минут. Катоды с оборвавшимися ушками

складируются в стопки, промываются в специальных баках и отправляются вместе с основной партией катодов или как сборная катодная медь.

Промытая катодная медь после промывочной машины укладывается на катодные вагонетки и доставляется на склад готовой продукции. В случае необходимости катодная медь стопками отмывается конденсатом с температурой не менее 70⁰С в специальных баках на складе готовой продукции. После окончательной промывки катодная медь принимается работниками ОТК, маркируется и взвешивается на складе готовой продукции.



Рисунок 1.9 – Маркировка и упаковка катодной меди

Медные катоды по химическому составу должны соответствовать меди марок МООк, МОк, М1к и М2к по ГОСТ 859. Пример условного обозначения катодов из меди марки МООк: МООк ГОСТ 546 – 2001:

- на поверхности и кромках катодов не должно быть дендритных наростов;

- допускаются округленные наросты, выросшие в тело катода, а также выступы округлой формы на кромках катодов и пятна (углубления) от удаленных наростов;

- на поверхности катодов из меди марки М2к допускаются дендритные наросты любой формы, не отделяющиеся при транспортировании и перегрузке;

- поверхность катодов должна быть чистой, хорошо отмытой от электролита и шлама и не должна иметь отложений сульфатов меди и никеля и механических загрязнений (кроме древесных остатков после транспортирования);

- допускаются на поверхности катодов цвета побежалости и налет окисленной меди;

- наличие солей жесткости и налета солей на контактных подвесках и в местах прикрепления подвески к полотну катода браковочным признаком не является.

- на поверхности катодов из меди марки М2к допускаются следы (пленка) масла;

- катоды поставляют в виде целых катодов с контактными подвесками или без них либо в виде разрезанных катодов;

-по согласованию (контракту) сторон устанавливаются не предусмотренные настоящим стандартом требования к физическим свойствам катодов (удельному электрическому сопротивлению, спиральному удлинению, плотности, пластичности, структуре осадка и пр.).



а - без образования дендритов

б – с образованием дендритов

Рисунок 1.10 - Структура катодного осадка

Упаковка:

- катоды должны быть сформированы в пакеты массой не более 1500 кг и высотой не более 500 мм;

- требования к пакету должны соответствовать ГОСТ 21399;

- по согласованию с потребителем допускается поставка пакетов, обвязанных медной проволокой, катанкой или лентой, для переплавки без расформирования, а также поставка пакетов увеличенной массы. Порядок формирования таких пакетов с указанием его размеров и массы, вида и сечения обвязочного материала и количества поясов устанавливается нормативными документами, согласованными с транспортными организациями и утвержденными в установленном порядке;

- пакеты медных катодов, предназначенные для транспортирования с участием нескольких видов транспорта и для длительного хранения, должны формироваться с опрессовкой усилием не менее 98 кН (10 000 кгс);

Маркировка:

- катоды, сформированные в пакеты, следует маркировать по ГОСТ 21399. Каждый катод маркировке не подлежит. Транспортная маркировка должна соответствовать ГОСТ 14192 [4-5].

Вывод: Цех электролиза меди предназначен для выпуска товарной продукции – катоды медные, которые образуются в результате проведения технологического процесса электролитического рафинирования анодной меди. Попутно в процессе производства товарной продукции образуется медеэлектролитный шлам, являющийся исходным сырьем для драгметалльного производства. Из отработанного медного электролита производится черновой медный купорос.

Для получения высоких технико-экономических показателей при электролизе меди необходим высокий уровень технологического процесса, который не может быть достигнут без систематического и точного контроля.

Катоды считаются доброкачественными в том случае, если они соответствуют требованиям ГОСТа. Выходом меди в годные катоды называется процентное отношение количества годной катодной меди ко всем продуктам, выданным из процесса (катоды годные и бракованные, анодные остатки, шлам и т.д.).

Согласно требованиям ГОСТа на поверхности катодов не должно быть легко отваливающихся шишек, так как при транспортировке катодов могут быть потери меди. На поверхности катодов также не должно быть кристаллов медного купороса, поэтому промывке катодов необходимо уделять особое внимание [7].

2 Методы и методика проведения экспериментов

2.1 Методы определения составов и свойств исходных и конечных продуктов

Постоянство состава электролита в пределах технологической нормы достигается:

- проведением ежесуточного химического анализа электролита на содержание меди и серной кислоты;
- передачей части рабочего электролита в купоросный участок для получения черного медного купороса методом упаривания;
- за счет откачки части электролита (содержание меди до 50 г/л, серной кислоты от 120г/л до 130 г/л) на серию 84 для обезмеживания до концентрации меди от 8 г/л до 15 г/л с последующей перекачкой его по трубопроводу на установку нейтрализации растворов.
- смешиванием электролита нескольких циркуляций через расходные и запасные баки;
- непрерывной добавкой в электролит ПАВ через дозаторы;
- разбавлением электролита отработанной промывной водой, конденсатом и введением в электролит серной кислоты, которая в расчетном количестве вводится в электролит расходного бака тонкой струей из специальных мерников;
- электроэкстракцией меди из электролита в регенеративных ваннах электролизных серий.

Технологический режим корректируется в зависимости от плотности тока и качества осадка в соответствии с расчетными нормами [12].

Состав электролита определяется в лаборатории SGS спектральным методом анализа. Для определения химического состава вещества методом спектрального анализа требуется выделение излучения атомов каждого элемента, т. е. отделение друг от друга световых лучей с разными длинами волн. Разложение света по длинам волн осуществляется с помощью оптических приборов: стилоскопов и спектрографов. Согласно анализа, в таблице 2.1 приведен примерный состав электролита (в условиях БМЗ):

Таблица 2.1 – Состав электролита в граммах/литр

Компоненты	Циркуляции		
	товарные	матричные	среднее значение
Медь Cu	39,16	41,76	39,68
Серная кислота H ₂ SO ₄	115,84	101,52	112,98
Сульфат-ион SO ₄ ⁻²	222,39	201,18	218,15
Никель Ni	2,31	2,49	2,35
Мышьяк As	4,79	3,27	4,49
Сурьма Sb	0,29	0,19	0,27

Продолжение таблицы 2.1

Компоненты	Циркуляции		
	товарные	матричные	среднее значение
Железо Fe	2,82	1,75	2,6
Магний Mg	0,95	0,59	0,88
Алюминий Al	0,99	0,64	0,92
Кальций Ca	0,56	0,36	0,52
Цинк Zn	0,48	0,33	0,49

Электролит для электролиза меди представляет собой водный раствор сульфата меди и серной кислоты. Концентрация этих компонентов в растворе, а также соотношение между ними имеют большое значение для технологического процесса.

Составы исходных и конечных продуктов были определены спектральными, рентгенофазовыми и химическими методами анализов с помощью специальных аппаратов, установленных в лаборатории СЖС. Так как данный объект является закрытым, описания установок также являются закрытой информацией. Но достоверность их показателей подтверждается тем, что эти данные применялись в условиях БМЗ.

2.2 Методика проведения экспериментов

Основное оборудование, на котором проводился эксперимент – это лабораторная электролизная установка ЭЛАМ-01. Основное назначение установки - весовой электролитический анализ меди. Состоит из рабочего блока с тремя электролизными ячейками со встроенными магнитными мешалками и стойками с подвижными узлами крепления электродов и блока управления со стабилизированным источником тока. Метод основан на кислотном растворении пробы исследуемого металла и дальнейшем электролитическом его выделении из раствора на электродах при заданном стабилизированном значении силы тока.



Рисунок 2.1 – Опыты по проведению экспериментов в условиях лаборатории пирометаллургии

В условиях лаборатории пирометаллургии колледжа были использованы следующие материалы – электролит 400мл, катоды размером 40×70мм (масса одного электрода 10г), желатин (подавался в течении всего процесса), при токовой нагрузке от 2 до 5А в течении 40минут. При окончании процесса вес наращенного катода составил 12г.



Рисунок 2.2 – Общий вид лабораторной электролизной установки ЭЛАМ-01

На основании проведенного эксперимента, было выявлено, что на поверхности медных катодов не было обнаружено дендритных наростов при равномерной подаче ПАВ в течение всего процесса.

3 Экспериментальные исследования

3.1 Экспериментальное изучение процесса электролитического рафинирования меди и факторов, способствующих к появлению дендритов и шишек на поверхности катодного осадка

В процессе электролиза на поверхности катода могут образовываться дендриты, что уменьшает в данном месте расстояние между катодом и анодом. Уменьшение межэлектродного расстояния ведет к уменьшению электрического сопротивления, а, следовательно, к местному увеличению плотности тока. Последнее в свою очередь обуславливает ускоренное осаждение меди на дендрите и ускоренный его рост. Начавшийся рост дендрита в конечном итоге может привести к короткому замыканию между катодом и анодом. При наличии дендритов сильно развитая поверхность катода удерживает большое количество электролита и плохо промывается, что не только ухудшает качество товарных катодов, но и может вызвать брак катодной меди по составу.

Ухудшение качества товарных катодов в условиях Цеха электролиза меди Балхашского медеплавильного завода зависит от многих факторов, начиная от исходного сырья, ведения технологии и некоторых показателей процесса:

- неровность поверхности катодных основ;
- обслуживания серий;
- образования плавучих шламов за счет появления труднорастворимых соединений сурьмы и мышьяка;
- состав и показатели электролита;
- пассивация анодов;
- увеличение вязкости электролита за счет увеличения концентрации никеля, сульфатной группы и охлаждения электролита;
- повышение или понижение содержания ПАВ (тиомочевины, желатина);
- попадание смазочных масел в электролит, вызывающих флотацию тонкодисперсных частиц шлама.

Для производства катодных основ в электролитном цехе выделяются серии ванн отдельной циркуляцией и режимом, несколько отличным от режима в товарных сериях. Такие серии называются матричными сериями; циркуляция, объединяющая матричные серии, называется матричной циркуляцией. В ваннах этих серий на специальных катодах — матрицах — наращивают катодные основы.

Особый режим технологического процесса в матричных сериях необходим для получения катодных маточных основ, удовлетворяющих следующие требования:

- поверхность должна быть сплошной и ровной, так как неровности при осаждении меди в товарных ваннах приводят к образованию наростов,

снижающих качество катодов и ухудшающих технико-экономические показатели электролиза (снижается использование тока, повышаются потери меди и благородных металлов и др.);

- листы должны обладать высокой прочностью и эластичностью, чтобы изготовленные из них катодные ушки (для подвески катодов на ломики), выдерживали вес тяжелых катодов;

- лист должен иметь толщину, достаточную для того, чтобы ушки были прочными и не обрывались под нагрузкой катодов, несмотря на химическую и электрохимическую коррозию на границе электролита - воздух. Толщина маточного катода должна быть достаточной также и для того, что бы он был способным сохранять приданную ему форму после выправления;

- по химическому составу матричные листы должны соответствовать требованиям ГОСТ 859. Вес одной основы от 3 кг до 6 кг, толщина от 0,8 мм до 1,0 мм. Во время съема листы (осадки) сортируются. Листы, имеющие обрыв углов до 100 мм, считаются вторым сортом. Обрыв кромок листов может быть до 50 мм. На кромках листов не допускается наличие оставшегося скрапа.

После загрузки анодами ванны завешивают маточными катодами. Катодные основы, предварительно выправленные и завешенные на специальных стеллажах (катафалках), доставляются к серии мостовым краном. Стеллаж ставят на одну из ванн завешиваемой серии. Электролизник водных растворов осторожно снимает со стеллажа маточные катоды одновременно по 3—4 шт и подает рабочему — электролизнику водных растворов, который опускает их в ванну между анодами и катодами. Очень важно при завеске соблюдать одинаковые расстояния между анодами и катодами. После завески катодных основ во все ванны серии и нагрева электролита до 59-63⁰С включают электрический ток. В первый период работы серии в большей или меньшей степени короткие замыкания неизбежны, так как маточные катоды «пружинят» и их полотна не могут быть ровными. Через некоторый период после включения тока, когда катоды покроются достаточным слоем металла и потеряют способность «пружинить», производят их правку. На Балхашском заводе правка выполняется через 2—4 ч после включения тока (в зависимости от плотности тока). Для правки электролизник водных растворов поднимает каждый катод из ванны и при помощи «правилки» выравнивает его полотно. За сериями, находящимися «под током», электролизники водных растворов устанавливают строгий контроль: ликвидируют имеющиеся короткие замыкания между электродами соседних ванн, а также между анодами и катодами в ванне; устраняют причины, мешающие хорошему контакту электродов; центруют электроды по отношению к боковым стенкам ванны.

Наличие коротких замыканий электролизники водных растворов определяют при помощи термоиндикаторных покрытий (по изменению

цвета). В случае отсутствия термоиндикаторной краски короткие замыкания определяются при помощи специального прибора – электрощупа.

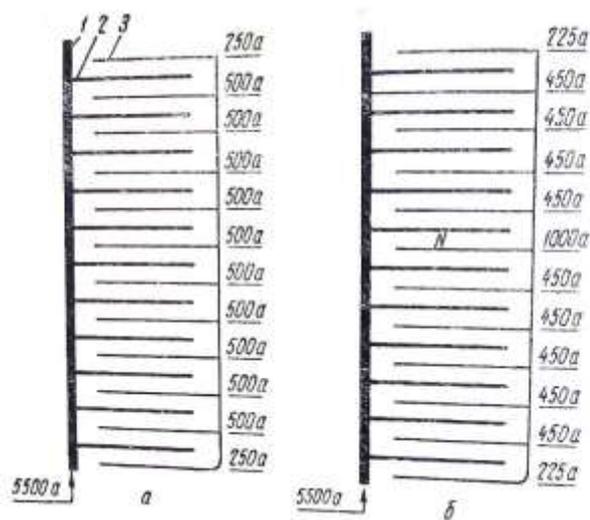
Правка катодов - одна из важнейших операций, и от ее качества зависит использование тока.

Причиной образования некачественного катодного осадка (дендритов и шишек) можно связать с состоянием электролита. Это подтверждается тем, что в процессе электролитического рафинирования меди основные требования, предъявляемые к электролиту, являются его высокая электропроводность (низкое электрическое сопротивление) и чистота. На практике не совсем удается четко соблюдать требования по чистоте электролита, так как по мере прохождения окислительно-восстановительных реакций, сопровождаемых с растворением примесей анодной меди наряду с медью и переходом их в электролит. Кроме того, на чистоту электролита и его электропроводность оказывает влияние различных добавок.

Известно, что для устранения пассивации анода на практике широко применяют ПАВ, как тиомочевина, столярный клей, желатин, сульфитный щелок и др. Одно из объяснений механизма действия поверхностно-активных веществ заключается в том, что они адсорбируются на наиболее активных частях поверхности и при этом вызывают местное повышение электролитического сопротивления, что и препятствует росту дендрита. В результате поверхность катодов получается более ровной, а катодный осадок более плотным. После выравнивания катодной поверхности коллоидная добавка десорбируется в электролит. Среди них в БМЗ не применяют сульфид-целлюлозные щелоки, так как выявлены их отрицательные влияния, связанные с загрязнением электролита, трубопроводов, баковой аппаратуры, образование большого количества пены на поверхности электролита. На многих заводах их заменили тиомочевинной. Тиомочевина проявляет слабые поверхностно-активные свойства, однако хемосорбируясь на поверхности и анодной, и катодной меди, способствует активации растворения меди на аноде, и параллельно, приравниванию поверхности катодного осадка. При этом, выявлено, что действия тиомочевинны на качество катодного осадка зависит от ее концентрации – при малых концентрациях адсорбируется на катоде и взаимодействуя с медью (II) окисляется и приводит к образованию дендритов с блестящими кристаллами, а при больших концентрациях может привести к образованию сульфидов меди и получению мелкозернистого осадка со сферическими дендритами, края катодов становятся бархатистыми, центр - блестящий со слабо выраженной кристаллической структурой. Отсюда видно, что для устранения пассивации анода и параллельно для получения качественного катодного осадка необходимо поддерживать оптимальное содержание ПАВ в электролите. При этом создание условий для адсорбции тиомочевинны на катоде является обязательным, так как от этого зависит размер зерен и структура катодного осадка. Применение тиомочевинны совместно с клеем или желатином дает положительные результаты: катодный осадок получается ровным и плотным даже при

повышенных плотностях тока и количество газов на катодах уменьшаются в 3 раза.

Плотность тока (сила тока, отнесенная к общей рабочей поверхности анодов или катодов) - основной параметр технологического процесса. При электролизе меди показателем плотности тока всегда считают катодную плотность тока, выраженную в амперах на 1 м^2 площади поверхности катодов.



а - ванна работает нормально, б - ванна имеет короткое замыкание (N),
1 - анодная шина, 2 - анод, 3 - катод

Рисунок 3.1 – Распределение тока в ванне

От плотности тока зависят следующие основные технические показатели процесса электролиза:

- расход электроэнергии на единицу продукции: чем выше плотность тока, тем больше расход электроэнергии;
- расход пара на подогрев электролита: чем выше плотность тока, тем меньше расходуется пара, так как при этом выделяется больше джоулева тепла;
- использование тока: чем выше плотность тока, тем ниже его использование;
- потери благородных металлов увеличиваются с повышением плотности.

Следовательно, все приведенные показатели, за исключением расхода пара, с повышением плотности тока ухудшаются. При низкой плотности тока эти показатели улучшаются.

Таблица 3.1 – Нормы ПАВ, г/т катодов

Завод	Тиомочевина	Желатин	Порошок «Лотос»	Клей
Общий	90-120	85-115	45-50	-

Таблица 3.2 – Нормы ПАВ, г/т катодов (в условиях БМЗ)

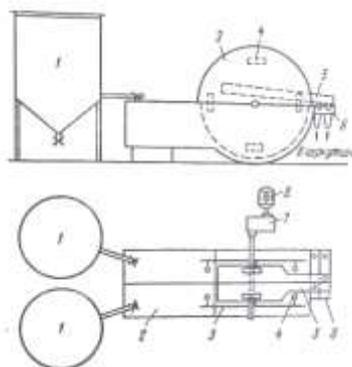
Завод	Тиомочевина	Желатин
Балхашский	103-105	109-110

Сравнивая данные таблиц 2.1 и 2.2, можно увидеть, что количество ПАВ, применяемого в БМЗ сравнительно низкие. Это зависит от состава электролита, плотности тока - чем она выше, тем больше вводят ПАВ, и многих других факторов. Эффективность воздействия ПАВ зависит от способа их приготовления и введения в электролит - нельзя растворять их в горячей воде. На БМЗ ПАВ предварительно размочат в теплой воде с температурой 25-30⁰С в течение 16-20 ч., затем растворяют их в той же воде при нагревании до 65-70⁰С, полученный раствор разбавляют и вводят в электролит до 0,6-0,8 м³ на каждую циркуляцию.

Таблица 3.3 – Добавки коллоидных добавок (в условиях БМЗ)

Тиомочевина - реактив, CH ₄ N ₂ S	ГОСТ 6344-73, чистый	Блестящие бесцветные кристаллы	CH ₄ N ₂ S не менее 97,5%	Хорошо растворим в воде
Желатин	ГОСТ 11293-89, технических марок Т-11, Т-9, Т-7, Т-4, Т-2,5	Гранулы, крупинки, пластинки, порошок, хлопья, чешуйки от светло желтого до светло-коричневого цвета	Значение рН 1% раствора от 5 до 7, влага не более 16%	Размер частиц не более 10мм, массовая доля частиц менее 0,5 мм - не более 48 %
Порошок стиральный	ГОСТ 25644-96 «Лотос»	Гранулы от белого до серого цвета	Высокомолекулярное поверхностно-активное вещество	-

Таким образом, суточную норму ПАВ вводят в электролит непрерывно в течение суток, а не крупными порциями с перерывами. Для равномерного ввода ПАВ в электролит на Балхашском медеплавильном заводе внедрены механические дозаторы.



1 – бачки, 2 – резервуар, 3 – диски, 4 – стаканчики, 5 – наклонный желоб, 6 – лотки, 7 – редуктор, 8 – мотор

Рисунок 3.2 – Дисковый дозатор

Также на образование дендритов и шишек на катоде влияет концентрация никеля, мышьяка, сурьмы в электролите. Отрицательное влияние никеля может возникать только в том случае, если его концентрация превышает 12-20 г/дм³. Ниже, в таблице 2.4 приведен состав электролита БМЗ. В ней видно, что содержание никеля в электролите БМЗ очень низкое – 2,35 г/л. Отсюда видно, что данный фактор не оказывает особое влияние на качество катодного осадка.

Таблица 3.4 – Состав электролита, г/л (применяемый на БМЗ)

Компоненты	Показатели
Медь Cu	39,68
Серная кислота H ₂ SO ₄	112,98
Сульфат-ион SO ₄ ⁻²	218,15
Никель Ni	2,35
Мышьяк As	4,49
Сурьма Sb	0,27
Железо Fe	2,6
Магний Mg	0,88
Алюминий Al	0,92
Кальций Ca	0,52
Цинк Zn	0,49

Из таблицы 2.4 также видно, что в электролите БМЗ содержания мышьяка (4,49 г/л) и сурьмы (0,27 г/л) намного выше. Известно, что мышьяк и сурьма, имея наиболее близкий потенциал к потенциалу меди в сульфатном растворе, относятся к вредным примесям. Подробнее рассмотрим их влияния. При анодном растворении меди эти элементы переходят в раствор в виде трехвалентных ионов, образуя сульфаты типа Me₂(SO₄)₃. Часть из них окисляется кислородом воздуха до пятивалентных соединений Me₂(SO₄)₅, а

часть подвергается гидролизу образуя Me_2O_3 . Из-за того, что в условиях электролиза реакции гидролиза не идут до конца, окислившиеся на аноде мышьяк и сурьма распределяются между шламом и раствором как в форме ионов, так и в форме коллоидных, мелкодисперсных взвешенных частиц (плавучие шламы). Величины растворимости мышьяка и сурьмы в электролите с содержанием 32 г/л Cu и 100 г/л H_2SO_4 , равны As - 7,0 г/л и Sb - 0,2 г/л, а при содержании в электролите Cu 40 г/л и H_2SO_4 180 г/л и при 50 °С обнаружены соединения Cu_3As , Sb_2O_3 , $SbAsO_4$ [4]. В таблице 2.5 приведены степень распределения мышьяка и сурьмы между раствором и шламом.

Таблица 3.5 – Содержание As и Sb в аноде и степень их распределения по продуктам электролиза

Компоненты	As	Sb
Содержание в аноде, %	0,05	0,06
Распределение, %:		
в раствор	70	40
в шлам	30	60

Из этого можно сделать вывод, что мышьяк и сурьма при растворении анода частично переходят в раствор, частично в шлам, и частично образуют «плавучие шламы», увлекая часть меди. Присутствие металлической меди в плавучем шламе связано с образованием гидрофобных микрочастиц металлической меди (I), и за счет этого частицы данного шлама хорошо проводят ток. Находясь в форме взвесей, плавучие шламы сначала закрепляются на поверхности катода, являясь центрами образования кристаллов, приводит к зарастанию кристаллов меди до образования дендритов и шишек, увеличивая шероховатость поверхности катодного осадка. Такой осадок, кроме других примесей, всегда богаче благородными металлами, чем ровный осадок - концентрация золота в шишках в 300 раз больше. Таким образом, появление плавучих шламов приведет не только к образованию некачественных осадков, но и к безвозвратным потерям благородных металлов с ними.

Формирование плавучих шламов связано не только с мелкодисперсными соединениями мышьяка и сурьмы, но и с пассивацией анодов, а продолжительность пребывания частиц шлама в таком взвешенном состоянии зависит от размера и природы частиц, от плотности электролита, скорости его циркуляции и ряда других факторов.

Известно, что по мере накопления мышьяка и сурьмы вводят в электролит в небольшом количестве ионы хлора для частичного их осаждения. При этом хлор-ион в малых дозах может оказать полезное действие на структуру катодного осадка, а в больших – приведет к образованию игольчатых осадков на катоде. Оптимальной концентрацией

ионов хлора является - 20-40 мг/л, при плотности электролита 1,2 г/см³ это соответствует к 0,0017-0,0033%.

Вывод: В процессе электролиза на поверхности катода могут образовываться дендриты, что не только ухудшает качество товарных катодов, но и может вызвать брак катодной меди по составу. Выявлено, что причины образования некачественного катодного осадка (дендритов и шишек) в условиях Балхашского медеплавильного завода связаны в основном с состоянием электролита, в том числе концентрации в нем ПАВ, хлор-ионов, мышьяка и сурьмы [7-12].

4 Разработка способа улучшения структуры катодного осадка, позволяющего уменьшить дендритообразование при электролитическом рафинировании меди

Одним из основных направлений в развитии технологии электролитического рафинирования является – интенсификация процесса электролиза.

Интенсификацию (ускорение) процесса электролитического рафинирования меди с получением качественных катодных осадков можно осуществить несколькими способами.

Одним из наиболее распространенных методов является повышение плотности тока на ваннах за счет увеличения подаваемой силы тока. Увеличение плотности на действующих ваннах со 180 до 280-300 А/м² позволяет повысить производительность цехов на 30-40% (смотреть режимную карту Цеха электролиза меди).

Однако чрезмерное увеличение плотности тока без принятия специальных мер ведет к снижению качества получаемой меди. Повышение плотности тока дает должный эффект только при одновременном изменении скорости и характера циркуляции электролита [2].

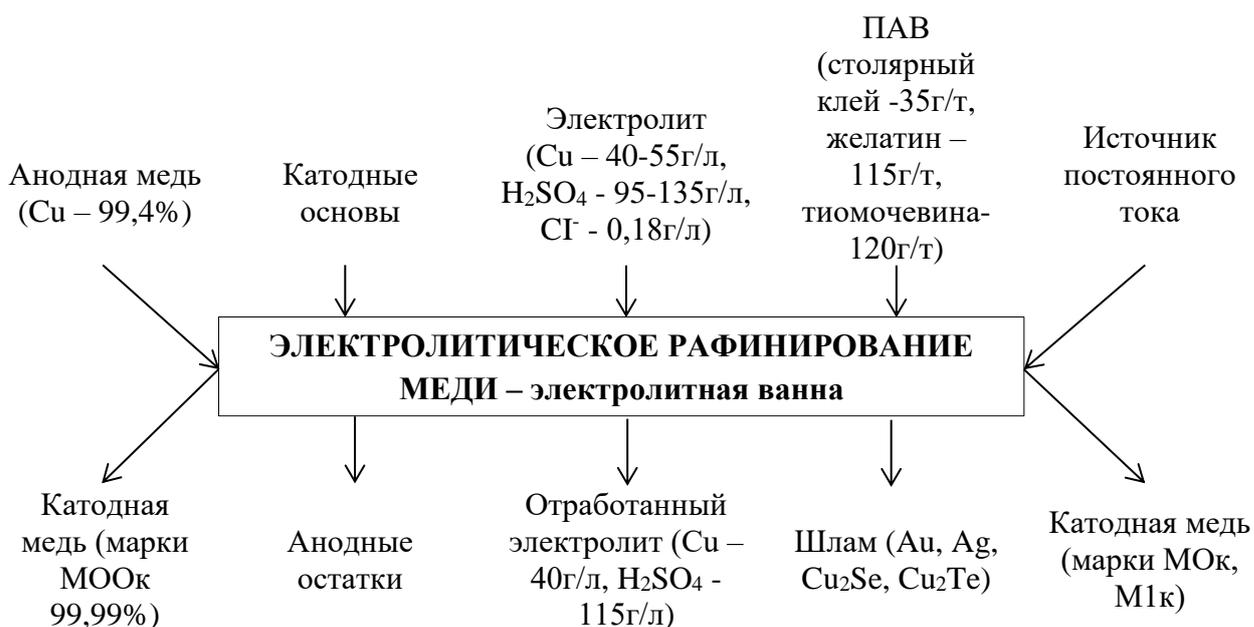


Рисунок 4.1 – Традиционная технологическая схема производства катодной меди электролизом

Согласно рисунка 4.1 в качестве исходного сырья в процесс электролиза меди поступает анодная медь, катодные основы, электролит, поверхностно-активные вещества и подается электрический ток. Ранее в условиях Балхашского медеплавильного завода в качестве ПАВ использовали столярный клей – 35г/т, желатин – 115г/т, тиомочевину – 120г/т при плотности тока 180А/м². Одной из причин образования

некачественного катодного осадка (дендритов и шишек) связана с концентрацией ПАВ. Также добавка хлор-иона в больших дозах могут частично устранить влияния мышьяка и сурьмы на качество катодов и составляет $Cl^- - 0,18\text{г/л}$.

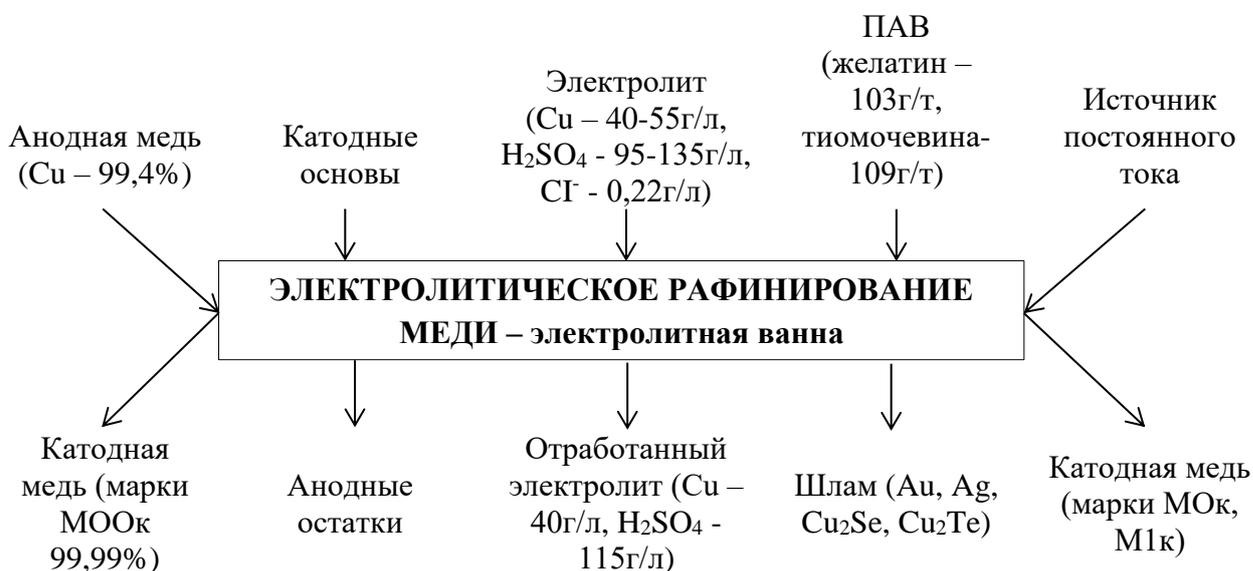


Рисунок 4.2 – Предлагаемая технологическая схема производства катодной меди электролизом

На сегодняшний день в цехе электролиза меди БМЗ согласно рисунка 4.2 увеличилась плотность тока до $280-350\text{А/м}^2$ и уменьшилась концентрация ПАВ, то есть желатин до 103г/т , тиомочевина до 109г/т и исключили использование столярного клея. Также концентрация хлор-иона увеличилась до $0,22\text{ г/л}$.

Сравнивая таблицы 4.1 и 4.2 можно сделать вывод:

Установлена зависимость концентрации ПАВ, хлор-иона и плотности тока – чем меньше плотность тока, тем больше должно быть концентрации ПАВ, или наоборот. При высокой плотности тока и низкой концентрации ПАВ, уменьшается выход бракованной меди (с дендритами и шишками).

Таблица 4.3 – Выход катодной меди в годные (в условиях БМЗ)

Марка меди	При низкой плотности тока и повышенном содержании ПАВ		Про повышенной плотности тока и низком содержании ПАВ	
	План, %	Факт, %	План, %	Факт, %
МООк	87	87	87	90
МОк	11	11	11	9
М1к	2	2	2	1

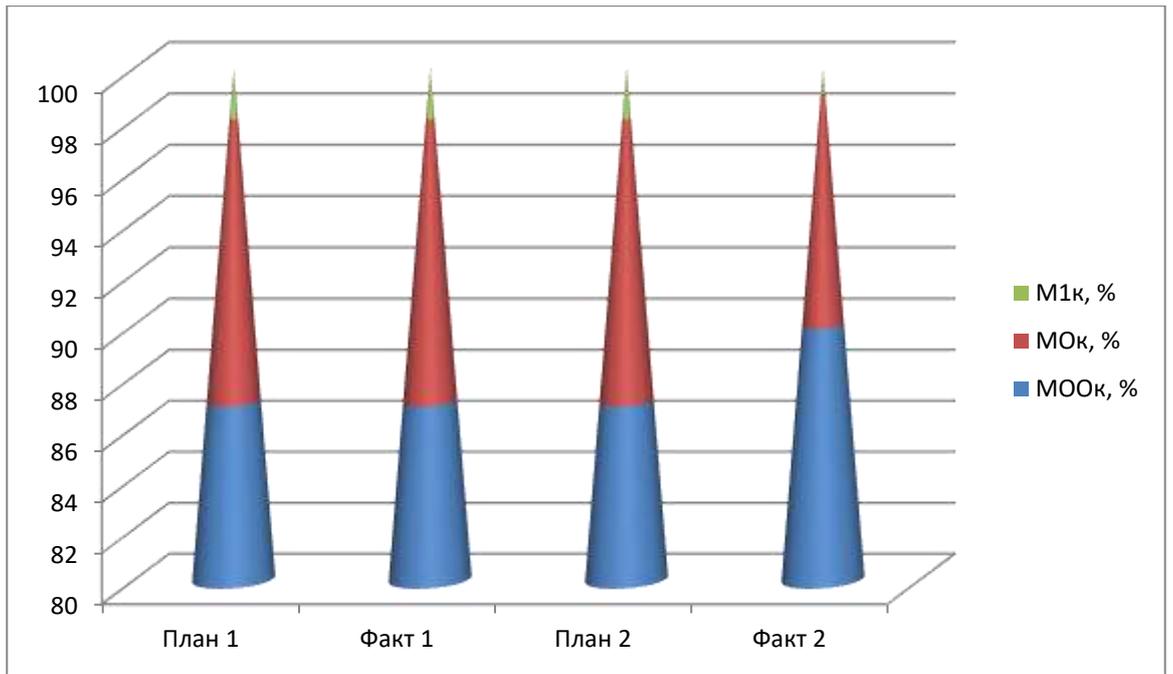


Рисунок 4.3 – Выход катодной меди в годные (в условиях БМЗ)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении данной диссертационной работы на тему «Изучение ингибиторов дендритообразования при электролитическом рафинировании меди» мною были выполнены следующие работы.

Изучена современная схема производства меди пирометаллургическим способом. При этом выявлено, что для получения высоких технико-экономических показателей при электролизе меди необходим высокий уровень технологического процесса, который не может быть достигнут без систематического и точного контроля.

Катоды считаются доброкачественными в том случае, если они соответствуют требованиям ГОСТа.

Проведены экспериментальные исследования процесса электролитического рафинирования меди и факторов, способствующих к появлению дендритов и шишек на поверхности катодного осадка. При этом установлено, что причинами образования некачественного катодного осадка (дендритов и шишек) в условиях Балхашского медеплавильного завода связаны в основном с состоянием электролита, в том числе концентрации в нем ПАВ, хлор-ионов, мышьяка и сурьмы.

При проведении экспериментов по выявлению ингибиторов дендритообразования и определение оптимальных параметров были определены состав электролита, а также концентрация подаваемых коллоидных добавок.

В результате проведенных исследований была разработана новая технология, предусматривающая улучшение структуры катодного осадка, позволяющая уменьшение дендритообразования при электролитическом рафинировании меди:

- что при низкой концентрации тиомочевины 103 г/т катода и желатина 109 г/т катода устраняются дендритообразования;
- также установлена зависимость концентрации ПАВ и плотности тока – чем меньше плотности тока, тем больше должно быть концентрация ПАВ;
- содержания мышьяка и сурьмы в электролите БМЗ немного выше (4,49 г/л и 0,27 г/л, соответственно). Эти примеси способны образовать «плавающие шламы», которые приводят к зарастанию кристаллов меди до образования дендритов и шишек;
- добавка хлор-иона в больших дозах могут частично устранить влияния мышьяка и сурьмы на качество катодов.

В ходе проведения исследований мною была опубликована научная статья на Международной научно-практической конференции «Ұлытау - Қазақстан металлургиясының бесігі», посвященной к 110-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки Казахской ССР, члена-корреспондента Академии Наук Казахской ССР, доктора технических наук, профессора Ибрагима Абылгазиевича Онаева в секции «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» на тему: «Обзор и анализ данных об образовании дендритов и шишек на поверхности катодов в процессе электролитического

рафинирования меди», авторы - П.Х. Абкеева, Л.Т. Бошкаева, А.Н. Таймасова, Д.А. Айдарханов, Е.Б. Елтай (Satbayev University, Республика Казахстан, г. Алматы).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Баймаков Ю.В., Журин А.И. «Электролиз в гидрометаллургии» - Metallurgizdat, 1963 – 616с.
- 2 Ванюков А.В., Уткин Н.И. «Комплексная переработка медного и никелевого сырья», Metallurgiya. 1988 – 422с.
- 3 ГОСТ 1639-2009 Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации – «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия», Издательство официальное – Москва Стандартинформ 2011.
- 4 ГОСТ 546-2001 Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации – «Катоды медные. Технические условия», Издательство официальное – Минск.
- 5 ГОСТ 859-2014 Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации – «Медь. Марки», Издательство официальное – Москва Стандартинформ 2015.
- 6 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. «Теория гидрометаллургических процессов» - Metallurgiya, 1983 -424с.
- 7 Исаков В.Т. «Электролиз меди» - Metallurgiya, 1970 – 220с.
- 8 Лошкарев М.А., Озеров А.М., Кудрявцев Н.Т. «Дисперсные отложения металлов при высоких плотностях тока», Журнал прикладной химии. 1949 - 249-306с.
- 9 Мурашова И.Б., Помосов А.В., Тишкина Т.Н., Философова А.Б., Титова Е.А. «О структуре дисперсного осадка меди при электроосаждении из сульфатного раствора», Электрохимия. 1983. 1491-1497с.
- 10 Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Рудой В.М. «Динамика роста дендритного медного осадка при разных токах и концентрациях в растворе сульфата меди», Электрохимия. 2010 - 610 – 617с.
- 11 Набойченко С.С., Смирнов В.И. «Гидрометаллургия меди» - Metallurgiya, 1974 – 272с.
- 12 Технологический регламент по безопасному ведению производственного процесса при получении катодов медных в Цехе электролиза меди ТР-ТОО-KS-БМЗ-04-2021.
- 13 Сайт ТОО «Корпорация Казахмыс» <https://www.kazakhmys.kz/ru/>

Приложение А

КАЗАХСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТЕРЛІГІ
Қ.Б. Сейіташтың Қазақ ұлттық техникалық университеті университеті
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахской национальной академической технической университет им. К.Б. Сейташты
MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
Kazakh national research technical university named after K.B. Satpaev

Қазақ КСР ғылым және жоғары білім министрлігі, Қазақ КСР Ғылым Академиясының
академиктері-ағартушы, профессоры-технологиялық академиктері, профессоры-инженерлері
ОБАЕВТЫҢ туғанына 110 жыл тойына арнап
«УДЫТАУ-ҚАЗАҚТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІЗІ»
заңнамалық ғылым – практикалық конференциясының
СЫМБЕТТЕРІ

ТРУДЫ
Международной научно-практической конференции
«УДЫТАУ-ҚАЗАҚТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІЗІ»
посвященной к 110-летию со дня рождения знаменитого деятеля науки Казахстана КСР,
члена-корреспондента Академии Наук Казахской ССР, доктора технических наук,
профессора
Нырысхан Абылайұлы ОБАЕВА

PROCEEDINGS
International scientific and practical conference
“UDYTAV - CRADLE OF METALLURGY IN KAZAKHSTAN”
dedicated to the 110th anniversary of the birth of the Honored Scientist of the Kazakh SSR,
corresponding member of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Doctor of Technical
Sciences, Professor

Nyryskhan Abylayuly OBAEV

08-19 мамыр 2023 жыл, Қ.Б. Сейіташтың ҚазҰТУ, ТМБ, Мемлекеттік алаңы
08-19 мая 2023 год, КазНТУ им. К.Б. Сейташты, ТМБ, Ассамблея залы
May 08-19, 2023, KazNRTU named after K.B. Satpaev, Mining and metallurgical building,
Assembly Hall

Алматы, 2023

СЕКЦИОНАЛДЫҚ МЕТАЛЛУРГИЯ И ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Айман А., Машабаев Г.К., Шарипов Р.К. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОКСИДНЫХ НИВЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ (ЛАТЕРИТНЫХ) РУД.....	67
Абдиев Н.Х., Демисева Э.Т., Байбасова А.М., Аманжолов Д.А., Есетов Е.И. ОБЗОР И АНАЛИЗ ДАННЫХ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ДИЗЕРИТОВ И ПИПЕК НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ.....	72
Шоено В.М., Давыдов Е.Е., Каримов Р.Е. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ КРЕКОТЛЕ АСМЕСТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА (ПРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ).....	78
Какаров А.А., А.А.Жолдыс, Н.В.Ордынская ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПОСОБА СТЕКАНИЯ ВОЛОЩАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС.....	83
Джунушев А.А., Давыдов Е.Е., Байбасова А.М. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА.....	88
Давыдов С.А., Салықов А.М., Қыдырбеков Н.К., Қыдырбеков С.В., Абдықалиев Р.А. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СИНЦИТ - КАСИНИТОВЫХ БОКСИТОВ.....	93
Қыдырбеков Н.К., Қыдырбеков С.В., Қыдырбеков Р.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПИПИКОВ КАЗАХСТАН КАЗИТ ЖАГДАЙЫН ТАЛДАУ.....	97
Қабдиров Т.М., И.И. Давыдов, Б.С. Давыдов, Д.А. Давыдов, А.Р. Аманжолов ИСТЕЖІЛЕНДІРІЛГЕН ТИПТІК АЭС ТРАНСІЕНТОВ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	104
Қыдырбеков А.В., Аманжолов Д.А., Қыдырбеков Р.М. КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАФИНИРОВАНИЯ ПЕРИНОГО АЛЮМИНИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	110
Давыдов С.А., Шалықов А.М. ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПУШЬКИ ОТ ИНОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СХЕМАХ ОБОГАЩЕНИЯ ТОНОКОРЕННЫХ СЛАБОМАГНИТНЫХ РУД.....	116
Молык Н.Д., Самарова А.В., Байбасова А.А. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПИТАНОМАГНИТНОГО.....	121
Муратов Н.М., Шоено В.М., Шарипов Р.К. ТЕХНОЛОГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ БОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРОСПЛАВОВ.....	126
Муратов Н.М. ФЕРРОСПЛАВОВАЛДЫҒЫН ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИ АРНАЛҒАН КОМПЛЕКТИ ТОҒЫСМАЗДЫҒЫН ҒЫЛЫМИ АНАЛИЗДЕУ.....	131
Абылайбергали Н.А., Шалықов А.М., Қыдырбеков Р.М., Қыдырбеков С.В. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФЕРРОСПЛАВОВ С НЕЖЕЛЕНЫМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.....	136
Қыдырбеков А.М., Шоено В.М., Аманжолов Д.А. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИСТОГО ФЕРРОСПЛАВА ИЗ КРЕКОТ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧЛИВАНИЯ МЕДНЫХ РУД.....	142
Сарыбаева К.А., Жолдысбайбеков Н.Р., Давыдов С.А. ОЦЕНКА РИСКОВ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЧС И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ.....	147

УДК 669.7.068.06

ОБЗОР И АНАЛИЗ ДАННЫХ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ДИЗЕРИТОВ И ПИПЕК НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ

R.N. Abdieva, L.T. Baskharov, A.N. Taisanov, D.A. Akharkhanov, E.B. Esetov
Satpaev University, Respublika Kazakhstan, г. Алматы
abdieva@mail.ru

Аннотация. В статье приведен обзор и анализ теоретических и производственных данных для выявления причин образования дизеритов и пипек на поверхности катодов меди во время электролитического рафинирования медной меди в условиях Казахского металлургического завода (ЗМЗ – БМЗ). На основе литературных данных сделан анализ факторов, приводящих к дизеритобразованию в анодных растворах медной меди. Выявлено, что в условиях БМЗ наиболее благоприятными условиями для образования пипек являются повышенная концентрация меди в анодном растворе и высокая температура. Кроме того, сравнительно высокая концентрация окислительно-восстановительного потенциала (ионы – ПАВ), присутствующая в анодном растворе, также может служить причиной образования пипек. Выявлено, что наиболее благоприятными условиями для образования пипек являются повышенная температура и повышенная концентрация меди в анодном растворе. **Ключевые слова:** медь, электролит, электролитическое рафинирование, анод, катод, дизерит, пипек, ПАВ, медный, концентрат.

Свойства меди – высокая электро- и теплопроводность, коррозионная стойкость и способность образовывать межметаллические соединения с другими металлами позволяют применять ее во всех отраслях. В технологии получения первичной меди выщелачивание и при первичную медь подвергают обжигу в электролитическому рафинированию, так как эти процессы позволяют получить более чистую медь и параллельно извлечь сопутствующие драгоценные и редкие металлы.

При электролитической рафинировании меди в анодном растворе – медный концентрат, который образуются в результате процесса выщелачивания меди – электролитическому рафинированию медной меди. Химический состав анодных медных БМЗ приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав анодных медных (полученной на БМЗ), %

Медь медь	Cu	SS	As	Fe	Ni	Pb	Sb	S	Zn	P	прочие
МООК	99,99	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,1

Электролитическое рафинирование – сложный процесс, требующий большого количества энергии и сырья, а также тщательного соблюдения технологического режима [1]. Для осуществления электролитического рафинирования медной меди, медный концентрат подвергают обжигу, окислению в окислительном растворе, затем осуществляют электролитическое рафинирование. В анодном растворе медный концентрат окисляется до медных ионов – катодных медных. При выщелачивании меди в анодном растворе происходит электролитическое рафинирование меди на аноде, при этом катодная медь переходит в анодный раствор. В таблице 2 приведены основные показатели данного процесса по данным 3-х заводов.

[1] Зингаров Е.В., Марченко Н.В. Определение оптимального состава электролитического раствора меди для получения кристаллического анода при электролитическом рафинировании меди // И. Сибирский Ученый Журнал. – 2019, № 33. С. 1013-1019.

[2] Рахимов А.А., Шарипов Р.К., Давыдов С.А. и др. Анализ электролитического рафинирования меди (Часть II) [Электронный ресурс]. – Алматы: ИИТ, 2014.

[3] Технологический регламент по технологии медного электролитического рафинирования меди в Цехе электролитической рафинирования меди Казахского металлургического завода, 2021.

Мысль электролитической рафинирование медной меди анодных медных концентратов или при электролитическом рафинировании медной меди анодных медных концентратов

R.N. Abdieva, L.T. Baskharov, A.N. Taisanov, D.A. Akharkhanov, E.B. Esetov

Аннотация. В статье приведен обзор и анализ теоретических и производственных данных для выявления причин образования дизеритов и пипек на поверхности катодов меди во время электролитического рафинирования медной меди в условиях Казахского металлургического завода (ЗМЗ – БМЗ). На основе литературных данных сделан анализ факторов, приводящих к дизеритобразованию в анодных растворах медной меди. Выявлено, что в условиях БМЗ наиболее благоприятными условиями для образования пипек являются повышенная температура и высокая концентрация меди в анодном растворе. Кроме того, сравнительно высокая концентрация окислительно-восстановительного потенциала (ионы – ПАВ), присутствующая в анодном растворе, также может служить причиной образования пипек. Выявлено, что наиболее благоприятными условиями для образования пипек являются повышенная температура и повышенная концентрация меди в анодном растворе. **Ключевые слова:** медь, электролит, электролитическое рафинирование, анод, катод, дизерит, пипек, ПАВ, медный, концентрат.

Review and analysis of data on the formation of dezinterite and pipet on the surface cathodes in the process of electrolytic refining of copper

R.N. Abdieva, L.T. Baskharov, A.N. Taisanov, D.A. Akharkhanov, E.B. Esetov

The article presents a review and analysis of theoretical and production data to identify the causes of the formation of dezinterite and pipet on the surface of cathode deposits during the electrolytic refining of copper in the conditions of the Kazakh copper smelter (KazNRTU – BCS). Based on the literature data, an analysis was made of the factors leading to dezinterite formation in the production of cathode copper. It was found that under BCS conditions, a high content of anodic and anionic in the electrolyte can lead to the appearance of dezinterite, which acts as a source for the formation of dezinterite and pipet. In addition, a relatively low concentration of oxidizing reagents referred to as anafactants used as an additive can also cause the formation of dezinterite. The performed analysis of theoretical and production data will help in the future to study and determine inhibitors of dezinterite formation in the electrolytic refining of copper under BCS conditions.

Key words: copper, electrolyte, electrolytic refining, anode, cathode, dezinterite, pipet, surfactant, anionic, concentrate.

П.Х. Абкеева^{ID}, Л.Т. Бошкаева^{ID}, А.Н. Таймасова³, Д.А. Айдарханов^{ID},
Е.Б. Елтай^{ID}

Satbayev University, Республика Казахстан, г. Алматы
perizat_abkeeva@mail.ru

«Обзор и анализ данных об образовании дендритов и шишек на поверхности катодов в процессе электролитического рафинирования меди»

Аннотация. В статье приведены обзор и анализ теоретических и производственных данных для выявления причин образования дендритов и шишек на поверхности катодных осадков во время электролитического рафинирования анодной меди в условиях Балхашского медеплавильного завода (далее – БМЗ). На основе литературных данных сделан анализ факторов, приводящих к дендритообразованию в производстве катодной меди. Выявлено, что в условиях БМЗ высокое содержание мышьяка и сурьмы в электролите могут привести к появлению плавучих шламов, которые служат источником образования дендритов и шишек. Кроме этого, сравнительно низкая концентрация поверхностно-активных веществ (далее - ПАВ), используемых в качестве добавки, также могут служить причиной образования дендритов. Выполненный анализ теоретических и производственных данных поможет в дальнейшем изучить и определить ингибиторов дендритообразования при электролитическом рафинировании меди в условиях БМЗ.

Ключевые слова: медь, электролит, электролитическое рафинирование, анод, катод, дендриты, шишки, ПАВ, мышьяк, концентрация.

Свойства меди – высокая электро- и теплопроводность, коррозионная стойкость и способность образовывать высококачественные сплавы с другими металлами позволяют применять ее во всех отраслях. В технологии получения первичной меди выплавляемую из руд черновую медь подвергают огневому и электролитическому рафинированию, так как эти процессы позволяют получить более чистую медь и параллельно извлечь сопутствующие драгоценные и редкие металлы.

Цех электролиза меди БМЗ предназначен для выпуска товарной продукции – медных катодов, которые образуются в результате проведения технологического процесса - электролитического рафинирования анодной меди. Химический состав катодной меди БМЗ приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав катодной меди (получаемой на БМЗ),
%

Марка меди	Cu	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	Zn	P	прочие
МООК	99,99	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,1

Электролитическое рафинирование – сложный процесс, требующий больших материальных и энергетических затрат, а также тщательное соблюдение технологического режима [1]. Для осуществления электролитического рафинирования медные аноды, отлитые после огневого рафинирования, помещают в электролизные ванны, заполненные сернокислым электролитом. В ваннах между анодами располагаются тонкие медные листы – катодные основы. При включении ванн в сеть постоянного тока происходит электрохимическое растворение меди на аноде, перенос катионов через электролит и осаждение ее на катоде [2]. В таблице 2 приведены основные показатели данного процесса по данным 3-х заводов.

Таблица 2 – Показатели процесса электролиза меди

Заводы	Температура, °С	Плотность тока, а/м ²	Скорость циркуляции, л/мин	Подача электролита в ванны
Балхашский	53	213	18	Снизу
Пышминский	59	230	16	Снизу
Норильский	59	185	17	Сверху

В результате электролитического рафинирования получают катодную медь, шлам, отработанный электролит и анодный скрап. Необходимо отметить, что катодная медь (марки Моок с 99,99% меди) БМЗ считается одним из качественных в мире и по составу соответствует эталону меди на Лондонской бирже металлов.

Несмотря на полную изученность процесса электролитического рафинирования анодной меди и получения на катоде чистой меди (марки Моок с 99,99% Cu), часть катодного осадка на БМЗ выходит из процесса некачественным (катодный брак) и отправляется на переплав за счет образования дендритов и шишек на поверхности катодного осадка. В последние годы наблюдается рост количества таких некачественных катодных осадков. Это, в свою очередь, приводит к ухудшению качества катодных осадков, увеличению содержания примесей в катодной меди, снижению катодного выхода по току, повышению расхода энергии при электролизе и при переплавке этих некачественных катодов. Для выяснения причин этого явления, нами был проведен обзор и критический анализ литературных данных по образованию дендритов и шишек на поверхности катодов в процессе электролитического рафинирования меди. Изучение

причин и определение ингибиторов дендритообразования при электролитическом рафинировании меди позволяет уменьшить количество некачественных катодных осадков в условиях БМЗ и поэтому является актуальной.

Из анализа литературных данных стало известно, что образование дендритов и шишек на поверхности катодов в процессе электролитического рафинирования меди связаны с несколькими факторами, как:

- неровность поверхности катодных основ;
- образования плавучих шламов за счет появления труднорастворимых соединений сурьмы и мышьяка;
- пассивация анодов;
- увеличение вязкости электролита за счет увеличения концентрации никеля, сульфатной группы и охлаждения электролита;
- повышение или понижение содержания ПАВ (тиомочевины);
- попадание смазочных масел в электролит, вызывающих флотацию тонкодисперсных частиц шлама и др. [3-5].

Из перечисленных факторов ясно, что многие причины образования некачественного катодного осадка (дендритов и шишек) связаны с состоянием электролита. Это подтверждается тем, что в процессе электролитического рафинирования меди основные требования, предъявляемые к электролиту, являются его высокая электропроводность (низкое электрическое сопротивление) и чистота. На практике не совсем удается четко соблюдать требования по чистоте электролита, так как по мере прохождения окислительно-восстановительных реакций, сопровождаемых с растворением примесей анодной меди наряду с медью и переходом их в электролит. Кроме того, на чистоту электролита и его электропроводность оказывает влияние различных добавок.

Рассмотрим некоторые факторы, связанные с образованием дендритов и шишек на катоде. Первым из них является пассивация анода. Известно, что для устранения пассивации анода на практике широко применяют ПАВ, как тиомочевина, столярный клей, желатин, сульфитный щелок и др. Среди них в БМЗ не применяют сульфид-целлюлозные щелоки, так как выявлены их отрицательные влияния, связанные с загрязнением электролита, трубопроводов, баковой аппаратуры, образование большого количества пены на поверхности электролита. Во многих заводах их заменили тимочевинной. Тиомочевина проявляет слабые поверхностно-активные свойства, однако хемосорбируясь на поверхности и анодной, и катодной меди, способствует активации растворения меди на аноде, и параллельно, приравниванию поверхности катодного осадка. При этом, авторами работы [5] выявлено, что действия тиомочевины на качество катодного осадка зависит от ее концентрации – при малых концентрациях адсорбируется на катоде и взаимодействуя с медью (II) окисляется и приводит к образованию дендритов с блестящими кристаллами, а при больших концентрациях может привести к образованию сульфидов меди и получению мелкозернистого осадка со

сферическими дендритами, края катодов становятся бархатистыми, центр - блестящий со слабо выраженной кристаллической структурой. Отсюда видно, что для устранения пассивации анода и параллельно для получения качественного катодного осадка необходимо поддержать оптимальное содержание ПАВ в электролите. При этом создание условий для адсорбции тиомочевина на катоде является обязательным, так как от этого зависит размер зерен и структура катодного осадка. Применение тиомочевина совместно с клеем или желатином дает положительные результаты: катодный осадок получается ровным и плотным даже при повышенных плотностях тока и количество газов на катодах уменьшаются в 3 раза. В таблице 3 приведены виды и нормы добавок.

Таблица 3 – Нормы ПАВ, г/т катодов

Завод	Тиомочевина	Желатин	Порошок «Лотос»	Клей
Общий	90-120	85-115	45-50	-

Нормы ПАВ, выработанных многолетней практикой БМЗ, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Нормы ПАВ, г/т катодов (в условиях БМЗ)

Завод	Тиомочевина	Смесь столярного клея и желатина
Балхашский	60-80	50-80

Сравнивая данные таблиц 3 и 4, можно увидеть, что количества ПАВ, применяемого в БМЗ сравнительно низкие. Это зависит от состава электролита, плотности тока - чем она выше, тем больше вводят ПАВ, и многих других факторов. Эффективность воздействия ПАВ зависит от способа их приготовления и введения в электролит - нельзя растворять их в горячей воде. В БМЗ ПАВ предварительно размочат в теплой воде с температурой 25-30⁰С в течение 16-20 ч., затем растворяют их в той же воде при нагревании до 65-70⁰С, полученный раствор разбавляют и вводят в электролит до 0,6-0,8 м³ на каждую циркуляцию. Таким образом, суточную норму ПАВ вводят в электролит непрерывно в течение суток, а не крупными порциями с перерывами. Для равномерного ввода ПАВ в электролит на Балхашском медеплавильном заводе внедрены механические дозаторы [1].

Вторым фактором, влияющим на образования дендритов и шишек на катоде, является концентрации никеля, мышьяка, сурьмы в электролите. По мнению авторов работ [6, 7] отрицательное влияние никеля может возникать только в том случае, если его концентрация превышает 12-20 г/дм³. Ниже, в таблице 5 приведен состав электролита БМЗ. В ней видно, что содержание никеля в электролите БМЗ очень низкое – 2,35 г/л. Отсюда видно, что данный фактор не оказывает особое влияние на качество катодного осадка.

Таблица 5 – Состав электролита, г/л (применяемый на БМЗ)

Компоненты	Показатели
Медь Cu	39,68
Серная кислота H ₂ SO ₄	112,98
Сульфат-ион SO ₄ ⁻²	218,15
Никель Ni	2,35
Мышьяк As	4,49
Сурьма Sb	0,27
Железо Fe	2,6
Магний Mg	0,88
Алюминий Al	0,92
Кальций Ca	0,52
Цинк Zn	0,49

Из таблицы 2 также видно, что в электролите БМЗ содержания мышьяка (4,49 г/л) и сурьмы (0,27 г/л) намного выше. Известно, что мышьяк и сурьма, имея наиболее близкий потенциал к потенциалу меди в сульфатном растворе, относятся к вредным примесям. Подробнее рассмотрим их влияния. При анодном растворении меди эти элементы переходят в раствор в виде трехвалентных ионов, образуя сульфаты типа Me₂(SO₄)₃. Часть из них окисляется кислородом воздуха до пятивалентных соединений Me₂(SO₄)₅, а часть подвергается гидролизу образуя Me₂O₃. Из-за того, что в условиях электролиза реакции гидролиза не идут до конца, окислившиеся на аноде мышьяк и сурьма распределяются между шламом и раствором как в форме ионов, так и в форме коллоидных, мелкодисперсных взвешенных частиц (плавающие шламы). Величины растворимости мышьяка и сурьмы в электролите с содержанием 32 г/л Cu и 100 г/л H₂SO₄, равны As - 7,0 г/л и Sb - 0,2 г/л, а при содержании в электролите Cu 40 г/л и H₂SO₄ 180 г/л и при 50 °С обнаружены соединения Cu₃As, Sb₂O₃, SbAsO₄ [4]. В таблице 6 приведены степень распределения мышьяка и сурьмы между раствором и шламом.

Таблица 6 – Содержание As и Sb в аноде и степень их распределение по продуктам электролиза

Компоненты	As	Sb
Содержание в аноде, %	0,05	0,06
Распределение, %:		
в раствор	70	40
в шлам	30	60

Из этого можно сделать вывод, что мышьяк и сурьма при растворении анода частично переходят в раствор, частично в шлам, и частично образуют

«плавучие шламы», увлекая часть меди. Присутствие металлической меди в плавучем шламе связано с образованием гидрофобных микрочастиц металлической меди (I), и за счет этого частицы данного шлама хорошо проводят ток. Находясь в форме взвесей, плавучие шламы сначала закрепляются на поверхности катода, являясь центрами образования кристаллов, приводит к зарастанию кристаллов меди до образования дендритов и шишек, увеличивая шероховатость поверхности катодного осадка. Такой осадок, кроме других примесей, всегда богаче благородными металлами, чем ровный осадок - концентрация золота в шишках в 300 раз больше [5]. Таким образом, появление плавучих шламов приведет не только к образованию некачественных осадков, но и к безвозвратным потерям благородных металлов с ними.

Формирование плавучих шламов связано не только с мелкодисперсными соединениями мышьяка и сурьмы, но и с пассивацией анодов, а продолжительность пребывания частиц шлама в таком взвешенном состоянии зависит от размера и природы частиц, от плотности электролита, скорости его циркуляции и ряда других факторов.

Известно, что по мере накопления мышьяка и сурьмы вводят в электролит в небольшом количестве ионы хлора для частичного их осаждения. При этом хлор-ион в малых дозах может оказать полезное действие на структуру катодного осадка, а в больших – приведет к образованию игольчатых осадков на катоде. Оптимальной концентрацией ионов хлора является - 20-40 мг/л, при плотности электролита 1,2 г/см³ это соответствует к 0,0017-0,0033%.

Таким образом, из проведенного нами обзора и анализа теоретических и производственных данных в условиях БМЗ, можно сделать следующие выводы:

- процесс электролитического рафинирования меди в условиях БМЗ протекает при сравнительно низкой температуре (53 °С) по сравнению с другими действующими заводами (Норильский, Пышминский);

- выявлено, что причины образования некачественного катодного осадка (дендритов и шишек) связаны в основном с состоянием электролита, в том числе концентрации в нем ПАВ, хлор-ионов, мышьяка и сурьмы;

- норма ПАВ, используемого в БМЗ, сравнительно низкая (60-80 г/л тиомочевины и 50-80 г/л смеси столярного клея и желатина) по сравнению с нормой (где, концентрация тиомочевины составляет 90-120 г/л, желатина 85-115 г/л и порошка 45-50 г/л). При этом, малая концентрация ПАВ может привести к образованию дендритов с блестящими кристаллами, а большая концентрация – к образованию мелкозернистого осадка. В связи с этим нахождение наиболее оптимальной концентрации ПАВ и создание условий для адсорбции тиомочевины на катоде является обязательным и может устранить образования дендритов и шишек;

- сравнения влияния концентрации никеля, мышьяка, сурьмы в электролите показали, что в промышленном электролите БМЗ содержание

никеля не превышает 2,35 г/л, то есть при такой малой концентрации никель не оказывает особое влияние на качество катодного осадка;

- содержания мышьяка и сурьмы в электролите БМЗ намного выше - 4,49 г/л и 0,27 г/л, соответственно. Влияние мышьяка и сурьмы на дендритобразование связано с их способностью образовать «плавающие шламы», которые закрепляются на поверхности катода, и создавая центры кристаллов, приводят к зарастанию кристаллов меди до образования дендритов и шишек. Образование таких осадков вредны не только со снижением качества катодного осадка, но и с потерей благородных металлов с ними (концентрация золота в шишках в 300 раз больше);

- формирование плавающих шламов и пассивация анодов зависит не только от содержания мышьяка и сурьмы, но и от размера и природы частиц, от плотности электролита, скорости его циркуляции и ряда других факторов;

- добавка хлор-иона в больших дозах для частичного осаждения мышьяка и сурьмы могут также привести к образованию игольчатых осадков на катоде. Оптимальной концентрацией ионов хлора является - 20-40 мг/л, при плотности электролита 1,2 г/см³ это соответствует к 0,0017-0,0033%.

Литература

- 1 Исаков В.Т. «Электролиз меди», Металлургия, 1969 – 219с.
- 2 Ванюков А.В., Уткин Н.И. «Комплексная переработка медного и никелевого сырья», Металлургия, 1989 – 429с.
- 3 Гуро В. П., Хасполодов В. Ш., Агзамходжаев А. А., Хамраев С. С., Ибрагимова М. А. О применении ингибитора дендритообразования для электролитического рафинирования меди// Горный журнал → 2009 → №8
- 4 Останин Н.И., Рудой В.М., Останина Т.Н., Даринцева А.Б. Теория и технология получения цветных металлов электролизом // Уч.пособие. — Екатеринбург. : Изд-во Урал. ун-та, 2022.— 174 с.
- 5 Золотарева Е.В., Марченко Н.В. Определение оптимального состава поверхностно-активных веществ для получения качественных катодов при электролитическом рафинировании меди // Ж. Синергия Наук.: 2019, № 33, С.1013-1019.
- 6 Рюмин А.А., Скирда О.И., Ладин Н.А. и др. Способ электролитического рафинирования меди. Патент RU2233913. опубл. 10.08.2004.
- 7 Технологический регламент по безопасному ведению производственного процесса при получении катодов медных в Цехе электролиза меди Балхашского медеплавильного завода, 2021.

**P.H. Abkeeva, L.T. Boshkaeva, A.N. Taimasova, D.A. Aidarkhanov,
E.B. Yeltay**

Satbayev University, Republic of Kazakhstan, Almaty

perizat_abkeeva@mail.ru

**«Review and analysis of data on the formation of dendrites and bumps
on the surface cathodes in the process of electrolytic refining of copper»**

Annotation. The article presents a review and analysis of theoretical and production data to identify the causes of the formation of dendrites and bumps on the surface of cathode deposits during the electrolytic refining of anode copper in the conditions of the Balkhash copper smelter (hereinafter - BCS). Based on the literature data, an analysis was made of the factors leading to dendritic formation in the production of cathode copper. It was found that under BCS conditions, a high content of arsenic and antimony in the electrolyte can lead to the appearance of floating slimes, which serve as a source for the formation of dendrites and bumps. In addition, a relatively low concentration of surfactants (hereinafter referred to as surfactants) used as an additive can also cause the formation of dendrites. The performed analysis of theoretical and production data will help in the future to study and determine inhibitors of dendrite formation in the electrolytic refining of copper under BCS conditions.

Key words: copper, electrolyte, electrolytic refining, anode, cathode, dendrites, lumps, surfactant, arsenic, concentration.

**П.Х. Абкеева, Л.Т. Бошкаева, А.Н. Таймасова, Д.А. Айдарханов,
Е.Б. Елтай**

Сәтбаев атындағы университет, Қазақстан Республикасы, Алматы

perizat_abkeeva@mail.ru

**«Мысты электролизбен тазарту процесінде катодтардың бетінде
дендриттердің және ірі төмпешіктердің пайда болуы туралы
мәліметтерді қарастыру және талдау»**

Аңдатпа. Мақалада Балқаш мыс балқыту зауытының (бұдан әрі – БМҚЗ) жағдайында анодты мысты электролизбен тазарту кезінде катодтық тұнбаның бетінде дендрит пен ірі төмпешіктердің пайда болу себептерін анықтау үшін теориялық және өндірістік мәліметтерге шолу және талдау нәтижелері берілген. Әдебиет деректеріне сүйене отырып, катодты мыс өндірісінде дендритті түзуге әкелетін факторларға талдау жасалды. БМҚЗ жағдайында электролит құрамындағы мышьяк пен сурьманың жоғары мөлшері дендриттер мен бұдырлардың пайда болу көзі ретінде қызмет ететін

қалқымалы шламдардың пайда болуына әкелетіні анықталды. Сонымен қатар, қоспа ретінде қолданылатын беттік-активті заттардың (бұдан әрі - БАЗ) салыстырмалы түрде төмен концентрациясы да дендриттер түзілуін тудыруы мүмкін. Орындалған теориялық және өндірістік мәліметтерді талдау келешекте БМҚЗ жағдайында мысты электролизбен тазарту кезінде дендрит түзілу ингибиторларын зерттеуге және анықтауға көмектеседі.

Түйін сөздер: мыс, электролит, электролиттік тазарту, анод, катод, дендрит, кесек, беттік белсенді зат, мышьяк, концентрация.

