

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

другий (магістерський)

(рівень вищої освіти)

на тему "Аналіз технології електролітичного  
рафінування міді"

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1369-мкм  
спеціальності 136 металургія  
(код і назва спеціальності)

спеціалізації \_\_\_\_\_

(код і назва спеціалізації)

освітньої програми металургія кольорових металів  
(назва освітньої програми)

О.В. Черник

(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н. доц. каф. мет. Волер Р.М  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.х.н., проф. каф. мет. Пудяков Д.В  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут \_\_\_\_\_  
Кафедра Металургії \_\_\_\_\_  
Рівень вищої освіти другий (магістерський) \_\_\_\_\_  
Спеціальність 136 Металургія \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Освітня програма металургія кольорових металів \_\_\_\_\_

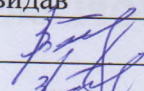
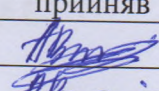
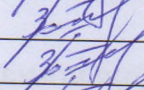
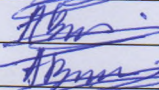
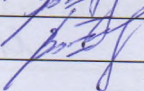
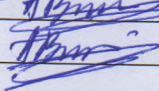
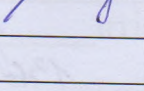
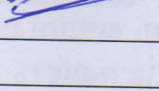
ЗАТВЕРДЖУЮ [Підпис]  
Завідувач кафедри О. П. Курченко  
«02» вересня 2020 року

ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Черник Олександр Володимирович  
(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проекту) Аналіз технології електролітичного рафінування міді
- керівник роботи Волеєв Роман Миколайович к.т.н, доц.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від «25» травня 2020 року № 596-С
- Строк подання студентом роботи 01 грудня 2020 року
- Вихідні дані до роботи метод рафінування міді – електролітичний, катоди, періодичні видання монографії, довідкова література
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, теоретична частина, аналітична частина, дослідницька частина, висновки.
- Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)  
1. Мета та завдання. 2. Схема виробництва рафінованої міді 3. Схема електролітичної ванни 4. Схема підведення електроліту 5. Дослідницькі залежності. 6. Висновки.

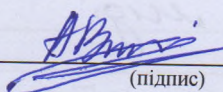
## 6 Консультанти розділів роботи

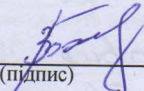
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Аналіт. част.	Валер Р. М, доц		
Теорет. част.	Валер Р. М, доц		
Дослід. част	Валер Р. М, доц		
Охорона праці	Валер Р. М, доц.		

7 Дата видачі завдання 02. вересня 2020 року

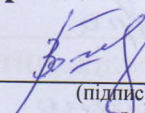
## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний огляд за темою роботи	20.09.2020	
2.	Матеріали та обладнання для дослідження	02.10.2020	
3.	Методи спектрального радіювання	15.10.2020	
4.	Дослідницька частина	15.11.2020	
5.	Охорона праці	01.11.2020	
6.	Підготовка висновків	20.11.2020	
7.	Підготовка графічного матеріалу	30.11.2020	

Студент  О.В. Черник  
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту)  Р.М. Валер  
(підпис) (ініціали та прізвище)

### Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  Р.М. Валер  
(підпис) (ініціали та прізвище)

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 87 с., 2 табл., 20 рис., 40 джерел.

МІДЬ РАФІНОВАНА, ЕЛЕКТРОЛІЗ, ЦІРКУЛЯЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ, ВИТРАТА ЕЛЕКТРОЛІТУ, ВИХІД ЗА СТРУМОМ, КАТОДНА ЩІЛЬНІСТЬ СТРУМУ.

Тема кваліфікаційної роботи: «Аналіз технології електролітичного рафінування міді».

Мета роботи – дослідити вплив засобу підводу електроліту до ванни на вихід за струмом з метою підвищення продуктивності електролізної ванни в умовах Запорізького заводу кольорових сплавів.

Методи досліджень – хімічний склад мідних анодів і катодів визначали методом емісійного спектрального аналізу, склад електроліту визначали методом титрування за стандартними методиками. Використовувались сучасні комп'ютерні прикладні програми для статистичної обробки експериментальних даних.

В першому розділі розглянуто виробництво і використання рафінованої міді як в світі, так і в Україні.

У другому розділі описано технологію електролітичному рафінуванню міді. Перераховані основні фактори, що впливають на вихід за струмом та якість осаду міді.

У третьому розділі наведено матеріали і обладнання, що використовувались у дослідженнях, а також методику дослідження. Наведені результати дослідження.

У розділі «Охорона праці та техногенна безпека» описано шкідливості зазначеного виробництва, а також розроблено заходи щодо техніки безпеки, промислової санітарії та протипожежної безпеки.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	7
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА .....	10
1.1 Світовий ринок міді в 2020 році .....	10
1.2 Структура виробництва міді .....	12
1.3 Структура споживання міді .....	16
1.4 Стан мідної промисловості в Україні .....	19
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА .....	23
2.1 Вогневе рафінування чорнової міді .....	23
2.2 Електролітичне рафінування міді .....	27
2.2.1 Показники електролітичного рафінування .....	28
2.2.2 Електрохімічні процеси під час електролізу міді .....	30
2.2.3 Поведінка домішок на аноді і катоді .....	34
2.2.4 Утворення шламу .....	38
2.2.5 Структура катодних осадів .....	42
2.2.6 Добавки до електроліту .....	44
2.2.7 Вплив температури електроліту .....	48
2.2.8 Циркуляція електроліту .....	49
2.2.9 Пасивація аноду .....	51
2.3 Обладнання цехів з електролітичного рафінування міді .....	52
2.4 Електролітичне рафінування в умовах «ЗЗКС» .....	60
2.5 Постановка завдання дослідження .....	68
3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА .....	70
3.1 Матеріали і обладнання дослідження .....	70

	6
3.1.1 Електроди.....	70
3.1.1 Електрохімічна комірка.....	71
3.1.2 Склад електроліту і умови проведення досліджень.....	72
3.2 Методика проведення досліджень .....	74
3.3 Результати проведених досліджень .....	74
3.4 Висновки до розділу 3 .....	78
4 ОХОРОНА ПРАЦІ .....	80
ВИСНОВКИ.....	82
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ .....	83

## ВСТУП

**Актуальність теми.** З виникненням електроніки і ряду інших нових видів виробництв вимоги до чистоти міді сильно зросли. З'явилася необхідність виробляти мідь особливо високої чистоти, зміст основного металу в якій 99,99 % і вище.

До теперішнього часу в виробництві електролітичної міді намітилися три основні тенденції вдосконалення: підвищення якості продукції, інтенсифікація процесів, подальша механізація і автоматизація виробництва. Одночасно отримали значний розвиток напрямків, пов'язаних з отриманням металеві міді у вигляді порошків, стрічки, фольги, а також міді у вигляді її різних сполук.

Одним з основних напрямків вдосконалення процесу є вибір режиму, що забезпечує отримання найбільш чистих катодних осадів. Специфіка сировини і умов роботи кожного підприємства не дозволяє однозначно вибрати оптимальні умови електролітичного рафінування міді, які були б спільними для всіх електролітичних цехів. У літературі можна зустріти різні рекомендації за якістю та складом електроліту, температури, швидкості циркуляції та інших умов для рафінування міді в інтенсифікованому режимі. У той же час загальною рекомендацією є забезпечення мінімального вмісту як розчинених, так і зважених домішок в електроліті. Для даного виробництва необхідно ретельне дотримання технологічного режиму і точний контроль. Виробництво рафінованої міді вимагає постійного вдосконалення технології електролізу, механізації і автоматизації виробничих процесів.

Тому тема кваліфікаційної роботи, присвячена аналізу технології електролітичного рафінування міді в умовах Запорізького заводу кольорових сплавів – є актуальною.

**Мета і задачі роботи.** Метою кваліфікаційної роботи було встановити режими електролітичного рафінування міді, які дозволили підвищити

продуктивність ділянки електролітичного рафінування міді Запорізького заводу кольорових сплавів.

Для досягнення мети були поставлені для вирішення наступні задачі:

- проаналізувати сучасний стан електролітичного рафінування міді в світі з метою підвищення продуктивності процесу;
- дослідити вплив засобу підведення електроліту до ванни на вихід за струмом;
- дослідити вплив витрати електроліту на вихід за струмом залежно від засобу підведення електроліту до ванни;
- дослідити вплив щільності струму на вихід за струмом залежно від засобу підведення електроліту до ванни.

*Об'єкт дослідження* – електролітичне рафінування міді в сірчаноокислому водневому розчині.

*Предмет дослідження* – фізичні закономірності протікання процесу електролітичного рафінування.

*Методи досліджень* - хімічний склад мідних анодів і катодів визначали методом емісійного спектрального аналізу, склад електроліту визначали методом титруванням за стандартними методиками. Використовувались сучасні комп'ютерні прикладні програми для статистичної обробки експериментальних даних.

**Новизна одержаних результатів.** Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному:

1. Запропоновано бічне підведення електроліту до ванни електролітичного рафінування міді з використанням мідних основ.
2. Виконано порівняльний аналіз засобів підведення електроліту до ванни.
3. Встановлено залежність виходу за струмом від щільності струму та витрати електроліту залежно від засобу підведення електроліту до ванни.

**Практичне значення одержаних результатів.**



1. Встановлено технологічні режими електролітичного рафінування міді при традиційному підведенні електроліту до ванни, які дозволяють підвищити щільність струму з 273 до 300 А/м<sup>2</sup> при виході за струмом 91 %.

2. Встановлено технологічні режими електролітичного рафінування міді при бічному підведенні електроліту до ванни, які дозволяють підвищити щільність струму до 400 А/м<sup>2</sup> при виході за струмом 98 %.

**Особистий внесок дослідника.** У кваліфікаційній роботі безпосередньо автором роботи сформульовано постановку завдань дослідження та вибрано наукові підходи до їх вирішення. Виконано аналіз технології електролітичного рафінування міді, передових досягнень в цієї області. Запропоновано здійснити бічне підведення електроліту до ванни при використанні технології рафінування, основаної на катодних основах. Встановлено вплив щільності струму і витрати електроліту на вихід за струмом під час бічного підведення електроліту до ванни.

**Апробація результатів роботи.** Основні висновки та результати магістерської роботи доповідалися та обговорювалися на XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів: ІННІ ЗНУ. (2020 р., м Запоріжжя).

## 1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

### 1.1 Світовий ринок міді в 2020 році

На міжнародній арені у добуванні мідної руди сьогодні домінує Латинська Америка, яка забезпечує близько 43 % потреб світової економіки в цьому металі [1-3].

В червні 2020 року видобуток міді в Чілі склав 472,2 тис. т в перерахунку на чистий метал. Це на 0,6 % менше, ніж в той же період минулого року. Цей мінімальний спад став в чилійській мідьовидобувній галузі першим з початку епідемії COVID 19. Всього за перше півріччя чилійські компанії отримали трохи менше 2,9 млн. т міді, перевищивши показник аналогічного періоду 2019 року на 3,7 %.

На відміну від Чілі, видобуток міді в Перу і Мексиці значно скоротився в другому кварталі 2020 року. Однак компанія Southern Copper, що володіє підприємствами в обох країнах, за підсумками квітня-червня повідомила про зниження виробництва тільки на 1,3 %, до 253,1 тис. т.

Виробництво міді в Демократичній Республіці Конго (ДРК) та Панамі значно збільшилось за рахунок розширення виробництва та збільшення кількості шахт.

В Індонезії виробництво виросло на 18 % через підвищення рівня виробництва після переходу двох основних рудників в різні рудні зони у 2019 році.

Зв'язані з COVID-19 обмеження та інші проблеми призвели до зниження виробництва серед великих рудників Австралії, і США.

За даними International Copper Study Group (ICSG), світовий ринок міді, який завершив перший квартал з надлишком пропозиції в розмірі 130 тис. т, вже за підсумками першого півріччя повернувся в стан дефіциту, розмір якого склав 235 тис. т.

Як зазначає ICSG, основною причиною цього стало зростання видимого споживання міді в червні до 2,25 млн. т від 2,09 млн. т в травні, тоді як виробництво залишилося на тому ж рівні - близько 2,06 млн. т.

Видиме споживання міді за межами Китаю тим часом впало на 9 %. Зокрема, в Євросоюзі воно знизилося на 10 % в порівнянні з першою половиною минулого року, в Японії - на 12%, в США - на 4,5 %, а в Азії без урахування КНР - на 8 % [4-8]. На рисунку 1.1 представлено споживання рафінованої міді по регіонах світу у 2020 році.

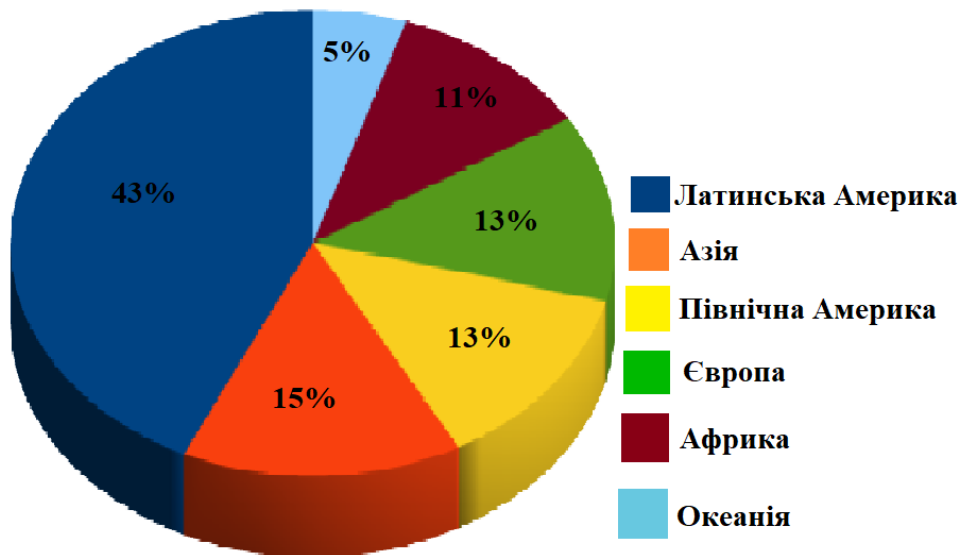


Рисунок 1.1 – Споживання рафінованої міді по регіонах світу у 2020 році

Виробництво міді в концентраті в першому півріччі склало, за даними ICSG, 9,8 млн. т, що на 1,2 % поступається показнику аналогічного періоду минулого року. З великих виробників найбільший спад зазнало Перу, де карантин був поширений на більшість гірничодобувних підприємств. Але зате в Індонезії та ДР Конго було зафіксовано зростання.

Обсяг виробництва рафінованої міді збільшився в першому півріччі на 1 % в порівнянні з січнем-червнем 2019 р до 11,9 млн. т. При цьому з руди

було отримано на 2,3 % більше металу, ніж роком раніше, а переробка мідного брухту знизилася на 5,2 %.

Тим часом, ціни на мідь на Лондонській біржі металів досягли найвищої позначки з червня 2018 року - більш \$ 6830 за т по тримісячному концентрату [9]. За оцінками австралійського банку ANZ, цей підйом обумовлений ослабленням долара і зростанням промислового виробництва в останні місяці, перш за все, в Китаї.

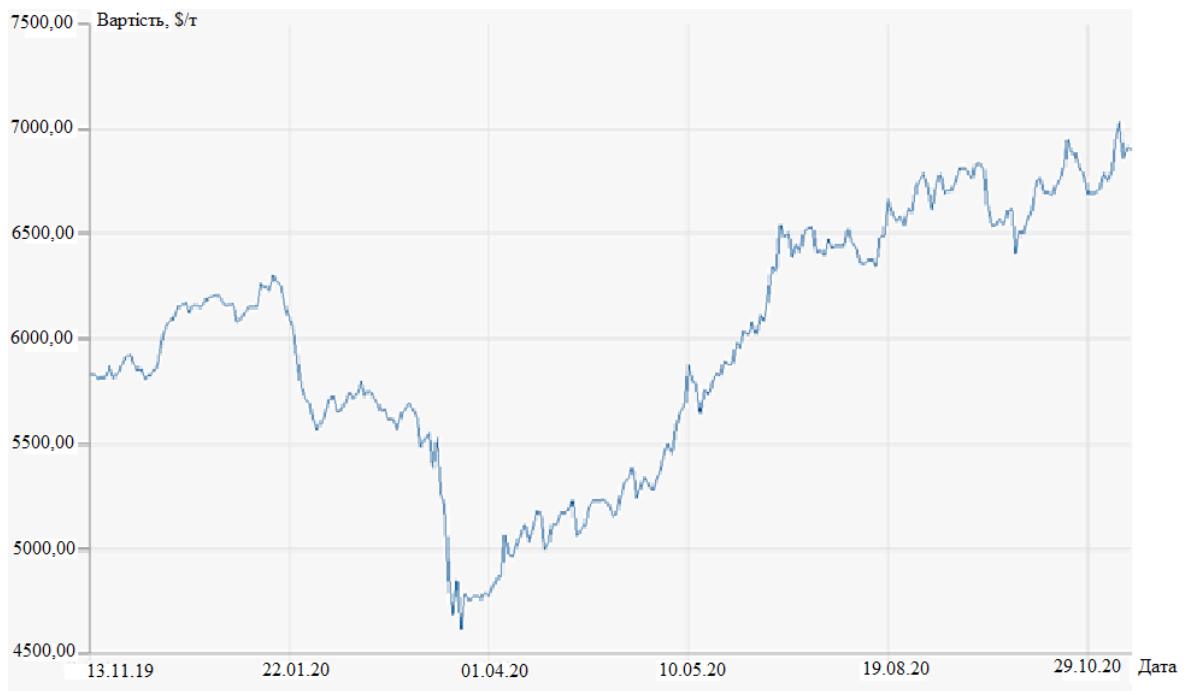


Рисунок 1.2 – Зміна ціни на мідь в 2020 році [9]

Міжнародний валютний фонд (МВФ) у серпні підвищив оцінку росту китайської економіки на 2017...2021 роки до 6,4 % у рік з очікуваних 6 % у рік [4, 8].

## 1.2 Структура виробництва міді

Світове виробництво первинної міді в 1900 році становило всього 495 тис. тон, в 1997 році - 11526 тис. тон, а в 2015 році - 22848 тис. тон. У період з 1900 по 1960 рік виробництво міді у світі зросло на 3,2 % щорічно, з

1960 по 1970 рік – 3,4 % у рік, в 1970-х роках - на 2,6 %, в 1980-х роках - на 2,2 %, в 1990-х роках - на 3,1%, а в 2000-х роках - на 2,3% у рік [1, 6, 10]. Традиційно головний світовий постачальник мідної руди й концентратів Чилі збільшила свою частку в обсягах світового здобування міді з 13 % в 1978 році до 29 % в 1997 році й до 30 % до 2015 року. В 2015 році в Чилі було виготовлено 5700 тис. тон міді ( у вигляді руди й концентратів). Країни Африки, навпаки, скоротили видобуток міді.

Плавка – це пірометалургійний процес, використовуваний для одержання металевої міді. Заводи по виплавці первинної міді використовують мідний концентрат як сировину. Заводи з виробництва вторинної міді – мідний лом. Приблизно половина щорічно виплавленої міді у світі припадає на чотири країни – Чилі, Китай, Японію й США (рис. 1.3).

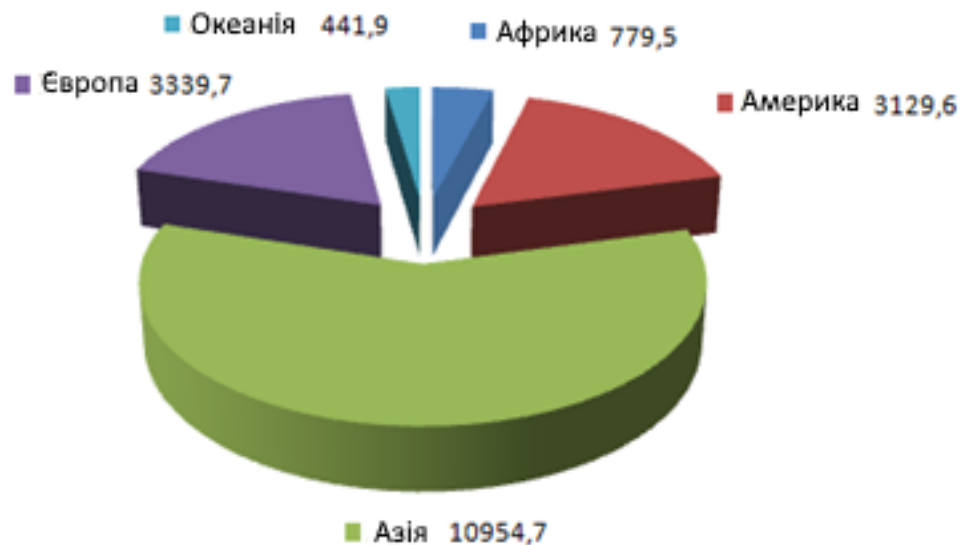


Рисунок 1.3 – Обсяги виплавки міді по регіонах світу в 2020 році, тис. тон [1].

Частка рафінованої міді, виготовленої за технологією SX-EW («Екстракція розчинником – електроекстракція»), у загальному обсязі виготовленої у світі рафінованої міді постійно росте й у цей час становить майже 20 % (рис. 1.4). Тим часом, основним способом виробництва

рафінованої міді як і раніше залишається одержання мідних катодів методом електролізу. За такою технологією, зокрема, працює найбільший виробник міді в Україні - ТОВ «Запорізький завод кольорових сплавів».

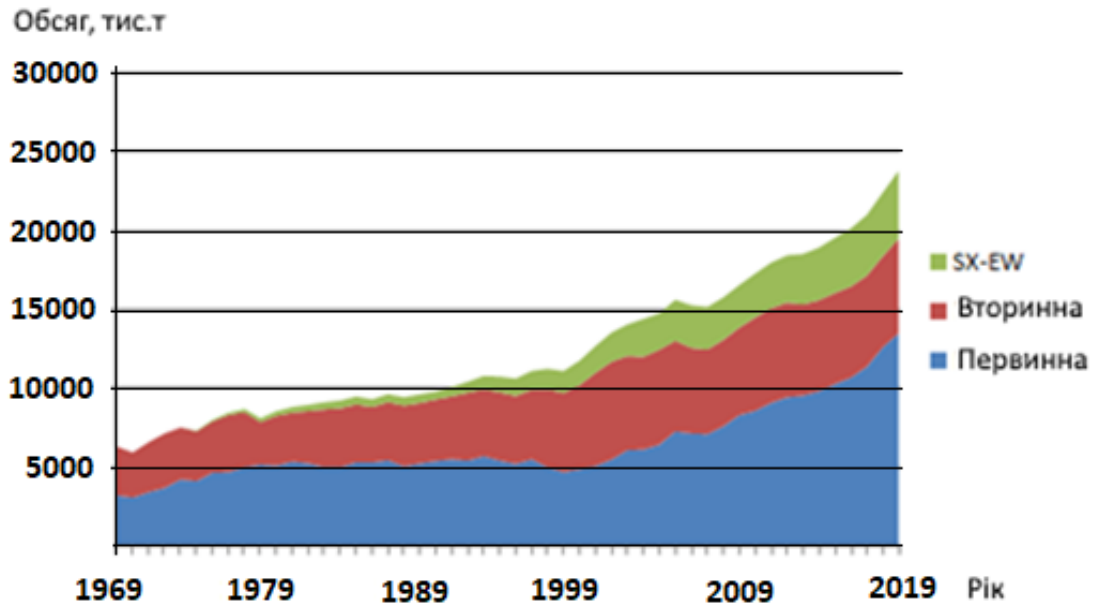


Рисунок 1.4 – Обсяги виробництва рафінованої міді різними способами у 1966-2017 роках [1]

Особливу роль на світовому ринку міді, поряд зі США, в останні десятиліття стали відіграти Чилі й країни Південно-Східної Азії (рис.1.5). Так, за останні 30 років Чилі перетворилася в найбільшого виробника рафінованої міді у світі. Виробництво рафінованої міді в цій країні виросло в 2012 році на 1858 % відносно рівня 1960 року (177 тис. тон). Виробництво рафінованої міді в країнах Азії виросло майже на 2000 % за цей же період, головним чином за рахунок збільшення виробництва в Японії й Китаї.

Експерти прогнозують, що в найближчі роки світове виробництво міді також буде рости [10]. Відзначається, що майже всі мідні компанії світу прагнуть скористатися нинішньою небувало високою ринковою кон'юнктурою. У середньостроковій перспективі ця обставина (разом з вживаючими урядом Китаю заходами щодо обмеження вивозу із країни

кольорових металів) може привести до росту пропозиції й зниженню світових цін на мідь.

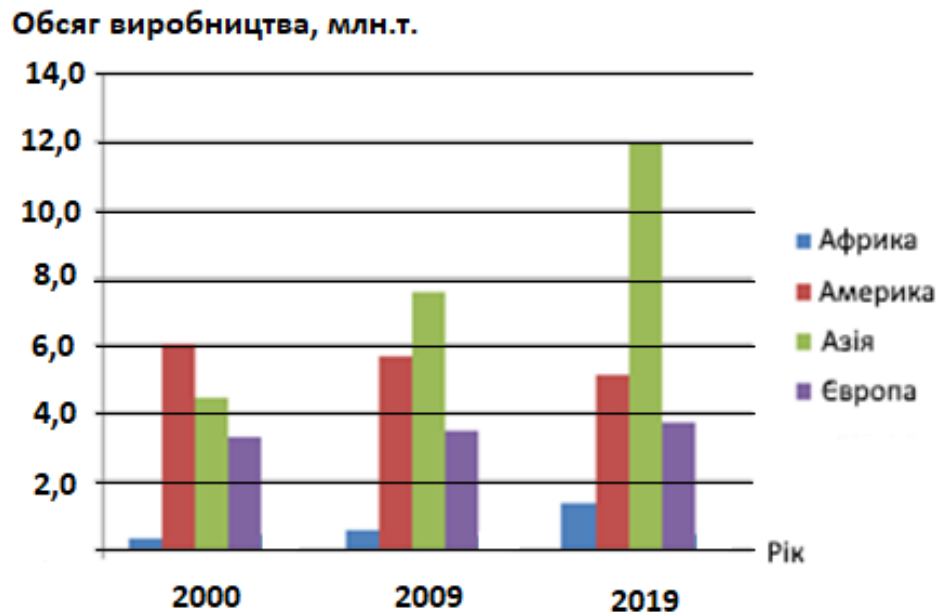


Рисунок 1.5 – Обсяги виробництва рафінованої міді у регіонах світу [6]

За даними Metal Bulletin [6], в 2019 році на ріст напруженості на мідному ринку вплинули наступні основні фактори:

- значне зниження якості руд, що добуваються;
- розширення виробництва шахтним методом проти здобування відкритим способом, що значно підвищило виробничі витрати;
- ріст політичних ризиків - нові родовища розташовані, по більшій частині, на території країн, що характеризуються політичною нестабільністю;
- недостатній розвиток інфраструктури в районах нових родовищ;
- короткострокові негативні фактори, такі, наприклад, як страйки робітників або несприятливі погодні умови.

За даними «Міжнародної дослідницької групи по міді» (ICSG), в 2018-2019 роках додаткові поставки на ринок міді, виготовленої з мідного концентрату, привели до того, що дефіцит металу на ринку різко скоротився, а ціни пішли вниз. Тенденція продовжилася в першій половині 2020 року.

Зниження в частині поставок спостерігалось тільки в секторі SX-EW, однак воно не змогло повністю компенсувати зростання виробництва міді за традиційною технологією [10].

### 1.3 Структура споживання міді

З початку 20-го століття, промисловий попит на рафіновану мідь збільшився з 494 тис. тон/рік до майже 23000 тис. тон/рік в 2017 році. У довоєнний період, попит на мідь збільшувався в середньому на 3,1 % щорічно. Після Другої світової війни (в 1945...1973 роках) попит на мідь збільшувався вже на 4,5 % щорічно. З 1974 року – року першої нафтової кризи, темпи росту попиту на мідь сповільнилися до 2,4 % у рік, в 1990-х роках знову вирости – приблизно до 2,9 %, а в 2000-х роках - склали приблизно 3,0 % [1, 10].

У наш час у числі основних споживачів рафінованої міді переважають промислово розвинені й розвиваючі країни Азії (КНР, Індія, Республіка Корея, Японія, Тайвань, Таїланд), країни ЄС (Німеччина, Італія, Франція та ін.), а також традиційно – США (рис. 1.6). При цьому концентрація споживання рафінованої міді в найбільших економіках світу поступово зростає, насамперед, за рахунок Китаю, Індії, Японії й ряду інших країн.

У цілому світовий ринок міді в останні роки продовжував орієнтуватися на китайський попит, ріст якого сповільнився, але все-таки продовжував залишатися значно вище загальносвітового. Якщо глобальне споживання міді в 2015 році до рівня 2014 року практично не показало зросту, то по відношенню до КНР цей показник збільшився 5,3 % до 9,18 млн. тон. В 2019 році попит на даний метал у КНР, за оцінками Antaïke, зріс ще на 4,0...4,5 % у порівнянні з рівнем попереднього року, у той час як сумарний світове споживання може розширитися тільки на 3,0 % [10].



Обсяг виробництва, млн.т.

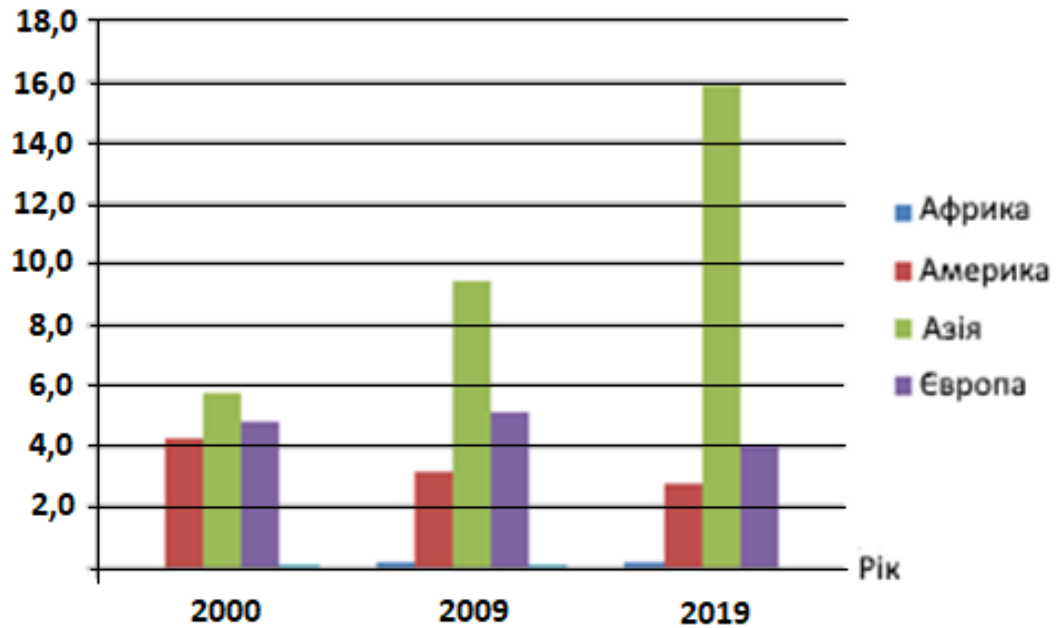


Рисунок 1.6 – Обсяги споживання міді у регіонах світу [10]

Разом з тим, мідний ринок, як і ринок кольорових металів у цілому, схильний до циклічних коливань. Ще із середини 90-х років динаміка попиту на кольорові метали, зокрема на мідь, стала визначатися головним чином зміною потреб країн Азії. Але в 1998-2002 роках економіки цих країн перебували в стані кризи, виробники почали консервувати проекти створення нових потужностей і розробки великих родовищ, багато компаній скоротили виробництво.

В 2002 році вперше за двадцять років виплавка рафінованої міді зменшилася стосовно попереднього року. З 2002-2003 року спад змінився пожвавленням економіки в розвинених країнах, попит на мідь став зростати; особливо швидко збільшує споживання Китай. Але законсервовані потужності не могли бути введені в лад миттєво, а розширення рудної бази й зовсім вимагало довгих років. Так що на ринку сформувався значний дефіцит міді, який торік виріс до рекордних величин, а складські запаси металу, навпаки, зменшилися до критичних відміток [6, 10].

Виробники почали активно відігравати сприятливу кон'юнктуру й заявляти про відновлення роботи старих і введення в лад нових потужностей.

Однак через довгі терміни реалізації нових великих інвестиційних проектів в 2004-2006 роках на ринку міді зберігалось перевищення попиту над пропозиціями й значно виросли ціни на даний метал. В 2011-2015 роках на ринку міді спостерігався дефіцит у розмірі 100...400 тис. тон. В 2019 році на фоні сильного зростання виробництва й невеликого зросту споживання на ринку знову утворювався надлишок металу [8, 10].

Світове видобування міді, як очікується, збільшиться приблизно на 1,5 % в 2020 році й досягне 19,4 млн. тон. У той час як виробництво концентрату, як очікується, виросте на 4 %, ріст буде частково компенсований зниженням обсягів виробництва SX-EW через зв'язаний із зниженням ціни скорочення видобування в Демократичній Республіці Конго й Чилі. Більш високий ріст обсягів видобування міді на рівні близько 2,3 % очікується в 2020 році в результаті розширення на існуючих виробництвах, а також нарощування виробництва шахтами, які нещодавно були введені в лад [8].

В 2020 році виробництво рафінованої міді, як очікується, зросте на 2 %, одержуючи вигоду від росту приблизно на 7 % обсягу виробництва за технологією SX-EW. Китай внесе великий вклад у ріст світової економіки в обох роках [1, 8].

ICSG очікує [1], що світове видиме споживання міді в 2020 році залишиться на колишньому рівні. Це відбудеться головним чином тому, що видимий попит у Китаї, як очікується, залишиться на колишньому рівні (+0,3 %), хоча "реальний" зріст попиту в Китаї оцінюється на рівні близько 3 %. Споживання в іншій частині світу в 2020 році залишиться практично незмінним [1]. В 2020 році ріст споживання рафінованої міді у світі очікується на рівні близько 1,8 %, при базовому зрості китайського промислового попиту на рівні близько 3 %, у той час як попит в іншому світі, як очікується, збільшиться приблизно на 1 %.

## 1.4 Стан мідної промисловості в Україні

В Україні поклади мідних руд на територіях сьгоднішніх Ровенської й Житомирської областей були знайдені ще в XIX столітті, а перші серйозні пошукові роботи проводилися польськими геологами в 1929-1939 роках. У період 90-х років пошуки міднорудних покладів були відновлені вже вітчизняними геологорозвідниками, у результаті чого на границі з Польщею був виділений Волинський міднорудний район загальною площею близько 10 тис. кв. м. На його території були визначені найбільш перспективні ділянки: Рафаловське родовище, а також родовища «Жиричі» і «Шменьки-Залеси» Турсько-Луговського рудного поля. Мідна руда тут залягає на глибині 200...600 м, а в окремих місцях – до 70...90 м із вмістом порядку 1 % чистого металу в руді. Варто відзначити також наявність рудопроявлень мідистих піщаників Бахмутської улоговини в Донбасі. Але в порівнянні з Волинським районом даних запасів не достатньо для того, щоб хоча б почати промислову розробку. У цілому на території України відомо близько 150 рудопроявлень міді. Загальні ж запаси міді Волинського міднорудного району оцінені експертами в 25...30 млн. т, а окремих родовищ – від 0,5 до 5 млн. т [11,12].

Однак, незважаючи на існуючий потенціал у часи СРСР видобуванням міді в Україні не займалися, на той період основна увага в Україні приділялося видобуванню більш традиційних руд (залізни й марганцеві руди, уран, вугілля й флюсова сировина для металургії). Але й після здобування Україною незалежності мідним родовищам також не приділялося достатньої уваги. Як не парадоксально, але дотепер на території країни, чий ресурсний потенціал міді оцінюється досить високо, ні однієї роботи з розвідки й видобування мідних руд не вдалося довести до свого логічного завершення. Повністю розвіданих, а тим більше розроблювальних родовищ в Україні немає. Усі потреби в міді країна задовольняє за рахунок імпорту. Але ж освоївши Волинський міднорудний район, Україна змогла б не тільки повністю покривати власні потреби в цьому металі, але й стати одним із

лідерів мідної промисловості й пов'язаних з нею перспективних напрямків, таких як електроніка, електротехніка й машинобудування.

Для порівняння, Польща всі ці роки активно розробляла свою частину міднорудного родовища, і сьогодні компанія Polska Miedz входить до числа світових лідерів мідної галузі.

Сьогодні мідна промисловість України представлена ПАТ «Артемівський завод по обробці кольорових металів» (АЗОКМ), ТОВ «Запорізький завод кольорових металів» [13], виробниче підприємство «Панком-Юн». Безумовним лідером є Артемівський завод, виробничі потужності якого дозволяють випускати до 100 тис. т продукції з міді та її сплавів (мідна катанка, мідні й мідно-нікелеві труби, мідний, латунний і мідно-нікелевий прокат, фурми мартенівських печей та ін.). У цей час завод досить активно розвивається. Тут ще в 2002 році була впроваджена й удосконалена технологія вогневого рафінування міді й виробництва прокату на її основі. Установка вогневого рафінування Properzi дозволяє випускати сьогодні мідний прокат європейської якості. При цьому, для його виробництва застосовується не імпортована катодна мідь, а мідний лом. Наприкінці 2009 року на АЗОКМ була запущена лінія по виробництві мідних труб потужністю до 515 т продукції на місяць [11].

З 2010 року на підприємстві реалізується план технічного переозброєння заводу, розрахований на період до 2017 року. Планом передбачена модернізація прокатного й пресово-волоочильного виробництва. У прокатних цехах з метою підвищення якості готового прокату планується модернізація фінішного устаткування. Також передбачене освоєння випуску мідного прокату шириною до 1000 мм і фольги товщиною від 25 до 70 мкм. У рамках модернізації пресово-волоочильного виробництва планується організувати ділянку по виробництву мідних шин, удосконалити технології виробництва мідних труб і модернізувати пресове устаткування.

У цей час до 80 % виготовленої на АЗОКМ продукції поставляється на внутрішній ринок, на відміну від ТОВ «Запорізький завод кольорових

металів» і «Панком-Юн», які, в основному, поставляють свою продукцію на експорт.

Для української мідної промисловості гостро стоїть проблема забезпечення власними сировинними ресурсами. За оцінками експертів, потреби в міді визначені в розмірі до 170 тис. т/рік. Звичайно, зараз заводи якимось викручуються, намагаючись обійти існуючий в Україні дефіцит сировинних ресурсів і використовуючи для свого виробництва переважно металобрухт. Однак джерела такої сировини поступово закінчуються.

Але будівництво заводу по збагаченню мідної руди на базі Волинського району – непосильна ноша навіть для найбільших українських інвесторів. Адже обсяг інвестицій у такий проект, за попередніми даними, може скласти до \$300 млн. Висновок напрашується сам собою: без фінансової підтримки з боку держави мідну промисловість підняти буде практично неможливо.

Уряд України розглядає питання про продаж ліцензій на розробку мідних і апатитових родовищ загальнодержавного значення. Мова йде про такі мідні родовища, як Рафаїлівське (Волинська область) і Жиричі (Рівненська область), стартова ціна ліцензій – 17 і 14 млн. гривень відповідно. На продаж також може бути виставлене Новополтавське родовище апатитових руд (Запорізька область) за 50 млн. гривень [11].

В 2002 році фахівці оцінювали вартість одного тільки завершення пошукової оцінки й підготовки до промислового освоєння родовища Жиричі в 40...50 млн. доларів. І це лише підготовка до видобування – на одному тільки родовищі. За висновком експертів, обсяг інвестицій у підготовчі роботи на двох майданчиках, що виносяться на нинішній конкурс, тільки за попередніми реалістичними оцінками складе порядку 250 млн. доларів [9]. На кожному великому родовищі басейну необхідно пробурити приблизно 1 тис. розвідницьких шпар.

У центрі “Укрпромзовнішекспертиза” не сумніваються, що гра коштує свічок. Незважаючи на кризу, глобальний попит на мідь залишається

активним, і постачальники почувають себе непогано – навіть на фоні кризи. Тому багато іноземних інвесторів уже не перший рік придивляються до волинських надрів. Наприклад, за даними джерела в Мінпромполітики, за станом на кінець 2008 року до рудного району проявляли інтерес до двадцяти компаній зі США, Канади, Франції, Іспанії, Польщі, Китаю, Південної Кореї. Переговори про волинську мідь ведуться з 1996 року.

Польща зацікавлена “возз'єднати” Волинський мідний район у своїх руках. В Інституті геології НАН України нагадують, що компанія Polska Miedz купила пакет документації по ділянці Жиричі ще в 1997 році [9]. Уже тоді польське підприємство твердо мало намір брати участь у тендері за відбором інвестора для додаткової розвідки й подальшої експлуатації родовища. Однак тендер так нічим і не завершився.

У цьому зв'язку галузеві аналітики вказують, що сьогодні вітчизняні заводи кольорової металургії (включаючи мідну) працюють переважно на металобрухті. Джерела цієї сировини поступово закінчуються як на внутрішньому ринку, так і на ринках сусідніх країн: у першому випадку – через завершення утилізації масштабних залишків пострадянської індустрії та різноманітного устаткування, у другому – тому що сировина необхідна для власної промисловості.

## 2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Для отримання рафінованої міді електротехнічного призначення чорнову мідь, отриману переплавною руди, концентрату або лому і відходів піддають вогневому і електролітичному рафінуванню, мета яких видалити шкідливі домішки і витягнути благородні метали [14-17]. При вогневому рафінуванні вміст міді у металі підвищують до 99,2...99,4 %, а потім отриману мідь відливають в аноди і вже електролізом доводять до марки М00к, М0к і лише в дуже невеликій кількості - до марки М1 згідно ДСТУ ГОСТ 859:2003.

### 2.1 Вогневе рафінування чорнової міді

Вогневе рафінування чорнової міді відбувається у відбивних печах. Суть вогневого рафінування зводиться до окислення присутніх в чорновій міді шкідливих домішок і видалення їх у вигляді летких з'єднань або шлаку. Окислюються домішки киснем закису міді, розчиненої в рідкому металі. Надлишок закису міді відновлюють, створюючи в печі слабо відновну атмосферу.

Мета операції вогневого рафінування [16, 17] - підготувати чорнову мідь до електролітичного рафінування:

- видалити шкідливі домішки (кисень, сірку, залізо, нікель, цинк, свинець, миш'як, сурму, розчинені гази);
- отримати відливання міді у формі щільних рівних пластин постійної маси.

Вогневе (окислювальне) рафінування чорнової міді ґрунтоване на відмінностях в спорідненості до кисню міді і її домішок, яке можна виразити величинами енергії Гіббса утворення або пружності дисоціації відповідних оксидів. У ряді елементів, що входять до складу чорнової міді, спорідненість

до кисню при температурах процесу убуває в напрямленні від алюмінію до золота.

Вогневому рафінуванню піддають розплавлену мідь, і воно засновано на наступних властивостях міді та її оксиду  $\text{Cu}_2\text{O}$  [16,17]:

- 1)  $\text{Cu}_2\text{O}$  добре розчиняється (до 12 %) у розплавленій міді;
- 2)  $\text{Cu}_2\text{O}$  по відношенню до неблагородних домішок є окиснювачем;
- 3) більша частина оксидів домішок, що утворюються у результаті окиснення, у міді не розчинюються;
- 4)  $\text{Cu}_2\text{O}$  легко та швидко відновлюється після видалення окиснених домішок.

Процес вогневого рафінування міді складається з наступних основних операцій: завантаження, розплавлення твердої міді і розігрівання розплаву, окислення домішок, знімання шлаку, розкислювання (дражніння) міді і розливання міді в анодні злитки. Тривалість процесу рафінування залежить від багатьох чинників - складу чорнової міді, місткості печі, теплового навантаження, продуктивності завантажувальних і розливних пристроїв і коливається від 12 до 32 г.

Вогневе рафінування вторинної конвертерної міді здійснюється в полум'яних відбивних печах. Процеси окислення міді ведуть при 1150...1170 °С. Збільшення температури, хоча і прискорює процес, але одночасно веде до підвищеного насичення розплавленої ванни  $\text{Cu}_2\text{O}$ , що подовжує стадію розкислювання і збільшує витрату дорогих відновників. Зрештою ніякого виграшу в скороченні часу і вартості операції не виходить.

Рафінування міді є окислювальним процесом, який здійснюється за допомогою продування повітрям розплавленої мідної ванни з наступним її відновленням шляхом "дражніння". Дражніння проводиться свіжозрубаною деревиною; внаслідок чого утворюється шлак, в який переходить велика частина домішок. Проте процес вогневого рафінування вторинної міді має ряд істотних особливостей, що пояснюється відмінністю складу первинної і вторинної міді [15,16].



Вторинна мідь, як правило, забруднена домішками: максимальна кількість домішок в найнижчій марці первинної міді досягає 2,5 %; у вторинній міді - 4,0 %. Крім того, така мідь містить менше благородних металів, сірки, селену, телуру, миш'яку і вісмуту. Проте у вторинній міді буває більша кількість свинцю і цинку і домішок, що важко видаляються вогневим рафінуванням, таких як нікель, сурма і олово. Присутність значної кількості домішок обумовила ряд особливостей вогневого рафінування вторинної чорної міді. Основна особливість полягає в утворюванні значно більшої кількості рафінувального шлаку, тому стіни і подина анодних печей повинні мати хромомagneзитову кладку. Для ошлакування домішок, особливо свинцю, необхідно вводити кварцовий флюс, тому в печах вогневого рафінування вторинної міді, як правило, роблять укуси з кварцового піску, поновлювані після кожної плавки і іноді завантажують кварц на подину печі.

Свинець належить до домішок, що важко видалити, особливо при основному поді, так як при підвищених температурах ферит свинцю розкладається, утворюючи оксид  $PbO$ , що має більшу щільність ( $9520 \text{ кг/м}^3$ ), ніж рідка мідь ( $7930 \text{ кг/м}^3$ ). Силікат свинцю  $PbSiO_3$  має меншу щільність, ніж мідь, добре розчиняється в шлаку, але його утворення у присутності заліза ускладнюється. Крім того, вміст свинцю і олова в чорній міді може бути понижений при виведенні конвертерних і рафінувальних шлаків із шихти шахтної плавки на спеціальну металургійну переробку з отриманням чорної бронзи в шахтних або електричних печах. Вміст свинцю в анодній міді доходить до 0,21 %, але рідко піднімається вище [17]. В процесі електролізу свинець особливих ускладнень не приносить, окрім забруднення шламу нерозчинним  $PbSO_4$ .

При вогневому рафінуванні вторинної чорної міді з підвищеним вмістом миш'яку і сурми іноді, прибігають до описаного вище чергування окислення і відновлення металу або до використання лужних добавок. Заводи, що переробляють тільки вторинну чорну мідь або мідь разом з

первинним металом, отримують аноди із вмістом сурми в межах 0,0047...0,31 %. Вміст миш'яку в міді на цих заводах коливається в діапазоні 0,0026...0,22 % [15].

Вторинна чорнова мідь часто забруднена нікелем, що потребує застосовувати присадку залізного флюсу, особливо якщо пропуск на спроможність відділення регенерації електроліту не дозволяє очищати розчин електролітного цеху від великої кількості нікелю.

У вторинній сировині зазвичай міститься олово. Під час вогневого рафінування олово окислюється частіше до  $\text{SnO}_2$ . Дослідженнями, що проводилися з олововмісною міддю, було встановлено, що лише 1,5 % олова [15], що залишається в металі після окислення, знаходиться у металічній формі. Основна частина олова в міді є присутньою у вигляді  $\text{SnO}_2$ , що є довгими голчастими і зірчастими кристалами. Ці кристали важко виділяються з металевого розплаву, що обумовлює повільне зменшення вмісту олова в міді при її окисненні. Крім того,  $\text{SnO}_2$  не утворює силікатів, що ускладнює видалення цієї домішки при рафінуванні. Видаленню олова сприяє добавка основних флюсів, які утворюють станати, що легко розчинні в шлаку. Зазвичай олово викликає менше ускладнень при рафінуванні, ніж сурма і свинець, і його вміст в анодній міді рідко перевищує 0,05 % [15].

Нарешті, вторинна мідь зазвичай сильніше передута, ніж первинна, тобто у ній міститься більше кисню, пов'язаного з міддю у формі закису. Вміст в міді кисню доводять до 0,8 %, що відповідає приблизно 8 %  $\text{Cu}_2\text{O}$ , розчиненого в міді [15].

Вогневе рафінування чорнової міді дозволяє досить добре очистити її від домішок, здатних окислюватися. Навпаки, метали, які дають неміцні, що розкладаються при високій температурі оксиди (срібло, золото), видалити окисленням не вдасться.

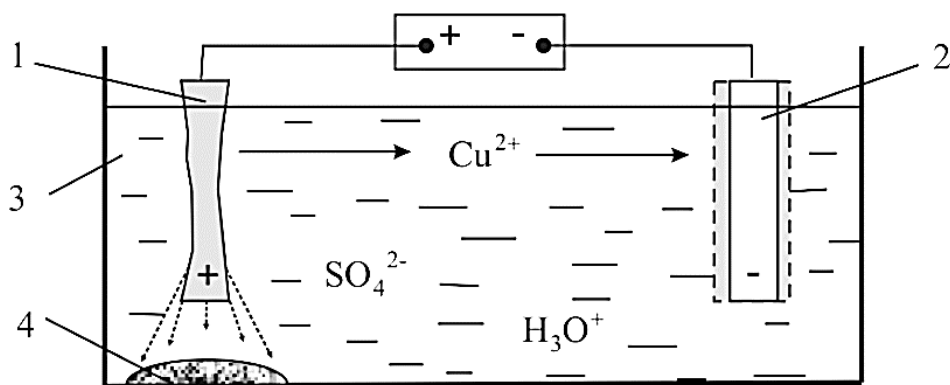
У міді після вогневого рафінування в невеликій кількості залишаються також домішки миш'яку, сурми, вісмуту, селену, телуру, погіршуючи технічні властивості і електропровідність міді. Тому майже всю мідь,

очищену методом вогневого рафінування, піддають електролітичному рафінуванню.

## 2.2 Електролітичне рафінування міді

Основна мета цього переділу - отримання міді, що має електропровідність не вище  $1,724 \cdot 10^{-6}$  Ом·см. Така мідь містить зазвичай більше 99,96 % міді, близько 0,02 % кисню. Додаткове завдання - концентрація селену, телуру, золота і срібла у багатий напівпродукт - шлам [14, 18-20]. Чим вище в початковій міді вміст благородних металів, тим нижче буде собівартість електролітної міді.

Литі аноди і тонкі катодні основи з електролітної міді, титану або нержавіючої сталі поперемінно завішують в електролітну ванну. Аноди і катоди поміщають, розташовуючи електроди у ваннах вертикально, паралельно один одному. Усі аноди з'єднуються з позитивними, а катоди з негативними полюсами джерела постійного струму. У ванни подають електроліт у вигляді розчину сірчаної міді, що містить вільну сірчану кислоту. Через цю систему пропускають постійний струм (рис. 2.1).



1) анод (неочищена мідь); 2) катод (очищена мідь); 3) ванна для електролітичного рафінування; 4) шлам

Рисунок 2.1 – Схема електролітичного рафінування міді

При включенні ванн в мережу постійного струму відбувається електрохімічне розчинення міді на аноді, перенесення катіонів через електроліт і їх осадження на катоді. Домішки міді при цьому в основному розподіляються між шламом (твердим осадом на дні ванн) і електролітом.

Електроліт містить сульфат міді ( $160 \dots 200 \text{ г/дм}^3$ ), сірчану кислоту ( $135 \dots 200 \text{ г/дм}^3$ ), поверхнево-активні добавки (столярний клей, желатин, тіосечовину та ін.) для поліпшення структури катодних опадів, витрата яких складає  $50 \dots 60 \text{ г/т}$  міді. Електроліт безперервно циркулює по замкнутій схемі зі швидкістю  $15 \dots 20 \text{ дм}^3/\text{хв}$ . Перед потраплянням у ванну його підігрівають у теплообмінниках парою до температури  $55\text{-}62 \text{ }^\circ\text{C}$ , що сприяє зниженню електричного опору [18-19].

### **2.2.1 Показники електролітичного рафінування**

**Вихід за струмом.** Один з важливих показників якості процесу електролітичного рафінування міді - вихід за струмом [19]. З підвищенням виходу по струму збільшується продуктивність цеху і знижується питома витрата електроенергії. Зниження виходу за струмом викликається наявністю паразитичних хімічних і електрохімічних реакцій і витоками струму внаслідок коротких замикань. Наявність цих реакцій призводить до невеликого пониження виходу за струмом ( $0,2\text{-}0,3 \%$ ). Короткі замикання електродів викликають найбільше пониження виходу по струму. Вони є результатом розростання на катоді шишок (дендриту), внаслідок чого катод приходить у безпосереднє зіткнення з анодом. В цьому випадку майже увесь струм спрямовується по виниклому металевому містку, не виконуючи електрохімічної роботи. Такий самий ефект викликають викривлення основи і тонкого катодного листа, які своїм кутом або ребром можуть торкнутися анода. Іноді короткі замикання відбуваються внаслідок завішування кривих, перекошених анодів або погано виправлених основ

За наявності в цеху десятків тисяч електродів неможливо повністю усунути короткі замикання, належить вибрати найбільш раціональну систему їх виявлення і забезпечити їх усунення мінімальним штатом чергових.

Витоки струму в землю мають місце внаслідок поганої ізоляції ванн, випадкових торкань заземлених провідників із стічними свинцевими трубами, шинами, обшивкою та ін. Такими провідниками можуть бути трубопроводи, водопроводи тощо. Ступінь втрат струму в землю легко визначається виміром опорів серій і ізоляції. Щоб уникнути втрат струму через землю необхідно тримати ізоляцію в чистоті, попереджати витік електроліту з ванн, стежити за жолобами і трубопроводами. Витоки струму через циркуляцію при невмілому виборі конструкції ванн і матеріалів, які використовують при живленні ванн розчином, можуть бути значними.

**Напруга на ванні та питома витрата електроенергії.** Питома витрата електроенергії  $W$ , Вт·ч/г, дорівнює [19]:

$$W = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{P}, \quad (2.1)$$

де  $I$  – сила току, А;  $U$  – напруга на ванні, В;  $\tau$  – час електролізу, год;  $P$  – маса отриманого металу, г.

З виразу (2.1) виходить, що чим вище вихід по струму, тим, за інших рівних умов, менше питома витрата електроенергії, яка тим нижче, чим менше напруга на ванні.

При обраній щільності струму і підвищенні температури напруга на ванні зменшується внаслідок зниження величин анодної і катодної поляризації, а також пониження питомого опору. Зменшення сумарної величини поляризації відбувається також за рахунок підвищення швидкості циркуляції, а падіння напруги в електроліті - за рахунок зменшення відстані між електродами до допустимої межі. Падіння напруги в металевих провідниках залежить від правильно обраної щільності струму в них (не

більше  $2,5 \text{ A/mm}^2$ ), а падіння напруги в контактах - від раціонально обраної їх форми. Проте опір контактів у вирішальному ступені залежить від їх чистоти, від відсутності між ними солей електроліту, що закристалізувалися, оксидів та ін.

При виході за струмом 95 % та  $U = 0,286 \text{ В}$  питома витрата електроенергії дорівнює  $259 \text{ кВт}\cdot\text{год/т}$  [19]. На одному із заводів, працюючому при катодній щільності струму, що дорівнює  $260 \text{ A/m}^2$ , напруга на ванні дорівнює  $0,34 \text{ В}$ . При даній напрузі питома витрата електроенергії дорівнює  $\sim 302 \text{ кВт}\cdot\text{год/т}$  [19].

При підрахунку питомої витрати електроенергії необхідно враховувати падіння напруги в шинах, що підводять струм, а також втрати при перетворюванні змінного струму в постійний. Провідники струму, електроди, контакти, шини, що підводять струм до ванн, і шини на бортах ванн виготовляють з міді марки М0 за ДСТУ ГОСТ 859:2003.

Нині щільність струму в головних шинах прийнята рівною  $1,5\text{...}1,7 \text{ A/mm}^2$ , а в шинах на ваннах  $2\text{...}2,5 \text{ A/mm}^2$  [18-20]. При конструюванні ошиновки керуються наступним: протяжність токопідводів і кількість контактів на ваннах мають бути мінімальними. Цим вимогам задовольняють аноди з плічками і комутацією Уайтхеда. При дотриманні цих вимог досягається істотне зниження витрати електроенергії. Для рівномірного розподілу струму зберігають середні шинки. Комутація між суміжними ваннами блоку побудована таким чином, що на одному торці блоку лежить негативна (катодна) шина, а на іншому торці - позитивна шина.

### **2.2.2 Електрохімічні процеси під час електролізу міді**

В основі електролітичного рафінування міді лежить процес, при якому відбувається розчинення забрудненої (анодною) міді і осадження чистої міді на катоді, а наявні в анодній міді домішки розподіляються між розчином і

шламом. Ця електрохімічна система може бути представлена таким чином [19, 21]:



де ПАВ – поверхнево-активна речовина.

Мідь, переходячи в розчин, утворює як двовалентні, так і одновалентні іони. У розчинах мідного купоросу і сірчаної кислоти мідь є присутньою у формі двовалентних іонів. Проте у присутності металевої міді між розчином і металом встановлюється рівновага з утворенням одновалентного іона:

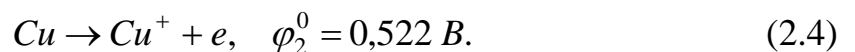
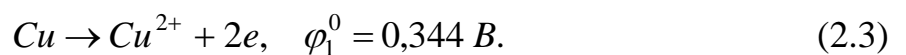


Константа рівноваги  $K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$  для розчину, що містить, 40 г/л міді та 190 г/л сірчаної кислоти [15, 17] при різних температурах дорівнює:

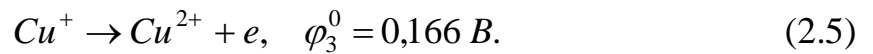
Температура, °С	25	40	50	60
Константа рівноваги К	$1,7 \cdot 10^6$	$3,65 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$	$4,32 \cdot 10^4$

З цих даних виходить, що при 25 °С концентрація двовалентної міді більш ніж в 1000 разів перевищує концентрацію одновалентних іонів, тоді як при 60 °С це співвідношення знижується до 200.

Оскільки в розчині у присутності металевої міді можуть бути присутніми іони двох валентностей, на аноді обов'язково протікатимуть два процеси [19, 21]:



Наявність в розчині іонів різних ступенів окислення обумовлює можливість виникнення ще однієї окислювально-відновної реакції



Активність іонів одновалентної міді при 25 °С при активності іонів двовалентної міді, рівній одиниці, можна розрахувати за рівнянням

$$\varphi_1^0 = \varphi_2^0 + 0,059 \lg a_{Cu}, \quad (2.6)$$

підставляючи значення  $\varphi_1^0 = 0,344$ , отримуємо:

$$\begin{aligned} 0,344 &= 0,522 + 0,059 \lg a_{Cu}; \\ \lg a_{Cu} &= (0,344 - 0,522) / 0,059 \approx -3,0. \end{aligned}$$

Активність одновалентної міді за розглянутих умов майже в тисячу разів менше активності двовалентної міді. Наявність вказаної рівноваги викликає ряд ускладнень в процесі рафінування [18, 19, 21]:

1) Виділення порошкоподібної міді. У нормальних умовах електролізу кількість утворюємої порошкоподібної міді складає 0,1...0,2 % від загальної кількості міді, що розчиняється на аноді. Якщо з яких-небудь причин кількість  $Cu^+$  в розчині більша, ніж відповідає рівновазі, то протікає реакція



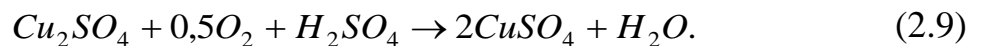
Якщо допустити, що струм обміну іонів для реакції (2.3) більший, ніж струм обміну іонів для реакції (2.2), то виявиться, що поляризація реакції окислення міді до одновалентного стану



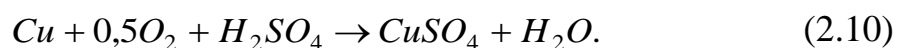
$$\begin{aligned}
 -\Delta\varphi_{\kappa} &= \left( \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \right) \ln \left( \frac{D_{\kappa}}{I_0} \right); \\
 -\Delta\varphi_a &= \left( \frac{R \cdot T}{\beta \cdot z \cdot F} \right) \ln \left( \frac{D_a}{I_0} \right);
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

менше, а швидкість процесу вища, ніж при окисленні міді до двовалентних іонів. Це і викличе тимчасове порушення рівноваги між  $\text{Cu}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$  в прианодном просторі. У деякому віддаленні від анода рівновага знову встановиться внаслідок розпаду надмірної концентрації іонів одновалентної міді. В результаті цього випаде порошок металеві міді.

2) Окислення частини одновалентної міді до двовалентної за наявності в електроліті розчиненого кисню за реакцією



Ця реакція пов'язана із споживанням сірчаної кислоти і утворенням мідного купоросу. Це має місце і при реакції хімічного окислення металеві міді



Практикою встановлено, що за нормальних умов, коли відсутні короткі замикання і процес йде в умовах електрохімічної кінетики, вихід по струму на катоді близький до 100 %, якщо виходити з припущення, що на катоді відновлюються тільки іони двовалентної міді.

Вказані реакції призводять до того, що анодний вихід по струму виявляється вище 100 %, якщо враховувати, що на аноді проходить тільки реакція  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ . В результаті тривалого процесу без заміни або регенерації розчину відбувається збагачення його мідним купоросом і

збіднення сірчаною кислотою, причому різниця між спадом маси анода і збільшенням маси катода тим більше, чим вище температура електроліту.

### 2.2.3 Поведінка домішок на аноді і катоді

За електрохімічними властивостями домішки можна розділити на чотири групи [15, 18, 19, 20, 22]:

**I група** – метали більш електронегативні, ніж мідь (Ni, Fe, Zn, Co та ін.);

**II група** - метали, що знаходяться близько до міді в ряду напруги (As, Sb, Bi);

**III група** – метали більш електропозитивні, ніж мідь (Au, Ag та платиноїди);

**IV група** – електрохімічно нейтральні в умовах рафінування міді хімічні з'єднання ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Au}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  та ін.).

Відповідно до загальноприйнятих уявлень про механізм електрохімічного розчинення аноду в розчин в першу чергу переходять метали, потенціал розчинення яких більш негативний, ніж потенціал міді. Ці домішки накопичуються в електроліті. Якщо з яких-небудь причин (наприклад, нерівномірне розчинення анода) вони і потрапляють в шлам, то потім хімічно розчиняються в електроліті з утворенням сірчаноокислих з'єднань.

Залізо при розчиненні мідного анода переходить в розчин у вигляді іонів  $\text{Fe}^{2+}$ , які в процесі електролізу частково окислюються до  $\text{Fe}^{3+}$  в результаті взаємодії з киснем повітря, присутньому в електроліті, що сприяє розчиненню металевої міді як на аноді, так і на катоді і тим самим знижує катодний вихід по струму [18-20]. Спільний розряд іонів міді і заліза в звичайних умовах електролізу і концентраціях останнього неможливий. Частковий перехід заліза в катодний осад обумовлений механічним включенням його сірчаноокислих солей і малорозчинних з'єднань. Осади міді,

що отримані з розчинів, містять іони групи заліза, відрізняються еластичністю і високодисперсною щільною структурою.

Нікель з аноду [18-20] переходить в розчин і ускладнює ведення процесу. Електрохімічний він не осідає на катоді, проте підвищення концентрації нікелю понад 20 г/дм<sup>3</sup> погіршує якість катодного осаду, знижує техніко-економічні показники процесу. Висока концентрація в розчині сульфату нікелю зменшує розчинність в ньому сульфату міді, призводить до сольової пасивації анодів, підвищує електроопір електроліту і збільшує його в'язкість, що сприяє утворенню на катоді шишок і дендриту і викликає ряд інших негативних явищ. Вплив нікелю на зовнішній вигляд мідних катодів зводиться до того, що у присутності його невеликих кількостей (менше 14 г/дм<sup>3</sup>) вирівнюється рельєф осаду і розвивається його тонка структура. При введенні в електроліт нікелю в кількостях більше 30 г/дм<sup>3</sup> знижується якість катодної поверхні: збільшується амплітуда великих нерівностей і зменшується крок їх дотримання. При електролітичному рафінуванні рядових анодів в шлам переходить не більше 10 % нікелю. Накопичення його в електроліті не лише ускладнює технологію рафінування, збільшуючи витрату електроенергії в середньому на 20% на кожні 10 г/дм<sup>3</sup> нікелю, але і збільшує концентрацію сурми в електроліті за рахунок утворення комплексних з'єднань. Домішка нікелю в електроліті знижує якість катодної міді, оскільки зменшує долю міграції іонів міді до катоду в сумарній величині масопереносу, зменшує граничний струм розряду іонів міді і зміщує зону утворення перехідних осадів в область нижчої щільності струму з відповідним зменшенням зони компактних опадів.

Олово переходить в розчин у вигляді іонів Sn<sup>2+</sup>, а потім окислюється до Sn<sup>4+</sup>, що також призводить до додаткової витрати електричного струму. Сульфат SnSO<sub>4</sub>, що утворюється, легко гідролізується з утворенням основних малорозчинних солей, що переходять до складу шламу [18-20].

Свинець, переходячи в розчин, утворює малорозчинну сіль PbSO<sub>4</sub>, яка випадає в осад [18-20]. При вивченні поведінки свинцю в умовах розчинення

мідного анода в залежності від концентрації домішок і кисню в аноді і сірчаної кислоти в електроліті встановлено, що він утворює на аноді гранули при його концентраціях в аноді  $<0,5\%$ . При більш високих концентраціях виникає комірчаста ситовидна структура мідної матриці. Залежності потенціалу аноду від часу мають переривчастий, ступінчастий характер, що визначається періодичним мимовільним відділенням шламу від поверхні анода впродовж електролізу. Утворюється шлам, що злипається, який має темно-коричневий колір і складається в основному із сульфату свинцю і мідного порошку; співвідношення цих компонентів в шламі зростає в межах  $50\text{...}80\%$  із збільшенням вмісту свинцю в аноді. Характерно, що  $\text{PbSO}_4$  відкладається навколо нерозчиненого металевого свинцю. При електролізі анода, As, що містить, Pb і O, утворюється шлам, що в основному складається з  $\text{PbSO}_4$  і  $\text{Cu}_3\text{As}$  із слідами  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  і нерозчиненого свинцю.

Цинк, навіть при високих концентраціях в електроліті, не робить помітного впливу на електроосадження міді [18-20], оскільки має, в порівнянні з останньою, значно більш негативний потенціал і з розчинів простих солей спільно з міддю розряджатися не може.

Накопичення домішок першої групи в електроліті, особливо при щільності струму вище  $220\text{ А/м}^2$  і недостатньої циркуляції електроліту, створює умови для сумісного їх розряду з міддю і забруднення катодного осаду цими металами [18-20]. Збільшення концентрації домішок ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  у формі відповідних сульфатів) в сульфатному електроліті ( $\text{Cu}^{2+}$   $40\text{ г/дм}^3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $150\text{ г/дм}^3$ ) підвищує щільність і в'язкість електроліту і знижує його електропровідність, збільшує енерговитрати, знижує величину гранично допустимого струму і коефіцієнт масопереносу.

Збільшення концентрації сульфатів нікелю, заліза і цинку в електроліті зменшує його електропровідність [18-20]. Крім того, ці сульфати, беручи участь в перенесенні струму, утворюють несприятливі умови для розряду іонів міді: іони домішок накопичуються в прикатодному шарі, чим зменшують її концентрацію біля катоду і ускладнюють доставку в нього

іонів міді. Забруднення катодного осаду домішками першої групи, сульфати яких розчинні в електроліті (цинк, залізо, нікель), пов'язано з оклюзією - захопленням електроліту зростаючим осадом, що підтверджується взаємодією концентрацій цих домішок в катодах і в розчині. Дієвим прийомом очищення катодів від таких домішок є промивання катодів, найбільш ефективно при використанні ультразвуку, що забезпечує видалення домішок з мікропор, за розміром порівнянних з довжиною хвилі ультразвуку.

Найбільшу небезпеку забруднення катодного металу викликають домішки миш'яку, сурми і вісмуту, потенціал розряду яких близький до стандартного рівноважного потенціалу міді [18-20]. Накопичення цих домішок в електроліті збільшує вірогідність потрапляння їх в катодний осад. Навіть невеликий вміст цих металів в катодному осаді істотно знижує його електропровідність. Присутність же вісмуту різко погіршує механічні властивості міді.

У найбільш поширених промислових умовах електролітичного рафінування міді ( $35 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}$ ,  $180 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $333 \text{ K}$  і  $230 \text{ A/м}^2$ ) як металевий, так і окислений миш'як, що міститься в аноді, розчиняється в електроліті у формі  $\text{As}^{3+}$  і далі окислюється киснем повітря до  $\text{As}^{5+}$ . При високому вмісті миш'яку в аноді відбувається збагачення електроліту міддю і збіднення кислотою. Завдяки великій спорідненості миш'яку до кисню, що знаходиться в аноді, відбувається посилене зашламлення останнього. Сурма має меншу, ніж миш'як, спорідненість до кисню, тому в меншій мірі впливає на зашламлення анода і майже повністю переходить в розчин.

Вплив вісмуту і кисню на розчинення мідного аноду і утворення шламу був вивчений в лабораторних умовах. Збільшення щільності струму, концентрації кисню і іонів  $\text{Bi}^{3+}$  в електроліті прискорювало процес утворення  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  і відповідно призводило до пасивації аноду. Супутні вісмуту домішки -  $\text{Sb}$  і  $\text{As}$  - утворили з'єднання  $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiAsO}_4$  і  $\text{SbAsO}_4$  [18-20].

Миш'як, сурма і вісмут при розчиненні аноду частково переходять в розчин, а частково - в шлам. Розподіл між розчином і шламом найчастіше складає: миш'яку 7:3, сурми - 4:6, вісмуту - 2:8. Таким чином, ці три елементи існують як у формі твердих часток, так і у вигляді розчинених з'єднань. Тверді частки оксидів і основних солей, що виходять при гідролізі, можуть утворити добре сформовані кристали, що осідають на дно ванни. Іноді вони є присутніми у вигляді дрібнодисперсних часток, розміри яких близькі до колоїдних; у розчині вони знаходяться у формі суспензій і створюють плавучі шлами. Час перебування часток шламу в зваженому стані залежить від розміру і природи часток, від щільності електроліту, швидкості його циркуляції і ряду інших чинників.

Для зменшення вірогідності спільного розряду з міддю цих домішок застосовують наступні прийоми [18-20]:

- регенерацію електроліту, в процесі якої розчини піддають очищенню і частину розчинів виводять з технологічного циклу, щоб уникнути перевищення допустимої концентрації домішок;
- збільшення концентрації сірчаної кислоти в електроліті, що викликає помітне пониження концентрації в ньому іонів  $Sb^{3+}$  і  $Bi^{+}$ ;
- додавання до складу електроліту іонів хлору, зменшуючих концентрацію іонів  $As^{3+}$ ;
- збільшення швидкості циркуляції електроліту, що запобігає зменшенню концентрації іонів міді в прикатодном шарі.

Домішки третьої і четвертої груп на аноді не розчиняються і переходять в шлам.

#### **2.2.4 Утворення шламу**

Залежно від складу анода і умов ведення процесу на його поверхні утворюється шлам з різними фізико-хімічними властивостями [14,18,19]. Так, підвищення температури сприяє утворенню рихлого шару шламу, а

зниження температури призводить до отримання щільної, в'язкої, важко відокремлюваної плівки. Збільшення вмісту срібла в анодній міді викликає подрібнення і ущільнення анодного шламу. Свинець і миш'як, що містяться в анодній міді, сприяють утворенню важчих і швидко осідаючих шламів. Дисперсність, хімічний склад і кількість утворюючого шламу залежать також від вживаних ПАР. Середній розмір часток шламу 35...50 мкм. Шлам, що осів на аноді, створює додатковий опір струму, уповільнює дифузію і цим збільшує анодний потенціал. Опір шламу залежно від тривалості розчинення анодів і регулярності їх чищення складає від 0,1 до 21,4 % від загального опору ванни. Анодна плівка шламу значно ущільнюється, коли в анодах підвищений вміст свинцю (0,24...0,5 %), який переходить при іонізації анодного металу у важкорозчинний сульфат, накопичується на поверхні електроду, блокує її і збільшує реальну щільність струму. В цьому випадку подальше окислення свинцю до оксиду (IV) призводить до пасивації аноду і навіть робить можливим виділення на ньому кисню.

Встановлено, що домішки в мідних анодах знаходяться як в твердому розчині металічної мідної матриці, так і в окремих включеннях на межах зерен міді. В процесі рафінування всі домішки зазнають хімічних і морфологічних змін, що істотно впливає на пасивування анодів, якість катодів, очищення електроліту і витягання промислових продуктів з анодних шламів.

Анодні шлами після рафінування міді в основному складаються з  $\text{AgCuSe}$ ,  $(\text{Ag,Cu})_2\text{Se}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [14,18,19]. Основна кількість срібла міститься в селенідах, велика частина телуру - також в селенідній фазі (Ті заміщає Se). При вилуговуванні в сірчаноокислому середовищі під тиском кисню при температурі 453 К значна кількість Cu, Ni, Ag, Se і Ті розчиняється. У анодах більше 85 % срібла, миш'яку і сурми присутні в твердому розчині з міддю, менше 1 % срібла входить до складу селеніду. Включення по межах зерен міді складаються головним чином з  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а також з  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{Se}$  (оксиди міді, сурми і миш'яку). Є включення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Анодні шлами складаються в основному з окисленої комплексної фази складного складу, включаючого арсенати, антимонати, селеніти (або селенати), сульфати і хлориди міді і срібла. Виявлені компактні зерна арсенатів і оксидів сурми. Срібло присутнє в шламах у складі тонких сфероїдальних зерен сульфатів срібла і міді, а також у вигляді металевих часток величиною менше 5 мкм, диспергованих в масі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Значна частина срібла входить в склад  $\text{Ag}_2\text{Se}$  або  $(\text{Ag,Cu})_2\text{Se}$ , іонів  $\text{Ag}^+$ , що утворюються при електролізі при взаємодії, з включеннями  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , що звільняються при розчиненні анода. Золото знаходиться у вигляді плівок на поверхні зерен  $\text{Ag}_2\text{Se}$  товщиною менше 1 мкм, селеніди, що містять золото або сплав "срібло-золото". Виявлені сліди сульфідів і телуридів міді і сплав "мідь-срібло"

При відливанні анодів в якості обмазки виливниць застосовують барит і баритову вогнетривку глину, що містить декілька відсотків  $\text{SiO}_2$  і польового шпату. Барит реагує з утворенням силікатів барію, і частина бариту, присутнього в обмазці, переходить в аноди. Мідні аноди містять  $\text{SiO}_2$  в середньому близько 120 г/т [14,18,19]. Частки  $\text{SiO}_2$  розміром до 500 мкм переважно концентруються на зовнішній поверхні мідних анодів. Частина оксиду кремнію є присутньою у вигляді включень (10...30 мкм) силікатів міді, міді і нікелю, кальцію. Вплив оксидів міді і свинцю, що знаходяться в розплавленій міді, на силіконове мастило розливної машини супроводжується утворенням плівки мідно-свинцевого силікату на поверхні анода. Оксид кремнію присутній також усередині анодів (64...109 г/т) і знаходиться у вигляді субмікронних включень; він також утворює твердий розчин (концентрація менше 10 г/т).

При дії кислого електроліту на бетон електролізера в розчин поступає кремнезем, що знову осідає потім у вигляді гелю. Останній з іншими речовинами утворює стабілізований шар шламу на аноді, сприяючий пасивації анода і перешкоджає промиванню і подальшій переробці шламу. У шламах є великі кутоваті зерна кварцу і силікатів (K-A1, Na-A1, Ca-A1, Fe-



Mg-Ca-Al, Ca-K-Al-Na), присутніх спочатку як домішки в обмазці виливниць [14,18,19].

При електролітичному рафінуванні також утворюється плавучий шлам, який є продуктом вторинних процесів (утворення малорозчинних з'єднань), значно погіршує якість катодного осаду, оскільки вони легко асимілюються зростаючим осадом і зазвичай є центрами утворення дендриту і шишок. Присутність металевої міді в плавучому шламі пов'язано з утворенням гідрофобних мікрочасток металічної міді в результаті диспропорціонування з'єднань міді (I). Електрорафінування міді у присутності плавучого шламу супроводжується збільшенням безповоротних втрат благородних металів.

Формування плавучих шламів зв'язують не лише з важкорозчинними з'єднаннями сурми і миш'яку, але і з пасивацією анодів; зі збільшенням в'язкості електроліту при його охолодженні або підвищенні в ньому концентрації сульфатної групи; з підвищенням вмісту тіосечовини; з попаданням мастильних олій в електроліт, викликаючих флоотацію часток дрібнодисперсного шламу [14,18,19]. Усунення цих причин і є засобом боротьби з виникненням плавучих шламів.

Оксидні матричні фази можуть містити більше 22 % As. В процесі електролізу срібло розчиняється, але більша частина розчиненого срібла потім швидко зникає з розчину, утворюючи важкорозчинні осади. У анодних шламах виявлені складні комплекси, що містять близько 12 % Au (орієнтовна формула  $Au (Ag, Cu)_6Se_5$ ). Срібло також реагує з виділеними з анода частками  $Cu_2(Se, Ti)$ , утворюючи  $AgCuSe$  і  $Ag_2Se$  [23-27]. Реакції протікають досить швидко; близько 50 % срібла реагує за перші 5 год. По відношенню  $Ag/(Se+Ti)$  в мідних анодах можна судити про вміст селенідів в анодному шламі.

Благородні метали частково потрапляють в катодний осад (наприклад, вміст золота досягає 0,1...1 г/т). Це в основному результат механічного захоплення шламу розвиненою поверхнею катода і тому перехід благородних металів в катоди збільшується з підвищенням щільності струму,

зменшенням відстані між електродами і надмірним збільшенням швидкості циркуляції електроліту. У промислових умовах неодноразово зазначалась пряма залежність переходу срібла в катодний осад від вмісту шламових суспензій в електроліті.

Неметалічні домішки ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$  та ін.) також в основному переходять в шлам [14,18,19]. В процесі рафінування селеніди і телуриди міді перетворюються на селеніди і телуриди благородних металів:  $\text{AuTe}_2$ ,  $\text{AgTe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuAgSe}$ . Оксид міді  $\text{Cu}_2\text{O}$ , знаходячись вже у складі шламу, частково розчиняється в електроліті, тим самим збагачуючи його міддю і збільшуючи витрату сірчаної кислоти, а частково розпадається з утворенням стійкішого при низьких температурах оксиду  $\text{CuO}$ . У обох випадках внаслідок диспропорціонування з'єднань міді (I) утворюється порошкоподібна металічна мідь, що переходить в шлам, в т.ч. - зважена в електроліті.

### **2.2.5 Структура катодних осадів**

Структура катодних осадів характеризується топографією зростаючої поверхні, внутрішньою будовою і кристалографічною орієнтацією; ці чинники є відповідальними за фізико-механічні і експлуатаційні властивості катодної міді [14,18,19].

Під внутрішньою будовою катодного осаду міді розуміють взаємне розташування, форму, розміри і зчеплення окремих зерен в кристалічному агрегаті, тип і концентрація різних дефектів (вакансій, дислокацій, двійників) і включень в кристалах. Кристалографічна орієнтація характеризує напрям переважного зростання окремого кристалу (дендриту, голки) або переважний напрям тієї або іншої осі в зернах мідного осаду відносно підкладки.

За зовнішньою формою осади міді підрозділяють на монокристали, дендрит і суцільні [14,18,19]. Перехід від однієї форми осаду до іншої залежить від числа зародків, перенапруження і їх природи і т. ін. Суцільні

полікристалічні опади мілини являються найбільш складними структурними утвореннями. При їх осадженні розвиток йде, імовірно, в три стадії:

- зародження окремих кристалів на підкладці,
- зростання окремих кристалів до злиття їх в суцільний шар,
- колективне зростання кристалів в суцільному шарі.

Кількість і розміри окремих кристалів міді на підкладці і їх зростання до злиття залежать від природи матеріалу катода, щільності струму, складу електроліту.

Структура суцільних осадів міді досить різноманітна [28-30]. Основним типом є осади із стовпчастою структурою. Такі осади виникають на підложці і укрупнюються по мірі зростання. У присутності домішок, інгібіруючих зростання, виходять осади міді сферолітної структури, які складаються з кушів зерен, розкриваючись віялом. При дуже низькій щільності струму можливий блоковий тип структури, що складається з дуже великих зерен, число яких практично зберігається в усіх перерізах, паралельних підкладці. Поверхня осадів такого типу утворена гладкими гранями, зазвичай похилими до підкладки. Зміна умов в процесі осадження міді (наприклад, періодична зупинка електроосадження, особливо у присутності ПАР) призводить до шаруватих осідань. Перехід від однієї форми осаду до іншої пояснюють, виходячи з числа зародків, що утворюються, і напрямів їх зростання, структури і градієнтів електричного, концентраційного і температурного полів в електроліті, в осіданні і на їх границі.

Порошкоподібні осади міді після знімання з катодів є механічною сумішшю зростків часток складної форми з різною структурою поверхні і розмірами. Це пов'язано з тим, що в процесі зростання осідань проходить декілька стадій, при цьому форма і структура зростків часток можуть істотно мінятися. Спочатку поверхня катода частково або повністю покривається тонким шаром компактної міді (перша стадія); з незначною затримкою на катоді починає виділятися водень. Потім з'являються і починають рости

окремі дендрити (друга стадія), які потім розростаються, галузяться, утворюючи кущі (третя стадія). На четвертій стадії відбувається перехід від дендритного до компактного осаду. Кожна з вказаних стадій переходить одна в іншу поступово, будучи досить складним процесом, що посилюється тим, що з часом в глибині порошкоподібного осаду, в каналцях між кущами, концентрація іонів міді (II) падає практично до нуля, а концентрація сірчаної кислоти зростає.

Після осадження міді впродовж першої хвилини поверхня катода покрита металом у край нерівномірно; велика частина осаду розподіляється по межах осередків. Основу осаду міді складають зростки дрібних округлих часток розміром не більше (3...5) мкм. Щільно зрощені частки формують кущ, який починається з окремого центру зародження і має форму конуса, що спирається вершиною на катод. Осад на межах осередків представляє собою щільне скупчення таких кущів.

З часом число дендритних кущів, їх висота і розгалуженість зростають. Будова кущів специфічна: він може мати один стовбур і відгалуження меншого розміру або бути зростками великих гілок, що виходять з однієї точки. По мірі збільшення часу осадження крони сусідніх кущів змикаються між собою. На останній стадії отримання порошкоподібного металу тонка структура осаду на вершинах кущів відрізняється від структури іншого осаду: між зростками мікродендриту на їх бічних поверхнях і вершинах відбувається утворення хаотично розташованих часток округлої форми.

### **2.2.6 Додатки до електроліту**

При електролітичному рафінуванні міді використовують поверхнево-активні речовини (ПАР), що регулюють формування структури кристалічного осаду міді [14,18,19]. Присутність їх в електроліті забезпечує при високій щільності струму отримання дрібнодисперсних осадів з рівною гладкою поверхнею і щільною упаковкою кристалічної решітки.

В якості ПАР застосовують: желатин, тіосечовину, тваринний клей, гулак, змочувач НБ (бутилнафталінсульфонат натрію), "Орзан А, " Авітон", казеїн, сепаран та ін. [14,18,19]. Поширеною добавкою також є іони хлору, які вводять у вигляді соляної кислоти або хлористого натрію з метою осадження розчиненого в електроліті срібла і роздрібнення структури катодного осаду. При всьому різноманітті добавок, що вводяться, у більшості випадків обов'язковими компонентами їх наборів є желатин і тіосечовина, для отримання щільного осаду міді використовуються спільно.

Вважається, що желатин екранує катод, створюючи у його поверхні проникну плівку, що ускладнює дифузію іонів до поверхні катоду; в результаті викликаної таким чином поляризації катоду подрібнюється структура катодного осаду міді. Желатин, будучи неіоногенним ПАР, якнайповніше проявляє адсорбційні властивості поблизу точки нульового заряду міді; він в найбільшій мірі інгібує осадження міді, збільшуючи поляризацію катоду майже на 200 мВ при щільності струму 200...250 А/м<sup>2</sup>. Тіосечовина (тиокарбамід  $CS(NH_2)_2$ ) проявляє слабкі поверхнево-активні властивості, проте має високу реакційну здатність, хемосорбується на поверхні міді - анодної і катодної, утворюючи з нею сульфідне з'єднання, і вирівнює поверхню зростаючого осаду [14,18,19].

Тому при недоліку желатину (або клею) катодний осад виходить крупнокристалічним; надлишок його, надмірно ускладнюючи дифузію компонентів розчину, в т.ч. - тіосечовина, призводить до утворення дрібнозернистого осаду, проте на поверхні катоду починає з'являтися великий швидкорослий дендрит з гострими кристалами на верхній розгалуженій частині. При недостатці тіосечовини на поверхні осаду утворюються дендрити з блискучими кристалами. Перевищення оптимальної концентрації тіосечовини призводить до отримання дрібнозернистого осаду з сферичним дендритом; краї катодів стають бархатистими, центр - блискучий із слабо вираженою кристалічною структурою.

ПАР, що вводяться в електроліт беруть участь і в анодному процесі, взаємодіючи з його обновлюваною поверхнею і частками шламу, і за період повного обміну електроліту у ванні (3 години) не менше половини тіосечовини і желатину витрачаються на побічні процеси і розкладаються при підвищеній температурі. При цьому основним чинником, що робить вплив на результат електроосадження міді, являється діюча концентрація ПАР; у електроліті, що поступає, вона складає 2...3 мг/дм<sup>3</sup>.

Багаторічною практикою застосування добавок ПАР встановлено, що їх витрата зменшується при збільшенні кратності їх обміну у ванні, що збільшує діючу концентрацію ПАР, і збільшується (в середньому на 4 г на 1 т катодної міді) при підвищенні щільності струму на кожні 10 А/м<sup>2</sup> і при підвищенні температури електроліту на 1 градус за рахунок повнішого термічного розкладання добавок і їх участі в побічних анодних процесах.

В результаті вивчення стійкості клею і тіосечовини в кислому мідному сульфатному електроліті при підвищеній (333 К) температурі з урахуванням походження використовуваних речовин і кількості речовини, що вводиться в електроліт, встановлено, що з метою оптимізації затримання цих добавок в електролітах рафінування міді слід [14,18,19]:

- застосовувати попередню витримку концентрованих розчинів клею (у електроліті або сірчаній кислоті) впродовж 3 год при 333 К, після чого вводити їх необхідну кількість в електроліт;

- використовувати електроліти рафінування міді з невисокою (2...3 мг/дм<sup>3</sup>) концентрацією тіосечовини з метою запобігання її великих втрат за рахунок кислотного гідролізу;

- знижувати до мінімуму об'єм розчину, що знаходиться поза електролізними ваннами.

Проте, використання тіосечовини в складі електроліту рафінування незмінно збільшує концентрацію сірки в катодній міді і тому пошук нових, більш ефективних добавок в електроліт рафінування міді не припиняється.

При дослідженні особливості впливу поверхнево-активних речовин на анодне розчинення міді встановлено, що добавка гідратованого поліакрилонітрилу в електроліт також істотно знижує витрату тіосечовини і желатину. На підставі лабораторних дослідів і укрупнено-лабораторних випробувань запропоновано скоротити витрату тіосечовини і желатину в два рази, замінивши їх гідратованим поліакрилонітрилом.

ПАР, присутні в електроліті при рафінуванні мідних анодів, разом з вирівнюючою дією, можуть робити істотний вплив на кінетику електродної реакції іонізації міді. До промислового застосування при електрорафінуванні міді рекомендовані спеціально синтезовані ПАР - перфторалкилбетаїни (флактоніти). Ці ПАР відрізняються високою активністю (робоча концентрація не перевищує  $1 \text{ мг/дм}^3$ ), стійкі до кислотного гідролізу (витрата не більше  $7 \text{ г/т}$  катодного металу), подрібнюють структуру осадів. У поєднанні з клеєм (при його витраті  $40 \text{ г/т}$ ) вони дають можливість отримувати при високій щільності струму (до  $320 \text{ А/м}^2$ ) катодну мідь, що містить сірки не більше  $6...7 \text{ г/т}$  на відміну від звичайних  $10...15 \text{ г/т}$  [14,18,19].

Відомі ПАР, що перешкоджають випару електроліту і скорочуючи виділення шкідливих складових в атмосферу цеху. Для цих цілей успішно застосовують пральний порошок (ПП), реагент НБ. Механізм дії таких ПАР полягає в зміні змочуваності бульбашок газу електролітом. Застосування змочувача викликане появою пір в катодному осаді (пітинг), які утворюються в результаті фіксації на поверхні катоду пухирців газу; крім того змочувач сприяє флокуляції шламу і, відповідно, додатковому зниженню втрат дорогоцінних металів з катодним осадом.

Серйозною перешкодою при дослідженні і підборі нових поверхнево-активних добавок є відсутність надійних методів експрес-аналізу їх вмісту в електроліті. Непрямі методи визначення (наприклад, по мірі поляризації електродів) придатні лише для обмеженого числа речовин і в обмежених межах концентрацій. По мірі утворення осаду на катоді міняється його

рельєф і істинна площа катодної поверхні; відповідно змінюються умови адсорбції ПАР.

### **2.2.7 Вплив температури електроліту**

З підвищенням температури електроліту [14,18,19]:

- знижується в'язкість розчину, внаслідок чого прискорюється осадження шламу і зменшується його захоплення зростаючим катодним осадом;
- збільшується коефіцієнт дифузії іонів міді, і, отже, покращуються умови для вирівнювання концентрації електроліту біля електродів;
- знижується електричний опір електроліту;
- підвищується розчинність сульфату міді і попереджається сольова пасивація анодів.

Мінімальною вважають температуру електроліту 323 К (50 °С), що обумовлено необхідністю отримувати мідь заданої якості. Розрахунки теплового балансу електролізної ванни дозволяють визначити рівноважну температуру електроліту при тій або іншій щільності струму : так, при щільності струму 400 А/м<sup>2</sup> вона дорівнює 328 К (55 °С), а при 420 А/м<sup>2</sup> – 333 К (60 °С). Виділення тепла при електролізі за рахунок проходження струму через електроліт забезпечує лише близько половини його потрібної кількості. Враховуючи це, електроліт додатково підігрівають парою до 333...328 К (55...60 °С) (на зарубіжних заводах - до 340 К (67 °С)) в теплообмінниках різного типу [14,18,19].

Передбачається система автоматичного контролю температури електроліту. Над серією ванн, що мають ярлички з номерами, рухається по крановим путям пристрій, що фіксує інфрачервоне випромінення кожної ванни. Прийняті сканером сигнали передаються радіозв'язком до комп'ютеру, що видає інформацію по кожному електролізу та сигналізує про всі відхилення від встановленої межі температури.



Підвищення температури електроліту призводить до його інтенсивного випару і погіршення умов праці в цеху. Для стабілізації температури електроліту у ваннах і зменшення випару із дзеркала ванни застосовують різні способи закриття електроліту і зменшення виділення аерозолів.

Для поліпшення умов праці і зменшення корозії апаратури виділяючим аерозолем запропоноване укриття, розташоване між електродними контактами і поверхнею електроліту. Простір між укриттям і поверхнею ванни безперервно евакуювався з тим, щоб уникнути витоку туману в цех. Проте розрідження не має бути занадто сильним, щоб не викликати підвищеного звітрювання розчину, пересичення крапель і випадання кристалів солей.

Виділення аерозолів електролітів, що містять токсичні компоненти, в атмосферу при електрорафінуванні міді пригнічують і введенням в електроліт добавок поверхнево-активних речовин (ПАР). В умовах посиленого газовиділення концентрація ПАР повинна забезпечувати утворення стійкої піни на поверхні розчину у ванні для найбільшого подавлення аерозолів в повітрі над електролізними ваннами.

### **2.2.8 Циркуляція електроліту**

Відомо, що в процесі електролізу прикатодний шар збіднюється міддю, а прианодний - збагачується нею. Збіднення прикатодного шару може викликати погіршення якості осаду, а збагачення прианодного шару - пересичення його мідним купоросом, випадання солі на аноді і його пасивність. Підвищується при цьому і концентраційна поляризація. Крім того, має місце розшарування електроліту. Більш концентрований розчин прианодного шару опускається на дно, а більш легкий - піднімається у верхні шари. У зв'язку з цим у верхніх частинах катодів концентрація міді може впасти до 5-10 г/л і буде осідати пухка, пофарбована в темний колір мідь.

Необхідно вживати заходів до вирівнювання концентрації міді у всіх частинах ванни. Механічне перемішування складне. Перемішування повітрям нераціонально, так як при цьому збільшується розчинення міді, знижується вихід по струму, потрібно більше регенеративних ванн. З огляду на це, на сучасних заводах вирівнювання концентрації розчинів здійснюють його циркуляцією. Циркуляція підігрітого розчину сприяє одночасному вирівнюванню температури в різних ділянках ванни. Як правило, на сучасних заводах підігрітий електроліт подають з торця ванни в нижню її частину, трохи нижче крайок електродів, а виводять з дзеркала ванни. Однак, на думку А.І. Гаєва і О.А. Єсіна, в цьому випадку розчин рухається назустріч падаючому шламу і тим самим сприяє утриманню найбільш дисперсних частинок, заплутування їх в катодній міді і підвищенню втрат благородних металів. Автори рекомендують подавати розчин зверху, а відводити знизу.

Швидкість циркуляції на ванну на різних заводах коливається досить значно – від 12 до 20 л/хв. Але так як ванни різні за розмірами і силою струму, що проходить через них, то правильніше вибирати швидкість циркуляції за часом обміну всього електроліту в ванні. Швидкість циркуляції повинна бути такою, щоб за 3...4 год у ванні обмінювався весь електроліт, причому час обміну має бути тим менше, чим вище щільність струму. В даний час спостерігається тенденція значного збільшення щільності струму. При високій щільності струму і прийнятому способі циркуляції з подачею розчину з торця ванни в напрямку, перпендикулярному площині електродів, важко забезпечити хорошу якість осадів, не збільшивши втрати благородних металів. Шведською фірмою «Боліден» запропонована інша система циркуляції. Розчин рекомендується подавати з поздовжньої сторони ванни, щоб він протікав паралельно площини електродів. На циркуляцію в першу ванну блоку подається вся кількість розчину, необхідна для всіх ванн блоку. Якщо на одну ванну при звичайній циркуляції подається 20 л/хв, то в цьому випадку через всі ванни, якщо в блоці їх 10, циркулює 200 л/хв.

### 2.2.9 Пасивація аноду

Анодний процес – це або розчинення анода, або розряд аніонів, або одночасно обидві ці реакції. При електролітичному рафінуванні міді анодний процес полягає в розчиненні мідного аноду з утворенням катіонів. При електролізі частина струму витрачається на розчинення металу, а частина - на розряд аніонів. При електролізі міді в результаті розряду аніонів утворюється кисень. При цьому увесь анод не розчиняється. Нерозчинена частина аноду залишається або у вигляді окремих кристалів на електроді або на дні ванни. Чим більше в анодній міді міститься кисню або чим пухка і пухирчастій її структура, тим більше при розчиненні залишається мідного скрапу. Бувають випадки, коли анод абсолютно не розчиняється і електричний струм цілком витрачається на розряд аніонів. Таке явище називається пасивацією металів [23-27].

При такому неповному розчиненні анода погіршується контакт і збільшується електричний опір. Крім того, процес ускладнюється тим, що мідь утворює іони двох валентностей, а метали, які здатні давати іони різних валентностей, поведуться при анодній поляризації як сплави металів з різними потенціалами.

При рафінуванні міді ми маємо справу з анодами, що складаються не з чистої міді, а із сплаву міді з іншими металами, хоча останніх зазвичай міститься незначна кількість. При низькій щільності струму із сплавів переходять в розчин головним чином метали з найбільш негативними потенціалами. При підвищеній щільності струму розчиняються метали з більш позитивними потенціалами. Окрім щільності струму на хід електролізу істотний вплив має склад електроліту [23-27].

Пасивність не є постійною властивістю металів: один і той же метал в одних умовах може бути активним, в інших - пасивним.

В процесі анодного розчинення прианодний шар легко перезбагачується катіонами. У зв'язку з цим виникає пасивність анода як

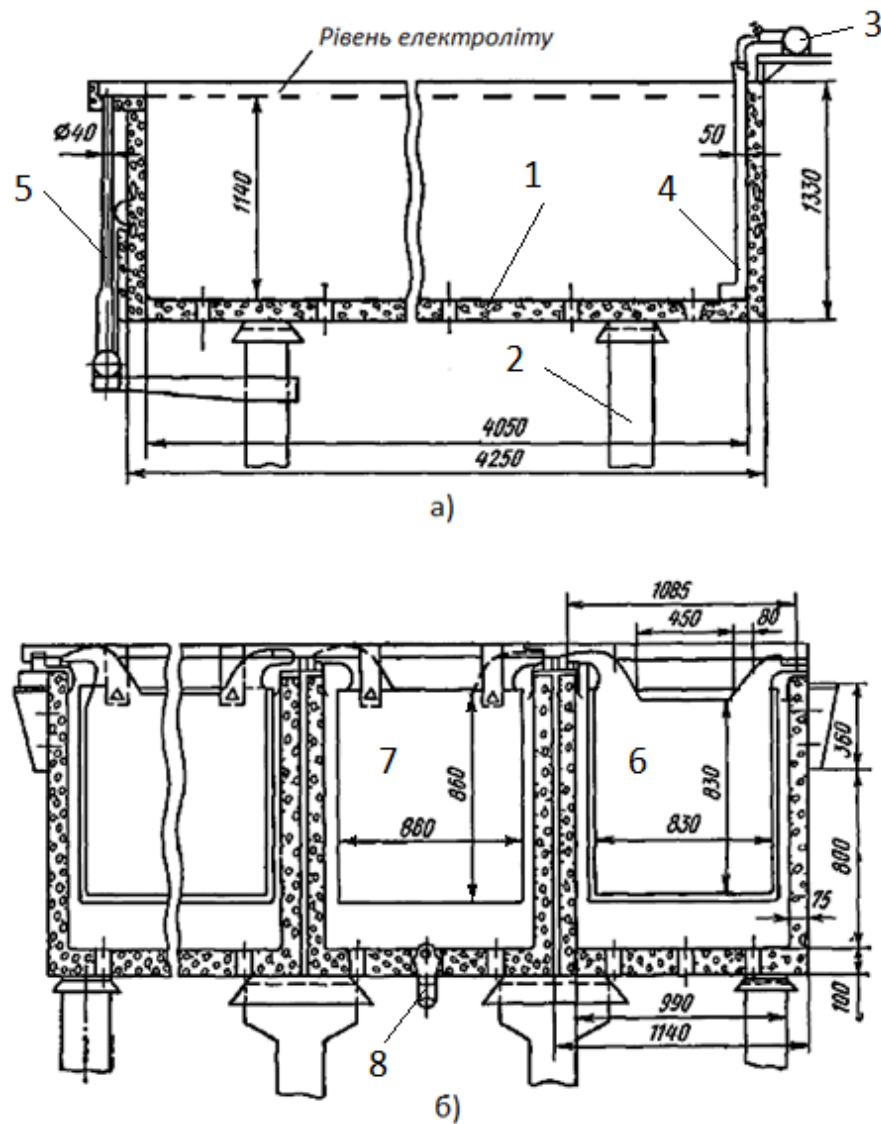
результат утворення шару пересиченого розчину і випадання з нього плівки кристалів солей або основних з'єднань, в деяких випадках це може викликати припинення електролізу.

При надмірному підвищенні потенціалу на аноді можливо виникнення граничного струму, що супроводжується розрядом аніонів хлору, гідроксиду та ін.

Пасивування анодів може виникнути в результаті різних явищ; воно може бути викликане утворенням важко проникних осадів, і погано розчинних з'єднань, що погано проводять струм, утворюються на аноді, або виникненням моношару атомів кисню, блокуючого поверхню металу [23-27].

### **2.3 Обладнання цехів з електролітичного рафінування міді**

Електролітичне рафінування міді ведуть в **електролізерах**, які називають ваннами. В даний час ванни виготовляють монолітні із залізобетону, збираючи їх у блоки по 10-20 ванн, а потім в серії, що складаються, як правило, з двох блоків (рис.2.2) [18,19]. Блоки збирають або з окремих ванн, або відливають їх цілком. При застосуванні блоків, що складаються з окремих ванн, останні мають у своєму розпорядженні щільно одну до іншої на залізобетонних балках, встановлених на стовпах. Ванни встановлюють на ізоляторах. Ізоляторами служать плитки (20×20×2,5 см) зі скла, діабазу, порцеляни, текстоліту. Щоб створити рівномірний тиск на плитку, її укладають між двома прокладками з рольного свинцю або пластикату. Верхня прокладка розміром 40 × 40 мм утворює над ізолятором укриття від вологи, розчину і пилу. Ванна оснащена кишенею з вініпласту, привареним до футеровки. В цей кишеню вводять розчин через шланг розподільної труби. Для зливу розчину в торцевій стінці зроблений виріз, в який вставлений зливний лоточок, з'єднаний з патрубком; останній же з'єднаний зі зливною трубою.



1) залізобетонний корпус ванни; 2) залізобетонний стовп; 3) труба підведення електроліту; 4) приймальний кишенью; 5) зливна труба; 6) анод; 7) катод; 8) отвір для видалення шламу

Рисунок 2.2 – Поздовжній розріз залізобетонної ванни для електролітичного рафінування міді (а) і поперечний розріз через блок залізобетонних ванн (б).

На борт ванни кладуть дошки, а на них – гумові або текстолітові накладки, на яких укріплені шини. Залізобетонна ванна зображена на рис. 2.2. Внутрішні розміри ванни не стандартизовані. Довжина ванни визначається товщиною і числом електродів, а також відстанню між ними. Крім того, між стінкою і крайніми катодами має бути залишено відстань 155

мм і 205 мм (остання величина - з боку введення електроліту). Ширина ванни дорівнює ширині катода плюс два проміжки по 50 мм до стінки ванни. Глибина ванни визначається довжиною катода плюс 50 мм вище рівня електроліту і 100-150 мм нижче кромки катода. Зразкові розміри ванн: довжина від 3,5 до 5,5 м, ширина від 1 до 1,1 м і глибина 1,2-1,3 м [18,19].

Застосовують також ванни з збірних конструкцій; наприклад, балки і стінки із залізобетону, а дно з дерева, або балки і поздовжні стінки із залізобетону, а торцеві стінки і дно з дерева. Збирають ванни і повністю із залізобетонних частин. Деякі заводи застосовують монолітні блоки з кислототривкого бетону. З огляду на агресивність електроліту, що містить сірчану кислоту високої концентрації, внутрішню частину ванн футерують. На заводах внутрішнє облицювання ванн роблять з листового вініпласту товщиною 10-15 мм. Облицювання збирають в верстаті, краю зрізують на фаску і зварюють струменем гарячого повітря. Зварену коробку краном вставляють в ванну. При виготовленні бетонної ванни і вініпластового облицювання необхідна максимальна точність, інакше (якщо розміри облицювання менше внутрішніх розмірів ванни) облицювання гідростатичним тиском електроліту може бути розірвана по швах. Деякі зарубіжні заводи стали застосовувати футеровку з полівінілхлориду.

У струмопровідні шини, які пов'язують серії ванн, укладають листи з полівінілхлориду або ебоніту – вони більш стійкі в електроліті і володіють кращими електроізоляційними властивостями, ніж дерев'яні дошки. Щоб випадковий обрив анода або катода не пробився облицювання, дно ванни вистилають дюймовими сосновими дошками, які утримують від спливання 2-3 поперечними брусками, Розклинювальні між стінками.

Розміри електродів на різних заводах різні. Характерно, що вони збільшуються в міру механізації робіт із завантаження та розвантаження ванн. Раніше маса анодів визначалася застосуванням ручної праці (перенесення, установка). Ширина анода була не більше 45 см, висота 80 см і маса не більше 50 кг. Ширина ванни визначалася можливістю догляду за

електродами збоку з проходу, тому вона не перевищувала 100 см. На штангу завішували по два анода. З введенням механізації розвантажувальних робіт стали застосовувати аноди великих розмірів 860×860 мм, і в останні роки спостерігається тенденція до подальшого збільшення розмірів до 914×914 мм і вище. Маса анодів на деяких заводах досягає 350 кг. Товщина анодів дорівнює 35...45 мм. При неповній механізації процесу збільшення розміру і маси анода пов'язане з труднощами при обслуговуванні ванн, наприклад при видаленні спрацьованих анодів і заміні їх підсадом. При виборі товщини анода доводиться враховувати наступне. Більш товсті аноди дозволяють скоротити трудові витрати, пов'язані із завантаженням і розвантаженням анодів і очищенням ванн від шламу, вони дають менший відсоток скрапу, але застосування більш товстих анодів пов'язано з підвищенням витрат електроенергії (в середньому при цих анодах буде довше відстань між площинами анода і катода). При однаковій довжині ванни число електродів, а, отже, і амперне навантаження (продуктивність) буде нижче.

Католи ширше анодів на 30 мм і нижня кромка їх на 20-30 мм нижче такої у анодів. Це викликається необхідністю більш рівномірного розподілу струму по поверхні катода. При однакових розмірах катодів і анодів силові лінії у більшою мірою концентруються у вінця і кутів, в цих місцях починають рости дендрити і шишки.

У світовій практиці знайшли застосування дві схеми включення ванн і електродів [18,19]:

1. Схема Мультипл (паралельно-послідовне включення), за якою всі однойменні електроди включаються паралельно, а ванни послідовний.
2. Серієсна схема, за якою всі електроди в ванні включаються послідовно. При цьому кожен електрод працює біполярне, одна його сторона служить анодом, а інша катодом.

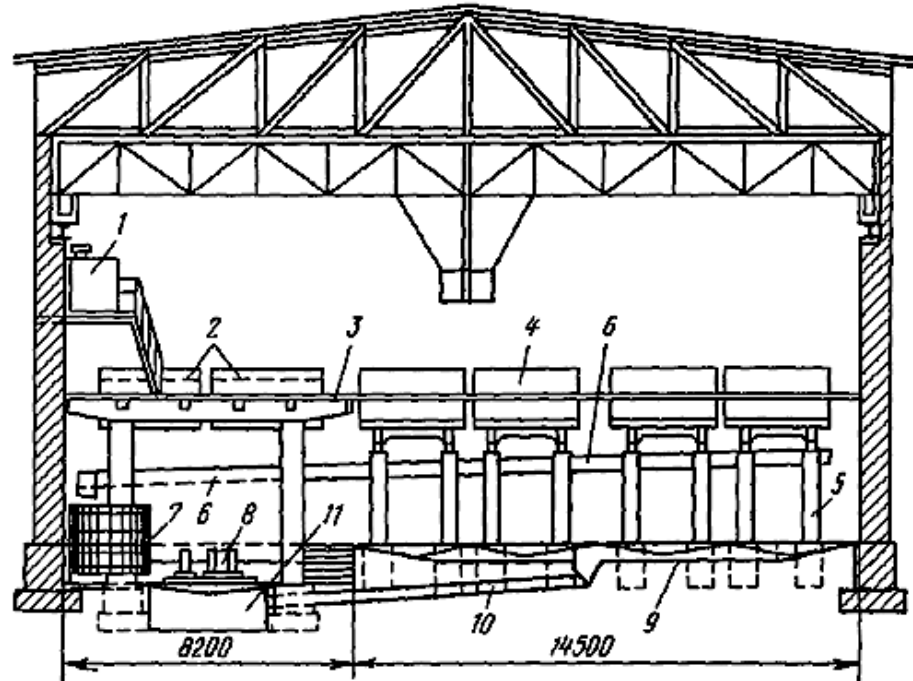
Переважає поширення набула система мультипл. Поступово схема паралельно-послідовного включення зазнала ряд удосконалень. Найпростіша схема полягає в послідовному включенні здвоєних ванн, розділених

проміжної стінкою. По бортах здвоєних ванн лежать головні струмопровідні шини. До позитивної шини підключені аноди, до негативної - катоди. На середніх, розділових, стінках покладена проміжна шина невеликого перерізу, послідовно включає аноди і катоди обох ванн. Ця система включення ванн зручна, так як кожна комірka ванни доступна для обслуговування, але щодо використання площі цеху, витрати міді на ошиновку - неекономічна.

Труби для живлення ванн розчином виготовляють з вініпласту. З циркуляційним розчином з ванн частково виноситься деяка кількість дрібнодисперсних частинок шламу. Щоб знизити вміст суспензій і підвищити якість міді на заводах застосовують фільтрування вихідного розчину через різноманітні фільтри. На деяких заводах для спуску шламу і розчину в днище ванни роблять отвір, при роботі закритий вініпластовою пробкою. Вийнявши пробку, можна спустити розчин і шлам через відкритий отвір в жолоб, з'єднаний з відстійником або фільтром. Однак труднощі, пов'язані з щільним закриттям отворів пробками, поява течії розчину з ванн перешкоджають широкому впровадженню цього пристрою. На більшості заводів вважають за краще здійснювати відкачування розчину і шламу насосом. До кожної серії ванн підведена труба, поєднана із загальною трубою, пов'язаної з вакуумним насосом. До труби, підведеної до серій, приєднують гнучкий гумовий шланг і опускають його в ванну, призначену для очищення.

Розріз цеху електролітичного рафінування міді одного з заводів показаний на рис.2.3 [18,19]. Блоки розташовані по довжині цеху. Між групами блоків влаштовані робочі майданчики, обладнані, вузькоколійними залізничними коліями і конвеєрними промивними машинами. На територію робочих майданчиків в спеціальних верстатах за допомогою спеціальних рам з гачками підвозять аноди і опускають їх мостовим краном в ванни. Катоди з ванн за допомогою цих же рам кранами подають на конвеєр промивної машини, з якої їх розвантажують на спеціальні візки і транспортують в цех для плавки або на склад готової продукції. Тяга здійснюється електровозами.





1) напірний бак; 2) баки для промивання катодів; 3) робочі майданчики; 4) ванни; 5) опори із залізобетону; 6) жолоб для спуску розчину; 7) збірник для розчину; 8) циркуляційний насос; 9) асфальтовий підлогу з ухилом для стоку; 10) стічний жолоб для води і розчину; 11) збірник для стічної води і проливає розчину

Рисунок 2.3 – Поперечний розріз цеху електролітичного рафінування міді

Будинки електролізу найчастіше мають непарне число поздовжніх прогонів. Бічні прольоти зайняті ваннами, середній – обладнанням, що обслуговує циркуляцію розчину, баками для приготування добавок і т.п. Однак існують і інші, більш компактні компонування, коли всі прольоти зайняті ваннами.

**Циркуляційний обладнання.** У електролітичних цехах прийнято поняття «циркуляція» не тільки для визначення процесу руху електроліту, а й для визначення деякого комплексу електролізного обладнання. До складу циркуляційного обладнання входять насоси, напірні труби, напірні баки, розвідні труби, збірні баки, баки запасного електроліту, зворотні труби, контрольні труби, шламові баки і нагрівальні апарати.

**Насоси.** Для циркуляції електроліту застосовуються виготовлені з кислотостійкого матеріалу відцентрові насоси продуктивністю від 75 до 180 м<sup>3</sup>/ч електроліту щільності 1,2-1,25 г/см<sup>3</sup>. Ці насоси можуть подавати електроліт на висоту від 8 до 14 м. На кожній циркуляції встановлено два насоси - один працюючий, інший - резервний.

**Напірні труби.** За напірним трубах електроліт подається насосами в напірний бак. Висота подачі на різних підприємствах різна Труби знаходяться під дією постійної вібрації, тому вони повинні бути виготовлені з міцного матеріалу і досить міцно закріплені. На більшості підприємств застосовують напірні труби, виготовлені з нержавіючої сталі, свинцю або вініласту.

**Напірні баки.** Напірні баки майже на всіх підприємствах побудовані з нержавіючої сталі. Для теплоізоляції зовнішні стінки сталевих баків обкладають дерев'яними дошками або пористим цеглою. З напірного бака на відстані 300-400 мм від верху встановлюють контрольну трубу, що відводить електроліт в збірний бак; ця труба може бути свинцевою, вініластовою або сталеву (нержавіючою). Контрольна труба призначена для підтримування постійного рівня електроліту. Зливна труба виходить з напірного бака в розвідні мережу на рівні 200-300 мм від дна, що забезпечує відстій шламу. На кожній циркуляції встановлюють один або два напірних бака.

**Труби розводящої мережі.** З напірного бака електроліт самопливом надходить в труби розводящої мережі. Магістральна труба йде уздовж всіх циркуляцій розгалужується на розподільні труби. Тому магістраль може бути виконана з труб різних діаметрів від найбільшого у найближчих серій до найменшого у найбільш віддалених. Ці труби виготовляють з вініласту і для запобігання від вигинів укладають по всій довжині на дерев'яні бруси, укріплені кронштейнами на опорних колонах. У кожній серії від магістралі є відгалуження в розподільну трубу, а від неї в усі ванни йдуть ріжки. Ріжок уварений в розподільну трубу і через гумовий шланг з'єднаний зі трубкою, опущеної в кишеню ванни.

**«Зворотні» труби.** З ванни електроліт стікає через стічні лотки в труби, що ведуть до збірних баків. Збірна труба розташована уздовж всіх серій циркуляції. Далі електроліт з труби надходить в збірний бак. Так як по різних ділянках збірної труби протікає різна кількість електроліту, її можна змонтувати з труб різних діаметрів: від найменшого на початку прийому електроліту до найбільшого у збірного бака. Ці труби виготовляють з вініласту і мають у своєму розпорядженні похило в сторону збірного бака на 10-15°. Для запобігання від вигинів труби укладають на бруси, укріплені на опорних колонах.

**Збірні баки.** Збірні баки будують з нержавіючої сталі або залізобетону, футерованого діабазовий плиткою. Обсяг цих баків визначають з таким розрахунком, щоб в них в разі раптової зупинки насосів повністю помістився електроліт, що стікає з напірного бака, ванн (вище рівня зливного лотка) і труб. На кожну циркуляцію встановлюють два збірних бака, з'єднаних між собою у верхній частині трубою.

**Баки запасного електроліту.** При очищенні ванн від шламу електроліт з них перекачують в запасні баки, побудовані з нержавіючої сталі. Обсяг цих баків на різних заводах різний.

**Шламові баки.** Для прийому шламу з ванн для кожної циркуляції встановлюють збірний бак-шламоприємник. Обсяг кожного бака відповідає обсягу шламу з трьох чотирьох серій ванн. У кожного шламового бака встановлюють насос для перекачування шламової пульпи в шламове відділення.

**Нагрівальні апарати.** Найбільш досконалими нагрівальними апаратами є трубчасті теплообмінники, які застосовуються багатьох підприємствах. Трубчасті теплообмінники являють собою групу труб, укладених в циліндричний кожух. Через труби пропускається електроліт, а через кожух-пар. На підприємствах застосовують різні по нагрівальній здатності теплообмінники в залежності від обсягу електроліту в циркуляції.

**Запірна арматура.** На виході електроліту з напірних, збірних, запасних і шламових баків і на вході в ванни на трубах встановлюють кислотостійкі запірні вентиля, які виготовляють з нержавіючої сталі і вініпласту.

**Мостові крани.** Міде електролітні цехи обладнані мостовими кранами вантажопідйомністю 5 і 10 т. Зазвичай в кожному прольоті є 2, а в великих цехах 3 крана. Мостові крани в цехах використовують як для перевезення вантажів, так і матеріалів та обладнання при ремонтах.

**Вентиляційне обладнання.** У цехах електролізу міді вентиляція має велике значення, оскільки повітря насичене водяними парами, що містять дрібні крапельки електроліту, шкідливо впливають на здоров'я обслуговуючого персоналу. Зовнішнє повітря вентиляторами забирається через припливні камери, в яких в зимовий час він підігрівається.

**Перетворювачі.** Для живлення електроенергією рафінувальних ванн на підприємствах будують спеціальні перетворювальні підстанції. На перетворювальній станції змінний струм високої напруги перетворюється в постійний струм зниженої напруги і відповідно підвищеної сили струму. Зараз застосовують кремнієві випрямлячі. Кремнієві випрямлячі економічні - вони мають коефіцієнт корисної дії 93-95% (мотор-генератори 80-85%).

## 2.4 Електролітичне рафінування в умовах «ЗЗКС»

Технологічна схема електролітичного рафінування міді в умовах «ЗЗКС» представлена на рис. 2.4.

Перевезення і підготовка до завантаження анодів. Аноди з ділянки виробництва міді вогневого рафінування на ТОВ «Запорізький завод кольорових металів» транспортують в цех електролізу міді. Кран-балкою аноди в кількості 34 шт. завантажують на анодні контейнери. Аноди в контейнерах розставляють на крок 102 мм для зручності захоплення бороною при посадці в ванну, потім контейнери транспортують в технологічний

проліт ділянки рафінування. Транспортування анодів організовується з розрахунку добового запасу анодів на ділянці рафінування.

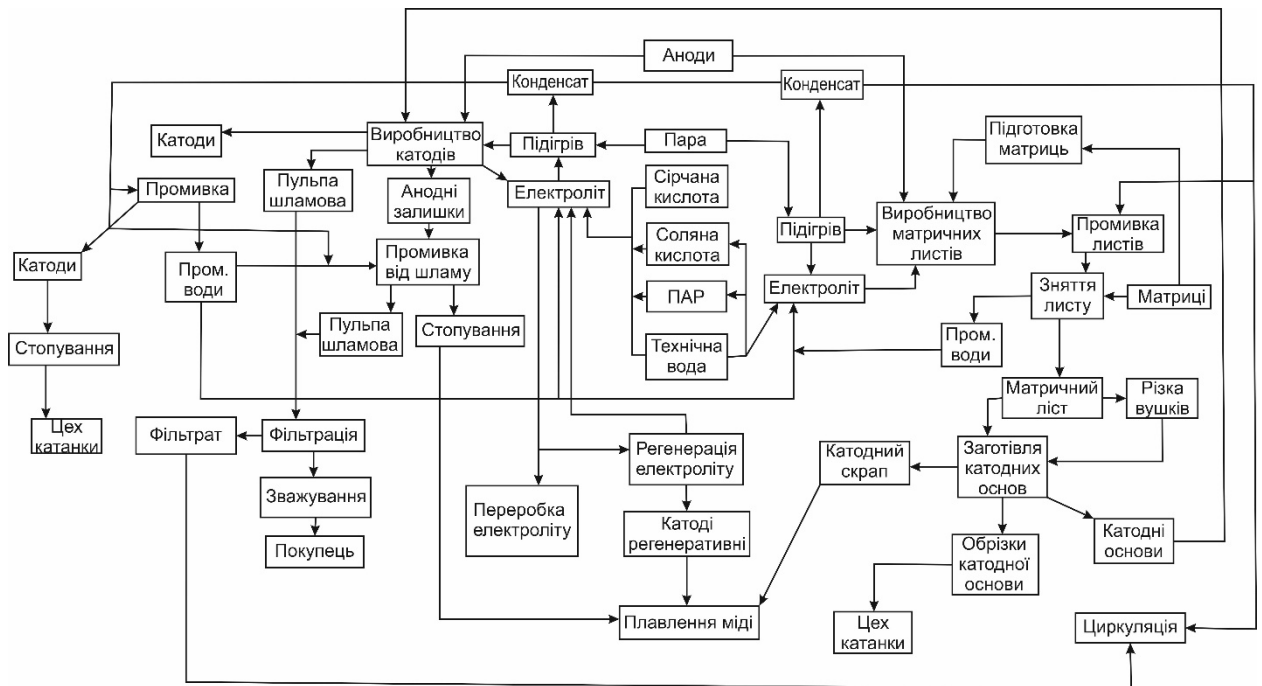


Рисунок 2.4 – Технологічна схема електролітичного рафінування міді

Ділянка рафінування складається з 64 ванн товарного переділу, 2 ванн регенерації і матричного переділу – з 5 ванн. Всі серії згруповані в одну циркуляцію.

Процес електролітичного рафінування анодної міді включає дві стадії:

- виробництво катодних основ;
- виробництво катодної міді.

Виробництво катодних основ. Катодна основа являє собою лист мідний матричний з приклепаними до нього мідними вушками, навішали на катодний штангу. Отримання матричних листів здійснюють в електролітичних ваннах, спеціально виділених і обладнаних для цієї мети. Матричні ванни знаходяться в одного електричного кола і циркуляції з товарними ваннами. На матричних ваннах для нарощування листа використовують титанові матриці, виконані з листового титану марки ВТ 1-0 товщиною 4 мм.

Полотно матриці міцно кріпиться до струмопідвідної штанзі, не має видимих подряпин і раковин на поверхні. Контакт полотна титанової матриці з струмопідвідною штангою здійснюють за допомогою зварного з'єднання. З'єднання міді з титаном здійснюють зварюванням вибухом. Посадка в ванни матриць з видимою деформацією полотна не допускається.

Посадку матриць в ванну виробляють кран-балкою за допомогою спеціальної бороны з кроком рівним 204 мм без відключення серії від струмового навантаження. При вивантаженні матриць для зручності знімання листа катодного бороною за один підйом зачіпають 8 або 9 шт. матриць через крок, ванни залишаються під струмовим навантаженням.

Для зняття плівки гідриду титану полотно матриці шліфують вручну шліфувальним кругом з інтервалом 1,5...3 місяці на столі для підготовки матриць (щоб уникнути загоряння шліфування повинна бути мокрою). Після шліфування перед посадкою ізолюють кромки матриці вручну поліпропіленовим прутком. Перед набиванням на кромки матриць стрижень нагрівають в камері для додання йому більшої пластичності. З цієї цілі камера обігривається глухим паром. Конденсат від підігріву використовується для коригування складу електроліту.

Вивантажені спеціальної бороною з ванни титанові матриці промивають в баку гарячим конденсатом (нагрів конденсату до температури 40...50 °С виробляють гострим паром) і встановлюють на верстат вертикального знімання. Зміну конденсату в баці виробляють 1 раз на місяць, конденсат використовують для коригування складу електроліту.

Тривалість нарощування листа на матрицях становить 16...24 години. Знімання листів (осаду) ведуть вручну обережно, щоб не порушувати цілісність листів і матриць. Після знімання листа з титанової матриці, її очищають від наростів і шишок. При необхідності проводять заміну непридатної ізоляції матриці. Зняті з матриць листи сортують, придатні укладають на піддони в стопи висотою до 700 мм і кран-балкою

транспортують на заготовку катодних основ. Придатними вважаються листи з надривами по кромці не більше 50 мм в глибину листа.

З матричних листів найбільш якісні, не мають дефектів, відбирають і транспортують на верстат для різання вушок. Вушка складують в ящики. Вушка використовують для кріплення до матричних листів, цю операцію проводять на верстаті для кріплення вушок. Після кріплення в вушка вставляють катодну штангу і вручну переносять на стелаж готових катодних основ, далі кран-балкою перевозять до ванни, де здійснюється завантажування. При різанні вушок утворюються відходи – обрізки матричного листа, які можна направляти на виробництво катанки.

Завантаження анодів. Кран-балкою вантажопідйомністю 5 т, з використанням спеціальної борони аноди завантажують у ванни, попередньо підготовлену для роботи. З метою виключення протікання електроліту через борти ванни перед завантаженням анодів її заповнюють електролітом на 2/3 об'єму.

На анодний борону за один підйом беруть 17 шт. анодів загальною масою не більше 5 т, тобто завантаження анодів виробляють в два прийоми.

Завантаження ванн катодними основами. Після завантаження ванн анодами їх завішують катодними основами. Завантаження катодних основ в ванну виробляють вручну. При завантаженні основ на серії встановлюють стелажі з підготовленими катодними основами. Зі стелажів основи переносять і завішують в ванни між анодами, при цьому одночасно беруть не більше трьох основ. Під час завантаження катодні основи необхідно розташовувати між анодами так, щоб вони були рівновіддалені від анодів.

Якість завантаження катодними основами має виключати можливість коротких замикань катодних основ анодами і торкання їх стінок ванн. Після заповнення ванн електролітом серію включають під струмовий навантаження. Для виявлення коротких замикань на вушка катодів наносять термоіндикаторну фарбу.

Вивантаження катодів. Вивантаження катодів виробляють при відключеною серії і циркуляції електроліту на серії. Кран-балкою за допомогою катодного борони катоди вивантажують і транспортують для промивання їх від електроліту в душ-ванну. Душ-ванна забезпечена пристроєм душа. Промивання виробляють гарячим конденсатом (температура 65...75 °С), який подають насосом з конденсатного баку. Заключна стадія промивки катодів - продування паром. Для забезпечення високоякісної промивання проводять заміну конденсату в баці за вмістом у ньому міді не більше 1,5 г/дм<sup>3</sup> і сірчаної кислоти не більше 5,0 г/дм<sup>3</sup>. Конденсат направляють на підживлення електроліту в баки-збірники, в душ-ванну для промивання анодних залишків або коригування складу електроліту. Після промивання катоди укладаються стопкою, потім їх направляють на зважування.

Всі вивантажені катоди з оброблюваної серії вважаються партією готової продукції, яку пред'являють для перевірки на відповідність вимогам ДСТУ 546-2001 і по готовому аналізу хімічного складу присвоюють марку продукції, відправляють на виробництво мідної катанки.

Вивантаження анодних залишків. Вивантаження анодних залишків виробляють кран-балкою за допомогою анодної борони в 2 прийоми і транспортують в душ-ванну для промивання їх від шламу. Промиті анодні залишки вручну укладають в стопки. Стопки анодних залишків, обв'язують мідної катанкою (при необхідності), зважують і направляють їх на переплавку в анодний піч.

Після вивантаження анодних залишків використані дошки, бруски сортують. Придатні – повертають у виробництво, інші відправляють на спалювання в анодний піч або на виготовлення ящиків для анодного скрапу.

Чистка ванн від шламу. Після вивантаження катодів і анодних залишків ванни очищають від шламу, анодного скрапу, донного скрапу. Для цього за допомогою перистальтичного насоса, оснащеного спеціальною насадкою, яка виключає захоплення металевих включень, електроліт перекачують на



фільтр-прес, з якого направляють в баки-збірники, шламову пульпу також перистальтичним насосом перекачують в бак з мішалкою, з якого пульпа фільтрується на фільтр-пресі, електроліт стікає в баки. Анодний скрап промивають від шламу і укладають на наголовники ванн, потім ланцюговими чалки транспортують на площадку для формування стоп. Що залишився на дні ванни донний скрап укладають в ноші, встановлені на ванні, відмивають від шламу і перевантажують вручну в дерев'яні ящики, які направляють на переплавку в анодний піч.

Після промивання на фільтр-пресі і продувки стисненим повітрям вологий шлам (волога 25...30 %) затарюють і відвантажують споживачам. Електроліт і промивні води після фільтрації шламу надходять в бак з мішалкою для повторної фільтрації.

Електроліт і його циркуляція. Для підтримки температури, попередження розшаровування і вирівнювання концентрації міді і кислоти по висоті ванни застосовують циркуляцію електроліту. З бака-збірника відцентровим насосом електроліт через теплообмінники подають в напірний бак. Нагріте електроліт по системі розвідних трубопроводів самопливом надходить в розподільні вініпластові (поліетиленові) труби і через гумові патрубки - в заливні «кишені». «Карман» кріпиться до внутрішньої стінки ванни не жорстко, так, щоб була можливість його підняти для чищення. Вихід електроліту з «кишені» розташований на відстані 200 мм від дна ванни, тобто нижче рівня нижньої кромки катода. Злив електроліту з ванни здійснюється через переливний лоток і спускную трубу, яка вставляється в зворотну трубу. З зворотної труби електроліт самопливом зливається в бак-збірник електроліту. Швидкість циркуляції 18...25 л/хв забезпечується за допомогою спеціальних насадок (ріжків), які надягають на гумові патрубки, і засувки, встановлених на розвідних трубах. Для запобігання утворенню пор на поверхні катодів на розвідні труби (на подачі електроліту) ставлять дегазаційні бочки з вініпласту.

Підігрів електроліту з 58...59 °С до 61...62 °С здійснюють в трубчастих теплообміннику глухим паром. Перед теплообмінником на трубопроводі варто регулятор тиску РД-32 НВ (нормально відкритий) для зниження тиску з 0,7 МПа (температура 164 °С) до 0,3 МПа (температура 140 °С). Конденсат з теплообмінника направляють в конденсаційний бак і використовують для промивання катодів, матриць, анодних залишків.

**Приготування розчину желатину і тіосечовини.** Желатин дрібними партіями з центрального складу доставляють в цех в мішках і складують в спеціально відведеному приміщенні. У ємності для приготування желатину в холодній технічній волі (температура 18...25 °С) замочують добову порцію желатину (0,882 кг) в обсязі 20 дм<sup>3</sup> і витримують протягом 4 годин. Після цього включають пар для нагрівання розчину, і розчинення желатину ведуть при температурі 60...65 °С в ємності об'ємом 0,05 м<sup>3</sup> (робочий об'єм 0,03 м<sup>3</sup>). Нагрівання здійснюють паром через парову сорочку, конденсат направляють в існуючу конденсаційну магістраль або в конденсаційний бак. Концентрація желатину не повинна перевищувати 100 г/л. Готовий розчин желатину самопливом подають в дисковий дозатор. Розчин желатину з дискового дозатора подається через колектор в баки-збірники електроліту. Промивні води (10 літрів) від промивання залишків желатину в реакторі направляють в перше відділення дискового дозатора.

В аналогічній ємності роблять розчинення (без замочування) в технічній воді (обсяг 20 літрів) добової порції тіосечовини (0,882 кг). Температура розчинення тіосечовини не повинна перевищувати 65 °С. Потім розчин тіосечовини зливають у друге відділення дискового дозатора, промивні води від промивання ємності в кількості 10 літрів змішують з розчином тіосечовини.

Розбавлену соляну кислоту (11 %) заливають вручну в третє відділення дискового дозатора, доводять обсяг до 30 літрів.

Витрата безпосередньо на електроліз:

желатину - 0,882 кг/сут або 90,0 г/т катодного міді;

тіосечовини - 0,882 кг/сут або 90,0 г/т катодного міді;

соляна кислота - 1,20 кг/сут (3 дм<sup>3</sup>/добу) або 0,12 кг/т катодного міді.

У разі протікання електроліту і аварійної ситуації передбачена ємність для збору проливних вод, що складається з одного бака ємністю 10,0 м і зумпфа. Розчин з зумпфа за допомогою насоса направляють в збірну ємність, далі на фільтр-прес, а після фільтрації в баки збірники або в бак приготування електроліту.

**Коригування складу електроліту.** Для виключення накопичення надлишкових домішок і міді в електроліті, а також у випадках зменшення електроліту в баках-збірниках електроліт коректують. Для коригування електроліту передбачений бак з насосом, в який заливаються відфільтровані промивні води, сірчана кислота і електроліт.

**Регенерація електроліту.** В результаті процесу хімічного розчинення при електролізі міді відбувається накопичення міді в електроліті. Надлишкову мідь видаляють з електроліту шляхом електричної екстракції в регенеративній ванні.

У регенеративній ванні застосовують аноди, виготовлені з рольного свинцю товщиною 8-10 мм. Під регенеративну ванну використовують тільки крайню ванну з боку протилежної рубильника серії, який застосовується для відключення серії.

Кількість свинцевих анодів у ванні – 34, катодів – 35. Напруга на ваннах регенерації в 5-8 разів більше, ніж на товарних ваннах і становить 1,8-2,0 В, тому обслуговування їх (усунення коротких замикань) металевим інструментом не допускається. Обробку регенеративних ванн можна робити тільки при вимкненому серії.

Ванна входить в загальну циркуляційних систем. Швидкість циркуляції підтримують 30...50 л/хв каліброваним вінілпластовим ріжком, який вставляють в гумовий патрубок. Свинцеві аноди перед завантаженням в ванни виправляють, термін служби анодів 4...6 місяців. Час роботи ванни регенерації 6 год/добу.

## 2.5 Постановка завдання дослідження

При підвищенні продуктивності електролітичного рафінування міді необхідно враховувати два основних аспекти: технологічну здійсненність і також економічний ефект. Розглядаючи технологічну можливість підвищення продуктивності, аналізують наступні шляхи: збільшення продуктивності товарної ванни; збільшення виходу по току; підвищення хімічного якості катода; зниження експлуатаційних витрат; зменшення займаної електролізними ваннами площі; зниження рівня капітальних витрат.

Збільшення продуктивності може бути здійснено двома способами: або шляхом збільшення площі катодного осадження (тобто додаванням більшої кількості електролізних ванн або збільшенням кількості електродів у ванні), або шляхом підвищення щільності струму.

Перший варіант є відносно дорогим, оскільки потрібні нові будівлі і інфраструктура, а іноді це неможливо через обмежений простір.

Збільшення щільності струму, як правило, обмежується не тільки можливостями діючої електричної системи (перетворювач), але і тим, що при збільшенні щільності струму виникають труднощі при осадженні катода (короткі замикання, якість катода) і розчиненні анода. Застосовувані на практиці щільності струму набагато нижче теоретичної граничної щільності струму.

Єдиним способом підвищення щільності струму при гарантованій якості катода (гладкість поверхні і хімічний склад) – це зменшити товщину дифузійного прикордонного шару. Цього можна досягти, збільшуючи потік електроліту поблизу поверхні катода, наприклад, використовуючи паралельну подачу електроліту - вводячи свіжий електроліт з інгібіторами безпосередньо на поверхню катодів.

Такий спосіб введення електроліту в ванну забезпечує технологія МЕТТОР-BRX [28-36], яка збільшує продуктивність звичайної ванни

електролітичного рафінування, дозволяючи збільшити щільність струму до  $400 \dots 420 \text{ A/m}^2$ , за рахунок подачі електроліту в ванну паралельно поверхням електродів. Такий спосіб введення електроліту, на відміну від прийнятого введення електроліту через початок ванни, сприяє переносу  $\text{Cu}^{2+}$  від анода до катода за рахунок посилення природної конвекції електроліту між двома протилежними електродами, зводячи до мінімуму товщину дифузійного прикордонного шару на поверхню катода і підвищуючи однорідність температури і хімічного складу електроліту всередині ванни.

Робота присвячена дослідженню впливу методу паралельного підводу електроліту до електролізної ванни на вихід за струмом при використанні різної щільності струму в умовах Запорізького заводу кольорових сплавів.

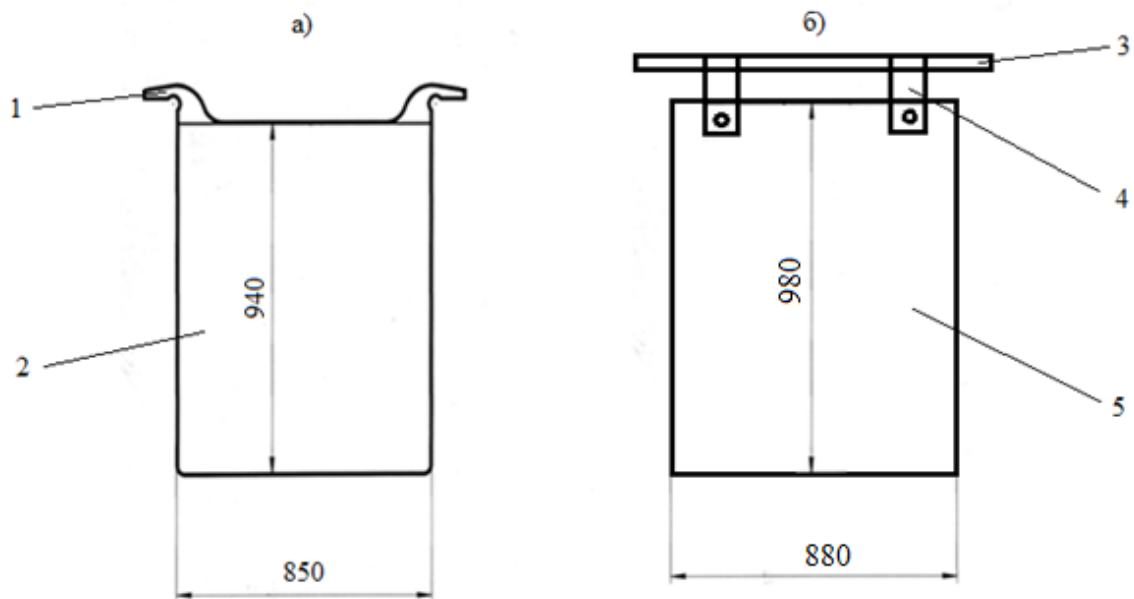
### 3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

Основною метою даної роботи є встановлення впливу зміни витрачання електроліту при паралельному його введенні до електролізної ванни на вихід за струмом, вплив щільності струму на вихід за струмом при зміні витрачання електроліту в умовах електролітичної ділянки Запорізького заводу кольорових сплавів.

#### 3.1 Матеріали і обладнання дослідження

##### 3.1.1 Електроди

У досліджах використовували промислові анод і катод відповідно до встановлених геометричних розмірів (рис. 3.1).



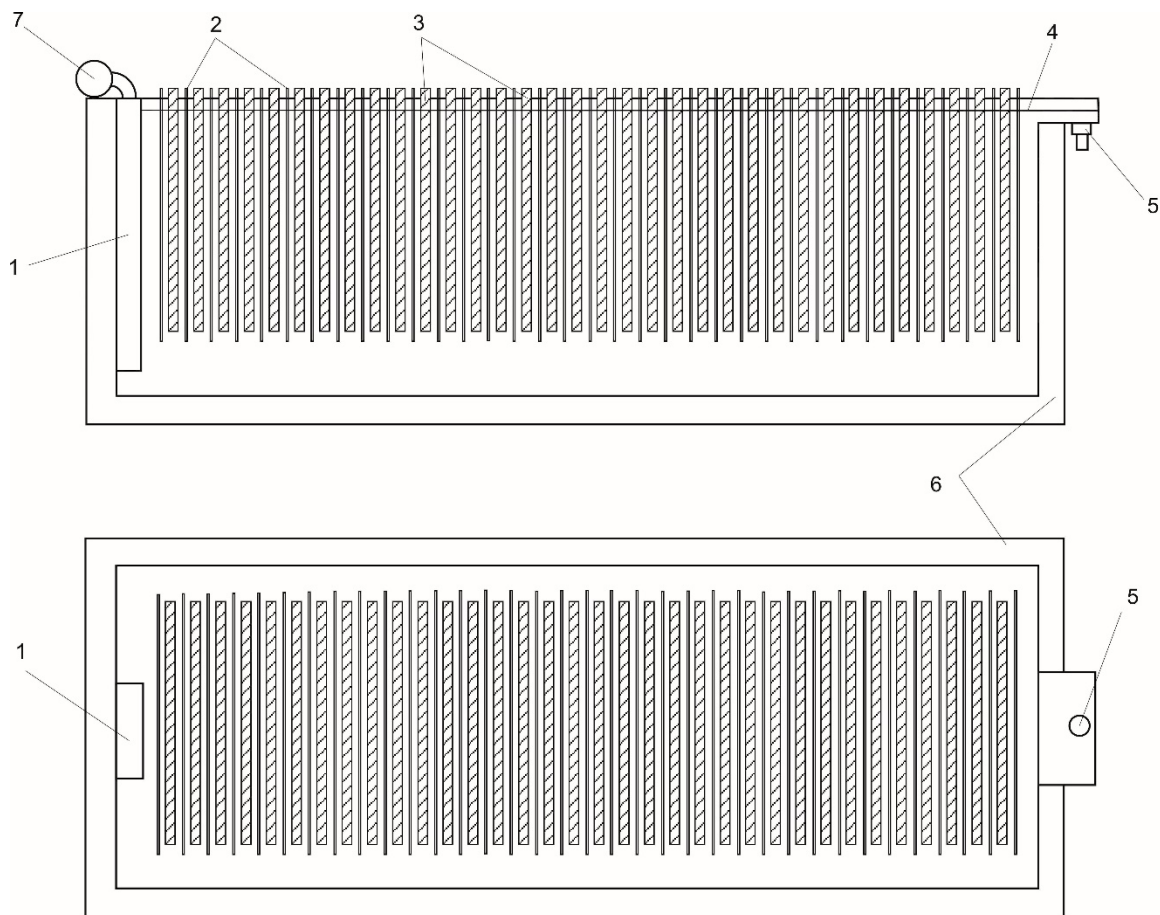
- 1) вушко аноду; 2) тіло аноду; 3) мідна штанга катоду; 4) вушко катоду;  
5) тіло катоду

Рисунок 3.1 – Схематичне зображення аноду (а) та катоду (б)

Хімічний склад мідного аноду визначали за допомогою оптичного емісійного спектрометру Spectrolab LAVMB 05 A. Усереднений хімічний склад мідного аноду, %: 0,03 Sn; 0,23 Pb; 0,02 Zn; 0,004 P; 0,001 Mn; 0,005 Fe; 0,016 Ni; 0,0005 Te; 0,0003 Se; 0,001 As; 0,003 Sb; 0,0005 Bi; 0,005 S; 0,15 O<sub>2</sub>; 99,36 Cu; решта – інші елементи.

### 3.1.1 Електрохімічна комірка

Досліди проводили в промисловій електролітичній товарній ванні (рис. 3.2), яка є основним обладнанням електролітичного рафінування міді.



1) карман для вхідного електроліту; 2) катоди; 3) мідні аноди; 4) рівень електроліту; 5) пристрій для зливу електроліту; 6) залізобетонний корпус ванни; 7) труба для підводу електроліту

Рисунок 3.2 – Схема лабораторного устаткування

Ці ванни є ваннами ящикного типу, які зібрані з армованого залізобетону і футеровані вініпластом. Термін служби до капітального ремонту - 10 років. Внутрішні розміри ванни, м: довжина – 3,72; ширина – 1,0; глибина – 1,2.

### 3.1.2 Склад електроліту і умови проведення досліджень

Склад електроліту не відрізнявся від складу електроліту, який використовується у виробництві і знаходився в наступних діапазонах, г/л: 45...50  $\text{Cu}^{2+}$ ; 150...180  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30...50  $\text{Cl}^-$ . Витрата поверхнево активних речовин, г/т: 90 желатину, 90 тіосечовини. Склад електроліту контролювали титруванням за відомими методиками [37, 38].

В дослідження використовували два засоби підведення електроліту до електролізної ванни – традиційний та боковий (або паралельний) рис.3.3. і 3.4.

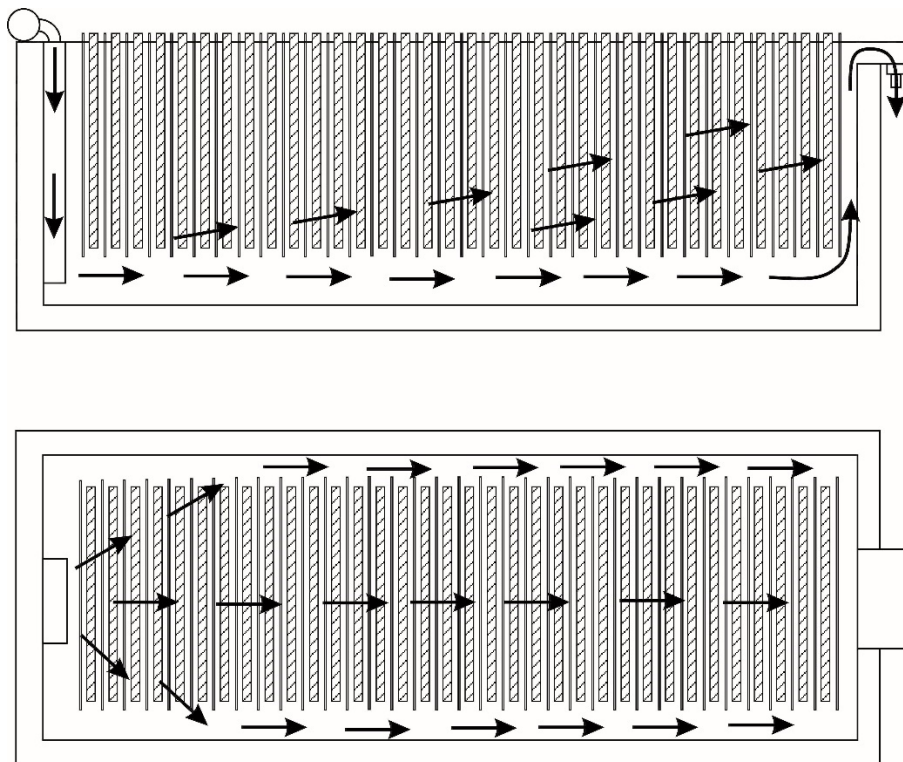
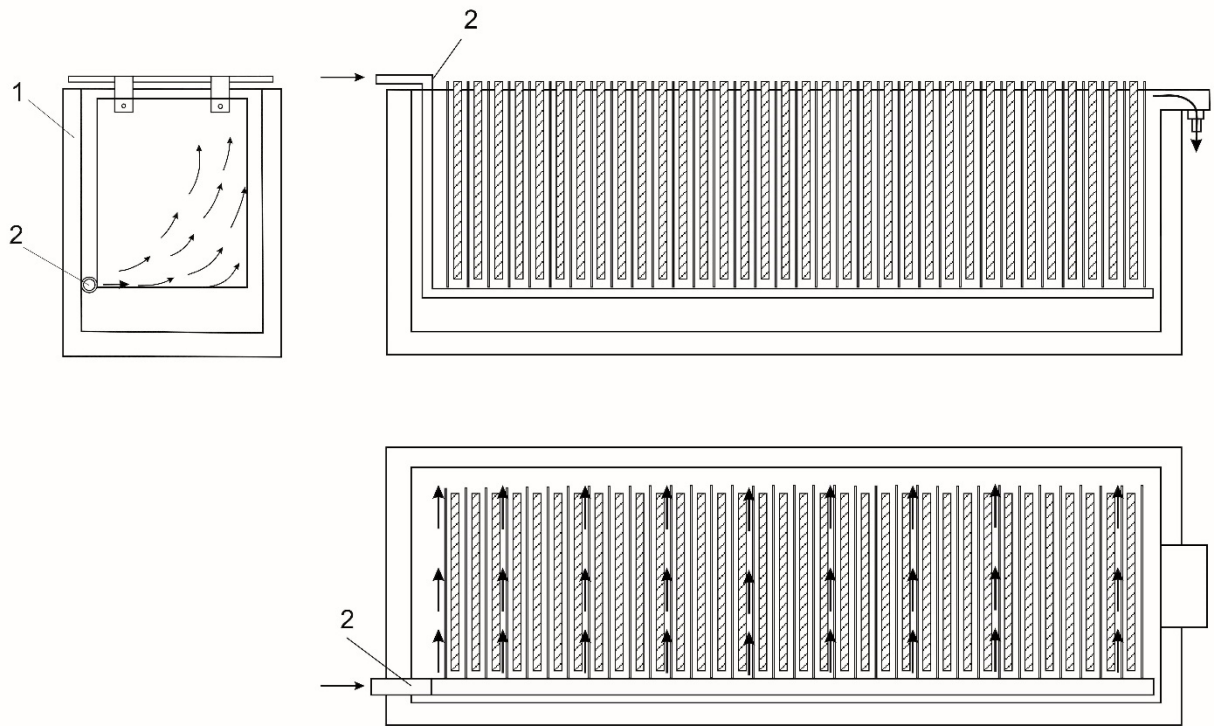


Рисунок 3.3 – Традиційне введення електроліту до ванни: введення знизу, відведення – знизу (стрілками показано течію електроліту)





1) корпус ванни; 2) пристрій для введення електроліту;

Рисунок 3.4 – Бокове введення електроліту до ванни: введення знизу, відведення – зверху (стрілками показано течію електроліту)

Для здійснення бокового введення електроліту у ванну використовувалася спеціальний пристрій 2 – вінілпластова труба з отворами, кількість яких дорівнювала кількості катодів у ванні. Температура електроліту у ванні 60...63 °С. Витрата електроліту змінювалася у діапазоні 10-35 л/хв.

Сила струму на товарних ваннах становила 16 кА. Катодну щільність струму у дослідницької ванні змінювали змінюючи кількість катодів і анодів у ванні згідно табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Співвідношення між кількістю катодів у ванні та катодною щільністю струму

Кількість катодів, шт.	34	31	27	23
Катодна щільність струму, А/м <sup>2</sup>	273	300	344	403

Під час дослідів міжелектродна відстань залишалася постійною (102 мм), але у міру спрацьовування аноду відстань між поверхнею аноду і поверхнею катоду збільшувалася.

### **3.2 Методика проведення досліджень**

Дослідження проводилися після підготовки електролізної ванни: завантаження певної кількості катодів і анодів, заповнення ванни електролітом і подання струму на ванну. Під час роботи ванни контролювали витрату і температуру електроліту, струмове навантаження на ванні. Після роботи ванни 5-7 днів здійснювалось вивантаження катодів, їх промивка та зважування. Здійснювався розрахунок виходу за струмом.

Спочатку досліди проводилися на промисловій ванні з традиційним введенням електроліту. На першому етапі визначали вплив витрату електроліту на вихід за струмом. На другому етапі – вплив щільності струму на вихід за струмом. Щільність струму регулювали кількістю електродів у ванні.

Після проведення дослідів на ванні з традиційним введенням електроліту почали проводити досліди на ванні з боковим введенням електроліту. Досліди також проводили в два етапи: спочатку визначали вплив витрату електроліту на вихід за струмом, а потім – вплив щільності струму на вихід за струмом

### **3.3 Результати проведених досліджень**

**Традиційне введення електроліту.** У проведених дослідах було виявлено вплив витрати електроліту на вихід за струмом для певної щільності струму (рис. 3.5). При існуючій промисловій щільності струму  $273 \text{ A/m}^2$  збільшення витрати електроліту до 25 л/хв сприяє підвищенню

виходу за струмом, але потім спостерігається його зниження до 86,7 % при витраті 35 л/хв.

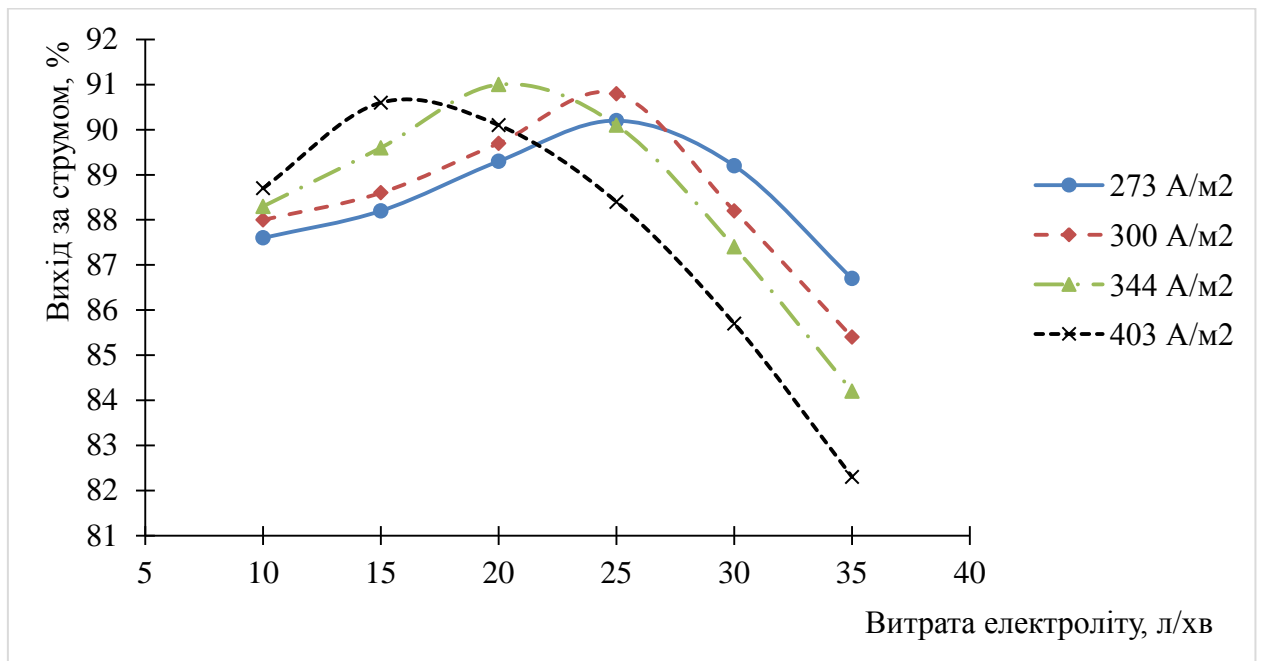


Рисунок 3.5 – Вплив витрати електроліту на вихід за струмом при традиційному підведенні електроліту

Подібна картина спостерігається і для іншої щільності струму, але максимальне значення виходу за струмом припадає на інші значення витрати електроліту: для 300 А/м<sup>2</sup> – 25 л/хв, для 344 А/м<sup>2</sup> – 20 л/хв, для 400 А/м<sup>2</sup> – 15 л/хв. Після максимального значення виходу за струмом спостерігається його падіння.

Таку поведінку можна пояснити тим, що при збільшенні витрати електроліту при традиційному його підведенні зростає швидкість течії електроліту, що призводить до змулювання шламу, який знаходиться на дні ванни. В результаті чого частки шламу потрапляють на поверхню катоду і служать центром утворення дендриту, який починає рости і доторкається аноду. Таким чином відбувається «коротке замикання». При «короткому замиканні» пара анод-катод не працює і вихід за струмом зменшується. При збільшенні витрати електроліту збільшується кількість часток шламу, які

потрапляють на поверхню катоду. Збільшується кількість не працюючих пар анод-катод і, отже, зменшується вихід за струмом.

Щільність струму по різному впливає на вихід за струмом залежно від витрати електроліту (рис. 3.6). Коли Витрата електроліту маленька (10-15 л/хв) підвищення щільності струму веде до збільшення виходу за струмом. При такій витраті електроліту його швидкості не достатньо для змулювання шламу, тому ріст виходу за струмом пропорційний збільшенню щільності струму.

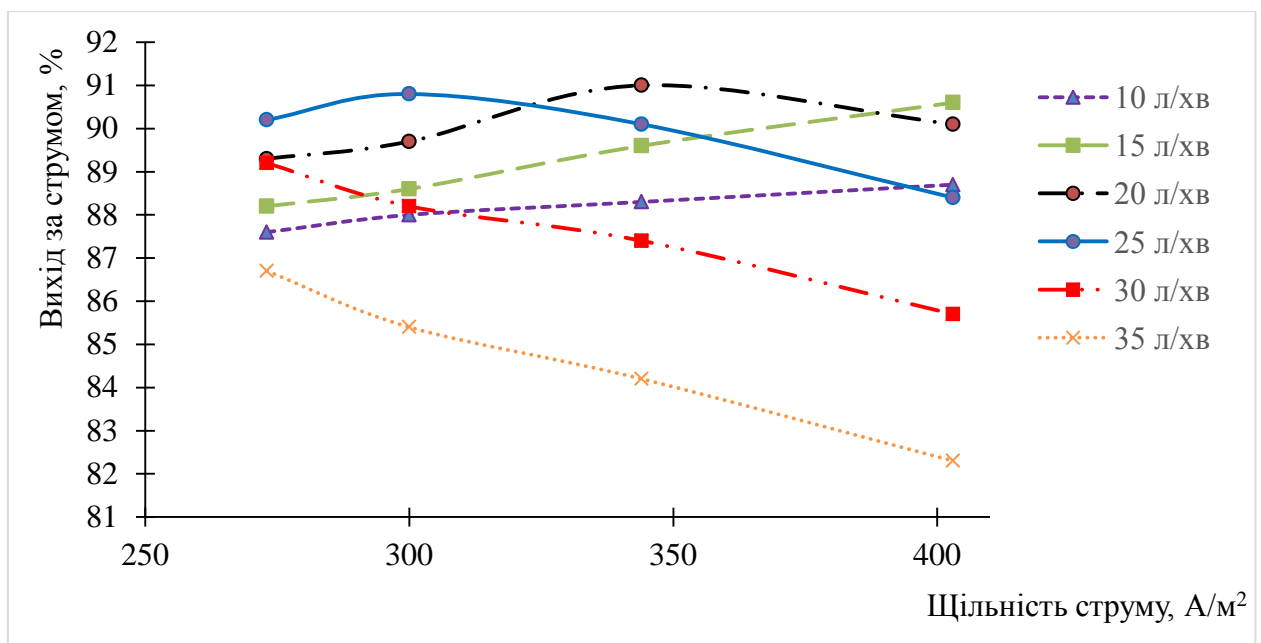


Рисунок 3.6 – Вплив щільності струму на вихід за струмом при традиційному підведенні електроліту

У перехідному режимі (20...25 л/хв) при збільшенні щільності струму вихід за струмом досягає максимальних значень з подальшим зменшенням. При високій витраті електроліту (30...35 л/хв) спостерігається зменшення виходу за струмом при збільшенні щільності струму. При високій щільності струму зростає інтенсивність процесу електролітичного рафінування, тому працівникам важко обслуговувати електролізні ванни з метою усунення «коротких замикань». Як результат цього – зменшення виходу за струмом, особливо при високих значеннях витрати електроліту і щільності струму.

**Бічне (паралельне) введення електроліту.** Зміна підведення електроліту до ванни значно змінює вплив витрати електроліту на вихід за струмом (рис. 3.7). У даному випадку збільшення витрати електроліту призводить до збільшення виходу за струмом, за винятком щільності струму  $403 \text{ A/m}^2$ , де спостерігається зменшення виходу за струмом при витраті електроліту  $35 \text{ л/хв}$ .

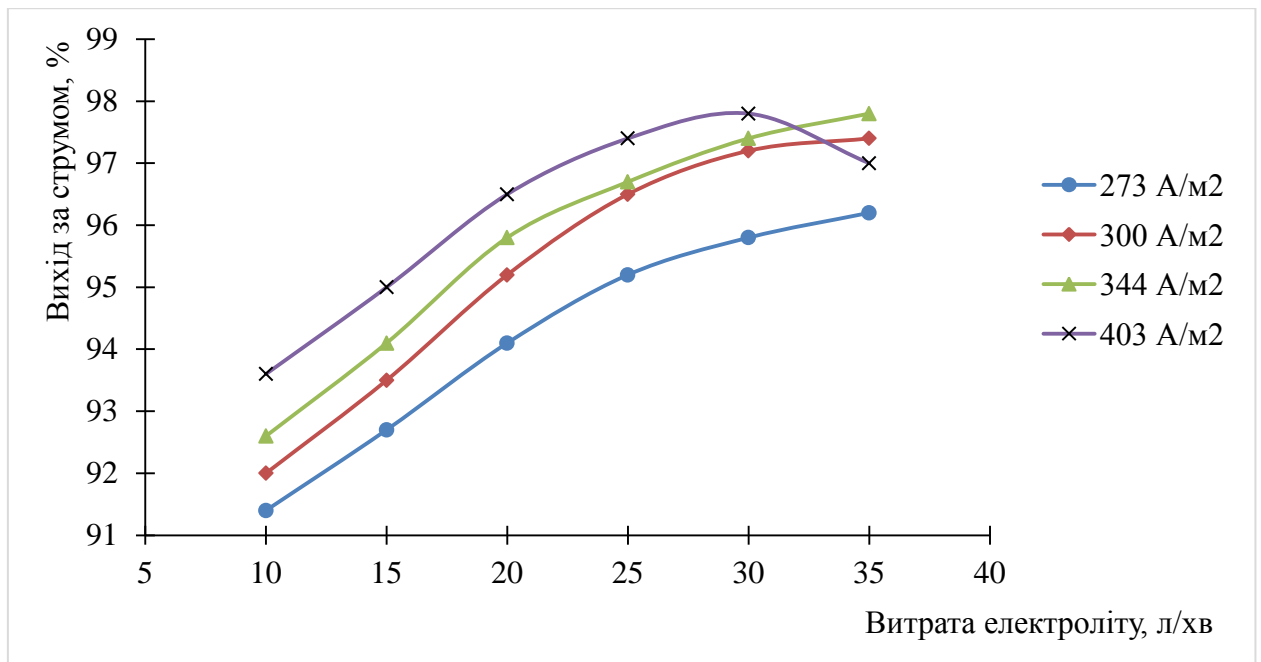


Рисунок 3.7 – Вплив витрати електроліту на вихід за струмом при бічному підведенні електроліту

Тобто, навіть при бічному підведенні електроліту до ванни при витраті електроліту  $35 \text{ л/хв}$  відбувається змулювання шламу, яке призводить до падіння виходу за струмом. Але це відбувається при значеннях виходу за струмом  $96-98 \%$ , що більше виходу за струмом при традиційному підведенні електроліту до ванни.

Підвищення щільності струму при сталій витраті електроліту також призводить до збільшення виходу за струмом (рис. 3.8). В даному випадку відсутні які-небудь режими, в яких щільність струму змінює свій вплив.

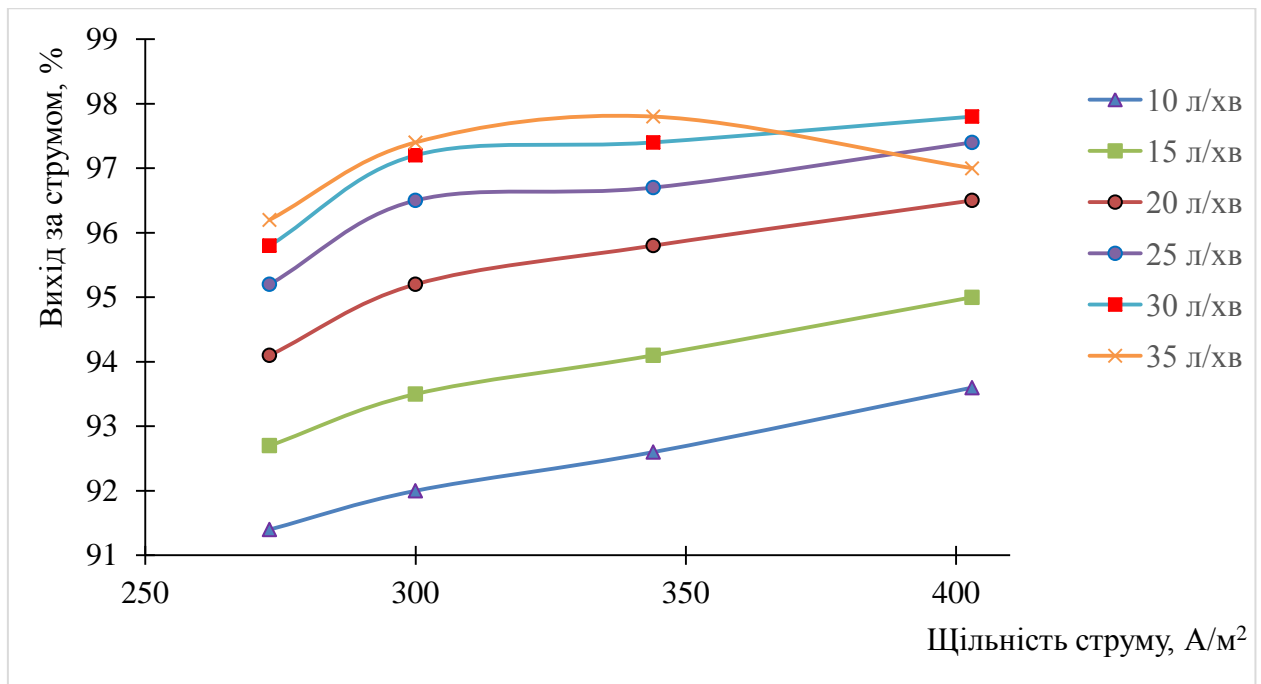


Рисунок 3.8 – Вплив щільності струму на вихід за струмом при бічному підведенні електроліту

Через більш високі затрати електроліту швидкість перед поверхнею катодом значно вище, і тому дифузійний пограничний шар зменшується. При використанні бічного підведення електроліту досягається більш висока щільність струму, яку можна застосувати на практиці. Також при бічному підводі електроліту добавки потрапляють в ванну безпосередньо перед катодами, тому виходять гладкі мідні катода навіть при дуже високій щільності струму (до 400 А/м<sup>2</sup>), свіжий електроліт не надходить в нижню частину ванни і не змулює шлам.

### 3.4 Висновки до розділу 3

1. Проведено експерименти щодо встановлення впливу засобу підведення електроліту до ванни, витрати електроліту і щільності струму на вихід за струмом.

2. Зміна засобу підведення електроліту до ванни призводить до зростання виходу за струмом на 5-7 %: з 87-91 % при традиційному підведенні електроліту до 91-98 % при бічному підведенні електроліту.
3. Підвищення витрати електроліту при традиційному підведенні електроліту до ванни має максимальне значення для кожної щільності струму: при  $273 \text{ А/м}^2$  і 25 л/хв – 90,2 %; при  $300 \text{ А/м}^2$  і 25 л/хв – 90,8 %; при  $344 \text{ А/м}^2$  і 20 л/хв – 91,0 %; при  $403 \text{ А/м}^2$  і 15 л/хв – 90,6 %.
4. Підвищення щільності струму при традиційному підведенні електроліту до ванни по різному впливає на вихід за струмом залежно від витрати електроліту: при витраті електроліту 10-15 л/хв підвищення щільності струму веде до збільшення виходу за струмом з 87-88 % до 89-90 %; при витраті електроліту 20-25 л/хв при збільшенні щільності струму вихід за струмом досягає максимальних значень 90-91 % з подальшим зменшенням; при витраті електроліту 30-35 л/хв при збільшенні щільності струму спостерігається зменшення виходу за струмом з 87-89 % до 82-86 %.
5. Підвищення витрати електроліту при бічному підведенні електроліту до ванни призводить до збільшення виходу за струмом з 91-92 % до 96-97 %, за винятком щільності струму  $403 \text{ А/м}^2$ , де спостерігається зменшення виходу за струмом при витраті електроліту 35 л/хв.
6. Підвищення щільності струму при сталій витраті електроліту також призводить до збільшення виходу за струмом на 1-2,5 %.

## 4 ОХОРОНА ПРАЦІ

Розглянемо основні характеристики шкідливих хімічних речовин що використовуються при електролітичному рафінуванні міді.

*Сірчана кислота* – безбарвна масляниста рідина, змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, виділяючи при цьому велику кількість тепла. Концентрована сірчана кислота – сильний окисник, відноситься до другого класу небезпеки. Подразнює слизові верхніх дихальних шляхів, поражє легені. При попаданні на шкіру викликає опіки. Особливо небезпечне потрапляння кислоти до очей працівників.

Сірчана кислота застосовується для приготування й коректування електроліту. Являє собою маслянисту рідину ясно-коричневого кольору щільністю  $1,83 \text{ г/см}^3$ , добре розчинну у воді. Якість сірчаної кислоти повинне відповідати вимогам ГОСТ 2184-77 «Кислота сірчана технічна. Технічні умови». Технічна сірчана кислота токсична, пожежо- і вибухобезпечна, при зіткненні її з водою відбувається бурхлива реакція з великим виділенням тепла, парів і газів. По ступеню впливу на організм людини сірчана кислота відноситься до речовин 2 класу небезпеки за ГОСТ 12.1.007. Працюючі із сірчаною кислотою повинні бути забезпечені спеціальним одягом і взуттям, засобами індивідуального захисту. При влученні на шкіру викликає опіки. Гранично припустима концентрація пар сірчаної кислоти в повітрі робочої зони складає  $1 \text{ мг/м}^3$  (ГОСТ 12.1.005-88).

*Мідний купорос* відноситься до речовин 2-го класу небезпеки. Потрапляючи до організму людини, мідний купорос викликає шлунково-кишкові розлади. Мідний купорос ГОСТ 19347-99 «Купорос мідний. Технічні умови» марки А, сорт перший (марка Б, сорт вищий) зі вмістом основної речовини 98,0 %, у перерахуванні на мідь - 24,94 %. Формула  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4$ . Мідний купорос використовується для приготування електроліту тільки. Гранично припустима концентрація пилу мідного



купоросу в перерахуванні на мідь у повітрі робочої зони  $0,5 \text{ мг/м}^3$   
ДЕРЖСТАНДАРТ 12.1.005-88.

*Соляна кислота.* За ступенем впливу на організм людини соляна кислота відноситься до речовин 2 класу небезпеки. ГДК парів соляної кислоти в повітрі робочої зони складає  $5 \text{ мг/м}^3$ . Попадання соляної кислоти на шкіру людини викликає опіки.

*Желатин (технічний)* - відноситься до білкових речовин і являє собою складне високомолекулярна сполука класу амінокислот. Час повного розкладання при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  становить 5-6 годин. У сірчаноокислих розчинах желатин утворює колоїди, які є флокулянтами шламових частинок. Клас небезпеки 4. Відноситься до важкогорючих речовин. Не вибухонебезпечний. Гранично допустима концентрація желатину в раб очей зоні  $10 \text{ мг/м}^3$ .

*Тіосечовина* добре розчиняється у воді. Термічна стійкість тіосечовини  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , вище якої відбувається її термічний розклад і зниження дії як добавки ПАР. Клас небезпеки 2. Гранично допустима концентрація в повітрі раб очей зони  $0,3 \text{ мг/м}^3$ . Індивідуальними засобами захисту при роботі з сухою тіосечовиною є респіратори, захисні окуляри, гумові печатки, спецодяг. Приміщення, в яких проводять роботи з препаратом, повинні бути обладнані витяжною вентиляцією.

## ВИСНОВКИ

Питання споживання міді в Україні стоїть гостро, так як в країні відсутня рудна база міді. Тому питання використання вторинної міді з власного вторинної мідної сировини є першорядним для українських заводів споживачів міді. Технологічний процес виробництва вторинної міді, як правило, завершується вогневим або електролітичним рафінуванням.

Проведений огляд науково-технічної інформації дозволив зробити висновок, що електролітичний метод рафінування міді є єдиним промисловим методом, який дозволяє отримувати мідь електротехнічного призначення марок М00к, М0к. Різноманіттям відрізняється існуюче обладнання, що дозволяє здійснити вибір електролізера із заданими характеристиками для кожного конкретного випадку.

Визначальними факторами при проведенні електролітичного рафінування міді є: катодна щільність струму, температура і склад електроліту, наявність циркуляції електроліту, якість вихідного анода, тривалість процесу рафінування.

Дослідами встановлено, що на вихід за струмом впливає засіб підведення електроліту до ванни, щільність струму і витрата електроліту.

За результатами проведених експериментів рекомендовано:

- змінити засіб підведення електроліту до ванни на бічний;
- підвищити щільність струму до  $300 \text{ A/m}^2$  при витраті електроліту  $25 \text{ л/хв}$  при традиційному підведенні електроліту до ванни;
- підвищити щільність струму до  $400 \text{ A/m}^2$  при витраті електроліту  $30 \text{ л/хв}$  при бічному підведенні електроліту до ванни

Вихід за струмом для вказаних режимів у середньому склав: 91 % для традиційного засобу підведення електроліту і 98 % для бічного підведення електроліту.

## ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Homepage of the ICSG [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.icsg.org> (дата звернення 29.11.2020).
2. Коронавирус почти не повлиял на добычу меди в Чили [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/118403> (дата звернення 29.11.2020).
3. Гринштейн Э. ТОП-10 стран-производителей меди [Электронный ресурс] / Э. Гринштейн. – Режим доступа: <https://www.kursiv.kz/news/industry/top-10-stran-proizvoditelej-medi/> (дата звернення 29.11.2020).
4. Производство меди в Китае начнет восстанавливаться в марте [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/114621> (дата звернення 29.11.2020).
6. Мировой рынок меди снова стал дефицитным [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/119581> (дата звернення 29.11.2020).
7. Коронавирус оказывает умеренное влияние на мировой рынок меди в 2020 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/120246> (дата звернення 29.11.2020).
8. В следующем году мировой рынок меди будет сбалансированным – IWCC [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.finmarket.ru/news/5127859> (дата звернення 29.11.2020).
9. Котировки и графики в реальном времени [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.finanz.ru/birzhevyue-tovary/grafik/med-cena> (дата звернення 29.11.2020).
10. Мировой рынок меди: добыча руды, производство, потребление, мировые цены на медь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ereport.ru/articles/commod/copper.htm> (дата звернення 03.11.2017).

11. Перспективы развития медной промышленности в Украине [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.metalindex.ru/publications/publications\\_1145.html](http://www.metalindex.ru/publications/publications_1145.html) (дата звернення 03.11.2017).
12. Куваев С. Большая медь [Электронный ресурс] / С. Куваев. – Режим доступа: [http://www.ukrrudprom.ua/analytics/Bolshaya\\_med.html](http://www.ukrrudprom.ua/analytics/Bolshaya_med.html) (дата звернення 03.11.2017).
13. О предприятии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zzcm.com.ua/ru/companу> (дата звернення 29.11.2020).
14. Левин А.И. Электролитическое рафинирование меди [Текст]: справочное пособие электролизника / А.И. Левин, М.И. Номберг. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 218 с. – Библиогр. : с. 215. – 2200 экз.
15. Бредихин В.Н. Медь вторичная [Текст]: монография / В.Н. Бредихин, Н.А. Маняк, А.Я. Кафтаненко. – Донецк: ДонНТУ, 2006. – 416 с. Библиогр. : с. 404-407. – 300 экз. – ISBN 996-8388-12-7.
16. Рафинированная медь Украины [Текст]: пособ. / Ю.А. Савенков, В.И. Дубоделов, В.А. Шпаковский и др. – Днепропетровск : АРТ-ПРЕСС, 2008. – 176 с. – Библиогр. : с. 172. – ISBN 978-966-348-147-0.
17. Марченко Н.В. Metallургия тяжелых металлов [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрант. – Электрон. Дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 394 с. – Библиогр.: с. 392-394. – ISBN 978-5-7638-1776-8.
18. Баймаков Ю.В. Электролиз в гидрометаллургии [Текст] / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Metallургия, 1977. – 337 с. – Библиогр. : с. 331-335.
19. Исаков В.Т. Электролиз меди [Текст]: пособие для подготовки и повышения квалификации рабочих и мастеров / В.Т. Исаков. – М.: Metallургия, 1970. – 224 с. – Библиогр. : с. 220.
20. Schlesinger M.E. Extractive Metallurgy of Copper [Текст] / M.E. Schlesinger, M.J. King, K.C. Sole, W.G. Davenport. – Fifth edition. – London:

Elsevier, 2011. – 456 p. – Бібліогр.: в конце каждой главы. – ISBN 978-0-08-096789-9.

21. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии [Текст] : учеб. пособие для студентов химико-технологических вузов и факультетов / А.И. Левин. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 430 с. – Бібліогр.: с.426. – 8600 экз.

22. Смирнов В.И. Metallургия меди, никеля и кобальта [Текст] : учебное пособие для студентов металлургических вузов и факультетов / В.И. Смирнов, А.А. Цейдлер, И.Ф. Худяков, А.И. Тихонов. – Ч.1. Metallургия меди. – М.: Metallургия, 1964. – 460 с. – Бібліогр.: с.459. – 4500 экз.

23. Imamura M. Mechanism of Formation of Anode Slime in Nickel Matte Electrorefining and its Effect on the Cell Voltage [Текст] / M. Imamura, N. Tsuchida // Shigen-to-Sozai. – 1997, vol. 113. – P.367-372.

24. Aaltonen M. Characterization of adherent anode slimes in copper electrorefining [Текст] : master's thesis for the degree of Master of Science in Technology submitted for inspection. – Aalto University School of Chemical Technology, Aalto, Finland, 2014. – 59 p.

25. Zeng W. Studies of anode slime sintering / coalescence and its effects on anode slime adhesion and cathode purity in copper electrorefining [Текст] / W. Zeng, M.L. Free, Sh. Wang // J. Electrochemical society. – 2016. – Vol.163 (2). – P.E14-E31.

26. Яковлев К.А. Неравномерное растворение анодов и переход в шлам при электролитическом рафинировании меди [Текст] : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / К.А. Яковлев. – Уральский государственный технический университет, Екатеринбург, 2004. – 141 с.

27. Гукасян Ж.Г. Пассивация медных анодов в процессе рафинирования при высоких плотностях тока [Текст] / Ж.Г. Гукасян, Л.Е. Саргсян, М.В. Мартиросян, А.А. Авакян // Цветные металлы. – 2005. - №2. – С.32-34.

28. Jianguang Yang. Experimental analysis of the performance of innovative circulation configurations for cleaner copper electrolysis [Текст] / Yang Jianguang, L. Shan, Z. Weizhi et al. // Hydrometallurgy. – 2019. – vol.189. – p.1-10.

29. Filzwieser A. METTOP-BRX Technology – eliminating concerns and highlight potentials of the concept of tankhouse optimization [Текст] / A. Filzwieser et al. // The Minerals, Metals & Materials Society. – 2017. – p.115-127.

30. Kawai S. CFD modelling and simulation of industrial-scale copper electrorefining process [Текст] / S. Kawai, T. Miyazawa. – Minerals Engineering. – 2014. – vol.63. – p.81-90.

31. Hemmati H. CFD modeling of the electrolyte flow in the copper electrorefining cell of Sarcheshmeh copper complex [Текст] / H. Hemmati et al. – Hydrometallurgy. – vol.139. – p.54-63.

32. Zhou P. Evaluation of flow behavior in copper electro-refining cell with different inlet arrangements [Текст] / P. Zhou, H. Ma, Z. Xie, H. Yan, Ch. Q. Zhou. – Transactions of nonferrous metals society of China. – 2017. – vol,27. – p.2282-2290.

33. Wang H. Effect of jet flow between electrodes on the cathode quality in copper electrorefining with high current density [Текст] / H. Wang et al. – Metals. – 2018. – vol.8 (833). – p.2-8.

34. Leany M. Modeling natural convection in copper electrorefining: describing turbulence behavior for industrial-sized systems [Текст] / M. Leany, Ph. Schwarz. – Metallurgical and materials transaction. – 2011. – vol.42B. – p.875-890.

35. Filzwieser A. New Technology for Electrorefining of Copper [Текст] / A. Filzwieser, I. Filzwieser, S. Konetschnik. – JOM. – 2012. – vol.64, №11. – p.1290-1295.

36. Filzwieser A. Current Density Limitation and Diffusion Boundary Layer Calculation Using CFD Method [Текст] / A. Filzwieser, K. Hein, G. Mori. – JOM. – 2002. – p.28-31.

37. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов [Текст] : справочник / Ф.И. Котик. – М.: Машиностроение, 1978. – 191 с. – Библиогр.: с.187-188.

38. Гиллебрант В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу [Текст] / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. – Пер. с англ. - Изд-е 3-е, стереотипное, испр. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.

39. Зиньковский М.М. Техника безопасности и производственная санитария [Текст] : краткий справочник металлурга / М.М. Зиньковский. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1984. – 232 с. – Библиогр.: с.231. – 20200 экз.

40. Справочник по охране труда на промышленном предприятии [Текст] : К.Н. Ткачук, Д.Ф. Иванчук, Р.В. Сабарно, А.Г. Степанов. – К.: Тэхника, 1991. – 285 с. – Библиогр.: с.282. – 9000 экз. – ISBN 5-335-00436-3.