69
954

669
Ф34

П. П. ФЕДОТЬЕВ

ЭЛЕКТРОЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ

Выпуск I

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

669
Ф 34

ГОСХИМТЕХИЗДАТ 1933
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Возвратите книгу не позже обозначенн. здесь срока.

Зак. 1508. К книге относитесь бережно.

П. П. ФЕДОТЬЕВ

ЭЛЕКТРОЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ

Выпуск I

Электролиз водных растворов

Допущено в качестве учебного пособия к изданию в 1933 г. Главным Управлением Учебными Заведениями НКТП СССР

ГОСХИМТЕХИЗДАТ 1933
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

X — 11, 5, 2

ПРОВЕРЕНО
1936 г. 175314

ПРОВЕРЕНА
XXMTHБ1949

ГОС. ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧН-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА СССР

Н
7908

852576
60

N1

4-я тип. ОНТИ НКПТ СССР „Красный Печатник", Ленинград, Международный пр., 75а.

ОБ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ В ПРИМЕНЕНИИ К МЕТАЛЛУРГИИ

Основные понятия. [1] По закону Фарадэя количество разложенного электролита пропорционально силе прошедшего через него тока, или количеству электричества. За единицу последнего принимают кулон, или то количество, которое выделяет 1,118 *мг* серебра. Для выделения грамм-эквивалента любого вещества (металла или галогена) потребно 96 500 кулонов (или 26,8 ампер-часов). Эту величину обозначают через F. Для возможности электролиза потребное количество кулонов должно быть подведено при определенном напряжении, отвечающем разности энергии в ионе и нейтральной молекуле, например, $Zn^{\cdot\cdot}$ и Zn, $2Cl'$ и Cl_2. Для разложения, например, одного грамм-эквивалента $ZnCl_2$ 96 500 кулонов должны быть подведены под напряжением, определяемым потенциалами цинкового и хлорного электрода. Пусть эти потенциалы будут e_K и e_A вольт; тогда для совершения данной работы потребуется затрата электрической энергии $(e_A + e_K) \cdot 96\,500$ вольт-кулонов. Из двух факторов энергии напряжение зависит от природы взятого электролита, другой же фактор определяет лишь размеры происходящего разложения. Наинизшая *ЭДС*, которая должна быть приложена к двум индиферентным электродам для длительного тока (электролиза), называется электродвижущей силой разложения для данного электролита. При электролизе, например, $ZnCl_2$ катод и анод ванны становятся соответственно цинковым и хлорным электродами; получается элемент с обратно направленной электродвижущей силой, так назыв. *ЭДС* поляризации. В этом гальваническом элементе $Cl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$ цинк является отрицательным полюсом. Обратная величина электродвижущей силы поляризации и представляет величину *ЭДС* разложения для данного электролита. Например, для цинка в н. растворе $ZnCl_2$ $e = -0{,}80$ V. Для хлора при том же н. растворе $ZnCl_2$ $e = +1{,}36$ V. *ЭДС* разложения н. раствора $ZnCl_2$ равна разности этих потенциалов, т. е. 2,16 V.

То же самое будет происходить при электролизе раствора серномедной соли с платиновыми электродами, из которых один, служащий анодом, платинирован. На аноде будет выделяться кислород, на катоде — осаждаться медь. Приключенный к электродам непосредственно после перерыва тока вольтметр (с большим внутренним сопротивлением) укажет на некоторое напряжение. Платинированный платиновый электрод сделается кислородным электродом, катод — медным электродом. Под

---

[1] Настоящее краткое введение совершенно не преследует цели предварительного ознакомления с электрохимией вообще. Это не более как установление терминологии и собрание некоторых основных определений и важнейших данных, специально относящихся к электролитическому получению металлов.

Для изучения электрохимии можно указать на Grundzüge der Elektrochemie von G. Grube 1930; Elektrochemie wässeriger Lösungen von Fr. Förster, III Aufl. 1922; the Principles of applied Electrochemistry by A. Allmand, II Edit. 1924 (Грубе и Алманд имеются в русском переводе).

действием тока образовался гальванический элемент $O_2|CuSO_4|Cu$, где опять медный электрод оказывается отрицательным полюсом.

Указанные элементы (хлорноцинковый и кислородномедный) дают во внешней цепи ток, направление которого противоположно электролизующему току. Во время электролиза ток поляризации оказывается как бы включенным навстречу току электролиза; для возможности электролиза должна быть преодолена *ЭДС* поляризации. В случае присутствия в растворе солей разных металлов можно, пользуясь различием их потенциалов (различием *ЭДС* разложения), производить разделение металлов. При электролизе у катода будут подвергаться разряду катионы (или образовываться анионы), обладающие наинизшим электродным потенциалом; у анода будут подвергаться разряду анионы (или образовываться катионы) с наивысшим электродным потенциалом. Другими словами, на электродах происходят прежде всего процессы, требующие наименьшей затраты энергии. При нахождении в растворе нескольких металлов ток будет выделять прежде всего тот, который требует наименее отрицательного потенциала, наинизшей катодной поляризации. На практике из соображений удобства регулируют силу (плотность) тока. *Плотностью тока* называется число ампер, приходящихся на единицу поверхности электрода.

Напряжение, которое необходимо приложить к зажимам ванны, определяется прежде всего величиной *ЭДС* разложения (или поляризации) и равно $(e_K + e_A)$ вольт; но кроме того, в связи с затратой энергии на преодоление сопротивления электролита R, необходимо еще добавочное напряжение, определяемое произведением IR, где I — сила тока. Поэтому *общее напряжение* у зажимов ванны

$$E = (e_K + e_A + IR) \text{ вольт;}$$

энергия же для разложения грамм-эквивалента

$$A = (e_K + e_A + IR) \cdot 96\,500 \text{ вольт-кулонов.}$$

На практике при электролизе кроме теоретической *ЭДС* разложения необходимо считаться еще, как будет показано дальше, с некоторой дополнительной величиной (сверхнапряжение для газов, химическая поляризация для металлов). Вся затрата энергии выразится поэтому через

$$A = (e_K + e_A + e + IR) \cdot 96\,500 \text{ вольт-кулонов.}$$

В техническом деле представляется очень важным наиболее полно использовать силу тока и энергию. В отношении экономии энергии необходимо стремиться к возможному понижению рабочего напряжения и повышению степени использования тока, или выхода металла по току. Для понижения напряжения приходится пользоваться преимущественно одним средством — понижением сопротивления. Это может быть достигнуто, где допустимо, повышением концентрации раствора, прибавлением свободной кислоты, нагреванием электролита, некоторым сближением электродов. Увеличение поверхности электродов вообще не может быть применено, так как поверхность эта определяется для каждого данного случая наивыгоднейшей плотностью тока.

Если сумму $e_K + e_A$ обозначить через E, то *степень использования энергии* выразится через

$$K = \alpha \cdot \frac{100E}{E + e + IR} \%,$$

где α степень использования тока (или выход по току).

Все вышеприведенные соображения относятся к случаю электролиза солей металлов с применением так называемых *нерастворимых анодов*, когда анодный процесс состоит в выделении хлора при электролизе хлористых солей или кислорода при электролизе сернокислых солей. В современной промышленности большую роль играет электролиз с применением *растворимых анодов* при электролитическом рафинировании металлов. В этом случае на аноде происходит растворение металла, на катоде — его осаждение,—процессы прямо противоположные и обратимые. Если погрузить металл в раствор его соли, то при растворении его под действием анодной поляризации будет получено то же количество работы, какое необходимо затратить против упругости растворения для выделения того же металла на катоде. Поэтому при электролизе соли какого-либо металла с применением электродов из того же металла сумма работ на электродах по теории должна быть равна нулю; работа тока сведется к переносу ионов. Необходимое рабочее напряжение здесь будет равно IR и может быть сделано сколь угодно малым при уменьшении силы тока. Так дело происходило бы в идеальном случае. В действительности потенциал электрода определяется по формуле Nernst'a

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{kC}$$

в соответствии с той концентрацией ионов металла, какая существует непосредственно у электрода. При рабочей, обыкновенно более или менее значительной, силе тока концентрация ионов металла более или менее значительно, по сравнению с остальным электролитом, понижается у катода и повышается у анода. Возникают разности концентраций ионов, появляется концентрационная цепь с положительным полюсом у анода. *ЭДС* этой *концентрационной поляризации*

$$e_1 = \frac{PT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

будет тем значительнее, чем выше плотность электролизующего тока и чем слабее происходит перемешивание электролита. Вообще *ЭДС* возникающих концентрационных элементов очень невелика. Излишнее повышение плотности тока и увеличение концентрации электролита у анода может довести раствор у него до состояния насыщения. На аноде начнется осаждение соли, которое обусловит появление большого сопротивления. Осаждение соли тем вероятнее, чем она менее растворима.

Применительно к процессам рафинирования металлов не может быть вопроса о степени использования энергии, так как не существует теоретической величины E для подстановки в вышеприведенную формулу. Здесь приходится считаться только с выходом по току и с практическим расходом энергии на единицу веса полученного металла.

Ряд потенциалов. Все металлы можно расположить в ряд по величине их *нормального электродного потенциала*. В нижеследующем сопо-

ставлении приведены значения этих потенциалов по отношению к условно принятому за ноль водородному (в двухнормальной серной кислоте).

$Li/Li^{\cdot}$	$-3{,}0$	$Zn/Zn^{\cdot\cdot}$	$-0{,}76$	$Ni/Ni^{\cdot\cdot}$	$-0{,}250$	$As/As^{\cdot\cdot\cdot}$	$+0{,}3$
$K/K^{\cdot}$	$-2{,}92$	$Cr/Cr^{\cdot\cdot}$	$-0{,}56$	$Sn/Sn^{\cdot\cdot}$	$-0{,}14$	$Cu/Cu^{\cdot\cdot}$	$+0{,}345$
$Na/Na^{\cdot}$	$-2{,}71$	$Fe/Fe^{\cdot\cdot}$	$-0{,}44$	$Pb/Pb^{\cdot\cdot}$	$-0{,}13$	$Ag/Ag^{\cdot}$	$+0{,}80$
$Mg/Mg^{\cdot\cdot}$	$-1{,}87$	$Cd/Cd^{\cdot\cdot}$	$-0{,}40$	$H_2/2H^{\cdot}$	$\pm 0{,}00$	$2Hg/Hg_2^{\cdot\cdot}$	$+0{,}86$
$Al/Al^{\cdot\cdot\cdot}$	$-1{,}3$	$Tl/Tl^{\cdot}$	$-0{,}336$	$Sb/Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	$+0{,}2$	$Au/Au^{\cdot\cdot\cdot}$	$+1{,}38$
$Mn/Mn^{\cdot\cdot}$	$-1{,}1$	$Co/Co^{\cdot\cdot}$	$-0{,}255$	$Bi/Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$+0{,}226$	$Au/Au^{\cdot}$	$+1{,}50$

Чем более благороден в электрохимическом смысле металл, тем потенциал его положительнее. При знании нормального электродного потенциала металла и степени диссоциации раствора его соли (или вернее активности его ионов) можно вычислить потенциал по формуле Nernst'а для любой концентрации. В водных растворах применительно к так называемым тяжелым металлам всякий металл вытесняет следующий с более положительным потенциалом. Часто это можно наблюдать непосредственно: железо вытесняет медь, медь вытесняет серебро. Как общее правило, это осуществляется в гальваническом элементе типа Даниэля. Менее благородный металл явится в элементе растворимым электродом. Будет происходить процесс:

$$Me_{I} + Me_{II}SO_4 \rightarrow Me_{II} + Me_{I}SO_4.$$

Ряд потенциалов дает возможность делать заключения в вопросах коррозии и защиты металлов покрытием их другими. Пока слой покрывающего металла представляется сплошным, прочность защиты определяется только химической стойкостью этого покрытия. В случае же обнажения где-либо основного (покрытого) металла два соприкасающиеся металла в присутствии влажности образуют коротко замкнутый гальванический элемент. Для случая оцинкованного железа цинк окажется растворимым электродом, на железе будет выделяться водород. Покрытие цинком предохраняет железо даже при нарушении плотности покрытия. Луженое (покрытое оловом) железо представляет другой случай. Здесь при порче полуды железо явится растворимым электродом. Процесс разрушения (ржавления) железа пойдет очень быстро.

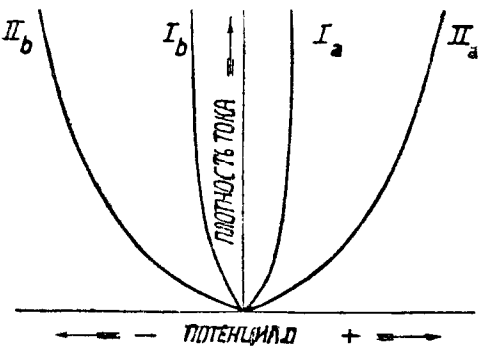
Общие условия выделения металлов на катоде. В водных растворах наряду с катионами металлов всегда находится ион водорода. Участие последнего в катодном разряде становится возможным лишь в том случае, если потенциал выделения водорода будет таков же или меньше потенциала подлежащего осаждению металла. Потенциал водорода определяется не только концентрацией его иона в данном растворе, но еще сверхнапряжением для водорода на данном металле. Потенциалы, которые по меньшей мере нужны для электролитического выделения водорода и металла, определяются формулами Nernst'а для водорода и для металла:

$$e_1 = \eta + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{p'}; \quad e_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

Здесь чрез η обозначена величина сверхнапряжения для водорода; чрез P' — давление водорода; P — электролитическая упругость растворения для данного металла; p' и p — величины осмотического давления (или концентрация) ионов водорода и металла. Вообще говоря, выделение металла на катоде протекает не всегда строго обратимо. Иногда

требуется более значительная поляризация, нежели соответствовало бы потенциалу данного металла при наличной концентрации его иона. Выделяются в этом отношении металлы группы железа, когда повышение температуры существенно влияет на понижение потенциала выделения металла. Но эта так называемая химическая поляризация обнаруживается и при других металлах. Следовательно, в формуле Nernst'а для потенциала металла также должно бы ввести поправочный член в соответствии со сверхнапряжением [1] для водорода. Однако, эта поправка вообще очень мала, и в большинстве случаев ею можно пренебречь.

На фиг. 1 помещены кривые зависимости потенциала от плотности тока для выделения свинца из нормального раствора его азотнокислой соли, а также для никкеля из подкисленного 0,5% борной кислоты нормального раствора хлористой соли. Кривая для свинца характеризует процесс, сопровождаемый только концентрационной поляризацией. При хорошем перемешивании электролита потенциал выделения свинца почти не зависит от плотности тока, будучи очень близким к равновесному потенциалу при данном растворе. Другой случай наблюдается при никкеле, выделение которого сопровождается значительной химической поляризацией, тем большей, чем ниже температура. Среднее положение между металлами железной группы и свинцом занимает медь. При выделении меди из раствора сернокислой ее соли замечается не очень значительная, но ясно обнаруживающаяся химическая поляризация. В том случае когда e_2 меньше, т. е. менее отрицательно, чем e_1, на катоде будет выделяться только один металл; при $e_2 = e_1$ на ряду с металлом будет выделяться и водород; наконец, при $e_2 > e_1$ ток будет выделять из раствора соли только водород.



Фиг. 1.

Неравенство $e_2 < e_1$ относится к так называемым *благородным в электрохимическом смысле металлам* — к металлам электроположительным. В этом случае даже при больших значениях p', т. е. большой концентрации водородного иона, сохраняется указанное неравенство. Для металлов более отрицательных условие $e_2 \leq e_1$ имеет силу только в том случае, если достаточно высоко значение сверхнапряжения для водорода.

Величина сверхнапряжения для водорода не остается постоянной даже для одного и того же металла, но возрастает с плотностью тока. В том же направлении — понижения количества выделяющегося водорода — действует повышение концентрации металлических ионов у ка-

[1] По немецки Überspannung, по французски surtension, по английски overvoltage. В нашей литературе одни пользуются термином перенапряжение, другие — наднапряжение. С названием перенапряжение в электротехнике связано определенное понятие. Применяя термин „сверхнапряжение", автор считается с фонетикой языка и вполне характеризует сущность явления.

тода. Поэтому наиболее благоприятными условиями для электролитического выделения металла из водного раствора его соли будут: высокая плотность тока, концентрированные и в крайнем случае лишь слабокислые растворы его солей. Если, например, подвергнуть электролизу с цинковым анодом и платиновым катодом нормальный раствор цинкового купороса, то при обыкновенной температуре и плотности тока 0,005 амп. на *кв. см.* цинк выделяется почти с теоретической степенью использования тока. С другой стороны, при электролизе с той же плотностью тока 0,001 н. раствора $ZnSO_4$ даже при отсутствии свободной серной кислоты на катоде обильно выделяется водород, и наряду с небольшим количеством металла осаждается заметное количество окиси цинка, обусловливающей появление в электролите белой мути.

Сверхнапряжение для водорода. Значения сверхнапряжения для водорода не представляют собою строго определенных физических постоянных. Они зависят в значительной степени от ряда условий. В прилагаемой таблице помещены результаты измерений по разным способам. Caspari (1899) и Müller (1900) измеряли потенциал при постепенно возрастающей плотности тока и наблюдали появление первых пузырьков газа. Thiel, Breuning и Hammerschmidt (1913, 1924), наоборот, при переходе от больших к меньшим плотностям тока определяли потенциал, при котором прекращалось образование пузырьков. Coehn и Dannenberg (1901) измеряли потенциал катода в точке перегиба кривой напряжения, т. е. тот потенциал, при котором наступает усиленный разряд водородных ионов. Помимо способов измерения на результаты оказывает влияние род поверхности катодов. На гладких поверхностях сверхнапряжение обыкновенно выше, нежели на шероховатых. Все приводимые в таблице измерения, кроме выполненных Thiel'ем, относятся преимущественно к гладким поверхностям.

Металлы	Caspari	Müller	Thiel	Coehn	Onoda
Платин. платина	0,005	0,01	0,000	0,00	0,0009
Гладкая платина	0,09	0,07	—	—	0,0063
Палладий	0,46	0,24	0,000	+ 0,26	—
Золото	0,02	0,06	0,016	0,05	0,0086
Серебро	0,15	0,05	0,097	0,07	—
Медь	0,23	0,03	0,19	0,19	0,098
Никкель	0,21	0,03	0,138	0,14	0,087
Железо в NaOH	0,08	—	0,087	—	—
Графит	—	—	0,335	—	—
Кадмий	0,48	—	—	—	—
Олово	0,53	—	—	0,43	—
Свинец	0,64	0,35	0,402	0,36	—
Ртуть	0,78	0,42	0,570	0,44	0,860

Onoda (1927) изучал влияние на сверхнапряжение предварительной обработки электродов. Он находил наименьшие значения в том случае, когда электрод перед измерением был подвергнут анодной поляризации до выделения кислорода; затем при несколько большем расходе тока поляризован был катодно до обильного выделения водорода; наблюдался

потенциал при медленном понижении напряжения на зажимах в то время, когда прекращалось выделение пузырьков водорода.

Для технического электролиза приведенные в таблице значения сверхнапряжения не могут иметь практического значения. Наблюдения показывают, что для всех металлов, кроме платинированной платины, потенциал выделения водорода находится в большой зависимости от плотности тока. С увеличением плотности тока сверхнапряжение повышается.

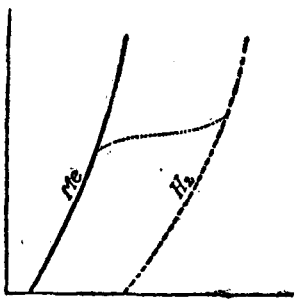
Давно уже было установлено также, что сверхнапряжение для водорода уменьшается с повышением температуры. Систематические исследования показали, что для более благородных электрохимически металлов сверхнапряжение падает с температурой. При более неблагородных (отрицательных) металлах, стоящих в ряду потенциалов над водородом, явление в кислых растворах и при более низких плотностях тока усложняется тем, что металлы имеют склонность свободно переходить в раствор и принимать соответствующий этому процессу потенциал. В то время как само сверхнапряжение для выделения водорода перемещается с повышением температуры в направлении более благородных потенциалов, собственный потенциал катодного металла становится при повышении температуры отрицательнее; в зависимости от того, какое влияние перевешивает при данных условиях опыта, для сверхнапряжения получают положительный или отрицательный коэффициент.

Хотя в последние годы сверхнапряжение для водорода было предметом значительного числа экспериментальных работ, и влияние разных условий на потенциал выделяющих водород электродов в общем можно считать установленным, многое, однако, остается еще невыясненным. Большое затруднение встречается в создании воспроизводимых условий опыта, так как на сверхнапряжение оказывают влияние предшествующая история и состояние поверхности катода, продолжительность выделения водорода и род применяемого электролита. Наконец, необходимо еще указать на влияние небольших добавок к электролиту коллоидов, которые обыкновенно сильно повышают сверхнапряжение для водорода. С другой стороны, наложение на электролизирующий (постоянный) ток переменного ведет к понижению сверхнапряжения.

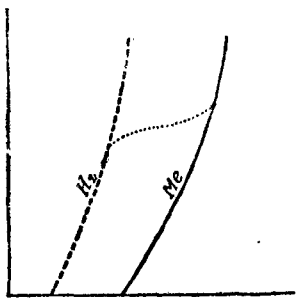
Специальное рассмотрение катодного процесса. Сверхнапряжение для водорода и химическая поляризация для металлов играют большую роль при рассмотрении условий, когда одновременно с электролитическим осаждением металла происходит выделение водорода. При электролизе нейтральных растворов солей металлов с нормальной концентрацией их ионов все металлы с нормальными электродными потенциалами благороднее — 0,415 вольт (потенциал водорода в нейтральном растворе) должны бы осаждаться без выделения водорода; из растворов солей менее благородных металлов должен выделяться водород. В соответствии с рядом потенциалов эта граница находится между кадмием и железом (см. стр. 6). Казалось бы, что ни железа, ни цинка нельзя выделить электролизом. В действительности электролизом выделяются не только эти металлы даже из кислых растворов, но при определенных условиях можно выделить даже марганец.

Фиг. 2-5 могут иллюстрировать разные условия выделения металлов и водорода в зависимости от расположения кривых: плотность тока — ординаты, катодный потенциал — абсциссы.

Случай I, фиг. 2, металл выделяется при более благородном потенциале, чем водород; кривые значительно удалены одна от другой. Случай относится к серебру, ртути, меди, сурьме, висмуту, а также к свинцу и таллию, если эти металлы выделяются из растворов простых солей. Первые пять металлов находятся в ряду напряжений ниже водорода. По отношению к свинцу и таллию необходимо принять во внимание высокое сверхнапряжение для выделения на них водорода; даже в кислых растворах солей этих металлов можно выделить последние без одновременного выделения водорода. Применительно к расматриваемому случаю металлы можно выделить из раствора с теоретическим выходом по току при не особенно большой его плотности. При очень большой плотности тока, когда ионы металла не будут в состоянии сами по себе обеспечить прохождение тока, начнется одновременное выделение металла и водорода.



Фиг. 2.



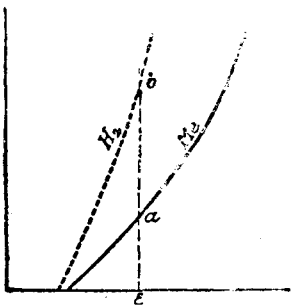
Фиг. 3.

Случай II, фиг. 3, выделение водорода наступает легче, нежели выделение металла. Кривые для металла расположены в области значительно менее благородных потенциалов, нежели для водорода. При нормальных плотностях тока на катоде будет выделяться только водород. При повышении плотности тока потенциал может дойти до значения, необходимого для выделения металла. Наряду с водородом может начаться выделение металла. Случай относится к неблагородным металлам — от марганца до щелочных металлов. Будет ли металл действительно выделяться, зависит от его химических свойств. Все металлы, о которых здесь идет речь, разлагают воду. Марганец, алюминий и магний производят это разложение медленно при обыкновенной температуре; оно скоро прекращается, так как металл покрывается слоем нерастворимого гидрата окиси. Щелочные металлы бурно разлагают воду; при легкой растворимости гидратов их окислов растворение металла пойдет до конца. Видимое выделение металла наступит в том случае, если скорость электролитического осаждения будет больше скорости разложения воды данным металлом.

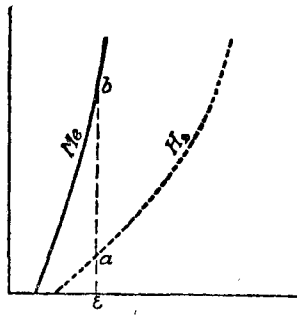
Из насыщенного раствора хлористого алюминия током большой плотности можно выделить незначительное количество чистого алюминия (Tucker и Thomssen, 1909). Магний выделяется из концентрированного раствора сернокислых солей магния и алюминия на оловянном катоде в губчатом виде (Marquardt, 1920). Марганец при соответствующих условиях можно выделить из концентрированных растворов

его солей в виде массивного осадка с выходом по току 50-65% (П. Федотьев и С. Городков, 1915; Schmid, 1922). Так как потенциал выделения водорода находится в зависимости от материала катода, то для рассматриваемых неблагородных металлов наиболее подходящим материалом будет тот металл, на котором сверхнапряжение для водорода имеет наибольшее значение; в таком случае скорее будет достигнут потенциал, при котором начнется выделение металла. Когда катод покроется слоем неблагородного металла, выделение водорода и металла будет происходить в соответствии со сверхнапряжением, свойственным данному металлу.

Случай III. Положение, что равновесный потенциал металла в растворе соли близок к тому значению, которое необходимо для электролитического выделения на нем водорода, представляет важность для тех



Фиг. 4.



Фиг. 5.

металлов, которые находятся в ряду напряжений между благородными и неблагородными металлами типа марганца. Сюда относятся кадмий, цинк и металлы железной группы. Если катод состоит из подлежащего выделению металла, то обе кривые исходят, можно сказать, из точки равновесного потенциала металла. Ход электролиза будет находиться в зависимости только от того, какая из кривых идет более круто вверх. Как в одном случае, фиг. 4, так и в другом, фиг. 5, уже при низких плотностях тока наступает одновременное выделение металла и водорода. Для случая, фиг. 4, при всех практически применяемых плотностях тока, большая часть тока будет расходоваться на выделение водорода. Представление о том, в какой мере при определенном катодном потенциале ток будет распределяться на выделение металла и выделение водорода, можно получить, восстановивши из точки *e* перпендикуляр. Отношение отрезков *ea* и *ab* дает об этом представление. Случай, фиг. 5, относится к выделению цинка и кадмия из подкисленных растворов их сернокислых солей. Эти металлы можно выделить из сильно кислых растворов с хорошим выходом по току, так как на них особенно велико сверхнапряжение для водорода. Под случай III подходит также выделение металлов железной группы из слабо кислых растворов.

Для металлов более электроотрицательных, чем марганец, условия электролитического выделения представляются, как выше показано, неблагоприятными. Можно создать, однако, условия для выделения самых отрицательных металлов на катоде. В формуле Nernst'а для по-

тенциала металлов переменной величиной при данной температуре является только p — осмотическое давление ионов (или пропорциональная этому концентрация). P — электролитическая упругость растворения — для каждого металла величина постоянная. Если рассматриваемый металл может давать раствор с металлом катода, то можно говорить о разной концентрации самого металла; P становится переменной величиной, уменьшая которую можно настолько изменить потенциал, что станет возможным выделение металла. В подобном случае катод действует в качестве деполяризатора. При электролизе растворов солей щелочных металлов с применением в качестве катода ртути можно получить ртутные растворы (амальгамы) этих металлов. Последний способ — электролиз растворов хлористых солей щелочных металлов со ртутным катодом — имеет большое промышленное значение. Таким путем получают хлор и амальгамы щелочных металлов, при разложении которых водой готовят едкие щелочи в состоянии особенной чистоты. Способ приложим также к щелочно-земельным металлам. [1]

При электролизе растворов хлористых солей щелочных металлов с применением ртутного катода благоприятным оказывается также высокое сверхнапряжение для водорода на ртути. Кроме того натрий при растворении в ртути образует химические соединения вроде Hg_6Na, в которых электролитическая упругость растворения натрия особенно сильно понижена. При некоторых условиях можно выделить натрий и на твердом катоде, напр., на свинце. Натрий образует со свинцом сплав, который представляется, впрочем, очень непрочным и бурно разлагается, при чем пошедший на образование сплава свинец распыляется, распространяясь в электролите в виде темного тумана.

Деполяризация может наступать при электролизе растворов, содержащих соли двух металлов. Так при электролизе нейтральных растворов $MgCl_2$ и $FeSO_4$ получаются осадки железа с довольно значительным содержанием магния в виде твердого раствора (Kremann и Lorber, 1914). При соответственных условиях удается из растворов, которые помимо цинка содержат железо или никкель, выделить при потенциале выделения никкеля или железа цинковожелезные или цинковониккелевые сплавы; в этом случае второй металл является деполяризатором для более неблагородного цинка. Техническое значение представляет получение электролизом из растворов комплексных солей меди и цинка или меди и олова при потенциале выделения меди осадков латуни или бронзы.

О форме осаждаемых электролизом металлов. [2] Выделение металлов на катоде можно рассматривать как своего рода процесс кристаллизации. Последний характеризуется Таммаппп'ом двумя моментами: 1) возникновением в жидкости центров кристаллизации и 2) кристаллообразованием или ростом отдельных центров в большие кристаллы. Каждый из этих процессов обладает определенною, зависящею от наличных условий, скоростью. Если, напр., скорость возникновения центров кристал-

---

[1] См., например, П. П. Федотьев. Электролиз растворов хлористого бария со ртутным катодом по опытам И. Вейцера. Известия СПБ. Политехн. Инст. Т. XX (1913), 713. Также Zeitschr. für anorgan. Chemie XXXVI (1914), 325.

[2] Указания на довольно обширную литературу у Förster'a. Elektrochemie wässeriger Lösungen III Aufl. (1922), 843.

лизации значительно превышает скорость роста (распространения) кристаллов, то образуются многие мелкие кристаллы; в противоположном случае появляются большие, быстро разрастающиеся кристаллы, но в ограниченном количестве.

В соответствии с указанным может обнаруживаться различный характер кристализации при электролитическом выделении металлов. Из растворов простых солей металлов последние осаждаются иногда на катоде в виде плотного равномерного мелкокристаллического осадка (Cu, Bi, Zn, Fe, Ni). При выделении металлов группы железа при невысокой температуре (когда эти металлы получаются с содержанием водорода) кристаллическая структура может быть настолько мелкой, что осадок обладает зеркальной поверхностью. Медь и цинк выделяются в несколько более крупно-кристаллическом состоянии; при цинке у краев катода, т. е. в местах более высокой плотности тока, обнаруживаются ветвистые разрастания; это еще более проявляется при осаждении кадмия из раствора его сернокислой или хлористой соли. В виде отдельных, частью красиво разветвленных игол или листочков, быстро разрастающихся по направлению к аноду, выделяются из многих растворов своих простых солей серебро, свинец, олово. Золото и платина выделяются из солянокислых растворов обыкновенно в виде более или менее плотно пристающего к катоду порошковидного осадка.

Всегда желательной формой при электролитическом получении металлов является плотный равномерного строения осадок, который легко можно снять с катода в виде цельного связного листа или пластины. При меди, железе, никкеле такие осадки (жесть, листы, трубы) нередко прямо идут в применение или поступают в механическую обработку. В осадках с крупнокристаллической структурой обнаруживаются включения электролита, влияющие, например, у железа, на быстрое ржавление. Металлы, выделяющиеся в виде рыхло кристаллического слоя (губчатое строение), как иногда цинк, олово, при переплавке дают большую потерю вследствие окисления (угар).

Форма осадка для одного и того же металла зависит от самых разнообразных условий: концентрации и рода электролита, некоторых прибавок к раствору, валентности ионов металла, температуры, плотности тока. Особенно важным представляется отношение плотности тока к концентрации электролита. Чем выше последняя, тем многочисленнее при данной плотности тока могут быть центры кристаллизации. Так как, с другой стороны, конценрированные растворы, повидимому, уменьшают также скорость роста кристаллов в направлении от катода, то они способствуют вообще равномерности осаждения металлов. Плотность тока определяет для данного металла, при прочих равных условиях, скорость возникновения центров кристаллизации; повышенная плотность тока ведет поэтому к образованию более мелких кристаллов. Чем ограниченнее в тоже время концентрация электролита близ самой поверхности катода, тем меньше времени имеют быстро появляющиеся зерна к спокойному росту кристаллов; образуются рыхлые осадки.

По указанным основаниям даже такие металлы, которые обладают способностью к образованию отдельных кристаллов, выделяют из высоко концентрированного раствора плотные связные осадки; напр., свинец из насыщенного раствора азотнокислой соли, олово из сильно концентрированного раствора $SnCl_2$; в обоих случаях при умеренной

плотности тока. Скорость возникновения центров кристаллизации превосходит здесь скорость роста отдельных кристаллов. Из разбавленных растворов сернокислых солей меди и висмута получаются порошковатые, легко смываемые с катода осадки. Свинец и олово выделяются из разбавленных растворов в виде губчатого скопления мельчайших игл; цинк образует губку. Плотность тока, при которой вместо плотных осадков образуются рыхлые, тем выше, чем концентрированнее электролит. Так как энергичное перемешивание электролита значительно уменьшает обеднение раствора соответствующими ионами у катода, то тем самым значительно повышается предельная плотность тока, с которой можно еще из данного раствора получить плотный осадок. Для перемешивания можно пользоваться мешалками, протеканием электролита, движением (вращением) катодов. Так, напр., из медленно перемешиваемого подкисленного нормального раствора $CuSO_4$ медь осаждается при плотности тока 700 А на $м^2$ в виде рыхлого темнокрасного порошка. Если же вести осаждение из того же раствора на катоде, вращающемся со скоростью 1000—3000 оборотов в минуту, то медь выделяется в виде плотного мелкокристаллического светлокрасного осадка даже при плотности тока 2000-3000 А на $м^2$.

Повышение температуры, влияя на уравнивание концентрации у катода, тем самым также противодействует образованию порошковатых осадков. Кроме того, повышенная температура оказывает особое влияние на соотношение скоростей возникновения центров кристаллизации и роста кристаллов. Часто особенно возрастает скорость роста (распространения) кристаллов (замечается при меди, железе, никкеле). Однако, наблюдается и обратное; выделяемое из щелочного раствора оловяннонатриевой соли олово при невысокой плотности тока склонно при 18° С к образованию отдельных больших игл и листочков; при 90° С осадок становится плотным и кристаллическим.

Вследствие наклонности металлов выделяться из умеренно концентрированных растворов при значительных плотностях тока в порошковатой форме, в технике при электролитическом осаждении металлов из водных растворов пользуются токами умеренной плотности, часто в пределах 100 — 300 А на $м^2$. Иногда может быть желательно работать с бóльшею плотностью тока; в этом случае можно рекомендовать применение движущихся (вращающихся) катодов. Вращающиеся катоды применимы не только для приготовления труб, но и для получения листов.

Большое влияние на форму катодного осадка оказывает природа соли данного металла в растворе, а также присутствие некоторых посторонних веществ. Металлы группы железа выделяются при нагревании из растворов их хлористых солей в более крупно кристаллической форме, нежели из растворов сернокислых солей. Из растворов кремнефтористокислых солей свинца, кадмия, серебра возможно выделение этих металлов (вообще склонных к образованию листочков или игольчатых разветвлений) в виде плотных мелкокристаллических осадков. То же можно сказать о цинке из кремнефтористокислого раствора; осаждение происходит ровнее, чем из растворов $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$.

Особенно ясно влияние электролита на форму осадка обнаруживается в тех случаях, когда раствор содержит комплексные соли, в анионе которых находится металл. В этом случае получаются очень мелкозернистые, плотные, способные к полировке осадки; примеры: золото, серебро,

медь, свинец и цинк из растворов их соответственных солей в цианистом калии, серноватистонатриевой соли и других растворителях.

Иногда оказывает влияние валентность ионов данного металла в растворе. Из раствора с содержанием исключительно $Pb^{\cdot\cdot}$ свинец выделяется в более крупных отдельных кристаллах, тогда как содержание в растворе $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ всегда вызывает выделение скоплений губчатого свинца. Из щелочного раствора соединения окиси олова выделяются отдельные крупные листочки и иглы, если электролит содержит хотя бы в небольшом количестве $Sn^{\cdot\cdot}$, тогда как из совершенно свободного от $Sn^{\cdot\cdot}$ раствора окисного соединения олова получается плотный мелкокристаллический осадок. [1]

Известно влияние на кристаллизацию вообще присутствия в жидкости коллоидов, которые значительно понижают скорость кристаллообразования. Этим часто пользуются при электролитическом осаждении металлов. Ничтожные количества желатины или каучука в растворе $CuSO_4$ обусловливают выделение чрезвычайно мелкозернистого, бархатистого (но и хрупкого) осадка меди. Также влияют глюкозиды, декстрин, трагант, казеин, высокомолекулярные кристаллоиды (алкалоиды, красящие вещества), суспендированные в воде трудно растворимые жидкости (например, сероуглерод).

В заключение необходимо обратить внимание на то, что для обеспечения цельности, монолитности, если можно так выразиться, катодного осадка процесс кристаллизации должен быть непрерывен. Иначе появляется расслоение. При электролитическом выделении железа мы наблюдали, что даже после хотя бы кратковременного прекращения катодной поляризации и вызываемого этим нарушения непрерывности кристаллообразования металла, осаждение последнего при восстановлении электролиза начинается как бы на совершенно новом катоде. [2] Подобные же наблюдения имеются для никкеля; также для цинка, где это может быть приведено в связь с начинающимся при перерыве электролиза растворением осажденного металла.

Отношение металлов к анодной поляризации. Растворимые аноды. Анодный процесс при электролизе может состоять или в растворении анода, или в разряде на нем анионов, или в том и другом одновременно. Если остановиться пока на случае растворимых анодов с образованием катионов, то приходится обратить внимание прежде всего на аноды из чистых металлов, затем на аноды из сплавов.

Для химически чистого анода можно было бы ожидать при анодной поляризации перехода всего металла в раствор без остатка. В действительности дело не происходит таким образом. Анод, как бы он ни был чист, не переходит полностью в раствор; некоторая часть его может оставаться в виде тонко разрыхленной массы на электроде или отпадает на дно, образуя в обоих случаях так назыв. анодный шлам. Причиной этому служит различие в физикомеханических свойствах отдельных частей анода. При прокатке, прессовке или при быстром остывании отливок различные части их, слои внешние и внутренние, деформируются не одинаково. Получающаяся разница физикомеханических свойств, хотя и слабо, отражается на свободной энергии отдельных частей анода и следовательно

---

[1] См. также при железе о влиянии на осадок присутствия в растворе $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

[2] «Электролитическое получение железа», в Известиях Петроградского Политехнич. Института, Т. XXIII (1915) — 305.

на электролитической упругости растворения. Электрический ток, стремясь всегда к произведению наименьшей работы, будет растворять прежде всего наиболее растворимые части и оставлять труднее растворимые части анода. Связь последних с остальной массой металла ослабевает, контакт ухудшается, и эти части, выходя постепенно из сферы действия тока, поступают в анодный шлам.

Анодный процесс может осложняться еще в том случае, если данный металл обладает свойством образовывать ионы разных валентностей (медь, золото). Положим, что мы имеем дело с металлом, способным к образованию двух родов ионов. Luther [1] обратил внимание на то, что работа, необходимая для непосредственного перехода низшей степени окисления в высшую, должна быть равна сумме работ, которые приходится затратить, чтобы перевести сначала низкую степень в среднюю, а затем последнюю в высшую. Это является следствием того положения, что изменение свободной энергии системы при изотермических обратимых процессах не зависит от пути, определяясь лишь начальным и конечным состоянием. Так как работа для обратимого окисления измеряется подводимой электрической энергией, то существует отношение

$$(a + b)\ Fe = aFe_1 + bFe_2,$$

где a и b количество подведенных F, e — потенциал, отвечающий окислению низшей степени в высшую, e_1 — низшей в среднюю и e_2 — средней в высшую. Отсюда следует

$$e = \frac{ae_1 + be_2}{a + b}.$$

Это отношение показывает, что потенциал, отвечающий окислению низшей степени непосредственно в высшую, всегда находится между теми потенциалами, которые соответствуют окислению низшей степени в среднюю и средней в высшую. Так, для железа, напр., где $a = 2$ и $b = 1$, $e = \frac{2e_1 + e_2}{3}$.

Для меди при $a = 1$ и $b = 1$, $e = \frac{e_1 + e_2}{2}$.

В какой последовательности по величине идут эти три потециала, сказать заранее нельзя; это зависит от природы веществ и кроме того от концентраций. Если для исключения влияния последних принять, что все участвующие в реакции ионы находятся в концентрации 1, т. е. сравнению подлежат так называемые нормальные потенциалы,[2] то встречаются два типичных случая.

Первый случай мы встречаем при железе, где $e_1 < e < e_2$.

Нормальные потенциалы трех возможных процессов таковы:

$$e_1\,(Fe/Fe^{\cdot\cdot}) \ldots\ldots\ldots = -0{,}44\ V$$
$$e\,(Fe/Fe^{\cdot\cdot\cdot}) \ldots\ldots\ldots = -0{,}04\ V$$
$$e_2\,(Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}) \ldots\ldots\ldots = +0{,}75\ V$$

[1] Zeitschr. für physik. Chemie XXXIV (1900), 488; XXXV (1901), 385.

[2] Не надо смешивать нормальные потенциалы с потенциалами для н. растворов соответственных солей, которые часто приводятся в литературе. Например, норм. потенциал $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ равен + 0,34 V; потенциал Cu в н. растворе $CuSO_4$ равен + 0,308 V.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА СССР

Потенциал Fe/Fe является наиболее отрицательным; соответствующий этому процесс обладает наиболее восстановительным характером. Железо восстановляет свои соли окиси в закись:

$$Fe + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 3Fe^{\cdot\cdot}.$$

Этот процесс протекает до тех пор, пока не установится указанное равновесие; тогда железо будет в равновесии как с $Fe^{\cdot\cdot}$ так и с $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $e = e_1$, и следовательно, по правилу Luther'a,

$$e = \frac{2e_1 + e_2}{3} \text{ также } e_1 = e = e_2.$$

Сходно с этим относятся: олово в хлористом олове, соляной кислоте, серной кислоте и их натриевых солях; свинец в соляной кислоте, кремнефтористоводородной кислоте, едком натре. Всегда при этом из металла анода возникает почти исключительно двувалентный ион; количество же ионов высшей валентности ничтожно мало.

Второй случай встречается при меди. Здесь $e_2 < e < e_1$.

Нормальные потенциалы трех процессов таковы:

$$e_2 (Cu^{\cdot}/Cu^{\cdot\cdot}) \ldots\ldots\ldots = +0{,}17 \text{ V}$$
$$e\ (Cu/Cu^{\cdot\cdot}) \ldots\ldots\ldots = +0{,}34 \text{ V}$$
$$e_1 (Cu/Cu^{\cdot}) \ldots\ldots\ldots = +0{,}51 \text{ V}$$

Наиболее отрицателен потенциал $Cu^{\cdot}/Cu^{\cdot\cdot}$. Здесь, иначе чем при железе, реакция протекает свободно в направлении

$$2Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}.$$

Процесс, отвечающий e_2, наиболее восстановителен; отвечающий e_1 — наиболее окислителен. В данном случае, при анодной поляризации металла в растворе, практически свободном от его ионов, идет, как легчайший процесс, образование иона высшей валентности. Те же отношения мы встречаем при золоте.

Можно сказать, что металлы, способные давать ионы разных валентностей, относятся к анодной поляризации в известном смысле, как сплавы двух неодинаково благородных металлов. При малых плотностях тока из таких сплавов переходят в раствор преимущественно наиболее отрицательные (менее благородные) компоненты; при высших плотностях ионизируются также и более благородные компоненты. Однако помимо плотности тока на процесс анодного растворения оказывает существенное влияние состав электролита. Способность иона определенной валентности давать с электролитом комплексное соединение может совершенно изменить процесс анодного растворения. При электролизе с медным анодом Na_2SO_4 или $NaNO_3$ медь образует $Cu^{\cdot\cdot}$; при электролизе раствора NaCl образуется $Cu^{\cdot}$, благодаря постоянному исчезновению этого иона по мере возникновения в виде комплексного соединения с NaCl. Поэтому отношение металлов к анодному растворению определяется не только природой металла, но и природой электролита. Таким образом даже при аноде из химически чистого металла растворение его при анодной поляризации не протекает столь просто, как казалось бы на первый взгляд.

Сплавы. Еще сложнее растворение на аноде металлических сплавов, а таковыми являются все металлы заводского происхождения. Для упрощения дела можно рассмотреть сплавы из двух компонентов. Отношение сплава к анодной поляризации определяется его потенциалом, последний же находится в зависимости от природы сплава. Сплавы могут представлять или механическую смесь данных металлов, или твердые растворы, или, наконец, химические соединения металлов.

При наличности простой смеси металлов потенциал сплава определяется потенциалом более электроотрицательного компонента до тех пор, пока на поверхности сплава (т. е. в соприкосновении с электролитом) находится хотя бы в минимальном количестве этот компонент. Пример — сплав кадмия с оловом или олова с висмутом. Если составить элемент:

кадмий | н.-раствор $CdSO_4$ | сплав CdSn,

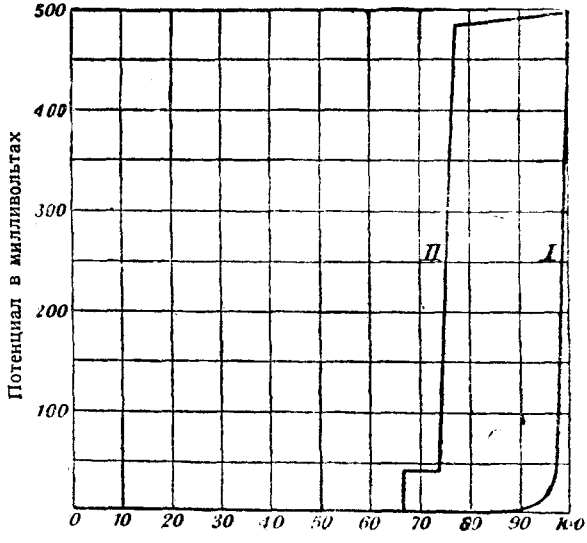
то электродвижущая сила такой цепи почти не изменяется при значительном уменьшении содержания в сплаве кадмия; лишь при очень небольшом содержании кадмия потенциал быстро приближается к потенциалу чистого олова.

Если компоненты образуют твердые растворы, то замечается постепенное изменение потенциала, непрерывно приближающегося с возрастанием содержания менее благородного компонента к потенциалу последнего. Пример — сплавы сурьмы и висмута, меди и серебра. Если же в сплаве находятся в разных количественных отношениях два насыщенных твердых раствора, то подобному состоянию равновесия отвечает определенная постоянная упругость растворения (потенциал); здесь можно провести аналогию с системой вода-эфир; при данной температуре существует постоянное давление паров, пока наблюдаются две фазы: вода, насыщенная эфиром, и эфир, насыщенный водой. Такой случай представляется в сплавах свинца с висмутом. Потенциал сплавов возрастает до прибавления к свинцу 10% висмута, остается постоянным до повышения содержания висмута до 90% и затем возрастает непрерывно до потенциала чистого висмута. Здесь, следовательно, приходится признать наличность двух насыщенных твердых растворов: 10% Bi с 90% Pb и 10% Pb с 90% Bi. То же относится к сплавам меди и серебра (см. далее).

В случаях образования химических соединений металлов наблюдается следующее. Пока содержание в сплаве менее благородной составной части (более отрицательного компонента) будет больше, чем в самом богатом (если их несколько) по отношению к нему соединении, потенциал сплава будет определяться потенциалом этого отрицательного компонента. Но как только состав сплава будет соответствовать химическому соединению или значительно к нему приблизится, обнаружится скачок (или разрыв сплошности) в изменении потенциала. Этот потенциал при дальнейшем прибавлении к сплаву более благородного компонента или остается почти неизменным или может снова измениться скачком при существовании другого соединения.

В позднейшее время Таммапп нашел, что в том случае, когда два металла образуют ряд смешанных кристаллов, потенциал сплава не всегда возрастает непрерывно с повышением концентрации более благородного компонента. Так медь и марганец образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов и не дают определенных соединений. Однако, кривая зависимости потенциала от состава имеет разрыв (скачок)

для сплава с содержанием около 50 атомных процентов меди. Кроме того сплавы с содержанием меди ниже этой критической концентрации вытесняют из раствора металлы более благородные, нежели марганец, тогда как сплавы с большим содержанием меди вытесняют только металлы более благородные, нежели сама медь. Tammann считает, что в богатых медью сплавах расположение атомов в кристалле таково, что по удалении верхнего слоя атомов марганца сплав представляет поверхность, состоящую только из атомов меди и предохраняющую расположенные под ней атомы марганца. Подобный сплав может поэтому относиться, как сравнительно благородный металл. Концентрация более благородного металла в твердом растворе, которая необходима для предохранения более отрицательного компонента, зависит от природы металлов и также от природы действующего реагента. Так, напр., серебро и золото образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов; но если содержание золота превышает 25 атомных процентов, сплав противостоит действию сернистого аммония. Только сплавы с содержанием выше 50 атомных процентов золота не подвергаются действию азотной кислоты. Предельное атомное отношение в подобных случаях оказывается обыкновенно очень простым, вроде $^1/_2$, $^3/_8$, $^1/_4$ и т. д.,—факт, который Tammann сопоставляет с известным расположением атомов в пространственной решетке этих смешанных кристаллов.



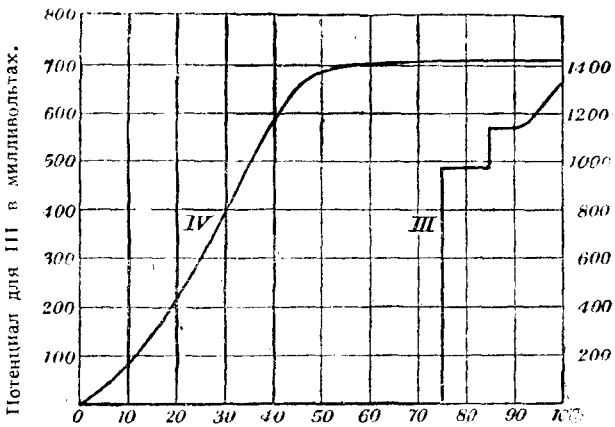
Атомные проценты более благородного металла.

Фиг. 6.

Подобное защитное действие более благородного компонента смешанных кристаллов представляет довольно общее явление. Оно становится менее заметным при высших температурах и кроме того не проявляется при обыкновенных температурах в сплавах с невысокой температурой плавления. На фиг. 6 и 7 приведены типические кривые изменения потенциала в зависимости от состава сплава. За нулевой принят потенциал менее благородного металла. Сплавы Sn-Bi (кривая I на фиг. 6) не образуют ни определенных соединений, ни твердых растворов. При анодной поляризации подобного сплава олово будет переходить в раствор при потенциале, практически не отличающемся от того, который требуется для растворения чистого олова. Это будет продолжаться, пока еще будет оставаться в сплаве олово. Потенциал затем должен быть поднят прежде, чем начнет переходить в раствор висмут. Необходимо однако заметить, что даже в подобных случаях более благородный металл может обнаруживать некоторое защитное действие механического характера по отно-

шению к более отрицательному компоненту. Если, напр., анодная плотность тока значительна, то потребуется заметная поляризация, коль скоро количество остающегося сплава менее благородного металла делается небольшим.

Олово и медь образуют соединение Cu_3Sn, которое дает твердые растворы с избытком меди. Потенциал указанного соединения и этих твердых растворов оказывается практически столь же благородным, как потенциал самой меди. Сплавы с содержанием менее 75 атомных процентов меди содержат кристаллы олова и поэтому имеют потенциал олова. При этой концентрации кривая II быстро поднимается до значения, близкого к потенциалу меди. Кривая III, фиг. 7, относится к сплавам Sn-Ag. Здесь два металла образуют соединение Ag_3Sn, потенциал которого, однако, значительно отрицательнее потенциала серебра. Начиная с концентраций 83 атомных процента серебра, сплавы образуют ряд смешанных кристаллов. Если подвергнуть анодной поляризации сплав с содержанием положим 50 атомных процентов олова и 50 атомных процентов меди или серебра, то олово будет растворяться прежде при более отрицательном потенциале с оставлением кристаллов Cu_3Sn или Ag_3Sn. Когда свободное олово практически будет удалено, потенциал должен быть сделан более положительным, чтобы мог растворяться компонент, который явится тогда более отрицательным. Медь и золото, кривая IV, образуют непрерывный ряд твердых растворов, но сплавы с содержанием выше 50 атомных процентов Au имеют практически потенциал чистого золота. При анодной поляризации сплавы Cu-Au растворяются целиком, так как существует только одна фаза; однако, до тех пор, пока процент золота не будет очень низок, потребный потенциал будет очень положителен. Медь и серебро образуют твердые растворы только с содержанием Ag от 0 до 3, или от 92 до 100 атомных процентов. Здесь за исключением сплавов с очень высоким содержанием серебра при анодной поляризации будет растворяться преимущественно медь, так как первым будет переходить в раствор твердый раствор, бедный содержанием серебра.



Фиг. 7.

Рассматривая отношение сплава к анодной поляризации, необходимо всегда иметь в виду, что для процесса растворения определяющее значение представляет лишь тот потенциал, который присущ непосредственно соприкасающимся с электролитом слоям поверхности. Поэтому менее благородная составная часть сплава будет переходить в раствор только до тех пор, пока она омывается электролитом. Это определяется прежде

всего количеством этого компонента. Но не менее важную роль играет структура сплава. Из вышеприведенных соображений следует, что разделение двух сплавленных металлов путем анодного растворения очень часто оказывается невыполнимым или, по крайней мере, несовершенным. Полное извлечение неблагородной части сплава электролитическим растворением становится возможным только тогда, когда этот компонент в сплаве значительно преобладает. Остающийся при этом анодный шлам содержит благородные, т. е. более положительные составные части сплава. Нельзя, однако, ожидать, что последние будут оставаться в чистом виде свободными от примеси неблагородного металла.

Пассивное состояние. О нерастворимых анодах. При анодной поляризации встречаются случаи, когда металл оказывает некоторое сопротивление анодному растворению; при этом часть тока определяет переход металла в раствор, другая часть служит для разряда анионов, так что наступает выделение кислорода или галогена. В некоторых случаях металл совершенно анодно не растворяется, и весь ток служит для разряда анионов. Электроды, относящиеся указанным образом к анодной поляризации, называют пассивными. Под этот случай можно подвести также те металлические аноды, которые хотя и переходят в раствор, но образуют не металлические ионы, а анионы (FeO_4'', CrO_4''). Пассивное состояние не является постоянным свойством металлов; одни и те же металлы при разных обстоятельствах могут оказываться как пассивными, так и активными. Свойство становиться пассивными присуще главным образом металлам железной и платиновой группы, также хрому и золоту. Металлы платиновой группы во многих случаях становятся практически совершенно пассивными, так что могут быть применяемы при электролитических процессах в качестве неизменяемых (нерастворимых) анодов. Металлы железной группы в зависимости от условий могут принимать активное или пассивное состояние. Типичными в этом отношении являются железо и хром. Если погрузить кусок этих металлов в концентрированную азотную кислоту, то реакции не наступает; металлы оказываются совершенно нерастворимыми, следовательно пассивными. Если промыть пассивированный таким образом металл водой и затем погрузить в разбавленную серную кислоту или в раствор серномедной соли, то не происходит ни выделения водорода, ни выделения меди; пассивированный металл относится, как благородный металл, вроде например платины. Железо можно перевести в пассивное состояние не только химической обработкой, как выше, но также анодной поляризацией в водном растворе кислородных кислот. При катодной поляризации с выделением на них водорода пассивные железо или хром снова могут быть приведены в активное состояние.

Состояние пассивности металлов характеризуется тем, что при обработке растворителями или также при анодной поляризации металл частично или вполне становится нерастворимым. По внешности металл как бы не претерпевает никакого изменения, так как поверхность его остается чистой и блестящей, как в активном состоянии. Какой либо установленной всеми принятой теории пассивности пока не существует. Многое говорит за допущение образования на поверхности пассивированных металлов защитных пленок из их окислов. Это предположение впервые было высказано Фарадэем и приобретает в последнее время все больше

приверженцев. Возможно что пленки не являются сплошными, вполне механически охватывающими (изолирующими) поверхность металла, но представляются пористыми, так что при анодной поляризации может происходить все-таки растворение металла с высшей валентностью или разряд анионов.

При электролизе растворов солей с целью выделения металлов приходится пользоваться нерастворимыми анодами. Чаще всего имеют дело с сернокислыми или хлористыми солями. В первом случае применяют обыкновенно свинцовые, во втором — угольные аноды. При свинцовых анодах в сернокислом растворе свинец покрывается вскоре металлически-проводящим слоем двуокиси PbO_2, которая собственно и играет роль нерастворимого анода. Анодный процесс в этом случае состоит в разряде SO''_4 с выделением кислорода. Недостаток этих анодов — значительное сверхнапряжение (для выделяющегося кислорода), следовательно повышение расхода энергии. Кроме того, свинец, как основа подобных анодов, от присутствия в электролите, напр., из воды некоторых примесей (напр., хлористых солей) переходит в раствор, что может оказывать неблагоприятное влияние на катодный процесс (например, при цинке).

Большое значение получили в промышленности аноды из закись-окиси железа (магнетитовые), пригодные как в качестве кислородных, так и в качестве хлорных электродов. Электроды готовят сплавлением окиси железа (напр., освобожденных от меди колчеданных огарков) в электрической печи. Окись железа переходит здесь в магнитную окись, которая расплавляется и может служить для отливки анодов. Подобные электроды готовятся в Германии заводом Griesheim-Elektron. Магнетитовые аноды до войны широко применялись в одном месте в Чили при электролизе кислых растворов медного купороса. От них отказались по причине чрезвычайной их ломкости. Место их заняли сплавы железа с кремнием. Этот материал, получивший в Америке большое распространение, представляет сплав железа с 12%-15% кремния и некоторыми другими добавками. Отливки из этого сплава (он очень тверд для механической обработки) отличаются большой химической прочностью. Применяются также некоторые другие сплавы. Что касается магнетитовых электродов при электролизе хлористых солей, то опыт наш на одном заводе показал ценность этого материала. При надлежащем отношении и осторожном обращении магнетитовые электроды выдерживают очень продолжительную работу. При электролизе хлористых солей являются довольно прочными углеродистые материалы. Пригодны как обыкновенные электроды, приготовляемые для электролитических целей, так и искусственный графит. Удобство последнего состоит в возможности легкой его обработки. Графит легко режется и распиливается; сопротивление его ниже, нежели обыкновенного (аморфного) углерода. Срок службы графитовых анодов более продолжителен, нежели анодов из аморфного углерода.

При электролитическом получении металлов с применением нерастворимых анодов на последних выделяется кислород в случае электролиза растворов сернокислых солей (например, $ZnSO_4$, $CuSO_4$) или хлор (напр., $ZnCl_2$, $NiCl_2$). В данном случае также необходимо считаться со сверхнапряжением. Здесь, как и при водороде, приходится отличать то минимальное сверхнапряжение, которое необходимо для образования первых пузырьков кислорода на аноде, и значения, необходимые для

непрерывного выделения кислорода при больших плотностях тока. Минимальные значения определяли Koehn и Osaka (1903) по построению кривых: сила тока/напряжение, и Onoda (1927) по прекращению образования пузырьков для нормального раствора KOH при комнатной температуре. В нижеследующей таблице приведены истинные значения сверхнапряжения, которые получаются, если из измеренных названными авторами *ЭДС* цепи

платинир. $Pt|H_2|$ н. раств. KOH| электрод с выделяющимся O_2

вычитать соответствующий обратимому выделению кислорода потенциал 1,237 V. Для перехода от данных таблицы к e_h, потенциалу сверхнапряжения на электроде в н. растворе KOH, необходимо к цифрам таблицы прибавить 0,41 V (потенциал обратимого кислородного электрода в норм. растворе KOH).

Металл	Koehn	Onoda	Металл	Koehn	Onoda
Золото	0,52	0,456	Железо	0,23	—
Гладкая платина .	0,44	0,426	Плат. платина . . .	0,23	0,204
Палладий	0,42	—	Кобальт	0,13	—
Кадмий	0,42	—	Гладкий никкель .	0,12	0,168
Серебро	0,40	—	Черн. никкель . .	—	0,162
Свинец	0,30	—	Губч. никкель . .	0,05	—
Медь	0,25	0,228			

Полученные обоими способами значения в общем удовлетворительно совпадают. Сверхнапряжение для кислорода с повышением температуры уменьшается, но не столь значительно, как для водорода. Сверхнапряжение для кислорода, подобно тому как и для водорода, сильно зависит от рода материала и плотности тока. Если производить электролиз даже с постоянной плотностью тока продолжительное время, то сверхнапряжение со временем значительно возрастает.

При выделении хлора на гладкой платине обнаруживается также сверхнапряжение. Сверхнапряжение может быть значительно понижено повышением температуры. Сверхнапряжение значительно возрастает со временем и зависит от предварительного состояния электрода.

Электролиз в металлургии. Снабжение заводов энергией. Роль электролиза в производстве тяжелых металлов очень значительна, о чем можно судить по следующему сопоставлению (см. на стр. 24). [1]

Кроме того в САСШ рафинируется около 50% (около 30 000 *т*) мирового производства никкеля и весь висмут. Большая часть мирового производства золота и серебра проходит через электролитическое рафинирование.

Стоимость энергии в производстве тяжелых металлов далеко не представляет того значения, как при получении легких металлов. В данном случае не редки случаи работы заводов на топливе. Но несомненно, что возможность работы на дешевой гидроэлектрической энергии при других благоприятных условиях создает заводам большое преимущество.

[1] Metall und Erz 1932, № 1; для 1930 года цифры для меди исправлены по другим данным.

Металлы		Мировое производство	Электролиз	Процент	Электрол. рафинир.	Процент
Медь в тыс. тонн	1928	1678,3	166,8	9,9	1390,7	82,9
	1929	1885,0	195,3	10,4	1640,3	87,0
	1930	1760,0	149,6	8,5	1522,4	86,5
Свинец в тыс. тонн	1928	1642,5	—	—	200	12,2
	1929	1743,3	—	—	220	12,5
	1930	1629,2	—	—	220	13,5
Цинк в тыс. тонн	1928	1408,2	301,7	21,4	—	—
	1929	1457,3	331,7	22,8	—	—
	1930	1404,5	397,7	28,3	—	—
Кадмий в тоннах	1928	1294	806	62.3	—	—
	1929	1775	975	54,4	—	—
	1930	1912	1065	55,7	—	—

Ныне частый случай — получение энергий от центральных станций и необходимость преобразования для электролиза трехфазного тока в постоянный. Это может быть осуществлено: применением умформеров мотор-генераторов), при чем на одном валу находится двигатель трехфазного тока и динамо постоянного тока; или применением одноякорных преобразователей; или, наконец, в новейшее время применением ртутных выпрямителей тока. Какому способу отдать предпочтение, может зависеть частью от того, рассматривается ли вопрос исключительно только с электротехнической точки зрения или же вместе с тем с точки зрения специальных требований электролиза.

Хотя одноякорный преобразователь, а еще более ртутный выпрямитель, обладают по сравнению с мотор-генератором несколько высшими электрическими коэффициентами полезного действия, однако, ныне на крупных электролитических установках по рафинированию меди в САСШ все чаще отдают предпочтение мотор-генератору. Этот род преобразования переменного тока в постоянный допускает наиболее полное приспособление к ведению электролиза путем возможного в больших пределах регулирования напряжения.

Что касается рода динамомашин постоянного тока, то для процессов электролиза пригодны машины с возбуждением в ответвлении (шунт-машины) или машины с независимым возбуждением. В последнем случае напряжение можно доводить вплоть до остаточного напряжения машины; это то минимальное напряжение, которое дает генератор благодаря остаточному магнетизму якоря.

Напряжение ванны при выделении металлов с применением нерастворимых анодов составляет всего несколько вольт, при рафинировании металлов — только десятые доли вольта. В последнем случае приходится соединять последовательно многие сотни ванн. Применяемые динамо строятся на напряжение между 110-220 V; в некоторых случаях в новейшее время пользуются машинами с более высоким напряжением, почти до 500 V. Если к повышению напряжения целесообразно стремиться по электротехническим соображениям, то специальные условия электролиза (выделение пара из баков, разбрызгивание электролита, безопасность обслуживающего персонала) ставят этому известный предел.

В гальванотехнике, где требуются токи большой силы, но очень невысокого напряжения, применяют специальные низковольтные машины.

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ

РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ

Общие соображения теоретического характера. Медь относится к металлам, образующим ионы двух валентностей. Слабо подкисленный (для предотвращения гидролиза возникающей соли закиси) концентрированный раствор медного купороса растворяет заметное количество металлической меди с образованием Cu_2SO_4, как это происходит и при железе. Существенное отличие здесь только в том, что при железе, пока имеется свободный металл, вся соль окиси практически восстановляется до закиси. При меди этот процесс ограничивается пределом в зависимости от наступающего равновесия

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot},$$

при котором, однако, концентрация $Cu^{\cdot}$ значительно уступает $Cu^{\cdot\cdot}$. По определению R. L u t h e r'a, при обыкновенной температуре (25° C) в равновесии с раствором $CuSO_4$ молекулярной концентрации находится $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ *г* атома $Cu^{\cdot}$. [1] Повышение температуры благоприятствует образованию $Cu^{\cdot}$. Раствор $CuSO_4$, насыщенный при повышенной температуре солью Cu_2SO_4, выделяет при охлаждении кристаллы металлической меди; следовательно, при охлаждении вышеприведенная реакция идет налево. [2]

Как приведено было выше, потенциалы меди, отнесенные к нормальным концентрациям соответствующих ионов, таковы:

$$e_1\ (Cu/Cu^{\cdot}) = +0{,}51\ V,$$
$$e\ (Cu/Cu^{\cdot\cdot}) = +0.34\ V,$$
$$e_2\ (Cu^{\cdot}/Cu^{\cdot\cdot}) = +0{,}17\ V.$$

В состоянии равновесия в насыщенном Cu_2SO_4 молекулярном растворе $CuSO_4$ все три потенциала одинаковы и равны $+0{,}316$ V.

На катоде при установившемся и поддерживающемся (при прохождении тока) указанном равновесии одинаково возможны все три процесса:

$$1)\ Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu;\ 2)\ Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu;\ 3)\ Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}.$$

Относительное преобладание какой-либо из этих реакций, определяемое условием сохранения равновесия, будет находиться в зависимости от концентрации ионов. Поэтому по причине значительной концентрации $Cu^{\cdot\cdot}$ должна преобладать реакция первая. Если возникают лишь небольшие изменения концентрации $Cu^{\cdot\cdot}$, пойдут в равной степени реакции вторая и третья; иначе равновесие будет нарушено. Результатом прохождения $2F$ явится превращение $Cu^{\cdot\cdot}$ в металлическую медь, как сумма

[1] Zeitschr. für physik. Chemie XXXVIII (1901)—395.

[2] См. Zeitschr. für anorg. Chemie XIV (1897)—106; Zeitschr. für physik. Chemie, XXXII (1900)—321. По позднейшим измерениям E. H e i n e r t h'a потенциал процесса $Cu \rightleftarrows Cu^{\cdot}$ равен при 25° + 0,525 V; Zeitschr. für Elektrochemie XXXVII (1931), 61-76.

эффектов второго и третьего процесса, эквивалентная первому процессу. Медь будет выделяться в виде двувалентного металла в соответствии с законом Фарадэя.

Если же равновесие трех потенциалов не достигнуто или нарушено, то возникают иные условия. Будет наиболее легко совершаться тот процесс, который будет способствовать восстановлению равновесия. Если бы, например, было возможно производить у катода избыток $Cu^{\cdot}$ сверх концентрации, допускаемой концентрацией $Cu^{\cdot\cdot}$ и постоянной равновесия, тогда преобладала бы вторая реакция, и происходил бы разряд $Cu^{\cdot}$ до восстановления равновесия. Выход по току превосходил бы расчет по двувалентному металлу. Если бы наоборот концентрация $Cu^{\cdot}$ оставалась ниже нормы, определяемой равновесием, тогда пошла бы реакция третья (восстановление $Cu^{\cdot\cdot}$ в $Cu^{\cdot}$). Выход меди по току оказался бы ниже теоретического. Этот последний случай представляет большое значение для практики рафинирования. Для хорошей работы концентрация $Cu^{\cdot}$ у катода не должна падать. Это понижение за норму, отвечающую состоянию равновесия, может происходить по двум причинам. Во первых, норма $Cu^{\cdot}$ для равновесного состояния может оказаться выше в зависимости от увеличения постоянной равновесия при повышении температуры. Во вторых, $Cu^{\cdot}$ может постоянно удаляться вследствие побочных химических реакций. Две таких реакции приходится принимать в расчет. В кислом растворе в присутствии воздуха происходит окисление:

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + H_2O.$$

В нейтральном растворе наступает гидролиз:

$$Cu_2SO_4 + H_2O \rightarrow Cu_2O + H_2SO_4.$$

Для нормального осаждения и хорошего выхода меди по току необходимы поэтому:

1) отсутствие в растворе кислорода или других окислителей;
2) умеренная температура;
3) кислая реакция электролита;
4) умеренная концентрация $Cu^{\cdot\cdot}$;
5) достаточно высокая плотность тока.

На аноде приходится считаться с довольно сходными условиями. Прежде всего существует стремление к установлению того же равновесия. Принимают в этом участие три электрохимических реакции

$$1)\ Cu + 2\oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot};\quad 2)\ Cu + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot};\quad 3)\ Cu^{\cdot} + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}.$$

Под действием тех же нарушающих равновесие химических процессов и постоянного убывания $Cu^{\cdot}$ существует стремление к восстановлению равновесия за счет второй реакции. Поэтому медь растворяется анодно с высшим эквивалентом, чем отвечало бы переходу Cu в $Cu^{\cdot\cdot}$. Электролит должен постепенно становиться все богаче содержанием меди. В то же время он беднеет содержанием кислоты, так как на обоих электродах возникает $Cu^{\cdot}$ и затем окисляется в $Cu^{\cdot\cdot}$. При повышении плотности тока, когда анодный потенциал становится несколько положительнее, чем соответствовало бы потенциалу меди в отношении окружающего раствора, близ анода возникает несколько высшая концентрация $Cu^{\cdot\cdot}$, нежели в остальном электролите. При такой плотности тока на аноде об-

разуется более Cu_2SO_4, нежели при подобной же плотности тока на катоде. Этот образующийся у анода раствор с большим содержанием $Cu^{\cdot}$ разлагается по реакции $2Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ в далее отстоящих слоях электролита. Осаждающиеся мельчайшие кристаллы меди попадают в анодный шлам. Это явление становится все менее и менее заметным по мере возрастания плотности тока. Приходится допустить, что степень пересыщенности оказывается настолько значительной, что выделение меди начинается при нахождении Cu_2SO_4 в непосредственной близости к аноду; металл практически снова осаждается химически на аноде. Высокая анодная плотность тока желательна еще в другом отношении: относительно меньше времени остается на окисление и гидролиз соли закиси. Но наступает предел повышению плотности тока, так как при повышении концентрации $CuSO_4$ у анода возможны наступление кристаллизации этой соли и осаждение ее в виде плохо проводящего ток слоя.

Наступающее при электролизе изменение концентрации близ электродов может вести, если не принимать никаких мер, к неравномерному растворению анода и неравномерному осаждению на катоде. Необходимо поэтому хорошее перемешивание электролита.

О техническом рафинировании меди вообще. Медь в качестве продукта металлургических заводов представляет сплав многих компонентов. Хотя содержание в ней примесей вообще очень невелико, но и в таком случае эти примеси могут влиять усложняющим образом на анодный процесс, а также по мере перехода в электролит затруднять получение чистого катодного осадка. При сколько-нибудь заметном содержании разных примесей в рафинируемом металле препятствия для непрерывного регулярного процесса могут оказаться непреодолимыми. Вот почему опыты Marchese в 1884 году электролитического получения меди из штейна (с 17,2% Cu) не могли не быть неудачными. Более удачными, хотя и не вышедшими из области опытной разработки, были попытки переработки концентрационного штейна с 72% меди (W. Borchers, R. Franke и E. Günther). В промышленности электролитическое рафинирование меди нашло приложение к металлу с содержанием по крайней мере 98 — 99% Cu. Из подобного анодного материала удается получить металл высшей степени чистоты (99,95% Cu); кроме того, можно попутно извлечь то небольшое количество благородных металлов, которые обыкновенно находятся в меди и никакими другими приемами с выгодой извлечены быть не могут.

Электролитическое рафинирование меди в заводском размере начато было в европейских странах в семидесятых годах прошлого столетия. В С. Америке первый рафинировочный завод основан был в 1883 году Ed. Balbach'ом. В 1913 году мировое производство достигло свыше миллиона тонн, при чем на долю САСШ приходилось около 56%. Попутно при рафинировании меди получаются ежегодно тысячи тонн серебра и многие десятки тонн золота. В России в конце прошлого столетия рафинирование в ограниченном размере шло на заводе бр. Сименс на Кавказе. В 1903 году начата была работа в более значительном размере в С.-Петербурге. [1]

[1] Нельзя не обратить здесь внимания на то, что электролитическое осаждение меди (гальванопластика) открыто было петербургским академиком Якоби в 1837 году. Когда несколько позже Spencer в Англии оспаривал приоритет,

В подлежащем рафинированию металле, в анодной меди, могут находиться следующие примеси: [1]

I. Ni, Co, Fe, Zn, Pb, Sn.
II. Cu_2O, Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te.
III. Au, Ag, Pt, Se, Te.
IV. As, Sb, Bi.

При анодной поляризации переходят в раствор вместе с медью перечисленные в первой группе более отрицательные металлы. Свинец в виде

Борис Семенович ЯКОБИ 1801—1874.

нерастворимой соли $PbSO_4$ попадает в шлам; олово также переходит в шлам в виде основной соли. Аноды со значительным содержанием олова

то Якоби писал: «Гальванопластика принадлежит России; здесь она получила начало и образование». Важные работы Максимилиана, герцога Лейхтенбергского, дали этому открытию широкое техническое применение; он в 1847 году указал на электролитический путь рафинирования технической меди. Значительно позже этот способ применен был Elkington'ом в Сев. Америке (1865 г.). Э. Г. Федоровский впервые получил электролитическим путем медные (как прямые, так и сложные гнутые) трубы; лишь впоследствии Elmore получил свою привилегию на это же изобретение. См. П. И. Вальден. Наука и Жизнь, часть I, стр. 74.

[1] Систематическое исследование условий для получения катодного осадка, свободного от примесей анодной меди, впервые произведено было Kiliani. Berg- und Hüttenmannische Zeitung 1885, 249.

покрываются во время электролиза основной сернокислой солью. Что касается Ni, Co, Fe и Zn, то они могут в заметном количестве собираться в электролите без опасности (вследствие их электроотрицательности по сравнению с медью) осаждения на катоде. Из второй группы закись меди частью может переходить в раствор, частью с остальными соединениями поступает в шлам. В шлам же попадают элементы третьей группы. Только при значительных плотностях тока некоторое количество серебра может растворяться на аноде и затем переходить в осадок на катоде.

Наибольшие затруднения при рафинировании причиняет четвертая группа примесей: As, Sb и Bi. Одна из главнейших целей рафинирования состоит именно в возможно полном удалении этих металлов, столь сильно влияющих на понижение электропроводности меди, а также на ее механические свойства. Затруднительность отделения этих металлов находится в зависимости от их сравнительной близости к меди в ряду потенциалов. В тех концентрациях, в которых эти металлы могут оказаться в растворе, их потенциалы немного лишь электроотрицательнее потенциала меди. При несоответственных условиях работы возможно их осаждение вместе с медью. Чистая характерного цвета поверхность меди покрывается при этом темными и даже черными полосами или пятнами. Главное внимание при рафинировании меди должно быть направлено к удалению этих металлов.

Мышьяк переходит в раствор как в нейтральных, так и в кислых растворах, в виде трехвалентного иона, при чем первично образующаяся соль подвергается гидролизу:

$$As_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 3H_2SO_4.$$

При обогащении раствора мышьяковистой кислотой последняя может также анодно окисляться в мышьяковую кислоту. В некотором количестве обе эти кислоты переходят в виде солей находящихся в электролите оснований в шлам.

Сурьма переходит в раствор на аноде в виде трехвалентного иона $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$. Сернокислая ее соль даже в слабо кислом растворе H_2SO_4 подвергается в значительной степени гидролизу. Возникающая основная соль или окись сурьмы трудно растворима, почему лишь небольшое количество сурьмы остается в растворе; остальное количество попадает в шлам. То же в существенном относится к висмуту; однако, вследствие его большей основности большее его количество может оставаться в разбавленном растворе серной кислоты. Главная же часть в виде основной сернокислой соли переходит в шлам. По данным F. Förster'а, в 1 литре двухнормальной H_2SO_4 при 18° сурьмы растворяется всего около 0,22 *г* (0,0018 *г* атомов), а висмута 2,2 *г* (0,01 *г*-атома). Для примера тот же автор приводит следующее распределение рассматриваемых трех металлов между раствором и шламом.

Анод содержал	Перешло:	
	в электролит	в шлам
As 0,0586%	77,10%	22,90%
Sb 0,0651%	38,86%	61.14%
Bi 0,0320%	21,78%	78,22%

Приведенные числа, конечно, условны, так как зависят от времени и количества примененного электролита; если последний данной солью

насыщен, то соотвествующий металл в него больше переходить не будет, а поступит целиком в шлам. В отношении сурьмы и висмута возможны значительно пересыщенные растворы.

Что касается потенциалов выделения этих металлов из растворов таких концентраций, в каких они могут существовать при рафинировании меди, то эти потенциалы близки к потенциалу меди, хотя и отрицательнее последнего. Ближе всего находится потенциал мышьяка, равный для насыщенного As_2O_3 двухнормального раствора серной кислоты +0,29 V; потенциал выделения висмута при 18° и трехнормальиой кислоте +0,24 V; для сурьмы из насыщенного раствора при двухнормальной кислоте +0,16 V. Несомненно, что при насыщении электролита соединениями этих металлов опасность выделения их с медью велика. Однако, при достаточном содержании в электролите меди и хорошем его перемешивании при не очень высоких плотностях тока существует полная возможность получения чистых осадков меди. При высокой же плотности тока и плохом перемешивании и при понижении концентрации $Cu^{\cdot\cdot}$ у катода и сближении потенциала меди с потенциалами других металлов вероятность выделения последних повышается. Здесь вообще можно сказать, что чем чище электролит, другими словами, чем чище сами аноды, тем это благоприятнее для получения чистого катодного осадка.

Подготовка анодного материала. Самое надежное средство уменьшить затруднения при рафинировании меди, возникающие от присутствия As, Sb и Bi, это уже заранее, при металлургическом процессе, постараться понизить их содержание в меди. Чистота получаемого на медеплавильных заводах металла, завися от качества исходных руд, определяется тем не менее самым способом обработки.

Если в первый период установления электролитического рафинирования меди пользовались в качестве исходного материала для анодов металлом с содержанием меди часто ниже 98%, а иногда и того меньше, то приобретенный за все время развития рассматриваемой промышленности опыт привел к следующему вполне определенному заключению. Все приемы чисто металлургического рафинирования, которые могут дать металл высшей степени чистоты, должны быть выполнены; на долю электролиза должно оставаться только окончательное рафинирование. В соответствии с этим купферштейн перерабатывают ныне на черную медь горячим дутьем в конвертерах и затем рафинируют в пламенных печах. В конвертерах под действием высокой температуры и основательного перемешивания расплавленного металла вредные примеси, в особенности мышьяк и сурьма, в значительной мере удаляются. Хотя конвертерная медь уже отличается высокой чистотой, но в настоящее время почти всегда дополнительно обрабатывают ее в пламенных печах. Основные принципы плавки, рафинирования и отливки меди остаются теми же, как при старом процессе W e 1 s ň 'a. Происходящие же реакции понимаются теперь иначе и находятся под лучшим контролем.

Процесс рафинирования меди в печах состоит в быстром расплавлении меди и окислении ее воздухом до содержания 0,7 — 1,0% кислорода, при чем мышьяк, сурьма, висмут, сера удаляются в виде летучих соединений; другие окислы и небольшое количество меди переходят в шлак. Растворенная в расплавленной меди закись меди восстанавливается затем дразнением; содержание кислорода падает до 0,03 — 0,06%. Рафини-

рование в пламенных печах и отливка анодов производятся в настоящее время чаще всего на самих электролитических заводах. В американской практике распространены ныне очень большие печи на 250-450 *т*. С целью сохранения времени цикла всех операций (загрузка, расплавление, окисление, удаление шлака, дразнение, выпуск металла) в течение 24 часов при больших печах введены механические приспособления для загрузки слитков и отливки анодов (аппараты W a l k e r'a). [1] Отопление печей производится жидким или пылевидным топливом с использованием отходящего тепла для нагревания котлов. С учетом этой регенерации тепла коэффициент полезного действия новейших медеплавильных печей доходит до 55 — 65%. [2]

В следующей таблице приведены некоторые анализы анодного материала.

	I	II	III
Cu	98,87%	99,13%	99,25%
Ag	0,11%	0,14%	0,22%
Au	$0,0_3 7$%	есть	$0,0_3 7$%
Se, Te . . .	—	есть	0,046%
Pb	0,08%	есть	0,053%
Ni	0,0[illegible]%	0,04%	0,056%
Fe	0,05%	0,01%	0,058%
As	0,[illegible]9%	0,12%	0,060%
Sb	0,34%	0,05%	0,052%
Bi	0,09%	0,0[illegible]4%	0,003[illegible]
S	—	0,26%	0,004%

I — характеризует медь из пламенной печи соответственно старой европейской практике; обращает на себя внимание значительное содержание мышьяка и сурьмы. II — относится к конвертерной американской (не рафинированной в печи) меди завода Great Falls. III — представляет средний анализ анодов, перерабатывавшихся на другом американском заводе (Raritan Copper Works); этот состав анодного материала можно считать типичным для американской практики, хотя содержание никкеля часто значительно выше. Также количества Au, Se и Te обыкновенно выше, нежели показано для III.

C. L. M a n t e l l [3] приводит состав анодов, применяемых современными (см. таблицу на стр. 43) американскими заводами для каждого завода отдельно. Аноды отличаются высокой чистотой. Содержание отдельных составных частей колеблется в нижеследующих границах:

Меди	98,92% — 99,57%	Свинца	0,02 — 0,18%
Серебра . . .	0,057 — 0,283	Сурьмы . . .	0,003 — 0,11
Золота . . .	$0,0_3 85$ — $0,0_3 57$	Мышьяка . . .	0,003 — 0,085
Никкеля . . .	0,008 — 0,25	Селена	0,00 — 0,066
Железа	0,00 — 0,05	Теллура . . .	0,00 — 0,03

Перерабатываемая на наших заводах медь отличается хорошим содержанием благородных металлов и небольшим — мышьяка, сурьмы и висмута, как можно усмотреть из приводимых анализов.

---

[1] О различных разливочных приспособлениях см. J. B i l l i t e r. Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Grossindustrie II Aufl., 1 B. Elektrometallurgie wässriger Lösungen 1923, 64-65. Его же. Die neueren Fortschritte der technischen Elektrolyse 1930, 18.

[2] S. S k o w r o n s k y. Twenty-five Years Progress in the electrolytic Refining of Copper в Trans. of the americ. electrochem. Soc. LI (1927), 139-145.

[3] Industrial Elektrochemistry 1931, 184.

	I	II	III	IV	V
Cu	98,91%	99,2%	99,61%	99,60%	99,28%
Ag	0,1658	0,141	0,1488	0,120	0,2140
Au	0,0126	0,0144	0,0152	$0,0_31$	0,0308
Se, Te	$0,0_24$64	0,0616	0,014	—	0,12
Pb	0,022	0,0423	$0,0_295$	следы	0,14
Ni	0,046	0,103	0,055	—	—
Fe	0,0119	0,0336	0,0112	следы	—
As	0,0087	$0,0_297$	$0,0_271$	0,06	—
Sb	0,0086	0,0107	$0,0_262$	0,25	—
Bi	0,0046	$0,0_229$	$0,0_226$	—	—
S	0,505	0,305	$0,0_212$	—	—
Zn	—	$0,0_2642$	$0,0_236$	Sn 0,072	0,27

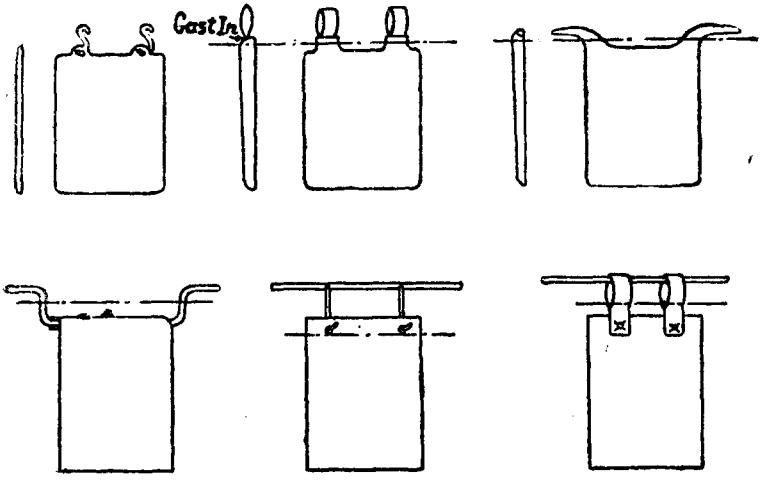
I — относится к поступавшей на Кыштымский завод черной меди Калатинского завода; II — черная медь Карабашского завода; III — анодная медь, полученная из II рафинированием в печи на Кыштымском заводе; IV — спасская медь и V — баймакская медь, перерабатывавшаяся на заводе Красный Выборжец. Все анализы относятся к недавнему времени.

Хорошее предварительное рафинирование меди оказывает большое влияние также на улучшение качества получающегося при электролизе анодного шлама. Содержание меди в нем значительно понижается, а количество благородных металлов относительно возрастает.

Электроды. Электролит. Величина анодов сообразуется с размерами ванн или баков. Ширина пластин на американских заводах изменяется от 711 до 914 *мм*; длина 90-100 *см*; толщина 35-50 *мм*; вес 230-350 *кг*. Аноды делают часто не одинаковой толщины. Опытом найдено, что растворение анодов наверху происходит сильнее, нежели внизу. Поэтому отливкам придают клинообразную форму. Такие аноды дают меньше скрапа и дольше удерживают свою форму, нежели отливки одинаковой по всей площади толщины. По форме аноды могут быть двух типов. Чаще всего анод отливается с плечами, которыми он опирается на шины при подвешивании в баках (см. дальше, фиг. 8). Иногда же аноды представляют прямоугольные пластины, которые при посредстве крючьев или (простых или заплавленных) петель подвешиваются к опирающимся на шины поперечинам. В первом случае форма плеч должна быть такова, чтобы при подвешивании в баке верхний край анода оказывался близ уровня электролита. Только тогда возможно полное использование анода, и относительный вес остатка меди для переплавки будет невелик. Подвешивание на плечах обеспечивает кроме того хороший контакт и уменьшает сопротивления, сказывающиеся в особенности при подвешивании анодов на крючьях.

Основные катоды готовятся электролитическим осаждением в отдельных баках; следует принимать меры к тому, чтобы осаждаемые листы медной жести были ровны без наростов по краям и легко отделялись от вспомогательных катодов. В качестве последних служат гладкие плиты в несколько миллиметров толщиной из чистой вальцованной меди с хорошо отполированной поверхностью. Для более легкого отделения осажденных медных листов от вспомогательных катодов, последние покрывают перед электролизом тонким слоем хорошо рафинированного нефтяного масла средних погонов. Для получения жести с ровными краями вспо-

могательные катоды снабжались в прежнее время насаженными по краям деревянными рейками. Подзнее по краям катодов начали делать желобки, которые должны препятствовать срастанию двухсторонних осадков. Для подготовки основных катодов служат отдельные ванны. Толщина листов для основных катодов изменяется от 0,5 до 0,7 *мм* (вес *кв. м* равен 4,5-6 *кг*). Если принять во внимание двукратный или трехкратный выем готовых катодов из ванны за полный период службы анодов, то можно подсчитать, что в среднем около 5% веса готовых катодов приходится на основные. Отсюда требование высокой чистоты последних. В ваннах для производства основных катодов анодный материал и эле-



Фиг. 8.

ктролит должны удовлетворять тем же условиям, как в производственных ваннах. Размеры катодов превышают размеры анодов (см. табл. на стр. 43) по длине на 25-50 *мм*, по ширине на 50-60 *мм*.

Часть основных катодов служит для выкраивания подводящих ток лент. Способ подвешивания катодов в баках может быть различен. Самое простое — это обернуть тонкую медную жесть на медную или помедненную штангу. Для лучшего использования поверхности катодов приклепывают к ним пару медных полос в 2-3 *см* шириной и 2-3 *мм* толщиной, которые обертывают вокруг поперечных штанг на баках. В местах подвешивания легких (вначале) катодов необходимо заботиться о хорошем контакте. На фиг. 8 вверху представлены способы подвешивания анодов, внизу способы подвешивания катодов.

Что касается электролита, то необходимо установить прежде всего надлежащую его концентрацию. Для сохранения возможно положительного катодного потенциала следует держать повыше концентрацию $Cu^{\cdot\cdot}$ в растворе. С другой стороны, нахождение в баках больших запасов ценного материала невыгодно. Здесь можно обратить внимание на приведенное выше (стр. 26) указание. В соответствии с практикой американских заводов довоенного периода L. Addicks рекомендовал содержание

меди 2,75% и свободной кислоты 12%.[1] Удельное сопротивление такого электролита при 49° С около 1,75 ома на *куб. см.* Присутствие разных примесей повышает эту величину примерно до 2 омов. Ныне в отношении количеств меди и свободной кислоты придерживаются других норм.

По мере хода рафинирования электролит обогащается вышеперечисленными примесями, одни из которых, как все более электроотрицательные металлы, замещают в растворе эквивалентное количество меди; другие, как висмут, сурьма и мышьяк, по мере перехода в раствор также вытесняют соответствующее количество меди, а затем при гидролизе и выпадении в шлам обусловливают некоторое повышение кислотности. Повышение концентрации SO_4'' иона полезно в отношении понижения степени диссоциации сернокислых соединений сурьмы и висмута:

$$Sb_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_4'',$$
$$Bi_2(SO)_4)_3 \rightleftarrows 2Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_4''.$$

Правда, повышение концентрации кислоты может сопровождаться нежелательным повышением концентрации $As^{\cdot\cdot\cdot}$, но это не представляет большой опасности, так как способность мышьяка к образованию иона не велика. На практике известное количество мышьяка в электролите менее опасно, чем такое же содержание сурьмы. Для удаления из раствора этого последнего металла указывают на целесообразность прибавления к электролиту небольшого количества растворимых хлористых соединений, в присутствии которых сурьма осаждается в виде трудно растворимого основного хлористого соединения. Осаждается также серебро в виде AgCl. Если применяемая для приготовления электролита вода совершенно не содержит хлористых соединений, то к раствору прибавляют соляной кислоты или поваренной соли в пределах 0,003 — 0,006% (по другим указаниям 0,02 — 0,03% хлора на литр). При излишнем прибавлении хлористых соединений замечается игольчатое и ветвистое нарастание катодной меди, портящее осадок и ведущее к коротким замыканиям. Заводская практика указывает кроме того на полезность прибавления в электролит небольших количеств некоторых органических веществ (клей, экстракт клетчатки) для получения ровного осадка (ср. выше о форме катодных осадков).

О сопротивлении электролита. За последние годы на американских заводах была установлена выгодность повышения кислотности электролита с целью понижения рабочего напряжения. Большая часть современных заводов работает с содержанием H_2SO_4 около 200 *г* на литр. Удельное сопротивление раствора с содержанием 154 *г* H_2SO_4, 41 *г* меди (в виде сернокислой соли) и обыкновенных примесей составляет 2 ома на *куб. см.* При повышении количества H_2SO_4 до 208 *г* сопротивление падает до 1,56 ома. Завод в Great Falls много лет работал с 220 *г* на литр. Необходимо, впрочем, учитывать также другие обстоятельства, прежде всего степень чистоты применяемых анодов. При электролите со значительным содержанием никкеля нет возможности доводить кислотность до 200 *г* на литр. Сернониккелевая соль подобно серной кислоте понижает

[1] Metallurgical & Chemical Engineering 1917—571; также L. Addicks. Copper refining 1921.

растворимость $CuSO_4$. Одна часть никкеля эквивалентна 1,67 частям H_2SO_4. Поэтому при электролите с 20 *г* Ni в литре работа происходит как бы с дополнительным содержанием 33,4 *г* свободной H_2SO_4. Если содержание свободной кислоты составляет уже 220 *г*, то растворимость $CuSO_4$ необходимо в таком случае рассчитывать на основе содержания в растворе 253,4 *г* H_2SO_4. При таких условиях возможно наступление кристаллизации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на аноде. При повышенной концентрации кислоты необходимо поддерживать не очень низкую температуру. Имеются указания, что при анодах со значительным (более чем 6 *кг* на тонну) содержанием серебра высокая кислотность (более 15%) ведет к помутнению электролита. Вопросу состава электролита, в частности повышения содержания в нем кислоты для понижения рабочего напряжения, в современной американской литературе уделяется много внимания. [1]

Rouse и Aubel установили, что с повышением температуры и концентрации кислоты обнаруживается существенное понижение общего рабочего напряжения. С другой стороны, повышение содержания $CuSO_4$, или $NiSO_4$, или As_2O_5 оказывает слабое влияние на рабочее напряжение в обычных границах изменений содержания названных соединений. Прибавление 10 *мг* на литр клея к электролиту повышает общее напряжение ванны (за счет повышения поляризации) почти на 60%. Небольшое содержание в растворе хлористых соединений оказывает на катод очень эффективное деполяризующее действие.

Skowronski и Reinoso определили удельное сопротивление серной кислоты разной концентрации при разных температурах. Исследовали также влияние добавок в разном количестве меди, никкеля, мышьяка и железа на уд. сопротивление серной кислоты крепостью 150 *г* H_2SO_4 на литр, при чем было обнаружено, что в пределах колебаний состава электролита при рафинировании меди влияние названных примесей на уд. сопротивление электролита прямо пропорционально их содержанию. Для каждого из названных металлов они вывели формулу, с помощью которой можно вычислить уд. сопротивление электролита по его химическому анализу.

Уд. сопротивление серной кислоты в омах на *куб. см*, по определениям названных авторов, при разной температуре приводится в таблице:

H_2SO_4 *г* на *л*	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°
100	2,099	2,022	1,951	1,887	1,832	1,780	1,739
150	1,524	1,458	1,404	1,356	1,313	1,276	1,242
175	1,365	1,306	1,255	1,209	1,171	1,136	1,104
200	1,253	1,195	1,147	1,105	1,069	1,034	1,004
250	1,111	1,059	1,014	0,973	0,939	0,907	0,879

[1] Voltages Studies in copper refining cells by C. G. Fink & C. A. Philippi в Trans. of the Amer. Electrochem. Soc. V. L (1926)—267.

Analysis of copper refining cells voltage by E. W. Rouse & P. K. Aubel в том же журнале V. LII (1927), 189—204.

The specific resistivity of copper refining electrolytes and methods of calculation by S. Skowronski & E. A. Reinoso, в том же томе 205—231.

См. также Engelhardt. Handbuch der techn. Elektrochemie I B., 2 Teil, (1932), 62—68.

C. S. Witherell приводит следующие данные для уд. сопротивления растворов $CuSO_4$:

Cu *г в л* при 25°	25°	40°	55°	70°
10	81,23	63,80	54,22	48,92
20	47,44	37,00	31,28	28,06
30	35,17	27,42	23,07	20,58
40	28.60	22,30	18.67	16,55
50	24,57	19,09	15,92	14,00
60	22,02	16,94	14,08	12.25
70	20,21	15.45	12,76	11,07
80	18,90	14,38	11,79	10,19
90	17,97	13,60	11,08	9,49

В нижеследующей таблице приведено удельное сопротивление при 55° серной кислоты при разном содержании $CuSO_4$, по измерениям Skowronsk'ого и Reinoso.

H_2SO_4 *г в л*	Содержание меди граммов в литре				
	0	10	30	35	45
100	1,924	2,059	2,332	2,407	2,521
125	1,590	1,687	1,902	1,967	2,063
150	1,370	1,453	1,635	1,687	1,779
175	1,227	1,291	1,449	1,492	1,577
200	1,120	1,178	1,318	—	1,434
225	1,039	1,011	1,222	—	—

Из приведенных таблиц уд. сопротивления нейтральных и кислых растворов $CuSO_4$ видно, какое громадное влияние оказывает кислота на понижение сопротивления.

Сернокислые соли меди, железа и никкеля в границах их содержания в электролите имеют при одинаковой нормальности одинаковое удельное сопротивление; изменение удельного сопротивления будет постоянным, если к данному электролиту прибавить одинаковые, выраженные в эквивалентах количества $CuSO_4$ или $NiSO_4$ или $FeSO_4$. При наличности всех этих солей можно их концентрацию и уд. сопротивление выразить в «медном эквиваленте». Это сохраняет свое значение для растворов со значительным содержанием свободной серной кислоты и для повышенной температуры. В интервале 50-60° С повышение температуры на 1° С определяет понижение уд. сопротивления на 0,7%. По измерениям Skowronsk'ого 1 *г* As в литре в виде As_2O_3 повышает уд. сопротивление на 0,001 ома на *куб. см.* Необходимо кроме того учитывать влияние небольших количеств солей натрия, кальция, марганца, цинка и других. Все они действуют повышающим образом на сопротивление, в среднем на 0,05 ома на *куб. см.* Небольшая примесь коллоидов не отражается на сопротивлении.

W. Schopper на основании измерений Skowronsk'ого дает следующую расширенную таблицу удельного сопротивления для 55° С:

H_2SO_4 г/л	Медный эквивалент г Cu в литре										
	0	10	30	35	40	45	50	55	60	65	70
100	1,924	2,059	2,332	2,407	2,464	2,521	2,572	2,637	2,702	2,767	2,832
110	1,767	1,876	2,110	2,173	2,231	2,283	2,340	2,398	2,459	2,517	2,577
120	1,644	1,745	1,962	2,022	2,076	2,124	2,177	2,231	2,286	2,341	2,396
125	1,590	1,687	1,902	1,967	2,015	2,063	2,109	2,161	2,213	2,265	2,317
130	1,534	1,628	1,831	1,887	1,938	1,982	2,031	2,082	2,134	2,184	2,236
140	1,453	1,542	1,734	1,786	1,835	1,877	1,923	1,971	2,020	2,069	2,118
150	1,370	1,454	1,635	1,685	1,730	1,770	1,814	1,859	1,905	1,951	1,997
160	1,301	1,381	1,553	1,600	1,644	1,681	1,723	1,766	1,810	1,853	1,897
170	1,252	1,329	1,495	1,540	1,581	1,618	1,658	1,699	1,741	1,783	1,825
175	1,227	1,291	1,449	1,492	1,535	1,577	1,612	1,652	1,692	1,732	1,772
180	1,205	1,280	1,440	1,483	1,523	1,558	1,595	1,637	1,677	1,717	1,757
190	1,154	1,225	1,377	1,420	1,457	1,494	1,526	1,566	1,605	1,644	1,682
200	1,120	1,178	1,328	1,367	1,405	1,434	1,470	1,506	1,544	1,581	1,618
210	1,088	1,155	1,299	1,339	1,374	1,405	1,440	1,477	1,515	1,549	1,586
220	1,056	1,121	1,261	1,300	1,335	1,365	1,399	1,435	1,470	1,505	1,540
225	1,039	1,091	1,222	1,270	1,305	1,335	1,365	1,400	1,434	1,469	1,504

Точность чисел приведенной таблицы составляет по контрольным измерениям ± 0,015 ома. Вышеприведенные указания дают возможность вычислить сопротивление электролита по данным анализа. Пусть, положим, очень нечистый электролит содержит в литре: 208,56 г H_2SO_4, 37,96 г Cu, 18,09 г Ni, 3,00 г Fe и 16,80 г As. Температура раствора 55° С. Считая, что

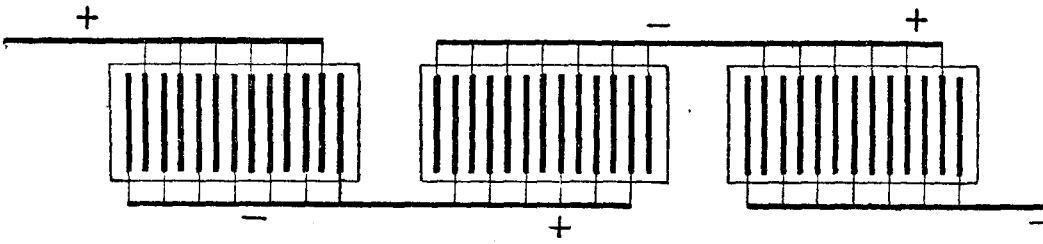
18,09 г Ni отвечают стехиометрически	19,6 г Cu
3,00 г Fe отвечают стехиометрически	3,4 г Cu
37,96 г Cu округленно	38,0 г Cu,
Получаем медный эквивалент	60,0 г Cu

По вышеприведенной таблице находим для 60 г Cu в литре при 210 г/л H_2SO_4 сопротивление 1,515 ома на *куб. см.* Внеся соотв. поправки:

г для 210 г H_2SO_4 и 60 г Cu в литре	1,515 ома на *куб. см*
14% от (1,544 — 1,515 = 0,029)	0,004 » » » »
Поправка на содерж. As 16,8 × 0,001	0,017 » » » »
Поправка на другие примеси (см. выше)	0,050 » » » »
Получаем в итоге сопротивление	1,586 ома на *куб. см*
Измерением уд. сопротивления найдено . . .	1,587 » » » »

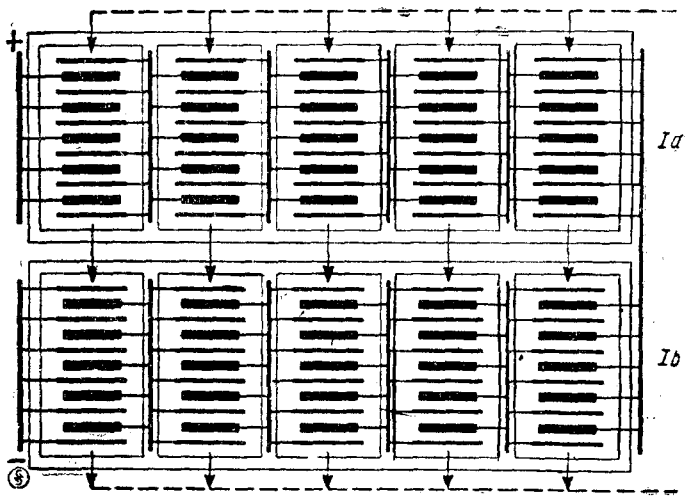
Способы включения электродов. В отношении устройства ванн и приемов включения электродов техника выработала две системы. В одном случае в каждой отдельной ванне все аноды между собою и все катоды между собою соединяются параллельно, отдельные же ванны включаются в цепь последовательно; это — система параллельного включения электродов (Multiplensystem). В другом случае только крайние электроды отдельной ванны соединяются с источником тока, все же остальные многочисленные электроды являются промежуточными двухполюсными проводниками. Эта система последовательного соединения электродов (Seriensystem) применена только на двух (правда крупнейших) северо-американских заводах. Система с параллельным включением принята повсеместно. Простейший способ параллельного соединения состоит в том,

что подводящие ток шины располагаются попеременно с той и другой стороны ряда ванн, при чем с каждой стороны длина шин равна длине двух ванн. В одной ванне такая шина находится в соединении с анодами, в следующей (соседней)—с катодами, фиг. 9. Для ряда ванн таким образом с каждой стороны идут шины с короткими перерывами поочередно с той и другой стороны. Недостатком подобного способа являются значитель-



Фиг. 9.

ный расход меди на оборудование и многочисленные контакты. Параллельная система имела в прошлом много вариантов. [1] Ныне почти исключительно пользуются способом W a l k e r'a (U. S. P. № 687 800). Ванны в этом случае, числом от 10 до 20, сближаются своими стенками, и только



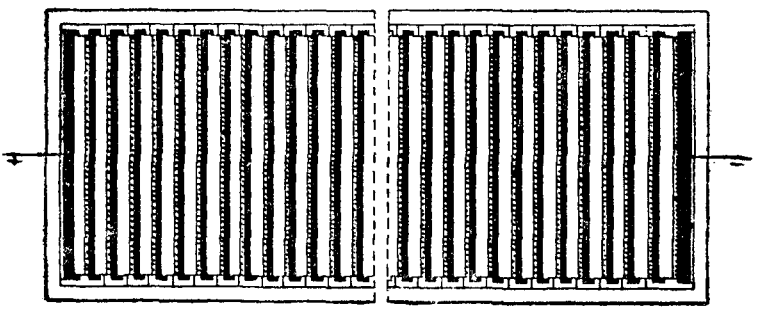
Фиг. 10.

к крайним ваннам такого ряда ток подводится (или отводится от них) по толстым главным шинам, рассчитанным на полную нагрузку. Распределение же тока от ванны к ванне производится посредством тонких промежуточных шин треугольного сечения, на острия которых свободно опираются плечи электродов. Схема подобного способа соединения представлена на фиг. 10. Здесь *Ia* относится к верхней группе ванн

[1] См. об этом W. B o r c h e r s. Kupfer 1915; L. A d d i c k s, Copper Refining 1921; П. Ф е д о т ь е в. Электрометаллургия, вып. 1, 1921.

(каскада), *Ib* — к нижней группе; стрелки и пунктирные линии указывают направление протекающего электролита. Помимо значительной экономии меди (W a l k e r считал в свое время около 80%) указанным способом включения электродов достигается еще примерно 10% экономии на токе. [1]

На фиг. 11 представлена схема последовательного включения электродов. В настоящем случае все электроды, кроме крайних, с одной стороны являются анодами, с другой — катодами. На рисунке показано то состояние ванны, когда примерно половина меди подверглась рафинированию. Анодная медь представлена черной, отложенная катодная — заштрихованной.



Фиг. 11.

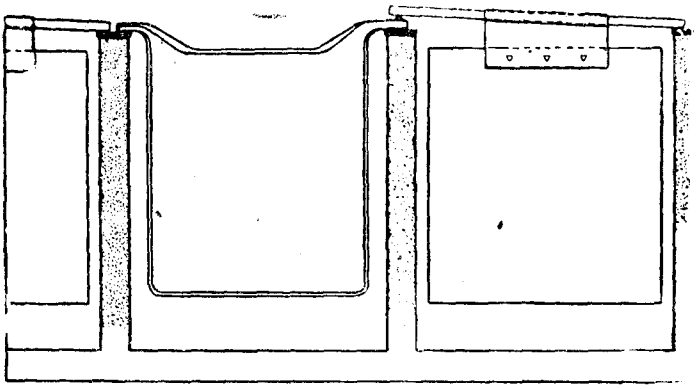
В нижеследующем речь будет итти об общераспространенной параллельной системе. В конце для сравнения будут приведены главнейшие данные относительно оборудования и условий работы при последовательном включении электродов на упомянутых американских заводах.

Конструктивная сторона электролитического отделения. Ванны (баки) делаются из хорошо пригнанных сосновых досок 5-7 *см* толщиной, прочно скрепленных железными тяжами. Внутри ванны облицовывают рольным сурьмянистым свинцом (около 6% Sb) 2-4 *мм* толщины. Снаружи осмаливают или покрывают каким-либо изолирующим материалом (смоляным или асфальтовым лаком). В дне бака оставляется отверстие, закрываемое при работе свинцовой пробкой на штанге. Баки устанавливаются на кирпичных или бетонных столбах и изолируются от опор стеклянными или фарфоровыми прокладками. Высота пола над уровнем земли в баковом отделении должна быть такова, чтобы внизу под баками можно было свободно ходить. Внизу вдоль системы баков помещают деревянные освинцованные желоба для отвода раствора и шлама.

При устройстве ванн с распределением тока по W a l k e r'у размеры их определяются размерами и количеством помещаемых в них электродов, расстоянием между электродами, расстоянием между краями эле-

[1] Подробное описание оборудования завода по способу W a l k e r'a с деталями конструкции впервые помещено было в Electrochemical & Metallurgical Industry VI (1908) — 245. Воспроизведено также в вышецитированной книге B o r c h e r s'a; также у H o f m a n'a — в Metallurgy of Copper 1914.

ктродов и стенками ванны. В новейшее время с улучшением качества анодного материала и самой подготовки анодов расстояния между анодами (между средними их плоскостями) изменяются в пределах 95-108 *мм*. О размерах анодов см. выше стр. 32. Расстояние от краев катодов до стенок баков должно равняться 5-7 *см*, до дна баков 16-18 *см*. Для анодов — эти расстояния оказываются немного бо̀льшими в зависимости от их несколько меньшего (по сравнению с катодами) размера. При слишком близком нахождении электродов от стенок (и дна) ванны возможны короткие замыкания электродов при посредстве стенок (и дна ванны). Об абсолютных размерах ванн можно судить по данным, приведенным ниже в таблице на стр. 43. В новое время начинают переходить к ваннам из бетона со свинцовой облицовкой. Свинец в таких ваннах ровнее прилегает к стенкам и не обнаруживает стремления к выпучиванию и образованию

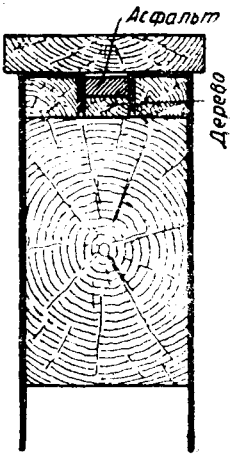


Фиг. 12.

складок, как нередко бывает в деревянных ваннах. В местах неровностей свинец быстрее подвергается разъеданию. Несколько ванн, как уже указано было выше, соединяются в один ряд; два подобных ряда образуют каскад и вместе с тем отдельную группу в отношении снабжения током. По расположению шинопроводов включение и выключение ванн удобно производить сразу группой. Видоизменением W a l k e r'овского способа является способ распределения тока, предложенный W h i t e - h e a d'ом (one-contact-system) и примененный на некоторых американских заводах. По W h i t e h e a d'у—плечи катодов одной ванны опираются непосредственно на аноды соседней, фиг. 12; при этом промежуточные шины между ваннами становятся излишними. Считают, что этим достигается выигрыш в 0,015 V на ванну.

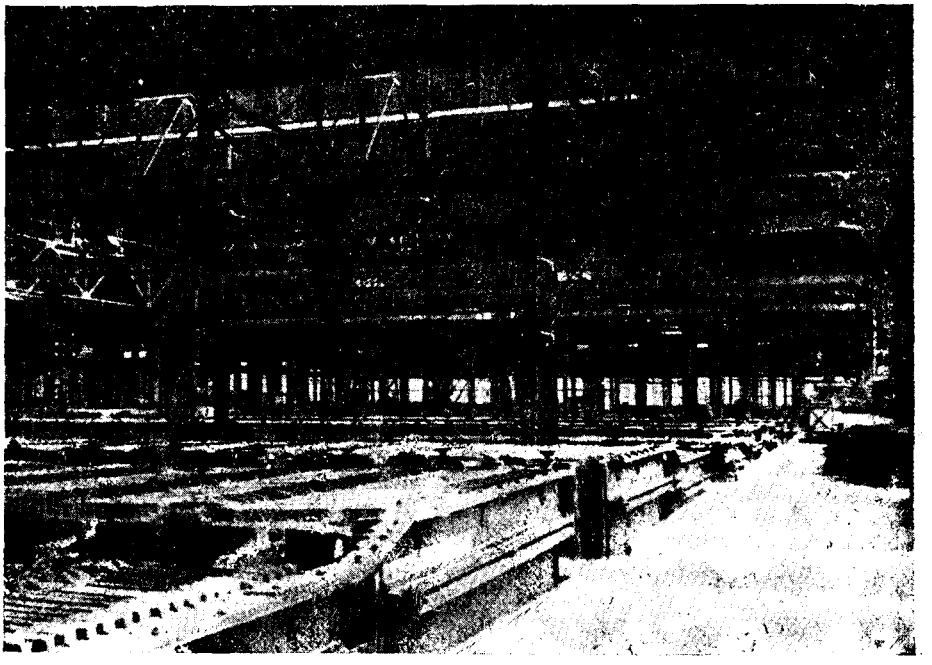
На современных крупных заводах в электролитическом отделении устанавливается много сотен ванн. В систему, снабженную током от одного генератора (или параллельно работающих генераторов), может входить 300-600 ванн. В соответствии с этим напряжение применяемых динамо достигает 100-200 V. Амперная нагрузка систем на современных крупных заводах изменяется от 7000 до 15 000 A. Системы ванн помещаются рядами в просторных и достаточно высоких (7-8 *м*) мастерских. Пол в этих помещениях, в случае устройства его из бетона, покрывается сверху для предохранения от кислоты асфальтом. Пол не доводится до стенок

баков. На крыше отделения полезно устраивать фонарь. Если существует отделение электролиза со свинцовыми анодами (так назыв. регенерационные ванны), необходимо обеспечить его хорошей вентиляцией. К электролитическому отделению непосредственно должны примыкать помещения для подогрева растворов и машинное. Систему баков следует располагать в несколько рядов таким образом, чтобы ее начало и конец подходили близко к распределительной доске для сокращения расхода на главные шины и для понижения сопротивления цепи. Сечение главных шин на американских заводах принимают по расчету 0,8 А на *кв. мм* (500 А на кв. дюйм); падение напряжения в них не превышает 3% — 4% общего вольтажа установки.



Фиг. 13.

Большое внимание должно быть обращено на изоляцию. Относительно изоляции ванн от земли упомянуто уже было выше. Но ванны кроме того должны быть хорошо изолированы одна от другой. На фиг. 13 показан пример подобной изоляции применительно к деревянной конструкции. К промежуточной между соседними ваннами балке прибиты гвоздями по краям два бруса, на которые загибаются листы свинцовой обшивки. В образованный желоб загоняется дере-



Фиг. 14.

вянная прокладка, а сверх нее заливается асфальт. На перекрывающей все это толстой доске укрепляется при Walker'овской системе

промежуточная шина. Хорошо изолированы от земли должны быть всякие трубопроводы и сточные желоба. Фиг. 14 дает представление о внутренней обстановке электролитического отделения.

Несколько соображений о расчете электролитического отделения и определении размеров ванн. Положим, что всесторонние соображения по части качества подлежащей рафинированию меди, стоимости энергии и другие технико-экономические показания приводят к заключению относительно организации завода на 100 000 *т* в год катодной меди при амперной нагрузке ванн 10 000 А и плотности тока 150 А на *кв. м* (всегда подразумевается катодная плотность тока). Работа в ваннах— с параллельным включением электродов. Принимается 360 рабочих дней в году. Выход по току 92%. Количество ванн определяется по общей формуле (всякого электролитического процесса)

$$N = \frac{100\,000 \cdot 1000 \cdot 1000}{360 \cdot 24 \cdot 10\,000 \cdot 0,92 \cdot 1,186} = 1060 \text{ ванн.}$$

Пусть кроме того 60 ванн устанавливаются для приготовления основных катодов. Общее количество 1120 разделяем по снабжению током на 2 независимые системы по 560 ванн, в каждой системе 20 групп по 28 ванн. При наиболее благоприятном составе электролита (см. выше стр. 34), при температуре 55° С и сопряжении электродов по Whithead'у можно принять средний вольтаж на ванну 0,28 V на распределительной доске, т. е. с учетом падения напряжения в главных шинах. [1] Это дает 156,8 или с некоторым запасом 170 V для напряжения динамомашины. Для каждой системы устанавливается умформер с двигателем трехфазного тока мощностью 1900 кв и двумя параллельно работающими динамо с независимым возбуждением каждая на 5000 А при 170 V. Третий умформер служит запасным.

Определяющими условиями для установления размеров ванны являются количество, размеры и взаимное расстояние электродов. При заданных величинах силы и плотности тока общая поверхность катодов ванны будет равняться 10 000 : 160 = 62,5 *кв. м.* При длине катода 1 *м* и ширине 0,9 *м* число катодов в ванне определится в 62,5 :1,8 = 35. Между ними будет помещаться 34 анода размерами (см. стр. 43) 95 × 84 × 4 *см* и весом 285 *кг*. При расстоянии между средними поверхностями анодов 110,7 *мм* и толщине листов основных катодов 0,7 *мм* промежутки между катодом и анодом будут равны 35 *мм*. Если принять ширину ванны на 10 *см* больше ширины катодов и расстояния крайних катодов от стенок ванны по 7 *см*, то площадь ванны (в свинце) будет равна 3904,5 × 1000 *мм*. При расстоянии низа катодов от дна ванны 150 *мм* объем ванны до поверхности электролита и верхнего края катодов выразится в 4,685 *куб м*. Электролита в ней будет находиться (за вычетом объема электродов 1,11 *куб. м*) 3,575 *куб. м*. Стенки ванны, на которых располагаются плечи электродов, возвышаются над уровнем электролита на 7 *см*.

---

[1] При составе электролита 45 *г* Cu и 200 *г* H_2SO_4 на литр и при температуре 55° С падение напряжения в электролите в соответствии с плотностью тока 160 А и расстоянием между электродами 35 *мм* представляет относительно небольшую величину 0,0803 V. Остаток приходится на поляризацию, сопротивление шлама и сопротивление в металлических проводниках (см. ниже, стр. 51).

Здесь приведен для примера только расчет специального характера. Естественно, что при организации электролитической установки необходимо выполнить еще много других расчетов по подогреву и распределению электролита, по переработке и регенерации щелоков (химические способы и электролиз), по части канализации и электротехнического оборудования (помимо электролиза — двигатели, подъемники, освещение).

Характеристика ванн и условий работы	Заводы							
	American Smelting & Refining Co, Maurer, N. J.	American Smelting & Refining Co, Baltimore, Md.	American Smelting & Refining Co, Tacoma, Wash.	Anaconda Copper Mining Co, Great Falls, Mont.	Raritan Copper Works, Perth Amboy, N. J.	U. S. Metals Refining Co, Carteret, N. J.	Nichols Copper Co Laurel Hill, N. Y.	Nichols Copper Co El. Paso, Texas
Баки								
Длина	3,51	4,09	3,76	3,12	3,05	3,35	5,03	4,01
Ширина	1,06	1,09	0.84	0,86	0,86	1,07	1,65	1,08
Глубина	1,08	1,22	1,17	1,14	1.22	1,13	1,55	1,14
Площадь	3,71	4,46	3,16	2,68	2,62	3,58	8,30	4,32
Объем	4,00	4,86	3,70	3,06	3,20	4,04	12,87	4,92
Ток								
Амперная нагрузка	9680	15 000	10 680	9830	8150	8920	—	—
Вольт на бак	0,18	0,20	0,30	0,40	0,25	0,25	0,16-18	—
Плотность тока	193	204	215	277	193	188	236	162
Концентрация тока	2420	3313	2885	3210	2545	2205	—	—
Выход по току %	90	89	95	94	92-95	96	70-73	—
Киловатт-час на тонну	199	243	264	366	245	214	164	—
Раствор								
Удельный вес	1,28	1,25	1,24	1,275	1,28	1,25	—	—
Меди грамм в литре	42	43	40,9	38	40	37,5	35,5	38
Своб. кислоты *г* в *л*	217	181	186	220	205	194	230	216
Температура, °С	57	55	57	60-55	55	60	50	57
Циркуляция *л* в мин.	13,6	20,5	21,7	27,2	18,3	18,3	18,3	18,3
Число анодов и катодов	29,30	38,38	35,36	25,26	28,29	37,38	последов.	33,34
Аноды								
Длина	0,905	1,016	0,940	0,927	0,914	0,914	1,435	0,914
Ширина	0,914	0,889	0,711	0,711	0,711	0.914	0,305	0,914
Толщина	0,044	0,048	0,038	0,051	0,038	0,032	0,013	—
Поверхность	1,654	1,824	1,339	1.318	1,300	1,671	—	1,671
Вес в *кг*	294,7	351,5	231,3	285,8	238,1	226,8	46,2	317,5
Время работы дней	30	31	24	25-26	30	23	21	—
Скрапа %	15	16	15	11,3	10-12	14	6-7	13,5
Катоды								
Длина	0,953	1,041	0,965	0,965	0,990	0,940	—	—
Ширина	0,927	0,953	0,736	0,736	0,762	0,965	—	—
Поверхность	1,767	1,984	1,420	1,420	1,508	1,814	—	—
Замена через дней	15	15,5	8	6	18	11,5	—	—

В приводимой таблице сгруппированы важнейшие данные из практики наиболее крупных американских заводов. [1] В графе «концентрация тока» показано число ампер на 1 *кб. м* емкости бака; это не вполне точно, так как емкость бака не совпадает с объемом находящегося

[1] Приводит C. L. Mantell. Industrial Electrochemistry 1931 — 184. Пред последний столбец таблицы относится к системе последовательного соединения.

в нем электролита, однако может характеризовать порядок величин. Размеры в таблице показаны в метрах; температура — в градусах Цельзия; циркуляция — в литрах в минуту; вес — в килограммах; время — в днях.

W. Schopper дополняет эту таблицу данными, относящимися к заводам в Канаде, Германии и Бельгии. [1] Европейские континентальные заводы применяют вообще меньшую плотность тока, около 170 А на *кв. м* при напряжении на ванну 0,20-0,23 V. Выход по току показан в 94%. Аноды в Гамбурге содержат 98,6% Cu; серебра 1500 *г* и золота 30 *г* на тонну. В Бельгии (Hoboken) — 99,3% Cu; серебра 100-3000 *г*, золота 1,5-45 *г* на тонну. Электролит на германских заводах содержит свободной кислоты 150-170 *г* в литре, меди 32-40 *г* в литре. В Hoboken свободной кислоты 194 *г* в литре. Средняя температура электролита на европейских заводах 52-56° С. Количество анодного скрапа около 13%. Заводы в Texace (El Paso) и Канаде работают вообще при низшей плотности тока по сравнению с заводами САСШ, около 160—180 А на *кв. м*. Везде в Америке и Европе распределение тока по Walker'у, частью по Whitchead'у. На заводе Great Falls двойные ванны.

Процесс рафинирования. Принимая во внимание вышеизложенные соображения об электролизе вообще, можно сказать, что для достижения наибольшей чистоты катодного осадка необходимо поддерживать надлежащую концентрацию и чистоту электролита, соответственным образом его перемешивать и поддерживать соответственный катодный потенциал. Средством для осуществления последней цели в руках техника является регулирование плотности тока. При прочих равных условиях, при данном электролите и определенных периодах его обновления плотность тока может быть тем выше, чем чище применяемый анодный материал. Тогда как при анодах с большим содержанием примесей, особенно As, Sb и Bi, рискованно было прежде переходить за 100 А на *кв. м*, при чистых анодах нового времени можно поднимать плотность тока до 150-180 А на *кв. м* и выше без необходимости более частой замены электролита свежим раствором. В отношении плотности тока приходится руководствоваться, впрочем, не исключительно техническими, но также и экономическими соображениями. Если повышение плотности тока сокращает время пребывания анодов в баках, ускоряет производство, то, с другой стороны, это связано с более высоким рабочим напряжением в баках, с бо́льшим расходом энергии на определенный вес готового металла.

Допустим для примера следующие условия работы. Все сопротивление ванны 0,000076 ом, ЭДС поляризации 0,010 V, рабочая поверхность катодов 26,78 *кв. м*, выход по току 90%. При повышении плотности тока условия электролиза будут изменяться в соответствии с нижеследующим (см. табл. на стр. 45).

Из этой таблицы можно усмотреть, что расход энергии на единицу веса полученного металла растет почти пропорционально плотности тока. Правда, при расчетах сделано допущение постоянства сопротивления ванны в зависимости от поддерживания электролита при постоян-

[1] B Engelhardt's Handbuch der techn. Elektrochemie.

Амп/*кв. м*	Сила тока	Напряжение	Ватты	Ватт в 24 ч.	Меди в 24 ч/*кг*	На 1 *кг* Cu ватт-часов
53,8	1440	0,120	173	4 200	36,7	114
107,6	2880	0,231	685	16 000	73,4	218
161,4	4320	0,341	1470	35 300	110,1	321
215,2	5670	0,451	2600	62 400	146,8	426
270,0	7200	0.562	4050	97 200	183,5	529
323,8	8640	0,672	5810	139 400	220,2	606

ной температуре помощью подогрева паром. Однако, с повышением плотности тока будет повышаться температура электролита за счет нагревания током; потребуется меньше нагревания паром. Это несколько компенсирует расход на энергию. Стоимость энергии (киловатт-часа) также находится в зависимости от плотности тока. L. Addicks, определяя зависимость стоимости единицы веса меди от плотности тока при различной цене электрической энергии, находит, что при определенной стоимости на месте энергии цена готового продукта возрастает как в сторону повышения, так и в сторону понижения за предел известного минимума. Иногда может быть расчет независимо от большой чистоты анодного материала не заходить далеко в повышении плотности тока. При новой установке или при переходе к новому материалу может представиться целесообразным установить предварительными опытами наиболее соответственные условия его переработки. Один западный американский завод с исключительно благоприятными энергетическими условиями работает с плотностью тока около 300 амп. на *кв. м*; восточные же заводы с более высокими ценами на энергию применяют значительно более низкие плотности тока, 150-200 А на *кв. м* (см. также таблицу на стр. 43).

Чем выше применяемая плотность тока, тем основательнее должно производиться перемешивание электролита, тем тщательнее приходится следить за изменением состава электролита и принимать меры к его возобновлению. Перемешивание электролита достигается путем циркуляции жидкости. Раствор по подогревании его паром подается насосами в расположенный выше сборник, откуда и распределяется по бакам. Из баков раствор поступает в отстойники, совершая затем новый круговорот. Скорость протекания сообразуют с плотностью тока; при 150—170 А циркуляция электролита изменяется в пределах 18-23 литра в минуту; полное обновление раствора в баках совершается, таким образом, в 3-4 часа. Нагревание раствора производится в напорных баках глухим паром посредством свинцовых змеевиков.

Повышение температуры электролита представляется удобным средством для понижения его сопротивления; в некоторой степени это улучшает также качество катодного осадка. Однако, природой данного процесса ставится известный предел нагреванию, ибо чем выше температура, тем заметнее ненормальности, связанные с образованием $Cu^{\cdot}$ иона. Влияние повышения температуры при рафинировании меди можно видеть из следующих давних наблюдений Schwab'a и Baum'a. [1]

[1] Electrolytic Copper Refining в Journ. of Phys. Chemistry VII (1903)—493.

Температура	Потери в весе анода	Привес катода	Напряж. ванны, 1 *см* между электродами
20°	3,5180 *г*	3,4804 *г*	0,250 V
50°	3,6361 „	3,5537 „	0,134 „
70°	3,6594 „	3,4672 „	0,098 „
90°	3,7935 „	3,3974 „	0,078 „

В качестве электролита служил в этом случае раствор с 16% $CuSO_4$ и 9% H_2SO_4; анод — чистая медь. Здесь очень показательно влияние повышения температуры на анодный процесс; не менее ясно влияние нагревания на понижение вольтажа. Практика рафинирования меди придерживается средины, именно нагревания до 40-60° С. [1]

Результатом образования при работе $Cu^{\cdot}$ и окисления его в $Cu^{\cdot\cdot}$

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + H_2O$$

является обеднение электролита свободной серной кислотой. Для восстановления концентрации серной кислоты можно пользоваться двумя приемами. Можно периодически удалять из баков часть электролита, восполняя убыль жидкости соответствующим раствором серной кислоты и применяя удаленный электролит для выделения из него медного купороса. Или можно пользоваться электролитическим способом в таких же баках с применением нерастворимых (свинцовых) анодов.

При очень чистой меди электролит может находиться в обороте очень продолжительное время. F. Haber [2] приводит следующие данные из практики одного из крупнейших северо-американских заводов прежнего времени (Anaconda Mining C°, Montana). При переработке руды в шахтных печах и штейна в конвертерах анодная медь содержала 99,2-99,5% Cu, 0,24% Ag, 0,02% As, 0,007% Sb, 0,01 % Fe; остальное приходилось главным образом на кислород, затем серу и следы других металлов. С января 1900 по осень 1902 г. применялся один и тот же электролит с добавлением лишь испаряющейся воды. За это время раствор очень тщательно и регулярно исследовался на содержание Fe, As и Sb. Содержание железа с 0,091% в январе 1900 года поднялось до 0,296% к июню 1902 *г*; содержание мышьяка с того же начального срока по август 1902 г.—с 0,14% до 0,31%; содержание сурьмы почти не изменилось—с 0,07% до 0,05%. Повышение концентрации железа может служить указанием, в какой пропорции должно было бы повыситься содержание As и Sb, если бы они не осаждались постепенно в шлам в виде кислородных соединений. Для корректуры содержания меди и свободной серной кислоты в конце ряда 100 ванн находилась одна регенерационная. Эле-

[1] Значительное нагревание электролита связано с большим испарением воды из баков. Так, например, при 60° С с одного *кв. м* поверхности раствора может испаряться свыше 100 *кг* воды в 24 часа. Перекрытие баков связано с техническими затруднениями и не могло войти в практику. Schwab и Baum пришли к выводу, что наиболее экономично было бы вести рафинирование в закрытых баках при плотности тока 350-375 А на *кв. м* и температуре 70 С; в закрытых баках указанная температура могла бы поддерживаться прямо током без особого подогревания. Сравн. ниже сходные соображения применительно к электролитическому выделению цинка.

[2] Zeitschr. für Elektrochemie IX (1903)—386.

ктролит на этом заводе содержал 16% $Cu_2SO_45H_2O$ и 10% H_2SO_4, средняя температура в баках 43,5° С, плотность тока 119 А, напряжение на ванну (при расстоянии между электродами около 4,5 *см*) 0,275-0,290 V по указаниям на распределительной доске (т. е. с учетом всех сопротивлений). Циркуляция электролита 13,6 *л* в минуту при объеме бака 4,41 *куб, м* (2,44 *м* длина × 1,32 *м* ширина × 1,37 *м* глубина).

В несколько других условиях шла работа на находящемся в том же штате заводе Great Falls. W. T. Burns сообщает следующие данные для несколько более позднего времени. [1] Располагая дешевой энергией, завод применял высокую плотность тока: 367 А на *кв. м* (напряжение на ванну при расстоянии между электродами около 3 *см* доходило до 0,6 V). Рафинировалась конвертерная черная медь. Процентный состав анодной меди, переплавленной катодной меди (окислительная плавка в отражательных печах и дразнение), электролита и шлама приводится в следующей таблице.

Составные части	Аноды	Рафиниров. медь	Электролит	Шлам
Медь	99,1300	99,9500	3,280	43,3400
Мышьяк	0,1183	0,0016	0,500	3,0300
Сурьма	0,0534	0,0015	0,041	0,4600
Висмут	0,0038	0,0004	0,021	0,1100
Серебро	0,1571	0,0030	—	17,1870
Золото	0,0038	следы	—	0,1200
Никкель	0,0420	0,0006	0,377	0,0800
Кобальт	0,0018	следы	0,016	0,0060
Железо	0,0110	0,0006	0,600	0,3640
Цинк	0,0035	0,0001	0,418	0,0900
Свинец	0,0065	следы	следы	0,7600
Сера	0,2610	0,0025	Cl] 0,004	13.2100
Селен	0,0090	—	нет	1,2000
Теллур	0,0170	—	нет	2,1000
Кислород	—	0,0350	H_2SO_4] 13,03	0,0260

В шламе содержалось кроме того 0,177% Si, 0,59% углерода (?) и 0,00017% платины.

В отношении электролита было найдено, что наилучшие результаты получались при концентрации 40 *г* Cu и 160 *г* H_2SO_4 на литр, при циркуляции электролита 23 *л* в минуту, при объеме бака 2,05 *куб. м* (2,92 *м* длина × 0,71 *м* ширина × 0,99 *м* глубина) и плотности тока 367 А. Средняя температура в баках 55° С. Всего в работе находилось 320 баков. Ежедневно удалялось около 25 000 *л* раствора, который подвергался специальной очистке выпариванием, кристаллизацией и электролизом со свинцовыми анодами. На этом заводе был произведен крупный опыт замены для анодов конвертерной меди таковой же медью с дополнительным рафинированием в печах. Так как эта рафинированная медь в отношении чистоты мало изменялась (только содержание Cu повышалось на 0,3%), то при электролизе не получалось никаких особых преимуществ. Обнаружено было только образование более богатого благородными металлами шлама, уменьшение содержания серебра в катодах и уменьше-

[1] Bull. of the americ. Inst. of Min. Engineers VIII (1913) — 2011. Реферат в Журн. Русск. Металлург. Общ., V (1913), 2 отд., 539.

ние количества анодного скрапа. В 1912 г. его получилось 5,9% от веса анодов.

Два приведенные примера можно считать типичными для работы при параллельном включении электродов; с одной стороны, представляются идеальные условия завода Anaconda, с другой менее благоприятные условия при высокой плотности тока в Great Falls. Эти два случая давней практики сохраняют интерес для настоящего времени. Однако, общая характеристика процесса рафинирования была бы не полной, если не привести еще один пример из прошлого, показывающий возможность получения вполне удовлетворительного продукта при очень нечистых анодах и электролите. F. Haber (в выше цитированной работе) сообщает, что на американских заводах, приобретавших медь со стороны, материал с содержанием 0,7% As и менее перерабатывали без затруднений при параллельной системе. Медь с 1% As и выше сама по себе применялась неохотно для анодов. В таких случаях анодный материал готовили сплавлением чистой конвертерной меди и богатой мышьяком из пламенных печей. Содержание серебра также не должно было быть слишком значительно. Поразительнейшие результаты дало рафинирование в течение некоторого времени двух сортов анодной меди следующего состава:

	I	II
Cu	95,86%	93,68%
Ag	1,95	2,60
Sb	0,505	1,268
As	0,448	0,597
Au	0,0034	0,0046

В остальном оба сорта содержали Se, Te, Pb, вместе со значительным количеством кислорода и небольшим Bi и Ni. Раствор содержал в виде сернокислой соли 2% Cu и $1^1/_2$% Ni, от 8 до 9% свободной серной кислоты и исключительно большое количество — As 3,92% (главным образом в виде мышьяковой кислоты). Плотность тока 120 A; температура 43,5° C. Медь осаждалась с некоторым содержанием серебра.

При рафинировании меди представляется очень желательным наряду с равномерным растворением анодов получать катодный осадок плотным слоем равномерной кристаллизации. В этом смысле благоприятно действует подогревание электролита и прибавление некоторых органических веществ (см. выше). Неправильное нарастание катодов (и растворение анодов) может зависеть от неравномерной концентрации электролита, происходящей от недостаточного перемешивания жидкости, или от осаждения на поверхность катода частичек анодного шлама. Излишнее содержание в электролите хлора может вести к образованию на поверхности меди CuCl и этим вызывать игольчатое разрастание кристаллов. Очень небольшое содержание хлора может влиять, однако, благоприятно на качество осадка.

В зависимости от размеров анодов и силы применяемого тока, время пребывания их в баках различно. На современных американских заводах аноды остаются в работе 25—30 дней. Вообще аноды находятся в работе до тех пор, пока от них не останутся лишь тонкие листы с неровной поверхностью, во многих местах продыравленные. Остатки анодов составляют в среднем 10—15% от первоначального веса. Остатки очищают при посредстве щеток и струи воды от пристающего к ним шлама

и пускают в переплавку. За период работы анодов на американских заводах производится 2 выема катодов, на некоторых заводах находят выгодным вынимать катоды 3—4 раза. Катоды также промывают, выпуская их прямо в продажу или предварительно переплавляя в болванки. Для выгрузки катодов и остатков анодов соответствующие баки часто выключают из цепи; иногда смена электродов в баке производится частично без выключения бака. Собирающийся на дне баков шлам смывают по спуске электролита в находящиеся под баками сборники.

C. L. Mantell приводит следующее сопоставление анализов анодного и катодного металла: [1]

Элементы	Поступавший материал для анодов %	Аноды из предв. рафинир. металла %	Катодная медь %
Медь	99,0140	99,4220	90,9800
Кислород	0,6910	0,1540	—
Сера	0.0185	0,0026	—
Мышьяк	0,0464	0.0435	0,0010
Сурьма	0,0350	0,0317	0,0010
Свинец	0,0039	0,0042	нет
Селен	0,0684	0.0176	0,0003
Теллур	0,0122	0,0122	0,0002
Никкель	0,0140	0,0146	0.0010
Серебро	0,1795	0,1770	0,0008
Золото	$0,0_3 75$	$0,0_3 75$	—

Медь как продукт электролитического рафинирования характеризуется высшей степенью чистоты и содержит обыкновенно, кроме ничтожных количеств мышьяка и сурьмы (редко висмута), также следы серебра. При обыкновенном содержании серебра в анодной меди и не очень высоких плотностях тока оно попадает в катодный осадок не столько вследствие анодного растворения и электролитического переноса, сколько вследствие механического переноса частичек шлама или путем растворения взвешенной между электродами мути, образующей промежуточные электроды.

Катодная непереплавленная медь содержит кроме того обыкновенно водород и небольшие включения электролита. L. Addicks приводит следующие данные для характеристики степени удаления разных примесей из меди при электролитическом рафинировании (табл. на стр. 50). [2] Таким образом медь свыше чем на 99% очищается от серебра, золота, селена и теллура. Элементы эти фактически не переходят в электролит и попадают на катод из тонкого взвешенного в жидкости шлама. Что касается серы и железа, то числа таблицы не находятся в полном соответствии, ибо названные элементы могут попасть в медь при переплавке. Свинец и сурьма могут попадать не только от анодов, но и от свинцовой облицовки баков. Мышьяк может находиться иногда в применяемой для приготовления электролита кислоте.

[1] В цитированной уже книге.

[2] Impurities in electrolytic copper refining в Metallurg. & Chemic. Engineering, XVI (1917)—687. См. также XII (1914)—706. Также L. Addicks — Copper Refining 1921.

Элементы	Анод	Вайербарсы	% первонач.	Степень очистки
Медь	99,030	99,939	—	—
Серебро	0,1687	0,00131	0,78	99,22
Золото	0,0051	$0,0_4130$	0,25	99,75
Сера	0,0075	$0,0_429$	38,60	61,40
Никкель	0,3200	0,0037	1,15	98,85
Свинец	0,0567	0,0020	3,52	96,48
Мышьяк	0,0523	0,0015	2,87	97,13
Сурьма	0,0409	0,0034	8,32	91,68
Висмут	0,0051	следы	—	—
Теллур	0,0282	$0,0_315$	0,53	99,47
Селен	0,0682	$0,0_340$	0,59	99,41
Железо	0,0181	0,0039	16,10	83,90

Степень использования тока и расход энергии. При электрохимических производствах потери тока и энергии могут быть разделены на две группы: потери от плохой изоляции и коротких замыканий и потери от побочных электрохимических процессов или вторичных реакций. При рафинировании меди потери второго рода вообще ничтожны. Если те амперы, которые фактически проходят через электролит, обусловливают на аноде растворение наряду с медью других металлов, то для катодного разряда дефицит меди берется из электролита. Никаких примесей в измеримом количестве на катоде с медью не выделяется. Соотношения потенциалов меди и водорода таковы, что сколько-либо заметного выделения водорода также происходить не может. Из веществ, могущих находиться в разных степенях окисления, в электролите бывает в заметном количестве железо. В таком случае восстановление на катоде $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot}$ и окисление на аноде $Fe^{\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ может послужить источником потери тока. Кроме того может происходить химическое восстановление соединения окиси железа (растворение меди на катоде и на аноде):

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot}+Cu \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot\cdot}.$$

В исключительных случаях потеря тока от этой причины может быть серьезной; в нормальных же условиях работы совершенно ничтожна. Наконец, может происходить некоторое растворение катодной меди под действием кислорода и кислоты, а также отпадение непрочно сидящих наростов (кристаллов).

Главные причины потерь энергии при рафинировании меди — недостатки изоляции и короткие замыкания между электродами. Установка баков и расположение шин, а также трубопроводов и желобов должны быть таковы, чтобы не препятствовать постоянному наблюдению и периодическому контролю в отношении изоляции от земли. Короткие замыкания между электродами — явление очень частое. Зависит это от неправильного и неравномерного нарастания кристаллов меди; иногда вызывается отпаданием частей использованного анода, неправильным (не вполне параллельным) подвешиванием электродов, также очень близким к свинцовой обшивке баков расположением краев и низа электродов. Прямое наблюдение, поверка вольтажа баков, наконец, ощупывание проводов (в местах короткого замыкания происходит значительное

нагревание) — служат средствами контроля. Ненормальные нарастания меди обрубаются. Для систем с параллельным включением электродов при очень тщательном уходе возможно вести работу со степенью использования тока до 95%. Работа может считаться еще хорошей при 90%. [1]

Расход энергии на электрохимический процесс определяется формулой $E \cdot I \cdot t = (e_A + e_K + IR) \times I \times t$ ватт-часов (р. стр. 4). В данном случае при обратимости процессов на электродах $(e_A + e_K)$ можно было-бы считать равным нулю. В действительности e_A и e_K при применяемых довольно значительных плотностях тока более или менее и притом неодинаково отстоят от равновесного потенциала меди по отношению к средней концентрации всего электролита в ванне. Наименьшее значение этой поляризации при отсутствии в электролите коллоида при температуре около 55°C и плотности тока 150-190 A на *кв. м* лежат при 25 mV. Понижение температуры, а также наличность коллоида значительно повышают эту величину. Исследования показывают, что при хороших условиях работы повышение поляризации от присутствия коллоида (напр., желатины) можно принять в 40 mV. Повышение напряжения от анодного шлама в нормальных условиях 10 mV. В сумме это составляет 75 mV. При допущении среднего рабочего напряжения на зажимах ванны около 250 mV на поляризацию приходится следовательно около 25%. Вышеприведенную формулу для случая рафинирования можно представить поэтому в виде $E \cdot I \cdot t = (e_p + IR) \cdot I \cdot t$, где e_p относится к поляризации. [2]

Сопротивления	Омы	Вольты	% общего
r_1 = электролит	0,0000444	0,1954	55,1
r_2 = металлич. проводники . .	0,0000131	0,0576	16,2
r_3 = контакты	0,0000113	0,0497	14,0
r_4 = поляризация	0,0000040	0,0176	5,0
r_5 = шлам (переходн. сопрот.) .	0,0000078	0,0343	9,7
Итого	0,0000806	0,3546	100,0

Расход энергии зависит преимущественно от R. Сила тока I определяет размер производства; можно считать ее постоянной. Следовательно, понизить расход энергии можно только уменьшением **R**. Это сопротивление ванны представляет сумму ряда слагаемых, которые можно распределить в 5 групп, т. е. $R = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5$. На основании непосредственных заводских измерений L. Addicks приводит

[1] Некоторые подробности можно найти в статье L. Addicks. Current Efficiency in Copper Refining в Metallurgic & Chemie. Enginering (1917) XV, 23. Его же Copper Refining 1921.

[2] Измерения поляризации производили C. G. Fink и C. A. Philippi; E. W. Rouse и P. K. Aubel; см. примеч. на стр. 35. Затем E. F. Kern и R. W. Rowen в Trans. of the Amer. Electrochem. Soc. LIX 379 (1929). Сводку этих работ дает W. Schopper в Engelhardt's Handbuch der techn. Elektrochemie I. B. 2 Teil (1932), 52 — 62.

данные (табл, па стр- 51), которые могут характеризовать порядок и соотношение величин отдельных компонентов общего сопротивления R.[1]

Непосредственно измерялись сопротивления; величина для поляризации (r_4 или в соответствии с вышеизложенным e_p) вычислена условно делением вольт на амперы (поправка на степень использования тока). Сила тока равнялась 4400 А. Измерения отнесены к одному баку.

Эти измерения относятся все-таки к сравнительно давнему времени. Общее напряжение 0,3546 нельзя не признать довольно высоким. Значения r_1 и r_2 очень высоки; r_4 (поляризация) слишком низка. Значительная доля общего сопротивления ванны приходится на электролит. Повлиять на его уменьшение можно *увеличением концентрации кислоты, повышением температуры, сближением электродов.* Выше приведены были основания для принятой практикой концентрации электролита, температуры и степени сближения электродов.

Так как сопротивление металлических проводников (главные шины и ответвления) определяется их длиной и сечением, то прежде всего должны быть приняты меры к возможному их укорочению. В отношении выбора площади сечения можно пользоваться правилом Thomson'а: наиболее выгодным сечением будет то, для которого процент на стоимость меди будет равен расходу энергии в зависимости от изменения вольтажа. Обыкновенно плотность тока держат около 0,8 А на *кв. мм.* Сопротивление электродов практически ничтожно.

Большую роль играют контакты. Возможное уменьшение их числа, усовершенствование способов поддерживания плотности стыков, чистота соприкасающихся поверхностей, предохранение от влажности и попадания электролита — вот те меры, которые можно рекомендовать для понижения сопротивления. При проникновении в контакты электролита происходит разъедание поверхности металла; при ухудшении соприкосновения начинается разогревание, и остающаяся обезвоженная соль оказывается изолятором.

Переходные сопротивления между электродами и электролитом могут достигать заметной величины в общем сопротивлении цепи. У Addicks'а они оценены просто по разности. При анодах из хорошо подготовленной меди получается рыхлый зернистый шлам с малым сопротивлением. При анодах худшего качества образуется толстый слой илообразного шлама, представляющего большое сопротивление и обусловливающего неправильное растворение анода.

Теоретически килоамперчас должен дать 1,186 *кг* меди. На одну тонну требуется следовательно по теории 843,2 килоамперчаса. По имеющимся указаниям современные американские заводы при работе с параллельным включением электродов достигают выхода до 200-230 фунтов меди на kW/день. Если считать фунт за 453,6 *г*, то расход на тонну выразится в 264,5-230,0 квч. Сравн. также данные в таблице на стр. 43. Вообще же можно заметить, что расход энергии при рафинировании меди относительно невелик, и стоимость энергии не может играть решающей роли в выборе места для завода, если другие условия благо-

---

[1] An Analysis of Tank Resistance in Electrolytic Refining в Metallurg. & Chemie. Engineering XV (1916)—566. См. также XVI—311: Current Density in Copper Refining. Также L. Addicks. Copper Refining 1921. Также в указанном журнале II (1904)—13: C. Hutchinson. Electrical Losses in an Electrolytic Copper Refinery.

приятны. Меднорафинировочные заводы могут работать как на местах добычи (выплавки), так и в центрах потребления рафинированного металла.

Описание устройства новейших рафинировочных заводов. Для полноты характеристики рафинирования меди по способу параллельного включения электродов помещается здесь краткое описание технического оборудования новейших крупных заводов, при сооружении которых учтен был весь опыт рассматриваемой отрасли промышленности.

Завод общ. Ontario Refining Co в Copper Cliff (Канада). Этот новый завод рассчитан на начальное производство 120 000 *т* электролитической меди в год. Завод распадается на несколько цехов. Ниже приводятся данные, относящиеся к электролизу. Завод располагает тремя анодными печами, каждая на 300 *т*. Шесть разливочных машин Walker'a, каждая с 22 анодными формами, дают возможность отливать 100 *т* анодов в час. В отделении электролиза произведено с особой тщательностью устройство пола для предотвращения от действия разбрызгиваемых и проливаемых кислых жидкостей. Ванны установлены на бетонных столбах, от которых отделяются специальными изолирующими прокладками. Всего по началу (1930) установлено было 1216 ванн, включая ванны для подготовки основных катодов. Внутренние размеры ванн: 343 *см* в длину, 106,7 *см* в ширину и 115,6 *см* в глубину. Способ включения электродов, по Walker'у, 32 группы по 38 ванн каждая. Ванны устроены из железобетона с облицовкой сурьмянистым свинцом (6% Sb) 2,7 *мм* толщины. Трубы — из 5% сурьмянистого свинца. Размеры анодов: 227 *кг* весом, 940 *мм* в длину и 915 *мм* в ширину. В каждой ванне помещается 37 анодов и 38 катодов. Расстояние между средними плоскостями анодов 89 *мм*. Все ванны расположены на одном уровне, при чем каждая имеет свою собственную циркуляцию электролита со скоростью около 18 *л* в минуту. Раствор поступает в ванны снизу и отводится на противоположном конце сверху. Посредством такой индивидуальной циркуляции осуществляется прежде всего равномерное распределение добавок (желатины и экстракта клетчатки). Затем лучший контроль за поддерживанием возможно равномерной температуры в ваннах содействует получению очень гладких свободных от наростов катодов. Это обстоятельство представляет большую важность, если принять во внимание указанную близость расположения электродов. Подогрев электролита в специальных резервуарах производится при помощи свинцовых (6%Sb) змеевиков паром низкого давления. Перемещение щелоков, как вообще на американских заводах, производится центробежными насосами с вертикальными валами. Ванны для производства основных катодов имеют независимую циркуляцию. Собственно рафинировочные ванны размещены в четырех залах и разделены по отношению к питанию щелоками на две группы. Каждая группа образует независимую самостоятельную цепь тока при полной нагрузке 12 000 A при 160 V. Среднее напряжение на ванну 0,262 V с учетом всех потерь в проводах. Анодная плотность тока 188 A на *кв. м*. Во всей канализации (распределение щелоков, отвод шлама) в электролитическом отделении приняты меры для изоляции от земли. Две системы ванн по отношению к питанию щелоками и снабжению током ориентированы таким образом, что максимальное напряжение между двумя любыми точками одной системы составляет только 80 V. Все операции на заводе механизированы.

Анодный материал в Copper Cliff содержит в качестве главной примеси никкель. Электролит по достижении около 25 *г* Ni на литр подвергается прежде всего некоторому обезмеживанию в так назыв. сегрегационных ваннах устройства Pyne-Green. [1] Раствор с содержанием около 25 *г* Ni и 12 *г* Cu в литре поступает на регенерацию кислоты. Медь выделяют электролизом. Раствор затем концентрируют до выделения безводной сернониккелевой соли, поступающей на никкелевый завод International Nickel Co. Переработка шлама от электролиза и разделение благородных металлов, а также их рафинирование (серебро—в ваннах Balbach, золото—в ваннах Wohlwill'я) никаких особенностей не представляют. Новым можно считать применение электрически нагреваемых котлов из сплава duriron для удаления серебра из шлама от серебряных анодов.

Энергию завод получает с гидроэлектрической установки упомянутой никкелевой компании. Трехфазный ток 30 000 V при 25 периодах преобразуется на месте помощью 4 трансформаторов, 2 000 kVA каждый, на 2300 V. В машинном зале рядом с электролизом установлены 3 умформера по 2 000 кв, состоящих каждый из синхронного двигателя в 2300 V, двух параллельно включенных динамо постоянного тока, по 6000 A при 160 V каждая, и кроме того машины для возбуждения. Два умформера снабжают током электролиз, третий является резервным.

Завод общ. Nichols Copper Co El Paso (Техас). Электролитическое отделение состоит из 1152 ванн, распределенных на 36 групп по 32 ванны каждая. Из общего числа ванн 64 служат для подготовки основных катодов. В этих последних ваннах находится по 29 анодов и 28 катодов, во всех остальных 33 анода и 34 катода. Внутренние размеры ванн: 401,6 *см* в длину, 107,9 *см* в ширину и 114,3 *см* в глубину. Ванны устроены из железобетона, но в отличие от ванн завода Copper Cliff не из отдельно приготовленных стенок, а штамповкой целиком на месте. Состав бетона: 2 части кварцевой мелочи, $1^1/_2$ части кварцевого песку и 1 часть цемента. Бетон прежде всего покрыт тонким слоем асфальта, а затем свинцом (6% Sb) 3,5 *мм* толщины. Электроды включены, по Whitehead'у, без применения каскадного расположения ванн. Каждая ванна имеет собственный приток и отвод электролита. Аноды весят 305 *кг* и отстоят друг от друга (по средним плоскостям) на 114 *мм*. Плотность тока 161 A на кв. *м*. Об электролите см. в таблице на стр. 43.

Анодный материал отличается большой чистотой и содержит 99,6% Cu; количество благородных металлов невелико. [2]

---

[1] Подробности в книге Englhardt'a. Handbuch der techn. Elektrochemie B. I, Teil 2 (1932).

[2] О другом новейшем крупном заводе в Канаде, в Montreal, некоторые сведения помещены в Journ. du four électrique (1932) № 5, 179 со ссылкой на Канадский Enginering Journal

Очень подробное описание устройства завода в El Paso с иллюстрациями находится в Engineering and Mining World (1930), т. 1; там же описание завода в Copper Cliff. G. Eger в Chemiker Zeitung 1932, № 48—470 подробно описывает (с иллюстрациями) устройство новейшей установки в Германии в Wilhelmsburg. Это завод совершенно другого масштаба по сравнению с американскими (всего на 18 000 *т* меди в год), но оборудован он также в соответствии с современным уровнем техники. При постройке предусмотрено расширение производительности этого завода с 50 *т* в сутки до 150 *т*. Об истории развития и современном состоянии крупного германского завода в Гамбурге общ. Norddeutsche Affineric сообщает W. Schopper в Journ. du four électrique 1932, № 5, 171—179 со многими хорошими иллюстрациями.

Способ последовательного соединения электродов [1] применен на двух крупнейших американских заводах: Nichols Copper Co в Laurel Hill, N. Y., и American Smelting and Refining Co в Baltimore, Ma.

На заводе Nichols Co ванны 488 *см* длиной, 164 *см* шириной и 156 *см* глубиной сделаны из железобетона и тщательно облицованы кислото-упорным асфальтом. Толщина облицовки стенок 19 *мм*, дна 64 *мм*. В 1927 году группы, состоявшие из 80 ванн, снабжались током от одной машины, дававшей 1800 A при 244-325 V. 80 ванн распределялись на 4 параллельных ряда по 20 ванн в каждом. На такой ряд приходилось 420 A. В отдельных ваннах помещалось 510 анодов (электродов) 137 × × 30,5 × 1,2 *см*. По 5 пластин подвешивались на крючьях рядом на штангу, так что в ванне получалось 102 ряда электродов. Вес одного электрода равняется 42,5 *кг;* вся загрузка ванны 21,75 *т*. Расстояние между поверхностями соседних электродов определяло падение напряжения между ними всего в 0,16 вольта. Первый ряд электродов первой ванны соединяется с положительным полюсом машины, последний ряд последней ванны — с отрицательным. Соседние ванны соединяются шинами. Так как односторонняя поверхность 5 электродов равняется 2,09 *кв. м*, то плотность тока составляет 420 : 2,09 = почти точно 200 A на *кв. м*. Среднее напряжение одной ванны около 16 V, так что для ряда из 20 ванн требуется 320 V на распределительной доске. Ванна остается под током 21 день. Через 20 дней анодная медь растворяется до остатка в 6%. Выход по току 78%; расход энергии на тонну катодной меди при среднем напряжении 15,2 V на ванну — 155,7 квч. Завод указывает 162,2 квч.

В 1930 г. введены были существенные улучшения благодаря повышению веса анодов и одновременно повышению плотности тока. Ныне находится под током 418 ванн, распределенных на 12 систем. В каждой системе параллельно включены по 3 ряда ванн. Вес анодов составляет ныне 46 *кг* (толщина 13 *мм*); вся загрузка ванны весит 23,5 *т*. В остальном размеры анодов и их расположение в ванне остались прежние. Увеличение веса в ванне по необходимости привело к повышению плотности тока, так как иначе пришлось бы удлинить периоды электролиза. Максимальная применявшаяся (в среднем за месяц) плотность тока составляла в 1929 году 264 ампера на *кв. м*. Данные для расхода энергии (по измерениям на распределительной доске со стороны постоянного тока) при разной плотности тока приводятся в нижеследующей таблице.

Плотность тока A на *кв. м*	квч на *т* меди	Плотность тока A на *кв. м*	квч на *т* меди
173	140,3	227	173,5
183	148,5	228	179,4
194	155,6	248	186,9
205	162,9	259	191,6
216	168,5	264	195,1

[1] W. Schopper в вышецитир. издании Engelhardt'a.

Состав анодов изменяется в следующих границах:

Меди	98,5 —99,7%
Серебра	308 —1235 *г/т*
Золота	6,2 — 34,3 *г/т*
Мышьяка	0,03 —0,18%
Сурьмы	0,02 — 0,11%
Никкеля	0,05 —0,46%
Свинца	0,02 — 0,24%
Железа	0,001—0,03%
Селена, теллура	0,01 —0,05%

Средний состав получаемых из указанных анодов катодов:

Меди	99,965—99,98%
Серебра	20,6 *г* на *т*,
Золота	0,34 *г* на *т*,
Мышьяка	5 *г* на *т*,
Сурьмы	16 *г* на *т*,
Свинца	10 *г* на *т*,
Селена, теллура	4 *г* на *т*.

Состав электролита (*г* в литре):

Меди около	37,0
Своб. кислоты	230,0
Мышьяка	3,2
Сурьмы	0,65
Никкеля	9,2
Железа	0,53

Средняя температура электролита 50° С. В ванне находится 11 500 *кг* электролита. К каждой ванне электролит подается отдельно. Скорость циркулции 15 *л*, или около 20 *кг* на ванну в минуту, так что содержание ванны обновляется примерно в 10 часов. Это очень медленная циркуляция. Вытекающий из ванн раствор прежде всего фильтруется, собирается в сборник и затем подается в напорный резервуар. Из последнего по подогревании раствор поступает самотеком в ванны. Этим предотвращается появление мешающей электролизу мути в жидкости. Электролит чистого голубого цвета вполне прозрачен. О прибавлении коллоидов (желатины, клетчатки) ничего не известно. Содержание хлора в электролите 3-6 *мг* в литре. От общего количества циркулирующего в 418 ваннах электролита в сутки до 136 *т* (около 100 *куб. м*) отправляется на переработку в купоросное отделение. Весь электролит системы регенерируется таким образом в 35-40 дней.

Одним из преимуществ систем с последовательным включением электродов являются меньшие затраты на сооружение как электролитического отделения, так и силовой станции. Благодаря малому расстоянию между электродами ванны по отношению к 1000 *кг* производимой меди оказываются меньше; то же можно сказать относительно построек и подъемных приспособлений. Отпадают тяжелые медные шины для распределения тока. Применяемые динамомашины рассчитаны на относительно невысокие силы тока и на значительное напряжение, следовательно невелики по размерам и заключают в себе мало меди. На заводе Nichols Co 8 *кв. м* площади ванн производят в сутки около 1100 *кг* меди; при системе параллельного включения, работающей при силе тока 11 000 А (можно сказать типичный случай), на 3,5 *кв. м* площади ванн произво-

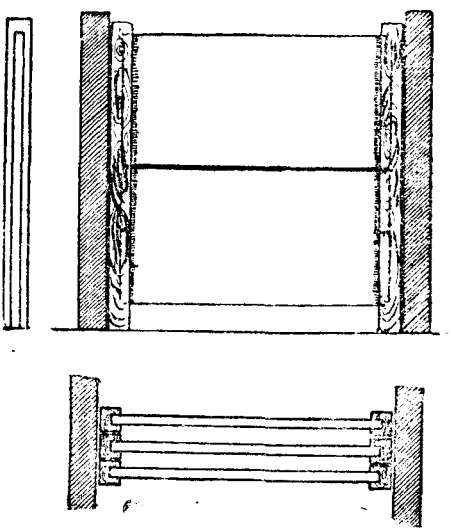
дится 290 *кг* меди. При пересчете на 1 *кв. м* получится для Nichols-системы 137,5 *кг* меди в 24 часа; для параллельной системы—83 *кг* меди в 24 часа.

Для сравнения двух систем можно привести еще следующее сопоставление:

Объекты сравнения	Nichols-система	Тип. параллельн. система
Объем одной ванны в *куб. м*	12,1 *куб. м*	5,0 *куб. м*
Общий вес анодов и катодов в установке при расчете на 1 *т* производства катодов в сутки	21 000 *кг* меди	26 000 *кг* меди
Количество электролита, включая запас и содержание в нагрев. бака на 1 *т* произв. катодов в сутки	11 500 *кг*	15 500 *кг*
Вес меди в шинопроводах и основных катодах на 1 *т* произв. катодов в сутки	233 *кг* меди	1217 *кг* меди
Общее количество меди (аноды, катоды, электролит, шины, осн. катоды) на 1 *т* произв. катодов в сутки	21 550 *кг* меди	28 290 *кг* меди
Застроенные площади (ванны, баки с растворами, проходы между ваннами) на 1 *т* произв. катодов в сутки	20 *кв. м*	45 *кв. м*

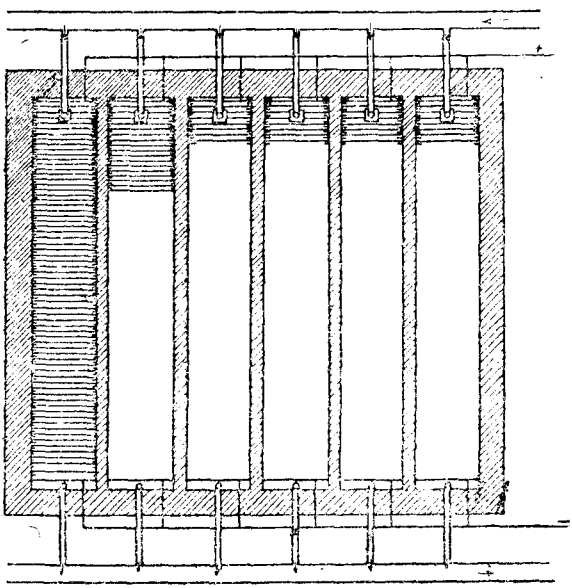
Необходимо кроме того указать на значительную экономию (по сравнению с параллельной системой) по обслуживанию установок.

Завод в Baltimore (American Smelting & Refining Co) относится к крупнейшим предприятиям по рафинированию меди. На этом заводе применены как параллельная система (Whitehead), так и система Hayden'a. На долю последней приходится около трети всего производства, которое кроме того постепенно сокращается за счет расширения параллельной системы. В ванны Hayden'a поступает на рафинирование медь с малым содержанием серебра (30-40 унций на малую *т*). Медь предварительно тщательно рафинируется плавкой, как и на заводе Nichols Co, до качества предназначаемого в прокатку металла. От ленты вальцованного металла 305 *мм* шириной и 6,86 *мм* толщиной нарезаются листы 610 *мм* длиной, которые выравниваются под молотом. Пара тонких листов укрепляется в пазы деревянных рам и составляет один промежуточный (двухполюсный) электрод, фиг. 15 и 16. Прежде эти листы располагали один над другим, как на фиг. 15. Ныне их помещают рядом вертикально с применением промежуточной стойки.



Фиг. 15 и 16.

Вес этой пары листов указанного размера 21,4 *кг*. Подобно тому, как на заводе Nichols Co, отливка и окончательная обработка электродов выполняется с педантичной точностью. Ванны имеют 280 *см* в длину, 65 *см* в ширину и 70 *см* в глубину. Шесть подобных ванн включены параллельно, фиг. 17. В каждой ванне находится 135 (двойных) электродов, установленных таким образом, что деревянные рейки прилегают одна к другой; толщина реек 20,6 *мм*. Шесть параллельно соединенных ванн питаются вместе током в 500 А; плотность тока равна, следовательно, 230 А на *кв. м*. Напряжение на ванне при установившейся работе равно 13,5 V. Продолжительность операции 16-18 суток. Система состоит из 66 ванн, из которых 60 всегда находятся под током, а 6 выключены для разгрузки и новой загрузки. Система производит в месяц 1900-2000 *т* катодной меди, так что выход по току можно считать в 60%. При расстоянии между соседними электродами 20,6—6,86=13,74 *мм*, падение напряжения между ними составляет в среднем 0,1 V. Расход энергии на 1 *т* меди выражается в 177 квч. Электролит содержит в среднем 35 *г* меди и 190 *г* серной кислоты в литре. Нормальное содержание серебра в катодной меди около 17 *г* на 1000 *кг*. Система Hayden'a в Baltimore заметно отличается по даваемым ею результатам от современного способа Nichols Co. Квадратный метр площади ванн доставляет в сутки только 92,4 *кг* меди, т. е. в $1^1/_2$ раза меньше, чем у Nichols Co. По расходу энергии на тонну катодной меди разницы между двумя заводами почти нет.



Фиг. 17.

Способ работы с последовательным включением электродов в их особенностях и практическом выполнении представляет пример высокого инженерного искусства. Это относится к обоим рассмотренным вариантам. Одним из главных преимуществ последовательного способа по сравнению с параллельным является пониженный расход энергии. В обороте находится значительно меньше меди и электролита. Расходы на оборудование при рассматриваемом способе ниже, чем при способе с параллельным включением электродов. Расходы по надзору за электролизом также сокращаются. Нет надобности в подготовке основных катодов. Сберегается значительная работа по содержанию в чистоте и исправности многочисленных контактов. Но надо учитывать большие расходы по подготовке анодов (электродов).

Несмотря на все эти преимущества последовательная система не полу-

чает распространения. Для переработки по этому способу пригоден только бедный содержанием As, Sb и Bi, а также серебром, материал. Оказывается довольно дорогим способ подготовки электродов, которые после отливки должны быть еще провальцованы и выравнены. В ведении процесса требуется большая опытность обслуживающего персонала. Потери благородных металлов при рассматриваемом способе выше нежели при параллельной системе. Тогда как при параллельной системе потеря в катодах серебра составляет 0,8%—1,0% и золота 0,4%—0,3%, при последовательной системе эти потери возрастают соотв. до 2,5% и 1,7%. Если на заводе Nichols Co содержание серебра в тонне катодной меди составляет всего лишь 20,6 *г* и золота 0,34 *г*, то это объясняется тем, что в анодах в среднем содержится только 840 *г* Ag и 20 *г* Au на *т*. При параллельной системе можно при одинаковом составе анодов получать катоды с 10 *г* Ag и 0,1 *г* Au на *т*.

Причины ограниченного распространения последовательной системы лежат, помимо потребности в особо тщательной подготовке электродов, в необходимости большой опытности в ведении процесса, также в тех затруднениях, с какими бывает связан переход от одного рода перерабатываемого материала к другому. Последовательная система не шла вровень с параллельной в отношении механического обслуживания и находится ныне в менее выгодном положении в этом смысле. С высокопроцентной медью юго-запада С. Америки последовательная система имела в прошлом до 340 фунтов меди на киловатт-день (156 квч на *т*); но с более бедными анодами эта цифра спускается до 260 фунтов на кв/день (204 квч на *т*). При работе в настоящее время в С. Америке последовательная система экономически пригодна для рафинирования высокоградусной малосеребристой меди, тогда как параллельная обладает большей приспособляемостью и применима для всяких сортов меди. Выше уже указано, что новый завод Nichols Co в штате Техас построен недавно по системе параллельного включения электродов. Также на заводе в Baltimore система Hayden'a постепенно уступает свое место параллельной (Whitehead).

Очищение и переработка электролитических щелоков. Электролит с течением времени более или менее изменяет свой состав в зависимости от рода применяемого анодного материала. При общем понижении кислотности раствор обогащается медью и примесями из анодов. Состав электролита необходимо поэтому постоянно контролировать и исправлять. В условиях возможно полного предварительного рафинирования анодного материала в пламенных печах поступающий в электролиз металл отличается большой чистотой. При продолжительном обороте растворов в производстве они обогащаются практически преимущественно мышьяком и никелем. Сурьма может достигнуть концентрации 0,35 *г* на литр, после чего начинает переходить в шлам частью в виде основной мышьяковистой соли, частью в виде основной хлористой соли. Содержание в электролите Zn, Co, Fe, Bi, Sn вообще не бывает значительным. Нельзя дать какого-либо общего способа переработки или регенерации растворов. Все определяется местными условиями. Едва ли следует останавливаться на старом способе цементации меди железным скрапом, связанном с большим расходом железа, потерей всей кислоты (в виде малоценного продукта — железного купороса) и получением очень нечистой цементной меди.

Другой способ, частью удерживающийся до настоящего времени при благоприятных условиях рынка, состоит в нейтрализации кислоты медью (или медной окалиной) и переработке раствора на медный купорос. Почти нейтральный раствор подвергают выпариванию и кристаллизации. Маточный раствор может быть снова применен в дело; однако, он со временем обогащается примесями настолько, что из него кристаллизуется очень нечистый купорос. Тогда можно выделить медь цементацией железом или при дальнейшей концентрации получить соль смешанного состава из сернокислых солей меди, никкеля и железа. Эта соль может служить исходным материалом для производства чистой сернониккелевой соли.

Выделение меди из отработавших щелоков чаще всего производят электролизом с применением нерастворимых (обыкновенно свинцовых, но применимы и магнетитовые) анодов. В таком случае приходится считаться с относительно значительным расходом энергии, так как напряжение в ваннах со свинцовыми анодами достигает 2,5 V. Но в этом случае регенерируется серная кислота; освобожденный от меди, а частью и от мышьяка и сурьмы, раствор может быть снова применен для приготовления электролита. Электролиз применяется как для частичного очищения, так и для полного обезмеживания отработавшего щелока. К частичному выделению меди прибегают в том случае, если содержание мышьяка и сурьмы не достигло предельной нормы, и электролизом имеют в виду понизить содержание меди и повысить кислотность раствора. Если же преследуют цель полного выделения меди, то производят электролиз с нерастворимыми анодами в три ступени (можно в системе трех соединенных каскадом баков). В первых ваннах получают чистую катодную медь с выходом по току примерно 85%; во второй ступени — медь, пригодную для отливок, или низкокачественный металл, направляемый в анодные печи; выход по току около 50%. В третьей ступени образуется с очень малым выходом по току рыхлый осадок, состоящий наполовину из меди, наполовину из металлического мышьяка (возможно с примесью сурьмы); из этого осадка большая часть мышьяка может быть выделена обжигом и возгонкой; или можно его направить на переработку в конвертере. Кислый раствор с содержанием самое большее 0,1% мышьяка идет на пополнение электролита в производство.

Можно ограничиться всего двумя ступенями электролиза. В первой ступени доводят содержание меди с 35-40 *г* до примерно 10 *г* на литр, при чем концентрация серной кислоты повышается с первоначальных 200-210 *г* до 250 *г* на литр. Катодная медь направляется частью в печи для вайербарсов, частью в анодные печи. Во второй ступени производят электролиз до почти полного удаления меди (около 0,1 *г* Cu и 2 *г* As в литре) с получением смешанного осадка (шлама) меди, мышьяка и сурьмы. Раствор с содержанием около 300 *г* H_28O_4 в литре выпаривают сначала в железных освинцованных чренах глухим паром до 48° Боме (в горячей жидкости), затем в железных чренах на голом огне до 54-60° Боме. Концентрированная серная кислота на железо не действует. После охлаждения и фильтрации (песчаный фильтр) получают возвращаемую в производство регенерированную серную кислоту и смесь безводных сернокислых солей никкеля и железа, поступающую в переработку на никкелевые соли. Содержание никкеля в промытом остатке составляет 20-30%.

В Америке применяется еще следующий способ переработки щелоков в том случае, когда имеется некоторый сбыт медного купороса. Раствор под-

вергают предварительно концентрации до 48° Боме и затем по охлаждении оставляют на кристаллизацию медного купороса. Если в растворе вначале находилось 35-40 *г* Cu и 200-210 *г* H_2SO_4 в литре, то после указанной операции остается 17-20 *г* Cu и 500 *г* H_2SO_4 в литре. Объем жидкости сокращается процентов на 60. Затем электролизом с нерастворимыми анодами выделяют Cu-As-Sb шлам. Выпаривают остающуюся жидкость до 54-60° Боме, охлаждают, фильтруют и получают, как выше, серную кислоту и смесь сернокислых солей никкеля и железа. Кислота поступает снова в производство; соли перерабатываются на $NiSO_4$.

Здесь приведены только некоторые из применяемых в Америке способов переработки электролита. Могут быть и другие варианты. Это зависит от многих обстоятельств: рода сырья, стоимости энергии, потребности рынка в тех или иных продуктах. [1] Использованию побочных продуктов при рафинировании меди (кроме благородных металлов, также никкеля, мышьяка, иногда селена и теллура) в новейшее время уделяется много внимания.

Переработка анодного шлама, содержащего благородные металлы, представляет заграницей особую специальность. Иногда эта переработка производится на месте на крупных рафинировочных заводах; иногда этим занимаются специальные заводы, скупающие шлам. Состав шлама находится в полной зависимости от качества анодного материала и способа работы. В следующей таблице приведены анализы шлама некоторых американских и русских заводов. [2]

Составн. части	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	В процентах							
Cu	11,01	13,820	14,3	43,34	11,86	6,48	20,01	16,95
Ag	53,894	55,150	35,5	17,187	36,419	43,470	28,87	16,65
Au	0,296	0,198	0,64	0,12	0,86	5,22	2,47	0,898
Pb	0,910	2,070	2,44	0,76	3,20	8,37	5,30	3,27
Bi	3,930	0,340	0,46	0,11	—	—	Sn] 1,27	следы
Sb	6,250	2,440	5,35	3,46	0,89	0,47	0,58	9,10
As	2,107	1,090	2,68	3,03	—	—	0,072	1,85
Se	0,394	0,718	5,70	1,20	10,84	6,43	3,22	3,9
Te	1,174	0,892	2,69	2,10				
SO_4	5,268	10,680	S] 1,69	S] 13,21	13,64	9,03	23,7	S] 6,15
H_2O	2,365	2,604	—	—	2,17	5,00	5,00	22,39
Fe	—	0,800	0,17	0,364	0,42	0,65	0,962	1,00
Ni	—	—	5,25	0,08	—	—	1,31	16,3
CaO	—	—	—	—	2,51	0,24	0,52	—
SiO_2	—	—	4,40	0,18	7,41	—	Zn] 0,22	Zn] 1,30

I-IV анализы относятся к американским заводам, IV — аноды из конвертерной меди непосредственно (ср. выше стр. 47), V — Богословского завода, VI — Кыштымского завода за 1912 год, VII — Кыштым-

[1] Подробности в книгах Addicks'a и Engelhardt'a.

[2] I и II в Journ. of the Amer. Chemic. Society XIX (1897) — 778; III — в Metallurg. & Chemic. Engineering XVII (1917) — 171; IV — см. выше, стр. 47; V — приводит Ю. Баймаков в книге «Электролитическое рафинирование меди»; VI и VII — по заводским данным; VIII — приводит Ю. Баймаков в докладе на Втором Всесоюзном совещании по цветным металлам. Москва 1927.

ского завода в конце двадцатых годов, VIII — средняя проба шламов завода Красный Выборжец, полученных главным образом при переработке верхне-исетской, ахтальской, сименсовской и спасской меди. В V цифра для Fe относится к $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$.

Значительной составной частью шлама является медь (преимущественно в металлическом состоянии, но также в виде закиси селенистой и теллуристой меди). Шлам прежде всего пропускается через сито (сетку) для отделения анодного скрапа. Переработка шлама производится различно. Можно указать на два главных способа. Старинный (германский) состоит в плавке со свинцом и затем купеллировании веркблея на сплав благородных металлов (сплав дорэ). Этот простой способ дает возможность довольно полного извлечения золота и серебра, но связан со значительными потерями свинца.

Часто пользуются другим (американским) способом с предварительной обработкой серной кислотой. Нагревают шлам с 50-процентной серной кислотой до кипения при продувании воздуха или с прибавлением селитры. Висмут, железо и большая часть меди и мышьяка переходят в раствор. После отстаивания сливают осветленный раствор и по выпаривании дают выделиться медному купоросу. Из маточного раствора можно получить мышьяк.

Оставшийся шлам обрабатывают кипящей водой и прибавляют медный скрап с сеток для осаждения серебра из сернокислой его соли. Остающийся богатый содержанием благородных металлов осадок промывают и высушивают; затем по смешивании с кварцевым песком и содой плавят в пламенной печи. При этом получается золотистое серебро и богатый медью шлак, содержащий почти все количества теллура и сурьмы. Серебро и золото разделяют ныне обыкновенно электролитическим способом. Вышеупомянутый, богатый содержанием меди шлак можно обработать с глетом в шахтной печи, при чем получится купферштейн и серебристый свинец. Последний перерабатывается принятым в металлургии способом.

Можно также высушенный и брикетированный шлам плавить непосредственно в пламенной печи на благородный металл, при чем однако в отходящих газах улетучивается наряду с As, Sb, Se и Te много серебра; поэтому газы после охлаждения проводили прежде вентилятором через фланелевые мешки для осаждения пыли. Ныне пользуются исключительно аппаратами Cottrell'я, сведшими потерю благородных металлов и других улетучивающихся продуктов до минимума. Остающиеся после этой обработки благородные металлы сплавляют и окисляют селитрой для полного отделения Se и Te. Затем серебро отделяют электролизом. [1]

При непосредственной плавке шлама (с прибавкой песку, селитры и соды) над сплавом благородных металлов получаются штейн (мат) и шлак. Сплав благородных металлов кроме серебра и золота содержит еще медь и свинец; штейн — медь, серебро, селен и теллур: шлак — мышьяк, сурьму и более окисляющиеся металлы. Если шлам подвергается предварительному обжигу, и окись меди удаляется серной кислотой, то при сплавлении остатка получается мало штейна. После сплавления в небольшой основной отражательной печи шлак снимается, а металл рафини-

[1] Дальнейшие подробности о переработке шлама приводит L. Addicks в статье By-Products in Electrolytic Copper Refining в Metallurg. & Chemic. Engineering XVII (1917)—160; в книге того же автора Copper Refining 1921. Указания на литературу делает H. O. Hotman. Metallurgy of Copper 1914 — 513.

руется окислительным дутьем и прибавлением селитры. Шлак сортируется и затем частью отправляется в печи для подготовки анодов, частью подвергается плавлению для выделения серебра, частью поступает обратно в сереброплавильную печь.

Получаемое из шлама в конце концов золотистое серебро содержит 93-97% Ag и 2-2$^1/_2$% Au. L. Addicks приводит следующий анализ этого сплава (дорэ):

Меди	1,34%	Мышьяка	0,0075%
Серебра	96,345	Сурьмы	0,0084
Золота	2,37	Висмута	следы
Никкеля	0,0065	Селена	0,0020
Железа	0.1235	Теллура	0,0068

При электролитическом рафинировании серебра в остающемся золотом шламе иногда встречаются платина и палладий.

Из осадков в пылеуловителях могут быть получаемы селен и теллур.

До войны золото- и серебросодержащие шламы наших заводов на месте не перерабатывались, а целиком вывозились за границу. Крупнейшим экспортером являлся Кыштымский завод, которым в 1912 году, например, было отправлено 21,566 *т* шлама с общим содержанием в нем 8,68 *т* серебра и 1,079 *т* золота. С начала войны вывоз шлама был прекращен. В послевоенное время в СССР начата была разработка способов извлечения из шламов благородных металлов. Переработка шлама установлена была на заводе на Урале и на заводе в Ленинграде. Позже отделение в Ленинграде было упразднено. [1]

Электролиз растворов полухлористой соли меди. Возможность электролиза при условии разряда одновалентного иона меди представляет для техники очень заманчивую задачу, которая, впрочем, далеко не нова. Можно указать в прошлом как на лабораторные опыты [A. Coehnund O. Lenz (1895); J. Egli (1903)], так и на заводскую практику [C. Hoeffner (1899); D. H. Browne (1903)], когда растворы хлористой меди применялись временами для извлечения меди из руд и подвергались затем электролизу. На пути технического выполнения подобного электролиза стояли долгое время многие затруднения. В новейшее время условия электролитического рафинирования меди с применением растворов полухлористой ее соли послужили предметом исследования в лаборатории Siemens & Halske в Берлине. [2]

В связи с применением, по мысли автора, на одном меднорафинировочном заводе электролитического разложения латуни в солянокислом растворе (см. далее стр. 66) в нашей лаборатории Политехнического Института Н. П. Федотьевым (было произведено изучение наиболее благоприятных условий выделения меди в виде плотного осадка при электролизе растворов CuCl с практически приемлемыми (т. е. не слишком низ-

---

[1] О приемах переработки в Ленинграде сообщает А. А. Булах в Журн. русск. металлург. общ. 1927, № 4; также Ю. В. Баймаков в докладе на Втором Всесоюзном совещании по цветным металлам в Москве в 1927 году.

[2] V. Engelhardt und M. Hosenfeld в Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, B. II, 1922; Günther Hänsel. Beiträge zum Studium der Kupferelektrolyse in Kupferchlorürhaltigen Elektrolyten, Diss. Berlin 1925.

кими плотностями тока.[1] Были определены растворимости CuCl в растворах HCl и NaCl.

Для растворимости CuCl в растворах соляной кислоты было найдено:

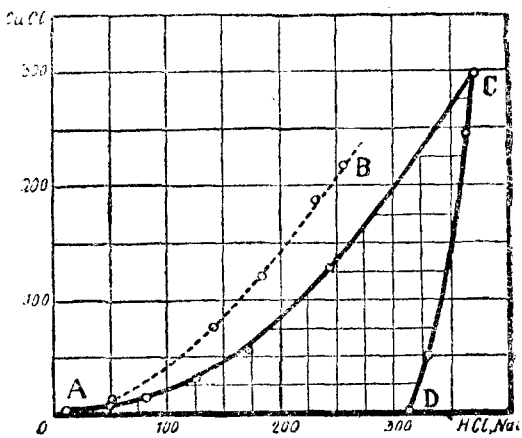
При содержании *г* в литре HCl	49,6	141,2	182,9	229,8	256,0
Растворяется *г* в литре CuCl	11,1	74,6	121,9	187,4	217,7

Для растворимости CuCl в растворах поваренной соли было получено:

При *г* в литре NaCl . . .	9,3	47,2	80,2	123,1	170,7	243,2	369,8
Раствор. *г* в литре CuCl . .	1,2	5,4	12,3	29,2	54,4	129,0	298,3

На фиг. 18 кривая *AB* относится к растворам CuCl в соляной кислоте. Площадь *ACD* охватывает всю область совместных растворов CuCl и NaCl. Растворимость CuCl в растворах HCl и NaCl значительно возрастает с повышением температуры.

При электролизе растворов с высокой концентрацией хлориона равновесие $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightarrow 2Cu^{\cdot}$ вследствие способности $Cu^{\cdot}$ давать мало диссоциирующий комплексный анион $CuCl_3''$ непрерывно перемещается в правую сторону. Поэтому анодный процесс протекает в направлении $Cu + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot}$. Концентрация $Cu^{\cdot\cdot}$ оказывается ничтожной (сравни выше, стр. 17). Электролиз со сколько-либо значительной плотностью тока протекает только тогда спокойно, когда раствор полухлористой меди имеет достаточно высокую концентрацию. Характер катодной кристаллизации представляется иным, чем из сернокислых растворов. Вследствие более редко, повидимому, возникающих в данном случае центров кристаллизации кристаллы растут на катоде в форме как бы независимых пространственно разделенных столбиков. Для электролиза с плотностями тока до 100 А на *кв. м* при работе без перемешивания подходящими являются растворы с содержанием около 145 *г* HCl и 240 *г* NaCl с 40-50 *г* CuCl в литре. Растворы в соляной кислоте легче подвергаются окислению и теряют вследствие испарения HCl. При одинаковой концентрации и других равных условиях напряжение в солянокислых ваннах вообще несколько ниже, нежели в ваннах с поваренной солью. Электролизом растворов CuCl достигается полная возможность при обыкновенной температуре и приемлемых для практики плотностях тока получить плотный катодный осадок со значительным (95%) выходом по току, считая на одновалентную медь. Опыты были произведены с совершенно чистым анодным материалом и не затрагивали вопроса рафинирования в специальном



Фиг. 18.

[1] P. P. Fedotieff und N. P. Fedotieff. Die elektrolytische Kupferausscheidung aus Kupferchlorürlösungen в Zeitschr. für anorg. und allgem. Chemie B. 173 (1928), Heft 1.

смысле слова. На основании некоторых имеющихся в литературе указаний можно считать возможным получение чистой меди при перер ботке анодов с некоторым содержанием Fe, Ni, Zn и Pb, т. е. того материала, который получается на заводах после окислительной плавки латунных отбросов в шахтных печах или конвертерах и поступает затем на электролитическое рафинирование.

Практическое значение электролиз с применением растворов CuCl получил бы лишь в том случае, если бы было возможно вести рафинирование металла с целью удаления всех тех примесей, какие встречаются в анодной меди и отделяются при электролизе в сернокислом растворе. Исследование G. Hänsel'я показывает, что рафинированием с применением в качестве электролита раствора CuCl нет возможности вполне отделить As и Sb; в катодный осадок переходит почти все серебро анода. Автор нашел, что находящиеся в рафинируемой меди в качестве примеси металлы относятся к катодной поляризации в растворе хлористых солей совершенно иначе, нежели в сернокислом растворе.

ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ МЕДИ ИЗ СПЛАВОВ

Заводская практика часто встречается с необходимостью использования сплавов для получения из них меди и других составных частей. Электролиз давно уже применялся для выделения меди из латуни и бронзы, скопляющихся в виде отработавших частей механизмов, стружек, опилок и т. д. Здесь дело идет о своего рода рафинировании меди, при чем только растворимые аноды помимо меди содержат большой процент других металлов. Выделение меди из латуни — задача относительно простая. Несколько сложнее выделение меди из бронзы при значительном содержании олова (и свинца). Олово и свинец, образуя нерастворимые соединения, покрывают поверхность анодов трудноироводящим ток слоем и влияют на повышение напряжения. Приходится по временам очищать поверхность анодов от этих осадков. Те же нерастворимые соединения, попадая на поверхность катодов, нарушают правильное осаждение меди и вызывают образование наростов. При переработке обыкновенной латуни (30-40% Zn) с некоторым содержанием свинца приходится работать с относительно ограниченной плотностью тока, часто переменять электролит и во время работы умеренно его перемешивать. Привести здесь какие-либо общие правила для переработки медных сплавов не представляется возможным. Все зависит от свойства и числа компонентов. а также от количественного их соотношения в сплаве. Можно ограничиться здесь несколькими примерами.

Отбросы и лом металлов и их сплавов представляют вообще значительную статью оборота металлургических цехов металлообрабатывающих заводов. Мировая война оставила огромное наследство подобных отходов, и в период восстановления нашей промышленности возникла необходимость спешной переработки этих разнообразных материалов.

Электролитическая переработка латуни. Среди медных сплавов латунь является одним из наиболее распространенных. Количество латунных отходов даже при нормальных условиях работы заводов довольно значительно. На одном из наших крупных заводов в начале 1923 года после шестилетнего простоя решено было в виду острой потреб-

ности в чистой м ди восстановить электролиз. Исходным материалом должны были служить преимущественно медноцинковые сплавы. При среднем составе обыкновенной латуни дефицит меди для осаждения на катоде, около 30%, необходимо вводить в электролит из другого источника. Раствор быстро обогащается серноцинковой солью, так что становится необходимым при сколько-либо крупном размере производства перерабатывать большие количества щелоков на соли. Что касается собственно электролиза, то при тщательном уходе, добавлении в ванны меди и поддерживании умеренной плотности тока, 50-60 ампер на кв. метр, становится вначале возможным получение на катоде металла с 99,90% Cu при затрате энергии 0,427 *квч* на 1 *кг*. При значительном обогащении электролита цинком получается менее плотный катодный осадок с 99,7% Cu при затрате 0,672 *квч* на 1 *кг*. [1]

Возникла необходимость производства в большом количестве медного купороса; для этой цели установлен был электролиз раствора серной кислоты (10-15% H_2SO_4) с латунными же анодами при несколько повышенной плотности тока, 100-150 А на *кв. м*. Катодный процесс в этих условиях состоит в выделении водорода и рыхлого падающего на дно ванны осадка меди. Степень использования тока на медь должна определяться по теории процентным содержанием ее в анодном материале. Рабочее напряжение ванн составляет около 1 V. Электролит постепенно обогащается цинком за счет понижения концентрации серной кислоты. Медный порошок может служить для приготовления медного купороса; раствор после цементации цинком концентрируется для получения цинкового купороса. На 1 *кг* выделенной таким образом меди расходуется в среднем 2,25 квч. Большой расход энергии и значительное количество получавшегося цинкового купороса, находившего ограниченное применение, явились слабой стороной описанного способа. На 1 весовую часть меди получается 1,3-1,4 части цинкового купороса. В начале 1924 года, по мысли автора, В. Стендером и Н. Федотьевым разработан и осуществлен был в заводском масштабе электролиз с применением солянокислого раствора. Электролиз ведется в деревянных освинцованных ваннах, которые при надлежащем уходе выдерживают продолжительный срок без ремонта. Электролиз начинается с 10% раствором соляной кислоты и продолжается до понижения концентрации ее до 1%. Раствор с этим содержанием свободного HCl, около 0,3% Cu и около 18% $ZnCl_2$, поступает на усреднение и цементацию металлической меди цинком; после удаления серной кислоты прибавлением $CaCl_2$ и осветления раствор выпаривается до требуемой рынком крепости 46° Боме. Так как рабочее напряжение держится в этом случае в пределах 0,45 — 0,70 V, а медь принимает участие в электролизе в виде одновалентного иона, то расход энергии составляет только 0,5 квч на 1 *кг* меди, т. е. раза в четыре меньше, нежели при электролизе с серной кислотой. Хлористый цинк находил применение для пропитывания шпал. Способ сыграл свою роль на заводе. Установка работала два года в качестве подсобного источника меди для приготовления медного купороса главным образом для добавок при электролитической переработке латуни и бронзы, частью для производства медного купороса на продажу. Со временем на заводе

[1] Ю. Баймаков. Переработка лома и отбросов цветной металлургической промышленности в Трудах I всесоюзного совещания по цветным металлам 1925.

перешли к предварительной, предшествующей электролизу переработке сплавов огненным путем в шахтных печах (ватер-жакетах) с улавливанием окиси цинка. [1]

Переработка мельхиора. В период войны одному из наших заводов, именно Московскому, поставлена была задача использования мельхиоровых пульных оболочек. Сплав содержал кроме меди и никкеля несколько процентов свинца и небольшое количество железа, цинка и сурьмы. После выплавки сурьмянистого свинца и переплавки сплава на аноды содержание в них меди составляло 80-79%, никкеля 19,5-18% и свинца 3-0,5%. Электролит содержал вначале 4-5% меди и 5-8% серной кислоты. Плотность тока держалась в границах 60-80 А на *кв. м.* Раствор находился в работе до повышения содержания никкеля до 4-5%, после чего шел на кристаллизацию. После отделения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ остаток меди можно выделить сероводородом. При небольшом содержании цинка и при невысокой концентрации кислоты таким же способом можно выделить цинк. Расход энергии на 1 *кг* меди изменяется от 0,427 до 0,610 квч, что находится в зависимости от изменения рабочего напряжения от 0,25 до 0,75 V (образование на аноде серносвинцовой соли). Пополнение электролита медью производилось за счет добавления раствора в серной кислоте того же мельхиора, предварительно обожженного в пламенной печи. На одну весовую часть меди получается одна весовая часть сернониккелевой соли. На названном заводе в 1916/17 году перерабатывалось мельхиора от 17 до 33 *т* в месяц. В 1921/22 г. производительность возросла до 80-100 *т* в месяц. Электролитический процесс требует внимательного надзора; осадок меди часто портится.

Переработка бронзы. Лом бронзы быстро плавят в пламенной печи. Аноды имеют состав 85-90% Cu и 10-12% Sn; кроме того бывает несколько процентов Zn. При анодной поляризации рассматриваемых сплавов олово переходит в раствор в виде оловянной кислоты, которая преимущественно попадает в шлам, частью покрывает аноды, частью остается во взвешенном состоянии в электролите. Присутствие оловянной кислоты, как показал опыт, оказывает благоприятное действие на катодный осадок меди; металл выделяется ровным мелкозернистым. Но в случае понижения содержания меди в электролите шлам забивает неровности и поры. Раствор беднеет медью медленнее, чем при переработке мельхиора. По временам добавляют медного купороса. Когда аноды покрываются значительным слоем шлама и напряжение повышается, их приходится периодически очищать щетками. Расход энергии при плотности тока 70-80 А на *кв. м* около 0,36 квч на 1 *кг* меди. В средине двадцатых годов заводы — Московский Электролитический и Ленинградский перерабатывали соответственно 100 и 67 *т* бронзы в месяц. Медь Ленинградского завода содержала 99,92% Cu. Получавшийся шлам содержал 30-50% олова, 10% сурьмы и 9-12% меди. После обжига из него можно извлечь серной кислотой медь и часть сурьмы. Остаток может служить для приготовления соединений олова или металлического олова. [2]

---

[1] W. Stender. Die elektrolytische Verarbeitung von Messingabfällen in salzsaurer Lösung. Zeitschr. für anorg. und allgemeine Chemie, B. 159 (1926), Heft 1 u. 2.

[2] См. В. Стендер. «Переработка оловянных отходов» в Вестнике Металлопромышленности, 1928, № 7 — 8.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ

Было уже упомянуто о неудачных опытах применения купферштейна непосредственно в виде (растворимых) анодов. Неудачи эти привели к испытанию другого способа электролиза. Сименс и Гальске пробовали осаждать медь с применением угольных анодов из растворов, извлекаемых кислыми щелоками $Fe_2(SO_4)_3$ из обожженного медного колчедана. Обжиг последнего ведут с такой осторожностью, чтобы, не затронув Cu_2S, перевести сернистое железо в Fe_2O_3. Тогда при выщелачивании

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S.$$

Профильтрованный раствор поступал на электролиз. Анодное и катодное пространство разделялись диафрагмой из джутового полотна. Электроды располагались горизонтально. Катодами служили прикрепленные к нижней части досок медные листы; угольные аноды помещались под ними на дне ванны. При электролизе на катоде выделяется медь, на аноде $Fe^{\cdot\cdot}$ окисляется в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Напряжение на ванну составляло всего 0,7 V. Так как потребная для выщелачивания руды серножелезная соль при этом регенерируется, то получается своего рода круговой процесс.

Как ни остроумен этот способ, давший в малом масштабе хорошие результаты, но заводского испытания он не выдержал. Невозможно было на практике вести обжиг колчедана до намеченного предела. Наряду с окисью железа может получиться окись меди. При выщелачивании она будет нейтрализовать кислоту с выделением из раствора основной серножелезной соли.[1] Не имел успеха также способ Höpfner'а, предложившего обрабатывать полусернистую медь содержащим $CuCl_2$ раствором поваренной соли и выделять из раствора медь электролизом.

Несмотря на подобные неудачи, дело извлечения меди электролизом параллельно с мокрым путем обработки руд нельзя было считать безнадежным. Примером более удачного решения задачи мог служить способ Лащинского.

О способе Лащинского. Лащинский при электролизе сернокислого раствора со свинцовыми анодами плотно обертывает последние хлопчатобумажной тканью или фланелью. Этот простой прием — помешать доступу железных солей к аноду — оказывает поразительное действие. Медь может быть в значительной степени выделена из щелоков при хорошем использовании тока. То расслоение растворов, которого Сименс и Гальске хотели достигнуть горизонтальным расположением электродов, здесь осуществляется при вертикальном их положении. В момент начала прохождения тока у анода находится тот же раствор, что и везде. Под действием тока катионы, следовательно и $Fe^{\cdot\cdot}$, переносятся к катоду, тогда как SO_4'' подвергается разряду на аноде. По истечении короткого времени все железо исчезает из непосредственной близости к аноду, и последний остается окруженным лишь раствором серной кислоты.

Таким образом в дальнейшем исключается анодное окисление закиси железа в окись, и раствор $FeSO_4$ представляется совершенно безвредным

[1] Однако, в новейшее время, с конца двадцатых годов, способ этот, повидимому, с успехом применен для извлечения меди из смешанных руд обществом Inspiration Copper Co в Америке (Arizona).

для электролиза, как при рафинировании меди. Соль железа может проникнуть к аноду только путем диффузии. Время для такого прохождения через диафрагму зависит от толщины последней. Если силу тока установить так, чтобы железо путем переноса ионов так же скоро удалялось, как оно может диффундировать, то анод останется свободным от $Fe^{\cdot\cdot}$. Отсюда следует, что чем ниже сила тока, тем толще должна быть диафрагма (обертка анодов). Диафрагма выполняет свое назначение, однако, только тогда, когда она плотно прилегает к анодам. Если она висит свободно или если она расположена натянутой на рамы, на некотором расстоянии от анода, то диффузия поддерживается при этом течением и перемешиванием жидкости в такой мере, что $Fe^{\cdot\cdot}$ достигает анода, окисляется и вызывает осложнения. Попеременное окисление $Fe^{\cdot\cdot}$ у анода и восстановление $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ у катода обусловливают большую потерю тока. Кроме того $Fe_2(SO_4)_3$ растворяет значительное количество осажденной уже меди и понижает вообще качество катодного осадка. Медь выделяется в присутствии серножелезной соли хрупкой, менее ценной. Если же обертки прилегают плотно к анодам, то последние остаются окруженными постоянным слоем одного и того же электролита; электролиз можно вести тогда почти с теоретическим выходом даже в том случае, если содержание железа в растворе вдвое превышает количество меди. Плотное прилегание обертки не препятствует свободному удалению кислорода. Оболочки обладают своеобразной прочностью. Если они все время остаются в растворе, то выдерживают продолжительную работу; их приходится сменять самое большее раз в год. Если же их часто вынимают из ванны, то они быстро разваливаются. При применении нерастворимых анодов вообще нет необходимости вынимать их из ванны.

При применении в качестве анодов свинцовых листов они быстро переходят с поверхности в перекись свинца, которая отлагается в виде твердого слоя. При таких анодах рабочее напряжение на ванну довольно значительно, например, при плотности тока 100 A надо считать 2,25-2,50 V. При средней степени использования тока 93% на 1 *кг* меди потребуется в среднем 2,16 квч (по измерениям у зажимов ванны). Если же принять во внимание потери в проводах и генераторе, то можно считать круглым числом на 1 *кг* меди 2,36 — 2,58 квч.

Первая установка по способу Лащинского, которую выполнили Лащинский и Stoeger, находилась при руднике Медянка близ Кельц в Польше, недалеко от Германской и Австрийской границ. [1] Из рудника добывались медный блеск, лазурит, малахит и медная зелень. Извлекаемая руда довольно богата; минимальное содержание меди 15%, максимальное 45%. Успех в разрешении задачи извлечения меди в настоящем случае надо приписать сотрудничеству специалистов как по электрохимической, так и по металлургической части.

Так как большая часть руды сернистого характера, то для дальнейшего выщелачивания меди необходим предварительный обжиг. Приходилось выработать соответственный способ обжига, в результате которого не оставалось бы нерастворимой сернистой меди; с другой стороны, не могло бы переходить в раствор и значительного количества железа.

Катодный осадок обнаруживал все свойства хорошей электролитической меди, получаемой при невысокой плотности тока. Так как при выщела-

[1] Billiter. Technische Elektrochemie. II Aufl. B. I, (1923) — 93.

чивании обожженной руды мышьяк, сурьма и висмут могли переходить в раствор разве лишь в виде следов, то условия для получения хорошего катодного осадка были очень благоприятны. Присутствие в руде железа, цинка, свинца и т. п. равным образом не оказывало вредного влияния. Установка находилась в работе несколько лет.

Вторая установка по этому способу работала недалеко от Каркаралинска, Семипалатинской области.[1] Завод проектирован был всего на 170 *т* меди в год. Руды принадлежат почти исключительно к охристым с кварцевой породой. Содержание меди составляет лишь 3-5%. Обжига следовательно не требовалось. При выщелачивании раствор обогащается лишь до содержания меди 0,96-2,5%, при электролизе — вырабатывается до содержания 0,46-0,64%. Несмотря на это металл осаждается хорошего качества. Получавшаяся медь содержала 99,920% Cu, 0,005% Fe и 0,033% Pb. Экономические результаты оказались благоприятными.

Практика этих двух, правда небольших, установок давала обнадеживающие результаты.

Электролитическое получение меди из руд в Чили.[2] В 1914-1916 годах возникло в Chuquicamata (Chile Exploration Co) крупнейшее предприятие по электролитическому получению меди непосредственно из руд, которые без всякой особой подготовки кроме механического измельчения могут быть подвергнуты выщелачиванию. Порода содержит: брахантит $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$; халантит $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и атакамит $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Средний анализ дает следующие результаты:

H_2O	0,30%	HNO_3	0,05%	MgO	0,24%
SiO_2	67,48	SO_3	0,76	MnO_2	0,02
CaO	0,61	S	0,93	Na_2O, K_2O	4,30
Cu	2,66	Al_2O_3	13,39	Потери от прок.	6,80
Cl	0,40	Fe_2O_3	1,36		

Выщелачивание производится в больших бетонных резервуарах, выложенных внутри смесью из 25 частей асфальта и 75 частей кварцевой (или гранитной) муки. На расстоянии 10 *см* ото дна в каждом резервуаре находится решетка со слоем коксового порошка и волокнистого материала. При обработке породы раствор нагревают до 50° C и оставляют просачиваться через вышеуказанный фильтр. Нерастворимый в воде брахантит уже на холоду легко растворяется в 8-10% серной кислоте, не образуя никакого трудно отфильтровываемого шлама; он не содержит ни сурьмы, ни висмута, но заключает немного хлористых и азотнокислых солей. Выщелачивание производится по принципу встречного тока. Выходящий из электролитических ванн раствор действует прежде всего на частью уже выщелоченную породу. Этот электролит из ванн имеет следующий средний состав (граммы в литре):

Cu	14,2	As	0,188	Pb	0,018
Cl	0,43	Sb	0,028	Sn	0,025
Fe	4,2	Cd	0,68	Mn	0,061
SO_4	171,3	Mg	3,10	H_2SO_4 своб.	72,9
HNO_3	10,38	Na	19,05	Уд. вес	1,175
Al	1,65	K	2,63	—	—

[1] Billiter в вышецитиров. книге. Подробнейшее описание и способ работы дает инж. Земницкий в Горн. Журн., 1912, 111-137.

[2] Billiter. Die neueren Forschritte der techn. Elektrolyse 1930, 48-54; G. Eger в Engelgardt's. Handbuch der techn. Elektrochemie 1 B., 2 Teil, 271-282; там же о других американских установках.

Как видно из анализа, содержание железа в растворе довольно ограничено. Железо лишь частью попадает из руды, большею же частью из цементной меди. Выщелачиванием получают раствор с содержанием 46 *г* Cu и 3 *г* Cl в литре; в руде остается около 0,117% меди. Обработкой во вращающихся барабанах с цементной медью раствор, поскольку это возможно, освобождается от хлора; около 80% растворенного хлора выделяется в виде трудно растворимой CuCl. Одновременно происходит восстановление всегда присутствующей соли $Fe_2(SO_4)_3$. После отстаивания в больших бассейнах сливают осветленный раствор и отправляют его в электролитические ванны. В электролитическое отделение поступает раствор с содержанием около 5% Cu, 2,5-3% H_2SO_4, около 0,035-0,04 *г* в литре хлора и небольшого количества азотной кислоты. Этот раствор до поступления на электролиз разбавляют частью уже обедненным медью электролитом до содержания 24 *г* Cu в литре. Электролиз производят с плотностью тока 120 A на *кв. м*. Железобетонные внутри асфальтированные ванны имеют размеры: 5,70 *м* в длину, 1,05 *м* в ширину и 1,50 *м* в глубину; устанавливаются они группами по 16 каскадами. Средняя температура электролита 42° C; циркуляцию раствора регулируют таким образом, что через ванны протекает 800 литров в минуту. К суточно перемещаемому объему, около 500 *куб. м*, ежедневно прибавлялось 2,5 *кг* клея. Катоды имеют 94 *см* в ширину и 127 *см* в высоту. В ванне вначале находилось 44 анода и 43 катода, впоследствии с уменьшением расстояния между электродами перешли к 55 анодам и 54 катодам. Нагрузка ванн изменялась с 10 000 до 13 700 A, так что катодная плотность тока составляет около 115 A. При расстоянии между срединами анодов 10,2 *см* среднее напряжение на ванне составляет 2,253 V. При выходе по току 88,4% расход энергии на 1 *кг* меди составляет 2,15 квч. Сближение электродов можно было предпринять только тогда, когда удалось поддерживать на невысоком уровне содержание в электролите железа. Улучшение способа выщелачивания, очищение цементной меди, а главное применение соответственного анодного материала дало возможность держать количество железа в растворе на уровне 4-6 *г* в литре. Предприятие было в конце двадцатых годов расширено.

Выбор надлежащего материала анодов представил большие затруднения. Присутствие в электролите хлора и азотной кислоты исключают применение свинца. Вначале пользовались привозными из Германии магнетитовыми анодами, которые были дороги, подвергались часто поломкам (не говоря уже о бое при транспорте) и определяли повышение напряжения при работе. Применение железокремневого сплава (duriron с 13-15% Si) также не дало удовлетворительных результатов. На 100 *кг* осажденной меди расходовалось 5-10 *кг* анодного материала; электролит быстро обогащался содержанием железа. Наконец, после продолжительного исследования применения разных сплавов Colin Fink предложил в качестве анодного материала сплав под названием chilex. Чилекс представляет сплав Fe, Cu и Si (с небольшой кроме того примесью Mn, Pb, Sn и друг.); в главном сплав может быть представлен формулой $Cu_2Si \cdot FeSi$. Приготовление сплава требует специальных предосторожностей. Этот анодный материал расходуется всего в количестве около 1% от осажденной меди. Одновременно примерно на одну треть повышается выход меди.

С выделением меди при электролизе не идут очень далеко, как это можно

усмотреть из вышеприведенного анализа. От этого частично обезмеженного раствора около 85% поступает на обработку новой партии руды, из остальных 15% медь частью удаляют электролизом, остальное количество выделяют железом. Электролитически выделенная медь служит для приготовления анодов, цементная — для удаления из сырых щелоков хлора. В 1917 г. из 117,5 миллионов *т* руды извлечено было 186 000 *т* меди.

Другие современные предприятия. В новейшее время два подобных, но значительно меньшей производительности завода сооружены были в Сев. Америке и еще один — в Южной.

Кроме американских заводов в течение нескольких лет успешно работает один завод в Африке, в Бельгийском Конго, общ. Union Minière du Haut Katanga. На экстракцию серной кислотой поступают руды с содержанием 5-7% Cu. На электролиз идет очищенный раствор с содержанием железа не выше 6 *г* на литр, что позволяет получать хорошую катодную медь с выходом по току около 85%. Очищение от железа достигается нейтрализацией части растворов избытком руды, при чем осаждаются гидраты окиси железа и гл. нозема. В отделении электролиза находится около 160 ванн из бетона с облицовкой из асфальтовой мастики. 144 ванны предназначены собственно для производства катодной меди, а 16 остальных для приготовления основных катодов. Ванны распределены в две группы, каждая питается током в 8500 A при 470 V. Каждая ванна содержит 3 группы электродов, всего 151 анод из сурьмянистого свинца и 144 катода; названные 3 группы находятся в последовательном соединении. Расстояние между электродами 60 *мм*. Производство основных катодов выполняется совершенно отдельно с применением растворимых анодов.

В сутки обрабатывается 1600-1800 *т* руды с вышеуказанным содержанием меди. Потребление серной кислоты на тонну производимой меди 750 *кг*. Суточное производство катодной меди 80-90 *т*. Плотность применяемого тока 80-100 A на *кв. м*. Рабочее напряжение на ваннах 2,1-2,2 V. Рабочее напряжение на ваннах для приготовления основных катодов 0,4 V. Выход по току в производственных ваннах 85%. Циркуляция электролита 25-30 *л* в минуту. Расход энергии на 1 *т* меди около 2000 квч. Катоды весом около 55 *кг* вынимаются каждые 10-15 дней.

СОВРЕМЕННОЕ МИРОВОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ

По размерам производства медь среди нежелезных металлов занимает первое место. В 1929 году мировая выработка равнялась 1 885 000 *т*; в 1930 г. это количество несколько понизилось. Не менее четырех пятых всей годовой выработки подвергается электролитическому рафинированию. Из остального большой процент падает ныне на медь, получаемую электролизом непосредственно из руд. Рафинирование сосредоточено преимущественно в САСШ. В 1902 году там произведено было 278 860 *т* электролитической меди. Через четверть века это производство возросло в $4^1/_2$ раза (в 1926 году 1 239 788 *т*). Возможная годовая производительность действующих ныне заводов в Соед. Штатах и Канаде приведены в нижеследующей таблице (в метрических тоннах):

[1] R. Sevin в Journ. du four électrique, 1932, № 2, 51 — 53 с иллюстрациями.

Компании	Место	Метр. тонн
С.-Ам. Соед. Штаты:		
American Metal Co, Ltd	Carteret, N.J.	185 000
American Smelting & Refining Co	Baltimore, Md.	326 000
American Smelting & Refining Co	Maurer, N.J.	109 000
American Smelting & Refining Co	Tacoma, Wash.	100 000
Anaconda Copper Mining Co	Great Falls, Mont.	147 000
Nichols Copper Co	El Paso, Tex.	91 000
Nichols Copper Co	Laurel Hill, N.Y.	227 000
Raritan Copper Works	Perth Amboy, N.J.	245 000
		1 430 000
Канада:		
Canadian Copper Refiners, Ltd	Montreal East, Que.	59 000
Consolidated Mining & Smelting Co	Trail, Br. Col.	22 700
Ontario Refining Co, Ltd	Copper Cliff, Ont.	109 000
		190 700

По данным американской статистики в том же году мировое производство рафинированной меди составляло круглым числом 1 760 000 *т*, из которых 86,5% приходилось на электролитическую медь. На долю САСШ падало 1 050 000 *т*, т. е. около 60%. Канада занимает ныне второе место.

Прогресс в деле рафинирования меди в Америке в текущем столетии выразился почти исключительно в расширении масштаба производства, механизации отдельных операций, мерах по сокращению расхода энергии. Особенное внимание обращено было на более совершенное использование побочных продуктов производства. Крупные размеры приняла переработка шламов на американских заводах. Пламенные печи для плавки строят мощностью до 20 *т*. Введены пылеуловители Cottrell'я. Количество добываемого из шламов серебра превышает ныне 10 000 *т*, золота 100 *т*. Кроме того получается около 40 000 *т* мышьяка, некоторое количество платины и палладия, свинцовых, никкелевых и сурьмяных соединений, также селена и теллура.[1]

В Европе крупнейшим предприятием является бельгийский завод в Oolen на 75 000 *т* общества Société générale metallurgique de Hoboken. В Германии завод в Гамбурге общества Norddeutsche Affinerie дал в 1930 г. 70 000 *т*. Недавно пущенный близ Гамбурга завод общества Zinnwerke Wilhelmsburg пока рассчитан на 50 *т* в сутки (18 000 *т* в год); намечается расширение втрое. В 1922 г. построен был завод в Испании на 8 000 *т*.

В Японии электролитическое рафинирование установлено было сравнительно давно. По докладу Naoto Kameyama на 5 международном конгрессе по электричеству в Париже, в Японии 6 существующими заводами произведено было 78 000 *т* электролитической меди. Приме-

[1] S. Skowronsky Twenty-five Years Progress in the electrolytic Refining of Copper в Trans. of the Americ. Electrochem. Soc. LI (1927), 139—145.

няется параллельная система; только на одном заводе, и то в небольшом размере, пользуются способом последовательного включения электродов. Шлам перерабатывают на благородные металлы; получают также селен и медный купорос. На некоторых заводах электролизом готовят непосредственно листовую медь (горизонтальные полупогруженные вращающиеся катоды). [1]

В недавнее время рафинирование меди установлено в Австралии. Завод в Тасмании построен на 10 000 *т*.

Крупным успехом послевоенного периода является разработка и значительное развитие производства катодной меди непосредственно электролизом щелоков от обработки руд. Дело это получило развитие преимущественно в Америке, частью в Африке. Некоторые сведения приведены в нижеследующей таблице. [2]

Комиания	Место	Меди в руде %	Годовая производит. в тоннах
С.-Ам. Соед. Штаты:			
Inspiration Consolidated Copper Co . .	Inspiration (Arizona)	1,019	30 200
Calumet & Arizona Mining Co	Ajo (Arizona)	1,25	16 300
Южная Америка (Чили):			
Chile Copper Co (во влад. Anaconda Co)	Chuquiquamata	1,592	136 000
Andes Copper Co	Potrerillos	1,481	31 800
Африка (Бельг. Конго):			
Union minière du Haut Katanga . . .	Panda	6,54	27 200
		—	241 500

Россия до войны занимала по производству меди в мировой промышленности седьмое место (САСШ, Япония, Испания и Португалия, Чили, Мексика, Канада, Австралия и Азия). При мировом производстве в 1913 году 1 005 978 *т* на долю России приходилось 34 316 *т*. Производственными районами являлись Урал, Кавказ и Сибирь; небольшое количество меди (около 1500 *т*) доставляли химические заводы. Электролитическое рафинирование производилось на 5 заводах. Наиболее крупным был на Урале, с годовой производительностью около 10 000 *т*. Завод находился на уровне техники того времени (каскадная система ванн, способ Walker'a). Завод в Петербурге мог производить до 8000 *т*., Московский, построенный по образцу петербургского, имел производительность до 5 000 *т*., Богословский и завод на Кавказе рассчитаны были каждый на выработку около 2500 *т*. Оборудование перечисленных заводов почти

[1] Les industries électrochimiques au Japon в Journ. du four électrique 1932, № 8, 289.

[2] G. Eger. Chemiker Zeitung 1932, № 50, 491; также в Zeitschr. für Elektrochemie XXXVIII (1932), № 12.

обеспечивало возможность рафинирования всей добывавшейся в то время меди. Ввезено было (преимущественно электролитической) меди в 1913 году 6 500 *т*.

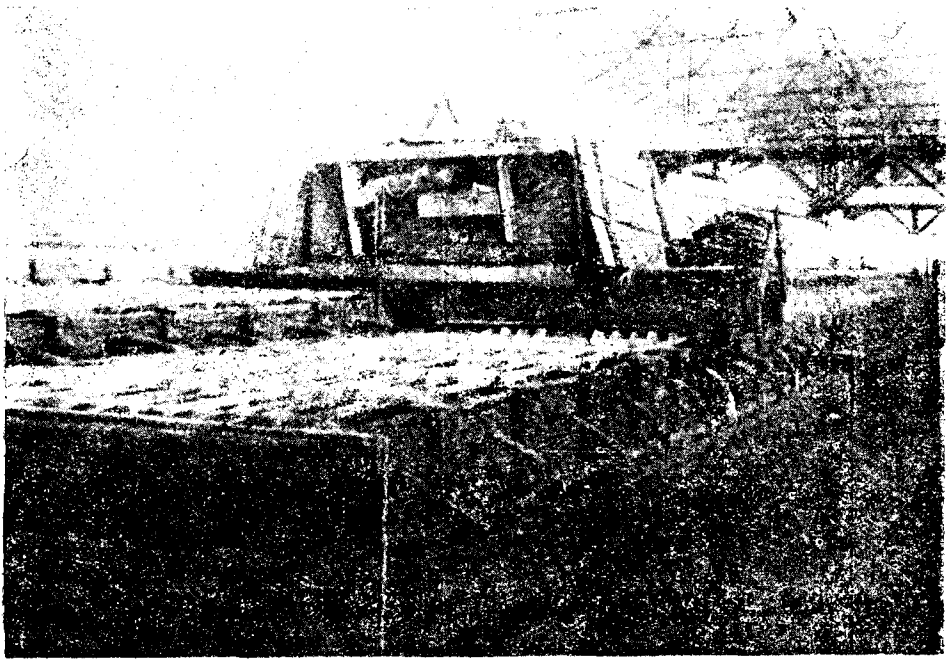
В намечаемых перспективах развития в СССР производства нежелезных металлов меди, естественно, отводится первое место. В 1931 году меди (без вторичного металла) было добыто около 60 000 *т*. Во второе пятилетие намечается значительное расширение. Реконструкция нашей металлопромышленности предусмотрела также соответственное развитие электролитического рафинирования меди. Из прежних заводов работают Ленинградский, Московский и Уральский; Богословский завод сгорел во время войны.

Ленинградский завод был построен в 1897 году для производства медных труб по способу Elmore. В 1903 году было построено и оборудовано первое отделение электролиза для рафинирования меди. Вначале и до недавнего времени электролиз производился в ваннах европейского типа с воздушным перемешиванием растворов. В 1929 году один из трех корпусов был реконструирован. Установлены новые ванны Walker'а в три уступа. Аноды—весом около 140 *кг*. Перемещение растворов производится центробежными насосами. Плотность тока — 200 А на *кв. м*. Возможная производительность около 10 000 *т* в год. Перерабатывалась преимущественно своя медь из отбросов и соров, частью уральская. Переработки шламов и регенерации растворов не производилось. Растворы перерабатывались на поступающий в продажу медный купорос. Цех электролиза предназначен к закрытию.

Московский электролитический завод был построен в 1913 году по типу Ленинградского. В последние годы был реконструирован и значительно расширен до возможной производительности 30 000 *т* в год. Ванны по системе Walker'а расположены в 2 уступа. Растворы подогреваются острым паром; перемещаются воздухоподъемниками. На заводе имеются ванны двух размеров: старые на 7 анодов (того же размера, что и на Красном Выборжце); новые на 21 анод. Первые установлены по 4 в каскаде, вторые по 2. Плотность тока около 150 А на *кв. м*. Для выгрузки и загрузки электродов имеются мостовые электрические краны (как и на Красном Выборжце). Переработки шламов не производится.

Кыштымский, построенный в 1910 году, ныне имеет годовую производительность до 18 000 *т*. Ванны Walker'а имеют размеры 1,94 × × 0,185 *м* при глубине 1,06 *м*. Размеры анодов 0,94 × 0,63 *м*. Ряды ванн, расположены вдоль стен тремя уступами в общем помещении, обслуживаются мостовыми кранами. Установлено 24 серии, каждая из трех рядов по 11 ванн. Над ваннами, фиг. 19, виден перемещаемый краном стол для подготовки основных катодов. Перекачивание растворов производится центробежными насосами, имеются напорные баки. Раствор подогревается до 50°. Отливка металла механизирована; имеются 2 различные машины для анодов и 2 машины Walker'а для вайербарсов. Существует переработка (довольно богатых) шламов. Шламы с содержанием в сыром виде до 25-30% благородных металлов после промывания в классификаторе и обработки разбавленной серной кислотой в баке с механической мешалкой поступают на окислительный обжиг в муфельной печи. Плавка па дорэ производится в небольшой круглой печи. Металл по отливке в формы анодов отправляется на переработку в центральный рафинировочный завод. Для улавливания селена из газов муфельной печи установлен аппарат Котрелля.

Продолжительные соображения об устройстве центрального электролитического завода на Урале привели к постройке завода. [1]



Фиг. 19.

Этот завод, производительностью до 100 000 *т* в год, должен стать крупнейшим в Европе. По проекту намечено 128 серий, по 12 ванн в каждой, всего 1536 ванн. Ванны располагаются по системе Walker'а по 2 в каскаде; размер ванны 3,7 × 0,97 *м* при глубине 1,1 *м*. В каждой ванне помещается 29 анодов 0,82 × 0,82 *м*. При общей силе тока 7 000 А, плотность его принята в 168 А на *кв. м*. Циркуляция электролита производится посредством центробежных насосов. На заводе намечено устройство мастерской для переработки шлама на дорэ. [2]

По той же системе проектируется постройка (пока не начата) завода на Кавказе на 15 000 *т* годовой производительности. Намечена высокая плотность тока (240 А).

---

[1] Перед составлением проекта предметом продолжительных обсуждений был выбор способа. Отголоском этого является доклад К. И. Штуцера на Втором Всесоюзном Совещании по цветным металлам в 1927 году. Автор сравнивает два варианта завода на 50 000 *т* (с применением параллельной системы и системы последовательного включения электродов). См. доклады в т. И, 446-460.

[2] А. Бургах. Электролиз меди 1933.

РАФИНИРОВАНИЕ СЕРЕБРА

Электролитическое рафинирование серебра (и золота) давно уже окончательно вытеснило применявшиеся раньше способы разделения благородных металлов помощью концентрированных серной и азотной кислот. Электролизом рафинируют как благородные металлы, получаемые из анодного шлама (см. выше), так и серебро и золото другого происхождения.

Основания для введенного в конце прошлого века сначала в Америке, а затем перенесенного в Европу, рафинирования серебра установлены были Möbius'ом. В качестве электролита пользуются здесь легко растворимой солью $AgNO_3$. При сравнительной дороговизне электролита берут значительно разбавленный раствор, а для повышения электропроводности прибавляют небольшое количество азотной кислоты. Из такого раствора серебро осаждается в виде легко разветвляющихся и непрочно держащихся на катоде кристаллов. Кристаллы быстро разрастаются по направлению к аноду и, если не будут непрерывно удаляемы, могут причинить короткое замыкание электродов. При удалении же кристаллов соскабливанием и предоставлении им падать на дно ванны необходимо принять меры к тому, чтобы не происходило загрязнения их анодным шламом. Аноды поэтому отделяются подходящими диафрагмами. При анодном растворении серебра наблюдается образование в некоторой мере тончайшего осадка серебра, попадающего в шлам. Этот осадок, повидимому, такого-же происхождения, как при анодном растворении меди и золота. Вероятно это образование соединений серебра низшей валентности, которые затем распадаются с выделением металлического серебра.[1]

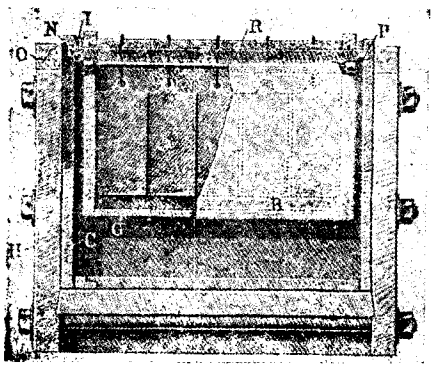
В сыром серебре всегда находятся в небольшом количестве медь, золото и платина. Последние металлы остаются в шламе, а медь вместе с серебром переходит в раствор. Так как потенциал серебра по отношению к нормальной концентрации $AgNO_3$ равен 0,771 V и на 0,463 V положительнее потенциала меди, то постепенное и даже значительное обогащение электролита медью не препятствует даже при повышенных плотностях тока осаждению на катоде совершенно чистого серебра.

Электролит представляет раствор 1,0-1,7% $AgNO_3$ с содержанием около 1,0% свободной азотной кислоты. Катодная плотность тока равняется около 250 A на *кв. м.*, напряжение между электродами около 1,5 V. При указанных условиях и перемешивании электролита содержание в нем меди может быть без вреда для чистоты катодного осадка поднято до 4-5%. Частичной заменой электролита по временам чистым раствором серебряной соли держат количество меди в умеренных границах, например, 35-40 *г* в литре, а также заботятся о том, чтобы не слишком понижалось содержание серебра. В случае значительного изменения отношения Ag/Cu в электролите в неблагоприятную сторону необходимо

[1] W. Schopper в Engelhardt's Handbuch der Technisch. Elektrochemie I, B. 2, Teil 1932, 25.

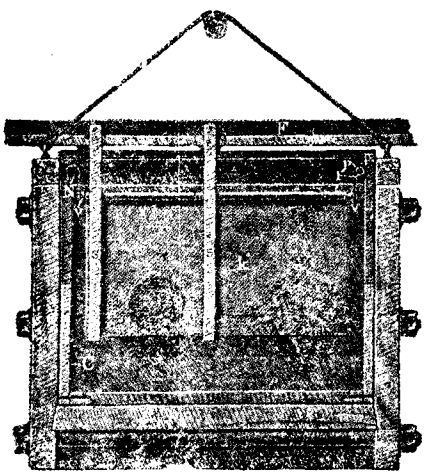
понижать плотность тока для обеспечения получения на катоде чистого серебра.

Если бы осаждение серебра на катоде происходило с теоретической степенью использования тока, то при анодном растворении наряду с серебром также и меди вскоре все серебро из электролита должно было бы исчезнуть. При однопроцентном растворе $AgNO_3$ этого можно было бы ожидать уже при концентрации $Cu^{\cdot\cdot}$, равной 31,8/107,8, или около 0,3%. В действительности концентрация $Cu^{\cdot\cdot}$ может быть раз в 10 выше без заметного обеднения электролита ионом серебра. Несомненно, что на катоде происходит некоторая потеря тока, компенсирующая анодную потерю (т. е. растворение меди). Этот катодный процесс состоит в восстановлении азотной кислоты. В этом находит себе объяснение тот факт, что при более значительном обогащении раствора медью приходится добавлять к нему азотной кислоты, которая, конечно, сама по себе, не может иметь никакого влияния на возможность перехода меди в катодный осадок.

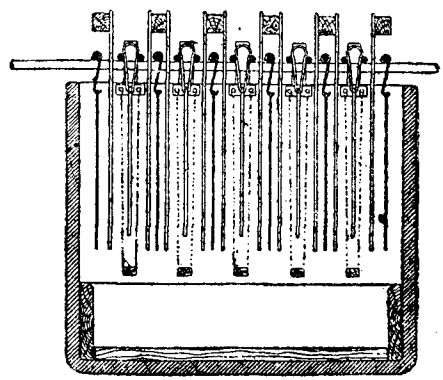


Фиг. 20.

Способ Möbius-Rössler'a. Аппарат для рафинирования в той конструкции, какую ему придал Rössler, имеет следующий вид фиг. 20, 21 и 22.[1] Длинный, осмоленный внутри деревянный резервуар (ныне



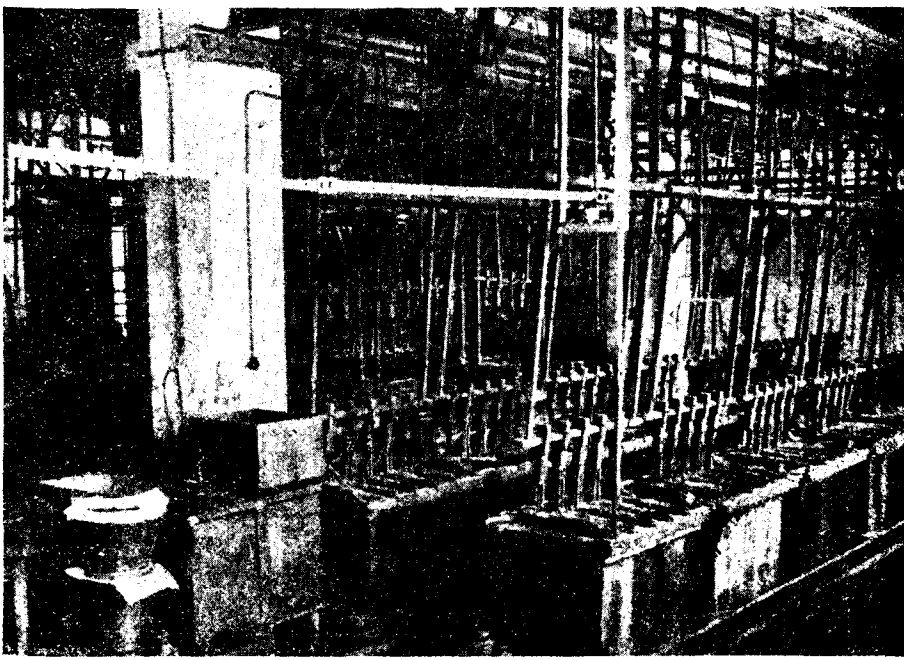
Фиг. 21.



Фиг. 22.

[1] Сведения исторического характера и описание практики у Borchers'a. Elektrometallurgie, III Aufl. (1903)—317. См. также П. Федотьев. Современное состояние химической и электрохимической промышленности на континенте Европы 1907—187; Förster. Elektrochemie wässeriger Lösungen, III Aufl., 528 (1922); Billiter в вышецитирован. сочинении I. 109-124; Betts. Bleiraffination durch Elektrolyse 910-1181; G. Eger. Das Scheiden der Edelmetalle durch Elektrolyse 1929.

применяют керамиковые ванны) разделен при помощи поперечных стенок на несколько отделений, каждое из которых является совершенно независимым от соседних. Эти отделения образуют ряд последовательно включаемых ванн. Фиг. 22 представляет часть продольного разреза, фиг. 20 — поперечный разрез. В каждом отделении подвешено по несколько рядов анодов и катодов. Аноды *a* представляют плитки сырого серебра, размерами около 9 × 20 *см* и толщиной 0,5-1,0 *см*; содержание в них серебра около 95%. Пять плиток подвешены в один ряд, а ряды соединены с проводами параллельно. Аноды окружены натянутыми на деревянных рамках полотняными чехлами (диафрагмами) *B*, в которых собирается

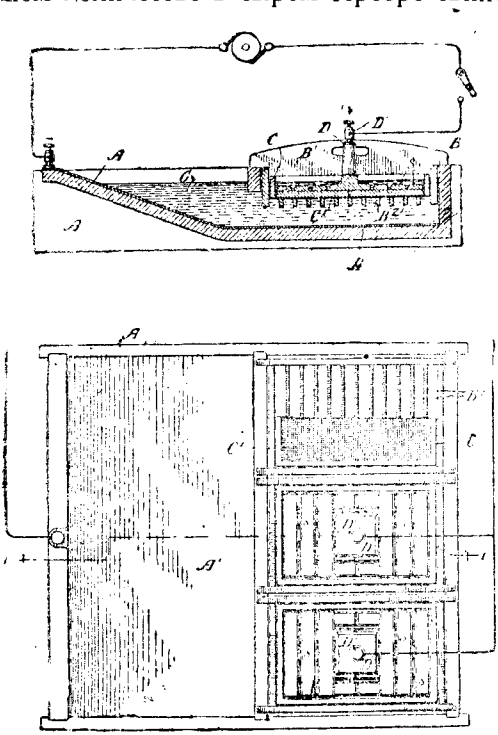


Фиг. 23.

шлам (золото, платина, остатки анодов). Катоды *K*, расположенные между каждыми двумя рядами анодов, а также по краям отделения, представляют тонкие листы чистого серебра (50 × 25 *см*). Для постоянного счищения кристаллов с поверхности катодов вдоль последних периодически движутся деревянные вилки или гребки *S* (фиг. 21). Гребки эти служат одновременно и для перемешивания электролита. Чтобы кристаллы не приставали плотно к катодам, последние смазываются маслом. На дне ванны помещается коробка *C* с покрытым полотном решетчатым дном, на котором собираются кристаллы серебра; раз в сутки решетку вынимают. На фиг. 23 представлен общий вид р ф нировочного отделения с керамиковыми ваннами в Гамбурге (Norddeutsche Affinerie). [1]

[1] В С.-А.С. Штатах применяется несколько иное устройство аппаратов, также предложенное Möbius'ом. Аппараты более сложны и не столь практичны. Эта конструкция предназначена для собирания кристаллов серебра без необходимости перерыва электролиза.

Рафинированное серебро представляет почти хмически чистый металл (иногда содержит сотые доли % меди). Промытые и высушенные кристаллы сплавляют в графитовых тиглях, посыпая сверху небольшим слоем порошка кокса. Металл отливают в слитки или гранулируют вливанием тонкой струей в холодную воду. В гранулированном виде серебро идет на химические заводы. Когда в электролите соберется много меди, то его перерабатывают на соль меди, осадивши предварительно серебро медью. Наряду с медью в раствор переходят также находящиеся часто в небольшом количестве в сыром серебре свинец и висмут. Теллур оказывается в анодном шламе. Теоретически один ампер-час выделяет 4,025 *г* серебра. При рабочем напряжении 1,5 V должно выделяться 2,55 *кг* серебра на квч при условии 95% использования тока. На 1 *кг* серебра при том же условии требуется 0,3912 квч.



Фиг. 24 и 25.

Аппарат Balbach. На некоторых американских заводах применяются очень простые по конструкции аппараты с горизонтальным расположением электродов. Фиг. 24 и 25 представляют поперечный разрез и вид сверху подобной ванны Balbach'а. Ванной служит неглубокий *керамиковый* резервуар квадратной формы, около 0,75 *кв. м* площадью. Катодом являются полудюймовые плитки из ачесоновского графита, которыми выложено дно ванны. Аноды из рафинируемого металла в виде тонких четырехугольных пластинок, заключенных в полотняные чехлы, располагаются в трех деревянных, подвешенных над электролизером рамах (решетках). Само анодное пространство представляет открытую сверху, снабженную внизу решетчатым дном коробку. Вместо заключения анодов в чехлы на решетке может помещаться полотняная диафрагма. Анодный шлам собирается над рафинируемым металлом и, следовательно, при продолжающейся работе повышает сопротивление ванны. Кристаллы серебра осаждаются преимущественно на расположенной непосредственно под анодами поверхности катода. Промежуточное пространство должно допускать выгребание кристаллов, которое во избежание коротких замыканий необходимо производить возможно чаще. При удалении серебра происходит одновременно перемешивание электролита. Хотя электролит в этом случае поддерживается несколько высшей концентрации, нежели при способе Möbius'а, именно содержит 3,5-4,0% $AgNO_3$ и 1-2%

HNO_3, но при большем расстоянии между электродами и при более значительных плотностях тока (до 450-550 А на *кв. м*) рабочее напряжение достигает до 3,8 V. Для поддержания надлежащего отношения $Ag^{\cdot}$ к $Cu^{\cdot\cdot}$ в электролите часть последнего по временам заменяется свежим раствором. Расход азотной кислоты при этом способе значительнее, чем при способе Möbius'а. Степень использования тока в среднем при продолжительной работе составляет 93%, повышаясь по временам до 98%. Расход энергии в круглых цифрах составляет 1 квч на *кг*. В данном случае при высшей плотности тока применение тонких анодов ускоряет извлечение из них золота и влияет на понижение находящегося в ваннах мертвого капитала. Способ применяется поэтому преимущественно для рафинирования относительно богатых содержанием золота сплавов (30-35% Au). При малом содержании золота предпочтительнее работать с низшими плотностями тока. [1]

Собирающийся при рафинировании серебра анодный шлам темного, почти черного цвета состоит главным образом из золота и платиновых металлов, а также остатков серебра. По мере накопления этого осадка его по извлечении промывают и высушивают; затем обрабатывают азотной кислотой уд. веса 1,4 для удаления серебра. Остаток сплавляют и отливают в аноды для электролитического рафинирования золота. Азотнокислый раствор служит для приготовления $AgNO_3$.

Переработка дельного серебра. В послевоенное время в руках государства сосредоточилось большое количество ненужных изделий из благородных металлов. Представилась задача переработки этих сплавов на чистые металлы. Способ рафинирования серебра, как он описан выше, считается вообще с относительно высокопробным металлом, не ниже 95% Ag. Обыкновенное поделочное серебро 84 пробы содержит 87,5% Ag. Рафинирование подобного сплава представляет некоторые особенности. В нашей лаборатории в 1922 г. произведено было изучение условий рафинирования подобного материала З. Чашником. Серебро 84 пробы в действительности в массе содержит 86,5% Ag и 13,5% Cu (с небольшой примесью других металлов, припой). Для анодного растворения 1 килограмма сплава требуется:

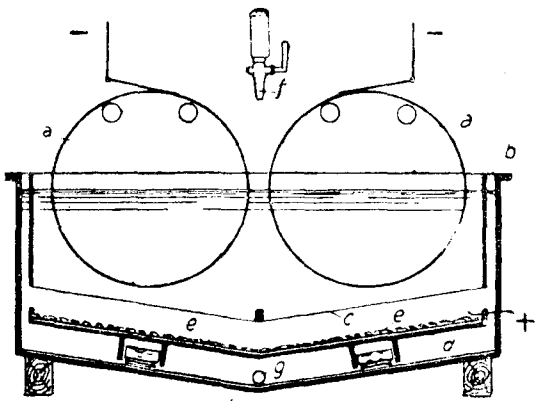
на 865 *г* Ag (865 : 4,025)	215 А/час.
на 135 *г* Cu (135 : 1,186)	114 А/час.
Итого	329 А/час.

За то же время на катоде по теории должно выделиться 329·4,025 = 1323 *г* Ag. Разность 1323—865 = 458 *г* Ag необходимо доставить в электролит. Если сплав для приготовления раствора имеет тот же состав, что и аноды, то количество его для обогащения электролита выразится формулой $X = 3{,}4\frac{Cu\%}{Ag\%}A$, где A представляет вес растворившейся части анодов. Так

[1] О способе Balbach'а см. в вышецитированных книгах Billiter'а, Förster'а и Betts'а. Вследствие небольшого видоизменения в конструкции ванн, сделанных Thum'ом, описанный способ иногда носит название способа Balbach-Thum.

Можно указать еще на способ непрерывной работы в аппаратах, предложенных H. Lacroix и установленных в Женеве. См. Electrochemical and Metallurg. Industry VII (1909)—109; также XII (1914)—441 с фотографическими снимками установки. См. также в цитиров. книге Eger'а.

на 100 *кг* анодов вышеупомянутого состава для приготовления раствора потребно серебра той же пробы $X = 3{,}4 \frac{13{,}5}{86{,}5} \cdot 100 =$ около 53 *кг*. Переработка дельного серебра электролизом связана поэтому со значительным расходом азотной кислоты, переходящей при работе в азотнокислую соль меди. Опыт показал, что на аноде происходит несколько большее растворение меди (анодный скрап заметно обогащается серебром). Повышение концентрации $Cu(NO_3)_2$ в электролите может итти, как показал опыт, довольно далеко, без опасности загрязнения катодного осадка; это повышение оказывается в некоторой мере даже полезным в отношении понижения сопротивления ванны (понижения рабочего напряжения). Накопление меди в электролите может доходить до 8-9%. Дальнейшее повышение ее концентрации хотя и не отражается на чистоте катодного серебра, но несколько затрудняет его промывание.



Фиг. 26.

В 1924 году автором в сотрудничестве с инж. М. Бердниковым и Н. Федотьевым установлена была в Ленинграде небольшая мастерская по электролитической переработке дельного серебра. В следующем году эта мастерская под руководством Н. Федотьева была расширена до производительности 9-10 *т* рафинированного металла в месяц и оказалась, вероятно, в то время крупнейшей в СССР. Установленная аппаратура соответствовала вышеописанному типу Möbius'a. Ванны для электролиза представляли собой продолговатые просмоленные сосновые баки, разделенные поперечными перегородками на самостоятельные ячейки. Всего было установлено 16 отдельных ванн (электролизёров). Рабочая плотность тока (на катоде) равнялась 185—215 А на *кв. м.* Напряжение с 2,0—1,7 V для первой операции (работа с первой партией анодов)понижалось до 1,25—1,0 V для третьей. Степень использования тока 90-95%. После трех операций, когда содержание меди в электролите доходило до вышеуказанной границы, он заменялся свежеприготовленным (1,5-2% Ag). При начале работы катоды готовились из листов того же дельного серебра. Затем с успехом применены были *алюминиевые* катоды. Промытое катодное серебро по сплавлении обнаруживало чистоту от 999 до 999,9 проб. В период действия мастерской, около $1^1/_2$ лет (с перерывами в зависимости от доставки материала) выработано было 65 651 *кг* серебра 999 пробы и из шлама золота разных проб (при пересчете на 100% металл) 136,8 *кг*. [1]

Большим недостатком описанного способа является значительный расход азотной кислоты, которая хотя и может быть регенерирована электролизом раствора $Cu(NO_3)_2$ с нерастворимыми (магнетит, золото)

[1] Подробное описание мастерской и ее работы дано Н. П. Федотьевым в Журнале Техника и Производство за 1928 год.

анодами, но в состоянии слабого раствора не может быть применена для раствврения сплава (для приготовления электролита). Был произведен опыт работы по способу Dietzel'я. Этот довольно оригинальный способ предложен был еще в девяностых годах прошлого столетия; ныне применяется в разных видоизменениях в отношении устройства аппарата. Сущность этого способа состоит в следующем. В ванне, фиг. 26, вращаются два цилиндрических горизонтальных катода *a* внутри вставляемой сверху рамы *b* с полотняной диафрагмой внизу *c*. Подлежащий переработке сплав *e* располагается на вкладной раме *d*. Последняя покоится в свою очередь на подводящей ток и самой по себе нерастворимой решетке, устроенной, например, из пластин твердой резины со вложенными проводами из чистого золота. Электролит поступает в ванну при *f*, протекая мимо катодов обезмеживается, проходит через диафрагму *c*, переводит в раствор сплав *e*. Шлам остается на раме *d*, а раствор стекает через *g* и поступает на переработку (выделение серебра медью). Этот медный раствор служит электролитом для питания ванны. Опыт применения этого способа в вышеописанной установке дал удовлетворительные результаты, но по условиям временного характера работы мастерской введен не был [1].

---

[1] О способе Dietzel'я у Billiter'a в вышецитиров. книге. О некоторых видоизменениях этого способа см. в книге G. Eger'a.

РАФИНИРОВАНИЕ ЗОЛОТА

Общие основания процесса. Действием царской водки, а также газообразным хлором золото переводится, как известно, в $AuCl_3$. При электролизе растворов NaCl или HCl золото анодно растворяется без газообразования даже тогда, когда концентрация соляной кислоты очень невысока. Может казаться не совсем понятным поэтому тот факт, что при электролизе $AuCl_3$ на золотом аноде выделяется, наряду с кислородом, хлор. Золотой анод оказывается в этом случае пассивным.

Исследованием растворов $AuCl_3$ Hittorf и Salkowsky показали, что $AuCl_3$ образует с водой кислоту H_2AuCl_3O, анион, которой $AuCl_3O''$, дает при анодном разряде только кислород, но не хлор. При электролизе раствора золотохлорводородной кислоты, $HAuCl_4$, золото также остается пассивным. Анион этой кислоты слабо диссоциирует ($AuCl'_4 \rightleftarrows Au''' + 4Cl'$), и на золотом аноде будет выделяться кислород; а затем, когда под влиянием этого электрод сделается пассивным, на нем начинает происходить одновременно разряд хлор-иона. Изучая условия рафинирования золота, E. Wohlwill нашел, что это нежелательное явление можно совершенно устранить прибавлением к электролиту небольшого количества свободной соляной кислоты; анодное выделение хлора тогда прекращается, и начинается растворение золота.

Если затем постепенно повышать плотность тока, то наступает момент, когда снова начинается выделение хлора, становясь значительным при дальнейшем повышении плотности тока. Но и теперь прибавление соляной кислоты в обильно выделяющий хлор раствор почти моментально прекращает это выделение. Предельная плотность тока, при которой еще происходит совершенное анодное растворение золота без выделения хлора, возрастает в зависимости от содержания соляной кислоты в растворе и от его температуры.

Если при определенной плотности тока и при данной концентрации соляной кислоты растворения золота не происходит, то пассивное состояние может быть устранено повышением температуры и при том тем более сильным, чем выше плотность тока. Следовательно, для любого данного содержания кислоты и для каждой температуры существует некоторая предельная плотность тока, выше которой на аноде будет выделяться свободный хлор. Опыт показывает, что при содержании соляной кислоты около 3% и температуре электролита 70° С при хорошем перемешивании максимальная допускаемая плотность тока может изменяться в пределах от 1000 до 3000 А на *кв. м.* Можно таким образом при данных условиях начинать электролиз при 1000 А, не опасаясь, что с потреблением анода и с уменьшением его размеров, когда вследствие этого плотность тока возрастает, может наступить выделение хлора.

Второе обстоятельство, с которым приходится считаться при рафинировании золота, это валентность, с которой металл переходит в раствор на аноде (и осаждается на катоде).

Отношение золотого электрода к анодной поляризации в растворе $HAuCl_4$ определяется существованием равновесия:

$$3\ AuCl_2' \rightleftarrows 2Au + AuCl_4' + 2Cl'.$$

Возникающие здесь условия вполне соответствуют выше рассмотренным для меди. Так как $HAuCl_2$ (соединение закиси) самопроизвольно распадается в водном растворе на элементарное золото и $HAuCl_4$ (соединение окиси), то на золотом аноде наиболее легко протекающим процессом оказывается (по сравнению с $AuCl_2'$) образование $AuCl_4'$. По новейшим измерениям Grube и Helfer'a[1] при 60° C:

$$AuCl_2' + 2Cl' \rightleftarrows AuCl_4' + 2\ominus \qquad e_2 = +0{,}96 \pm 0{,}01\ V$$
$$Au + 4Cl' \rightleftarrows AuCl_4' + 3\ominus \qquad e = +0{,}99 \pm 0{,}01\ V$$
$$Au + 2Cl' \rightleftarrows AuCl_2' + \ominus \qquad e_1 = +1{,}04 \pm 0{,}01\ V.$$

Следовательно, потенциалы, при которых золото может переходить в раствор в виде одно- и трехвалентного иона, очень близки между собою; а так как при анодном растворении золота наступает сильная поляризация, то практически анодный процесс протекает всегда при таких потенциалах, при которых наряду с трехвалентным в раствор переходит значительное количество одновалентного золота, при чем количество анодно растворенного одновалентного золота больше, нежели соответствует выше приведенному равновесию. Следствием этого является выделение из раствора металлического золота, при чем выделение это благодаря медленности установления равновесия происходит не только в непосредственной близости к аноду, но во всем электролите. Поэтому при электролизе на аноде растворяется больше золота, нежели выделяется на катоде. Следствием приведенного равновесия оказывается то, что количество анодно-растворенного и катодно-осажденного золота больше, нежели можно ожидать в соответствии с законом Фарадэя для трехвалентного металла. В нижеследующей таблице приведены числа, которые для 50 и 80° C показывают валентность, с которой золото анодно растворялось и катодно осаждалось в растворе, содержавшем 0,1 мол. $HAuCl_4$ и 1 мол. HCl в литре и принявшем продолжительным взбалтыванием с тонко раздробленным золотом соотв. равновесию концентрацию $Au^{\cdot}$.

D_A и D_k Амп $\times 10^{-3}/см^2$		0,5	1	5	10	20	50	100
Валентность на катоде	при 50° . .	1,07	1,23	1,42	—	1,93	2,06	2,24
	при 80° . .	1,23	1,15	1,27	1,30	1,75	1,93	1,98
Валентность на аноде	при 50° . .	1,01	1,08	1,10	1,40	—	1,68	1,89
	при 80° . .	1,04	1,13	1,16	1,17	1,20	1,29	1,31

Из приведенных данных можно усмотреть, что при малых плотностях тока золото анодно растворяется и катодно осаждается преимущественно как одновалентный металл. С увеличением плотности тока возрастает валентность и вообще она на катоде больше, нежели на аноде. Это объяс-

[1] Zeitschr. für Elektrochemie 35 (1929)—703.

няется тем, что на пути от анода к катоду находящееся в пересыщенном по отношению к AuCl анодном растворе соединение закиси переходит, частью с выделением металлического золота, в $AuCl_3$.

В отличие от соли закиси меди хлористое золото кислородом воздуха не окисляется, и, следовательно, обогащения электролита хлорным золотом за счет соляной кислоты происходить не может. Кроме того, выделение золота из растворов с большим содержанием $Au^{\cdot}$ происходит значительно труднее, чем при меди. [1] Поэтому перегруппировка $3\,Au \rightarrow 2Au + Au^{\cdot\cdot\cdot}$ совершается здесь не только непосредственно у анода, но и во всей массе электролита, при чем значительное количество $Au^{\cdot}$ достигает катода. Выделяющееся на пути от анода к катоду золото представляется для катодного процесса потерянным и поступает в шлам. Осаждающееся же на катоде золото выделяется с тем большим кажущимся эквивалентом, чем больше $Au^{\cdot}$ остается в растворе сверх той концентрации, какая отвечает состоянию равновесия.

Практика рафинирования. Разработанный Wollwill'ем, процесс рафинирования золота состоит в том, что плитки из сырого золота анодно растворяются в солянокислом растворе золотохлорводородной кислоты, и золото затем в компактной форме осаждается на катодах из золотой жести. Чтобы держать поменьше золота в ваннах, но возможности ограничивают объем последних и концентрацию растворов. Однако, получаемый из солянокислого раствора $HAuCl_4$ осадок золота оказывается тем плотнее и прочнее, чем больше золота содержит раствор и чем выше температура при данной плотности тока; а чем выше последняя, тем более необходимо поднять концентрацию и температуру для получения прочного осадка. При 1000 A на *кв. м* и 70° C получается еще хороший осадок при содержании золота 30-40 *г* в литре. Содержание свободной соляной кислоты составляет около 3%. При указанных условиях рабочее напряжение ванн держится около 1 V.

Рафинирование производится в фарфоровых сосудах от 10 до 30 *л* емкостью, устанавливаемых на медных водяных банях с паровым или газовым нагреванием. Все ванны соединяются последовательно; в каждой из них помещается по несколько параллельно включенных анодов и катодов. Ток подводится помощью серебряных проводов, покрытых тонким гладким слоем хлористого серебра. Медных проводов избегают по причине их быстрой порчи от действия паров соляной кислоты и хлора. На серебряных проводах подвешивают аноды из сырого золота величиной, например, 5 × 12 *см* и толщиной 4—5 *мм*. Катодами служат листы из тонкой золотой жести одинаковой с анодами поверхности. Перемешивание электролита достигается продуванием воздуха или действующими от мотора фарфоровыми мешалками. При толщине анодов 4 *мм* и плотности тока 1000 A на *кв. м* рафинирование продолжается около 15 часов. Один квч доставляет около 3 *кг* золота.

В качестве примесей в сыром золоте могут находиться: серебро, свинец, платина, палладий, иридий, родий и рутений. Серебро в виде хлористого соединения попадает в шлам. Свинец переходит в раствор и осаждается

[1] Если полученный у анода, обогащенный AuCl раствор, который сам по себе удерживается без разложения привести в соприкосновение с золотой жестью, то на последней тотчас выделяется золото. Металл таким образом нарушает неустойчивое состояние.

прибавлением по временам серной кислоты. Из других примесей платина и палладий переходят вместе с золотом в раствор, а остальные спутники платины попадают в анодный шлам. Платина и палладий (первая всегда преобладает) осаждаются на катоде труднее золота. Их концентрация в электролите будет поэтому все возрастать, а содержание золота — в той же мере уменьшаться.

Однако, если прибавлением к электролиту чистой золотохлорводородной кислоты поддерживать концентрацию золота постоянной, то содержание платины может дойти до 50-60 *г*, а палладия до 15 *г* на литр без опасности их выделения на катоде. При наличности лишь небольшого количества палладия одна крупная американская рафинировочная мастерская работает до повышения содержания платины до 80 *г* на *л*; но в этом случае концентрация золота поддерживается в 120 *г* Au на *л*. Присутствие металлов платиновой группы обнаруживается тем, что легко подвижный золотисто-желтый раствор вначале становится как бы маслянистым и окрашивается в темно-коричневый цвет. По достижении указанных предельных концентраций платиновых металлов электролит необходимо удалить. Из раствора сначала выделяется золото пропусканием сернистой кислоты; платину осаждают хлористым аммонием. Из выпаренного фильтрата извлекается хлористый палладий.

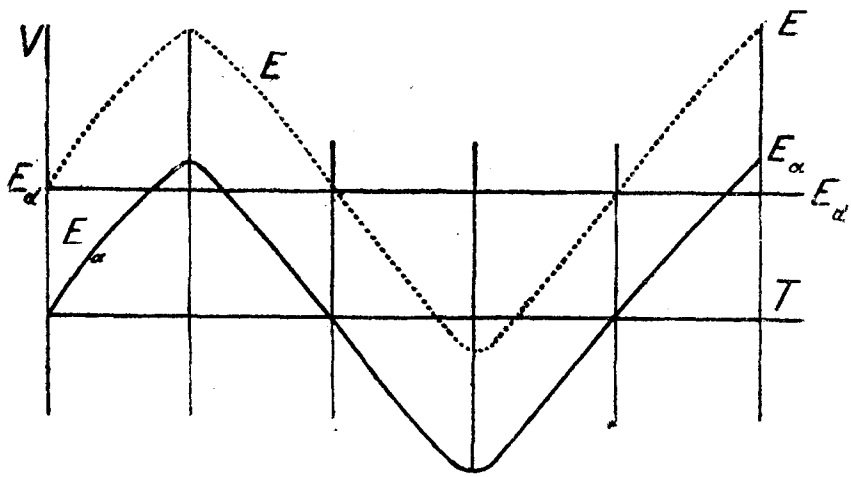
Анодный шлам состоит из хлористого серебра, серносвинцовой соли, спутников платины и в значительной мере из порошковатого золота, достигающего почти 10% всего растворенного на аноде золота. Действием поташа или соды переводят $PbSO_4$ в углекислую соль и растворяют ее в азотной кислоте. Остаток шлама нагревают до сплавления хлористого серебра, которое сливают с благородных металлов. Последние переплавляют в новые аноды и систематически перерабатывают в особых ваннах на чистое золото и все беднеющие шламы. Рафинирование продолжают последовательно до тех пор, пока после выщелачивания шлама разбавленной царской водкой в остатке не получится, наконец, значительное количество платиновых металлов. Катодное золото представляет вообще химически чистый металл; в редких случаях содержит тысячные доли % примесей.

Рафинирование сплавов с большим содержанием серебра. Выше описанная практика приурочена к переработке только таких сплавов, в которых содержание серебра не превышает 5-6%. Образующееся в этом случае на поверхности анода хлористое серебро легко отстает и по мере своего возникновения падает в шлам. При рафинировании часто встречающихся сплавов с 10-12% серебра, не говоря уже об еще более богатых, хлористое серебро прочно удерживается на поверхности анода, делает его пассивным и обусловливает выделение хлора. Долгое время старались помочь этому значительным понижением плотности тока и частым соскабливанием образовавшегося AgCl. Это вызывало медленность работы и излишние расходы.

Гамбургской Norddeutsche Affinerie удалось устранить указанные неудобства применением для электролиза несимметричного переменного тока [1]. С этой целью включают с машиной постоянного тока последовательно машину переменного тока с обычным числом периодов (50 перемен в секунду). Пока электродвижущая сила альтернатора не превышает

[1] Metallurgical & Chemical Engineering VIII (1910)—82.

электродвижущей силы динамо, получается пульсирующий постоянный ток. Хотя уже подобный ток производит некоторое благоприятное действие на процесс электролитического рафинирования золота, но для практических целей предпочтительнее соединить последовательно с динамо альтернатор с максимальной электродвижущей силой высшей, чем у динамо постоянного тока. В этом случае получается переменный ток с результирующей электродвижущей силой, несимметричной относительно оси абсцисс (координаты: время-вольты), но симметричной относительно прямой, соответствующей электродвижущей силе постоянного тока, фиг. 27.



Фиг. 27.

При применении подобного тока электролитическое его действие будет определяться исключительно постоянным током в соответствии с законом Фарадэя. Действие переменного тока обнаруживается в различных отношениях. Прежде всего можно значительно повысить анодную плотность тока без опасения выделения хлора и без необходимости удаления слоя хлористого серебра. Предел повышению плотности тока ставится началом слабого выделения на аноде кислорода. Это наступает приблизительно тогда, когда напряжение достигает значения, при котором в работе с одним постоянным током обнаруживается выделение хлора. Выделение кислорода вначале столь незначительно, что причиняет лишь ничтожную потерю тока, но оно действует благоприятно, облегчая отпадание хлористого серебра. С повышением плотности тока выделение кислорода усиливается. Предел этот находится в зависимости от содержания серебра в рафинируемом металле. Допустимый предел анодной плотности постоянного тока тем выше, чем ниже содержание серебра и чем выше отношение силы переменного тока к силе постоянного тока ($i_a : i_d$). Коль скоро замечается на аноде более обильное выделение газа (более, чем отдельные редкие пузырьки), необходимо или понизить силу постоянного тока при неизменности силы переменного тока, или повысить последнюю при неизменности

силы постоянного тока. Для примера можно привести рафинирование сплава с 10% серебра. При вышеописанном обыкновенном приеме работы с постоянным током плотность его не может быть повышена за 750 А на *кв. м*, но и тогда каждые три четверти часа приходится счищать слой образовавшегося AgCl. При пользовании же переменным током с отношением $i_a/i_d = 1{,}1$ можно поддерживать анодную плотность постоянного тока до 1250 А на *кв. м* без всякой необходимости соскабливания AgCl.

Способ допускает рафинирование сплавов со значительно высшим содержанием серебра, нежели при электролизе с одним постоянным током. Например, сплав с 20% серебра можно рафинировать при отношени $i_a/i_d = 1{,}7$ с анодной плотностью постоянного тока 1200 А на *кв. м*; плотность результирующего тока будет равняться в данном случае 2365 А. С понижением плотности тока можно рафинировать сплавы с еще большим содержанием серебра.

Не маловажным представляется также следующее обстоятельство. При оригинальном способе W o h l w i l l'я с применением одного постоянного тока около 10% золота анодов попадает в виде тончайшего порошка в шлам, откуда его приходится извлекать химическими приемами. При пульсирующем же токе золото переходит в шлам только в начале процесса, пока анод не вполне покрыт хлористым серебром. Затем же золото практически совершенно не попадает в шлам. В общем в шлам попадает не более 1% золота. С этой точки зрения есть основание пользоваться пульсирующим током вместо постоянного даже при переработке бедных серебром сплавов.

Если нет особых оснований прибегать к специально высокой плотности тока, выше 1000 А на кв. *м*, то описываемый способ обладает тем преимуществом, что требует гораздо меньше соляной кислоты (или хлористых солей), чем электролиз с одним постоянным током. Тогда как при рафинировании золота с небольшим содержанием серебра постоянным током, плотностью 1000 А на *кв. м*, необходимо прибавление 3% свободной соляной кислоты и температура 60-70° С, наложение на постоянный ток переменного допускает применение всего одной четверти вышеуказанного количества соляной кислоты (7-8 *г* HCl на *л*). С другой стороны, если применяется раствор с 3% HCl или больше и если плотность тока не выше 800-1000 А на кв *м*, то нет необходимости нагревать электролит. При применении одного постоянного тока нагревание электролита безусловно необходимо даже при плотностях тока ниже 500 А на *кв. м* (уже практически невыгодных для работы), иначе золото осаждается на катоде в форме темнобурого или черного порошка.

На практике работают следующим образом. Динамо постоянного тока и альтернатор включают последовательно. Вольтаж динамо регулируют таким образом, чтобы включенный в цепь амперметр постоянного тока (не реагирующий на переменный ток) показывал желаемую силу тока в амперах. Если сила постоянного тока равна i_d и если имеют в виду пользоваться переменным током с действующей силой тока i_a, то действующая сила несимметричного тока $I = \sqrt{i_a^2 + i_d^2}$. Эта общая эффективная сила тока измеряется тепловым амперметром. Если, например, желательно, чтобы действующая сила переменного тока равнялась силе постоянного тока — 200 А, то поддерживают вольтаж

альтернатора на таком уровне, чтобы тепловой амперметр в цепи показывал $\sqrt{200^2 + 200^2} = 283$ A.

Полный вольтаж, определяющий расход энергии, также измеряется тепловым инструментом. Значение его зависит от силы результирующего несимметричного тока. Пусть, например, подлежит рафинированию сырое золото с содержанием 10% серебра. В таком случае рекомендуется поддерживать плотность постоянного тока около 1250 A на *кв. м* и на том же уровне действующую плотность переменного тока; плотность результирующего тока составит тогда $\sqrt{1250^2 + 1250^2} = 1767$ A на *кв. м*. При отношении $i_a : i_d = 1{,}1$ плотность результирующего тока $I = \sqrt{1250 + (1{,}1 . 1250)^2} = 1858$A. Напряжение постоянного тока в этом случае на зажимах ванны, измеренное вольтметром для постоянного тока, составит около 1 V; вольтаж переменного тока около 0,9 V.

В новейшее время Allmand и Puri исследовали влияние частоты налагаемого переменного тока на растворимость *чистых* золотых анодов. Они нашли, что наступление пассивности предотвращается тем лучше, чем ниже частота переменного тока. Опыты были произведены с частотами 20, 60, 100, 260 и 400. [1]

Во всем остальном работа производится при применении несимметричного тока в соответствии с обыкновенным выше описанным способом Wohlwill'я. Вместо соляной кислоты или в частичную замену ее можно пользоваться хлористыми солями, дающими двойные соединения с $AuCl_3$, например, поваренной солью. Катодами служат тонкие листы прокатанного золота. Для пополнения содержания золота в электролите периодически добавляют хлорного золота. При рафинировании золота, богатого содержанием свинца, к раствору прибавляют серной кислоты в количестве, эквивалентном свободной соляной кислоте.

Хлорный способ. С 1923 г. в течение нескольких лет в Москве в Плавильно-Аффинажной Лаборатории Н. К. Ф. успешно применялся для переработки низкопробного золота способ хлорирующей плавки по Müller'у (1867). В переработку поступали главным образом медистые золотые слитки со значительным содержанием серебра (золота до 500 проб, серебра до 260 и меди до 240). При пропускании в расплавленный металл хлора все примеси переходят в хлористые соединения (шлак), золото остается в чистом состоянии. В зависимости от поступивших в переработку сплавов получаемое золото доводилось до чистоты 993-997 проб при 4-1 пробе серебра. Металл отличается вязкостью, тягучестью и ковкостью .В Канаде (Оттава) в 1913 году нашли необходимым заменить только что установленный (в 1911 г.) способ электролиза рафинированием помощью хлора. Способ применяется также в Австралии. [2]

---

[1] Trans. of the Faraday Society XXI (1925), 1-16.

[2] Подробности в издании „Аффинаж золота и платины" 1925, коллективный труд сотрудников Плавильно-аффинажной лаборатории Н. К. Ф.

РАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА

Высокий электрохимический эквивалент свинца, полная возможность осаждения его из водных растворов, обстоятельность старых приемов выделения серебра из веркблея (трейбование, паттинсонирование, паркесирование), их недостатки при отделении висмута — все это давно наводило на мысль о применении электролиза. Однако, первые опыты не оправдывали возлагавшихся на этот способ надежд. Прежде всего нерастворимость $PbSO_4$ и $PbCl_2$ исключала применение наиболее дешевых (возможных) электролитов. В азотнокислом же растворе хотя аноды обрабатываются равномерно, но также переходит в раствор и осаждается на катоде со свинцом серебро. Применение растворов свинцового сахара также оказалось непрактичным. В конце восьмидесятых годов прошлого столетия Leuchs указал на применимость для электролиза борнофтористых и кремнефтористых соединений свинца. Практическое разрешение задачи принадлежит Anson G. Betts'у. [1] Он применил в качестве электролита свинцовую соль кремнефтористоводородной кислоты $PbSiF_6$ с избытком свободной названной кислоты и с прибавлением небольшого количества желатины. Разработанный во всех подробностях Betts'ом и примененный на крупных заводах в Северной Америке и в Англии способ допускает рафинирование даже очень нечистого металла (87% Pb) и дает плотный осадок большой чистоты, свободный от висмута и тем самым особенно пригодный для приготовления свинцовых красок, которые, как известно, необыкновенно чувствительны в своих оттенках к висмуту. Благодаря работам Betts'а и другим исследованиям, общие условия рафинирования свинца представляются в достаточной мере выясненными. Электролитическое рафинирование свинца по Betts'у кроме Америки и Англии применяется с 1920 года также на 3-х заводах в Японии, где рафинируется весь добываемый в стране металл в количестве 3 600 *т* в год. В Германии (Norddeutshe Affinerie) рафинируется 150-200 *т* в месяц (свинец с содержанием висмута). Железные ванны облицованы твердым каучуком. Электролитом служит раствор фтористого бора с содержанием свободной плавиковой кислоты (50-60 *г* в *л*).

Лет 9 тому назад (1924) у нас возникал вопрос электролитического рафинирования свинца в связи с потребностями аккумуляторного дела и производства красок. Произведенные под руководством автора инж. Кришловским опыты в крупном лабораторном масштабе (килограммы металла) на одном Ленинградском аккумуляторном заводе дали удовлетворительные результаты. Дело дальнейшего движения не получило.

Применяемое соединение $PbSiF_6 \cdot 4H_2O$ представляет легко растворимую в воде соль; электролит может быть очень дешево приготовлен с помощью кварца и плавиковой кислоты. При электролизе свинец выделяется

---

[1] A. G. Betts. Bleiraffination durch Elektrolyse 1910; Billiter. Technische Elektrochemie, II Aufl., B. 1 (1923)—165. Краткий очерк и литературные указания у Förster'а, III Aufl, (1922)—538. Новейшие данные сообщает C. L. Mantell в вышецитированной книге.

на катоде в прекрасной плотной гладкой форме в слоях любой толщины; только по краям катодов обнаруживается тенденция к почкообразным и игольчатым разрастаниям, однако и это можно совершенно устранить прибавлением к электролиту около 0,01% желатины. При применении указанного электролита свинец анодно растворяется с образованием только двувалентного иона. Металлы более благородные, чем свинец, как то Cu, Sb, As, Bi, Ag, Au, а также Cd, Se и Te остаются при неслишком высокой плотности тока (не выше 100 А на *кв. м*) в анодном шламе; цинк, железо, никкель, кобальт, олово переходят в раствор и в нем остаются. Благодаря малому содержанию последних примесей в веркблее, электролит долгое время сохраняет свою пригодность.

В отношении устройства ванн, формы и расположения анодов, подвода тока Betts руководствовался практикой меднорафинировочных заводов с параллельным включением электродов. Аноды, весом около 150 *кг*, при 2,5 *см* толщины, при длине 75 *см* и ширине около 65 *см*, отливаются с плечами. По окончании рафинирования около 25% металла остается и поступает в переплавку. Катодами служат электролитически осажденные в особых ваннах свинцовые листы 2 *мм* толщиной. Это осаждение производится на железных, покрытых тонким слоем парафина листах. В позднейшее время перешли к приготовлению катодов отливкой свинца на наклонные железные плиты. Получаемые таким образом листы (около 1,5 *мм* толщиной) обходятся дороже. При рафинировании веркблея 20 анодов и 21 катод с промежутками $1^1/_2$-2 дюйма помещаются в деревянных ваннах, покрытых внутри смоляноасфальтовым лаком; применяются также бетонные асфальтированные ванны. Состав применяемого электролита изменяется в пределах 7-10% свинца и 3-5% свободной кислоты H_2SiF_6. Раствор циркулирует при посредстве труб из твердого каучука. Ежедневно приходится добавлять немного свинца и кислоты, так как некоторое количество их всегда удерживается шламом. Каждый день, кроме того, необходимо добавлять горячего крепкого 10% раствора желатины в количестве около 0,013% от веса электролита; расход желатины определяется в 680 *г* на тонну получаемого свинца. По истечении сравнительно продолжительного времени приходится регенерировать раствор. Осаждают свинец серной кислотой. Остающаяся кремнефтористоводородная кислота освобождается; невысокая сравнительно ее стоимость делает обратное ее получение вопросом второстепенным. Расход электролита составляет 2,5—5 *кг* H_2SiF_6 на тонну анодного материала.

Электролит готовится насыщением на половину разбавленной продажной 35% плавиковой кислоты кремнеземом (кварцевым песком) путем пропускания кислоты через тонко измолотый кварц. Надлежащее количество свинца вводится в виде углекислой соли. Эта соль образует сначала с плавиковой кислотой, еще содержащейся в растворе, нерастворимый фтористый свинец. Избыток углесвинцовой соли растворяется, однако, с образованием кремнефтористого соединения, при чем попутно выделяется вследствие гидролиза немного фтористого свинца и кремнезема:

$$PbSiF_6 + 2H_2O \rightleftarrows PbF_2 + SiO_2 + 4HF.$$

Применяемая при нормальной работе плотность тока колеблется около 100 А на *кв. м*. В начале электролиза она доходит до 130 А, затем во время работы опускается до 90 А. Рабочее напряжение на ванну (вклю-

чая потери в проводах) составляет в среднем 0,35 V (0,25-0,42). Несмотря на прибавление желатины, появление наростов на катодах вполне не устраняется. Поэтому катоды оставляют в ваннах только до достижения ими толщины в несколько миллиметров и веса 65-70 *кг*. Катоды после хорошей промывки сплавляются, при чем образуется около 4% шлака. Степень использования тока составляет 90-95%. При среднем рабочем напряжении на ванну 0,35 V на тонну электролитического свинца приходится затратить, поэтому, круглым числом 100 квч.

Электролитический свинец, получавшийся в течение года на одном заводе, содержал в среднем 99,9938% Pb; ничтожное количество примесей (Bi и As не было) приходилось на Cu, Ag, Fe, Zn, Sn и Sb. Веркблей содержал 97,9-98,2% Pb и до 1,2% Ag. Шлам содержал в среднем в круглых числах 10% Pb, 35% Ag, 25% Sb, 20% As, 8% Cu; кроме того SiO_2, небольшие количества Bi и Fe.

C. L. Mantell указывает, что при применении ныне анодного материала с содержанием до 98% свинца анодную плотность тока держат в 170-190 A на *кв. м.* При расстоянии между электродами 4,5 *см* рабочее напряжение с новыми анодами составляет 0,35 V. Но по мере образования на поверхности анодов губчатого слоя сурьмы напряжение доходит до 0,7 V. Вообще напряжение в зависимости от плотности тока и времени работы анодов изменяется в пределах 0,35-0,60 V; электролиз производится при 0,35-40° C.

Получаемый свинец отличается исключительной чистотой. Висмут, олово и мышьяк отсутствуют вполне. Примеси приходится определять в навеске в 1 *кг*. Сурьма и железо содержатся в десятитысячных долях процента; медь и цинк в стотысячных.

Шлам при описываемом способе удерживается на аноде в виде связного, но пористого слоя, при чем анод по внешности вполне сохраняет свою первоначальную форму. В то время, как свинец внутри этой пористой оболочки постепенно переходит в раствор, снаружи этого совершенно незаметно. Аноды сохраняют свою первоначальную толщину. Приходится для контроля хода рафинирования вынимать аноды по временам или с одной стороны обнажать. По окончании рафинирования аноды вынимают и счищают шлам щетками; тонкие остатки сырого свинца идут в переплавку на новые аноды. Подобный характер анодного шлама, с одной стороны, представляет удобство, но, с другой, влияя на повышение переходного сопротивления при длительном электролизе, препятствует уравниванию концентрации раствора близ поверхности анода и ведет к повышению рабочего напряжения. Приходится поэтому применять относительно тонкие аноды и часто их сменять. Шлам по удалении с анодов промывается горячей водой и поступает в дальнейшую переработку. [1]

Кроме описанного способа рафинирования свинца довольно благоприятные результаты дали опыты, произведенные J. Nussbaum'ом в Германии и Frank C. Mathers'ом в Америке, с применением в качестве электролита хлорносвинцовой соли. [2]

---

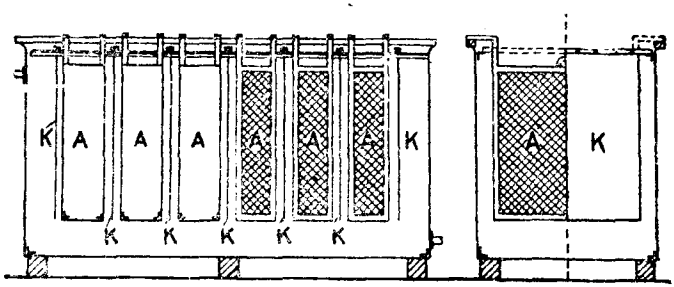
[1] Подробности в книге Betts'a

[2] Billiter I (1923)—80. Chemiker-Zeitung (1910), 1350—1316.

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ ОЛОВА

Опыты электролитического рафинирования олова показали полную его возможность, и если этот прием не нашел распространения, то только потому, что для большей части технических применений вполне достаточна степень чистоты металла заводского получения. Расходы по рафинированию едва ли могут окупиться получаемым анодным шламом, хотя чистоту металла таким образом удается поднять до 99,9% Sn. Электролитический способ получил большое значение для извлечения олова из жестяных обрезков и отходов.

Олово из жестяных отходов. Производство жести достигло громадного развития. В Англии, например, перед началом войны производилось около 700 000 *т* в год, в С.-А. С.Штатах до войны — свыше 1 000 000 *т*, в



Фиг. 28.

1917 году — до 1 300 000 *т*. При переработке подобного материала с содержанием 2—3% Sn не только почти нацело извлекается олово, но, кроме того, остающийся железный скрап с содержанием не выше 0,1—0,2% Sn становится вполне пригодным для добавок в мартеновскую печь. Начатое в восьмидесятых годах прошлого столетия электролитическое выделение олова из жести получило в течение 20—25 лет общее распространение в Старом и Новом Свете. В позднейшее время, однако, этот способ был вытеснен чисто химическим, основанным на действии сухого газообразного хлора. Тем не менее электролиз еще находит применение.

При электролитическом отделении олова из жести последнюю в виде разных отбросов помещают в железные корзины (клетки), фиг. 28, служащие анодами, и подвешивают в железных ваннах (катоды) с раствором едкого натра в качестве электролита. При прохождении тока олово, растворяясь на аноде, переносится на катод, где и осаждается; железо, приобретая в щелочном электролите пассивность, остается нерастворимым. Электрохимическая сторона способа в применении к олову долго оставалась неясной и освещена несколько лишь в позднейшее время. [1]

[1] Förster в вышецитиров. книге 413, 547. Литература: N. Mennicke. Die Metallurgie des Zinns 1910; Billiter. 1923—212. Сопоставление результатов выделения из разных электролитов дает E. F. Kern. Trans. of the americ. Electrochem. Soc. XXIII (1913)—193; A short History of the Detinnnig Industry в Metallurgical & Chemic. Engieneering XVII (1917)—188.

При анодном растворении как в кислом, так и в щелочном электролите олово переходит в раствор в виде двувалентного иона. Однако, при близости потенциалов $Sn/Sn^{\cdot\cdot}$ и $Sn^{\cdot\cdot}/Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ для одинаковой концентрации соединений закиси и окиси олова в щелочном растворе здесь незначительное повышение потенциала, вызываемое возникновением анодного шлама, ведет к окислению $Sn^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Как $Sn^{\cdot\cdot}$, так и $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ образуют в щелочном растворе комплексные ионы:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows SnO_2H' + H_2O; \quad Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6OH' \rightleftarrows SnO_3'' + 3H_2O.$$

Четырехвалентный ион обладает, бо́льшей склонностью к образованию комплексного и быстро исчезает. Поэтому анодное растворение олова в щелочном растворе в бо́льшей мере или целиком происходит с образованием $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. На катоде при вышеуказанном соотношении потенциалов и при одновременном нахождении в щелочном растворе закисного и окисного соединений должен бы итти сначала легчайший процесс $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}$ и только затем уже наступать разряд $Sn^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Sn$. В действительности из щелочного раствора, содержащего обе степени окисления олова, но получающего от анода только высшую степень, прежде всего исчезает с выделением олова закисная степень; а затем олово выделяется током, повидимому, непосредственно из окисного соединения, помимо предварительного образования заметных количеств закисного. Восстановление до закиси является затрудненным и может протекать медленно, а потому двувалентный ион очень быстро исчезает путем разряда из раствора. Когда затем наступает реакция $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}$, то потребный для этого катодный потенциал лежит настолько высоко, что образующийся $Sn^{\cdot\cdot}$ тотчас восстанавливается в металл; создается впечатление непосредственного разряда $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ в металл. [1] Выделение водорода на катоде исключается ничтожной его концентрацией в щелочном электролите и значительным сверхнапряжением на олове. Как для анодного, так и для катодного процесса представляется благоприятными невысокая плотность тока и повышенная температура. На аноде при этих условиях затрудняется образование пленки оловяннокислой соли закиси олова, сообщающей аноду пассивность и вызывающей выделение кислорода, и облегчается образование $Sn^{\cdot\cdot}$. На катоде улучшается качество осадка, который получается тем плотнее и прочнее, чем выше температура и чем ниже плотность тока, а также чем более затруднено достаточной концентрацией олова выделение водорода. Температуру поддерживают около 70° С, так как при высшей происходит значительное испарение воды. Электролитом служит 9-10% раствор NaOH с содержанием около 2% олова в виде Na_2SnO_3. Работа происходит при протекании раствора через ванны.

При начале работы процесс состоит в анодном растворении олова и в выделении на катоде водорода. Затем по достижении вышеуказанной концентрации олова процесс становится стационарным, представляя своего рода рафинирование. При указанных условиях работы и плотности тока на катоде 100 А на *кв. м* рабочее напряжение держится в пределах 0,7-0,9 V. По растворении большей части олова напряжение повышается и доходит до 2,5 V, при чем наступает почти полное удаление с анодов олова. При изменении вольтажа в таких значительных пределах представляется

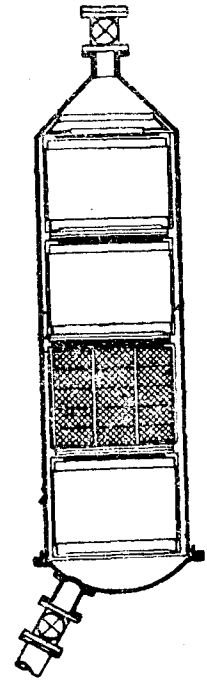
[1] Все эти обстоятельства необходимо иметь в виду при определении степени использования тока.

целесообразным для равномерной нагрузки машин соединять ванны последовательно с таким расчетом, чтобы в ряду находились ванны разной стадии отделения олова. Ванны представляют железные резервуары емкостью 3 куб. *м*, иногда непосредственно приключаемые к отрицательным шинам. Целесообразно защищать ванны от охлаждения. Корзины или железные клетки с жестяными обрезками, служащие анодами, занимают около $^3/_5$ вместимости анны и вмещают 10-20 *кг* жести каждая. Между отдельными корзинами также помещаются катоды. При таком расстоянии между электродами и перемешивании электролита работа заканчивается в 5-7 часов. Среднее рабочее напряжение равняется 1,5 V; степень использования тока в отношении растворенного и снова выделенного металла около 50%, считая на двувалетное олово. Это отвечало бы теоретическому выходу, если бы как при анодном растворении, так и при катодном осаждении олова мы имели дело только с четырехвалентным ионом. Из вышеприведенных соображений следует, что подобное допущение неправильно. В технике работают при плотности тока на катоде ниже 100 А на *кв. м* (85-100 А). Постепенно электролит загрязняется теми органическими остатками, которые, несмотря на промывку скрапа (жестянок), удерживаются на нем; кроме того щелочь постепенно поглощает углекислоту воздуха. Все это понижает электропроводность раствора и его способность растворять олово; напряжение растет, а степень использования тока падает. Электролит должен содержать по крайней мере 60 % натрия в виде едкой щелочи; из остального около 15% связано с оловом и около 25% с углекислотой. Раствор необходимо по временам освежать. Удаленный раствор насыщают углекислотой, при чем выделяется оловянная кислота, находящая непосредственное применение. Фильтрат каустицированием известью превращают снова в едкую щелочь.

Выделяющееся при электролизе олово покрывает катод равномерным, иногда довольно плотным, иногда более губчатым слоем, который сам не отпадает, но легко может быть отделен. На один kA/час получается круглым числом 1 *кг* олова. После предварительного спрессовывания осадок сплавляется введением в расплавленное олово. При переплавке губчатого металла получается около 90% олова в слитках. В качестве примесей получаемый металл содержит главным образом свинец, железо и немного меди; например, 2,37% Pb, 2,17 %Fe и 0,09 % Cu. После переплавки с коксом и шлакующими материалами содержание примесей понижается, например, до 1,09% Pb, 0,12% Fe и 0,05% Cu. Получается, следовательно, олово по качеству не ниже, но и не лучше обыкновенного заводского. Благодаря тонкому раздроблению свеже вынутого из ванны электролитического олова, оно при вполне достаточной чистоте представляется очень удобным материалом для приготовления оловянных препаратов.

Электролитическое выделение олова из жестяного скрапа далеко не представляется столь простым, как казалось бы на первый взгляд. К невыгоде способа надо отнести малые размеры единиц применяемых аппаратов. При большом размере производства это становится все более и более невыгодным. Кроме того, нет возможности простым и хозяйственным способом использовать раствор, остающийся на поверхности обработанного материала. Это объясняет переход крупных предприятий к хлорному способу.

Хлорный способ с существенных чертах таков.[1] Скрап должен быть совершенно высушен и освобожден от присутствия органических веществ (бумаги, лаков и т. п.). Необходимо удалить все, что может обусловить образование воды. Получающееся при хлорировании четыреххлористое олово принадлежит к веществам, жадно поглощающим воду и обугливающим органические вещества. Жестяные отбросы спрессовываются в пакеты (в каковой форме они продаются затем для мартеновского процесса) и загружаются в цилиндры, фиг. 29, которые затем плотно закрываются. При впуске хлорного газа следует предупреждать излишнее повышение температуры и принимать меры к охлаждению аппарата, так как при соединении олова с хлором в $SnCl_4$ развивается значительное количество тепла.



Фиг. 29.

Для полного отделения олова от скрапа необходимо применение хлора под давлением нескольких атмосфер, так что он проникает во все изгибы. Когда хлорный газ образует хлорное олово, давление уменьшается. Поэтому до тех пор, пока давление падает, хлорирование продолжается. Когда давление в течение некоторого времени остается постоянным, можно считать, что хлор не находит более свободного олова. Это верное указание окончания операции. Хлорный газ и хлорное олово выпускаются, а пакеты скрапа тщательно промываются водой. Главное преимущество этого способа перед электролитическим—это применение крупных единиц аппаратуры и понижение расходов по уходу за переработкой скрапа. Процесс заканчивается в одной операции. Получаемое хлорное олово находит непосредственное применение в текстильном деле и шелковом производстве. Отделение олова от железа достигается полнее, чем при электролизе (на железе остается меньше 0,1% Sn). Потерь олова при промывке не происходит.

Главный недостаток описанного способа, опыты применения которого известны уже давно, состоял в том, что железный скрап был подвержен сильному ржавлению. Даже при всех мерах предохранения от влажности и хранении обработанного скрапа в сухом месте он начинал быстро ржаветь. При обработке скрапа хлор не остается совершенно индифферентным к железу, но образует на его поверхности тончайшую невидимую пленку $FeCl_3$. На воздухе хлорное железо притягивает влажность и восстановляется до $FeCl_2$; последнее под действием кислорода и влажности снова окисляется, и разрушение металла прогрессирует. Только по установлении этих фактов и применении промывания для удаления пленки хлорного железа ржавление железа было устранено.

Опыты в СССР. Получение олова из жестяных отходов как до войны, так и в последующее время у нас не находило применения. Оловянные

[1] Сообщение K. Goldschmidt'a в Zeitschr. für angewandte Chemie XXII (1909)—1; см. также Electrochem. & Metallurg. Industry VII (1909), 79. Как этот способ, так и электролитический были разработаны на заводе Goldschmidt'a в Эссене, одном из крупнейших в свое время подобных предприятий.

обрезки, использованные жестянки не утилизировались; частью они вывозились в Германию. На наших глазах олово становится в некотором роде драгоценным металлом. Мировая добыча его не только не растет, но скорее сокращается. Добыча в последнее время около 150 000 *т* в год. Недостаток на рынке и высокая цена олова в значительной степени усилили внимание к вопросу получения вторичного металла. В 1926/27 году Рудметаллторгом был построен в Москве завод для работы хлорным способом, возможной производительности 10 000 *т* обрезков в год. О нако, переработка на нем материала далеко отстоящих районов затруднялась дороговизной провоза. Кроме того хлорное олово не находило у нас достаточно обеспеченного сбыта. В наших условиях внимание останавливается все-таки на электролитическом способе, легко осуществляемом, обходящемся с дешевой и простой аппаратурой и доставляющем олово в виде металлическом. Подобная небольшая установка реализована была при содействии автора инж. Н. Федотьевым в 1928 г. в Ленинграде. Слегка спрессованный материал помещается в железные корзины, по 30—40 *кг* в каждую. Электролит содержит 11-12% NaOH и до 2% олова. Работа идет при 60-70° С. Напряжение на ванну вначале равно около 1,3-1,4 V, к концу (указание окончания процесса) повышается до 2,5 V. Степень использования тока 90-95%. Расход энергии 1,7-1,8 квч на 1 *кг* выделенного (не сплавленного) олова. Наиболее деликатную операцию во всем этом деле представляет переплавка полученного осадка. Успехом этой переплавки определяется выгодность электролитического способа. Произведенные в нашей лаборатории Политехнического института опыты переплавки катодного осадка после его предварительного брикетирования привели ко вполне удовлетворительному результату. В указанной мастерской выход составлял около 90% от всего губчатого олова (с учетом влажности). Из получающегося при переплавке шлака металл также может быть выделен. Опыт показал, что при первоначальном содержании олова в жести 1,9% в обработанном скрапе остается всего около 0,06%. Сплавленное олово отличается большой чистотой. Работа продолжается до сего времени. Электролиз применен был также в Москве. Небольшая установка имеется в Ростове на Дону.

Электролиз в применении к переработке шлама. В Германии в послевоенное время получило некоторое значение электролитическое рафинирование богатых содержанием олова сплавов. При электролитической переработке бронзы в сернокислом растворе остается анодный шлам со значительным содержанием олова. После промывки, высушивания и восстановительной плавки шлам (от колокольного металла) давал сплав с содержанием 72,55% Sn, 14,19% Pb, 5,82%Cu, 6,04% Sb, 0,12% As, 0,24% Fe, 0,08 % Zn, 0,14% Ni и 0,34% Ag. B. Neumann предложил способ рафинирования подобного сплава с применением раствора сульфооловяинонатриевой соли в качестве электролита.[1] Раствор содержит 10-20% Na_2S и 1% Sn. Олово из этого раствора может быть осаждено в ровной плотной форме. Выделение металла может при этом сопровождаться выделением водорода, особенно в том случае, когда при слишком ограниченном содержании олова в растворе металл выделяется в губчатом состоянии, и, следовательно, понижается сверхнапряжение для во-

[1] Способ разработан B. Neumann'ом. Zeitschr. für Elektrochemie XXVI (1921)—256. См. также у Förster'a.

дорода. По указаниям опыта это легче всего предотвращается работой при нагревании по крайней мере до 60°, лучше всего при 80° С. При этих условиях выход по току приближается к теоретическому; при температурах ниже 60° падает до 20-10%. Однако, и при повышенной температуре наступает обильное выделение водорода, если с самого начала мало содержание олова в электролите или при небольшой концентрации Na_2S (напр., 5%) и при слишком высокой плотности тока (значительно выше 100 А на *кв. м*) раствор сильно беднеет оловом у катода. На олове, осаждающемся при 80° и плотности тока 100 А на *кв. м* из раствора с содержанием около 1% Sn, сверхнапряжение для водорода особенно высоко. На аноде олово переходит в раствор практически в виде $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Только в том случае, если электролит содержит еще NaOH (напр., 5% NaOH и 10% Na_2S), остается небольшая часть перешедшего первоначально с анода $Sn^{\cdot\cdot}$ в растворе и достигает с этой валентностью до катодного выделения.

При техническом осуществлении способа электроды погружают целиком под уровень жидкости, которую для предотвращения испарения воды покрывают слоем парафинового масла. Перемешивания во избежание взмучивания шлама не производят. Подобным рафинированием можно вполне удалить из анодного сплава Ag, Bi, Cu, Pb, Fe, P и As при условии незначительности их содержания; свинец в частности не должен превосходить 6%. Металлы переходят в шлам в виде сернистых соединений; к электролиту необходимо по временам добавлять Na_2S. Только сурьма, потенциал выделения которой близок к потенциалу олова, легко переходит в катодный осадок. Для раствора с содержанием 0,2 молекул Na_2SnS_3 в литре потенциал выделения олова только на 0,1 V отрицательнее потенциалов выделения сурьмы при соответствующем растворе. Потенциалы эти в приблизительно одинаковой мере зависят от плотности тока и температуры. При содержании в анодном сплаве 6% Sb и при катодной плотности тока 140 А на *кв. м* в катодное олово переходит до 0,8% при плотности тока 25 А на *кв. м* 0,2% Sb. Желательно вообще минимальное содержание Sb в анодном сплаве. Иначе придется работать в неэкономичных условиях применения ничтожных плотностей тока или прибегать ко вторичному рафинированию Sb-содержащего олова.

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ НИККЕЛЯ

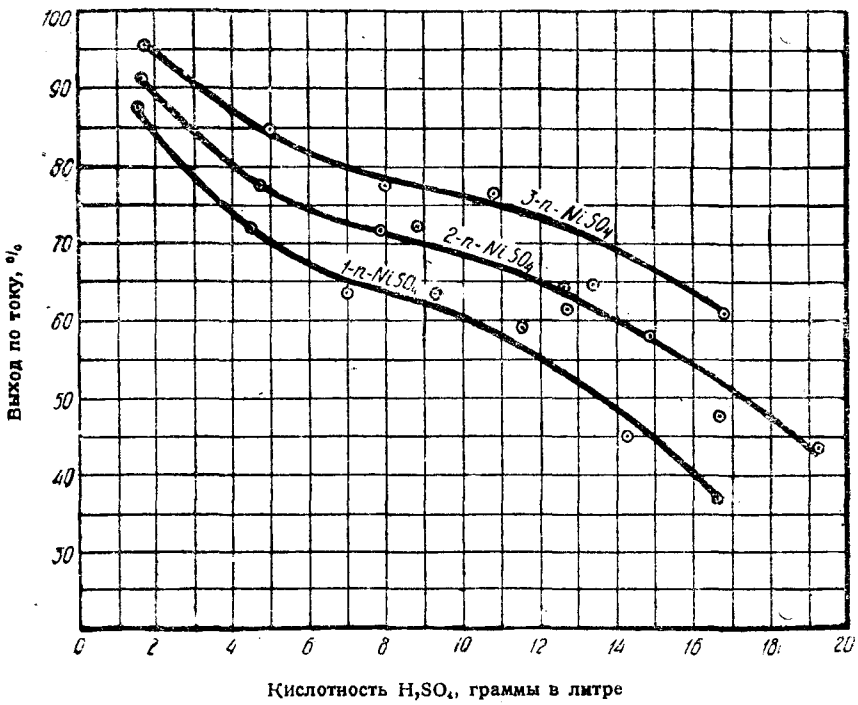
Никкель в сернистых и мышьяковистых рудах обыкновенно сопровождается медью и железом. Железо в значительной степени может быть удалено в виде окисла в шлаке при плавке, доставляющей богатый медноникелевый штейн. Медь и никкель в отдельности могут быть добыты из подобного штейна обыкновенным металлургическим способом или электролизом. Никкель с содержанием 98-99% Ni можно получить тем и другим путем; электролиз может обеспечить, если бы потребовалось, значительно более чистый металл. Для многих применений, однако, например, для производства никкелевой стали, особо чистого металла не требуется. Чистоты 99% даже при электролитическом получении в этом случае вполне достаточно. Для приготовления никкеля высокой чистоты, например, для анодов в гальванотехнике, электролиз незаменим. Электролиз, кроме того, дает возможность при рафинировании металла с содержанием благородных металлов обеспечить полное их извлечение.

Электрохимическая характеристика никкеля. Выше уже было отмечено особое (в отличие от других металлов) отношение металлов железной группы к анодной и катодной поляризации. Для анодного растворения никкеля требуется значительная поляризация. Никкель легко становится пассивным даже в кислых растворах. В нейтральном растворе никкелевой соли пассивность обнаруживается при очень небольшой плотности тока. Повышение температуры препятствует пассивированию; в таких случаях могут быть применяемы относительно высокие плотности тока. Чистый электролитический никкель требует высшей поляризации и более легко становится пассивным. При чистых никкелевых анодах анодная коррозия наступает довольно быстро, если электролит содержит небольшое количество хлор-иона. Анодное растворение никкеля необыкновенно облегчается наложением переменного тока.

При катодном выделении никкеля (железа и кобальта) большое значение представляет химическая поляризация (см. стр. 7) и сверхнапряжение для водорода. Последнее при очень низких плотностях тока равняется около 0,14 V, но при 100 A на *кв. м* может достигнуть 0,6 V. Равновесный потенциал никкеля по отношению к норм. раствору $NiSO_4$ равен около— 0,26V; однако, для выделения металла из такого раствора при комнатной температуре требуется поляризация 0,3-0,4 V при умеренных плотностях тока 30-100 A. на *кв. м.* При повышении температуры поляризация понижается, но равным образом понижается и сверхнапряжение для водорода. Поэтому независимо от величины плотности тока и температуры кислотность электролита не должна быть значительна; иначе наступит усиленное выделение водорода, выход металла по току будет очень незначителен. С другой стороны, существует низший предел кислотности электролита, по переходе за который начинается выделение основных солей, портящих качество осадка. Давно было замечено, что никкелевые осадки часто обнаруживают свойство расслаивания, растрескивания и неправильного нарастания, что препятствует приготовлению толстых плотных осаж-

дений металла. Явление это находится в зависимости от содержания в электролите небольших количеств железа и легче всего наступает при электролизе холодных растворов серноникелевой соли.

Литературные данные относительно электролиза растворов серноникелевой соли с нерастворимыми анодами очень скудны. Общих указаний на необходимость определенной концентрации электролита и нейтрализации освобождающейся кислоты окисью никкеля или углекислой его солью далеко не достаточно. Естественно, что при значительной плотности тока создается мало благоприятная обстановка для работы. До какого предела можно вырабатывать раствор без добавок, где допустимая



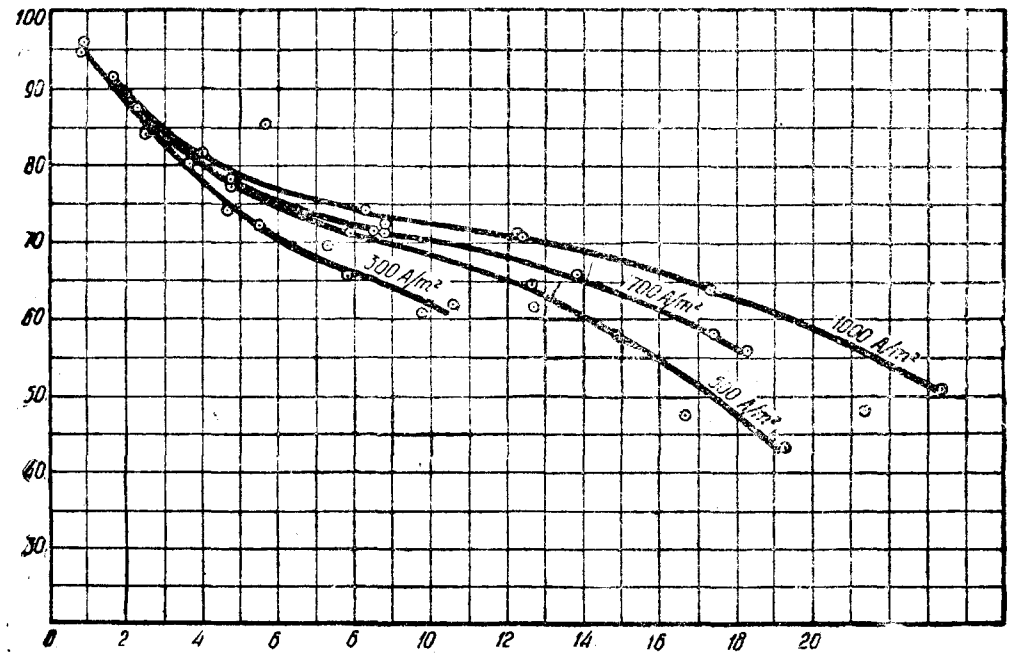
Фиг. 30.

граница повышения концентрации кислоты, каково влияние разных факторов на свойства полученного металла, — все это далеко не установлено. С подобными вопросами пришлось нам встретиться уже давно.

В 1916 году при переработке на Московском электролитическом заводе мельхиоровых отходов электролизом на медь произведены были, по нашему предложению, опыты приготовления чистой серноникелевой соли и электролитического получения из нее никкеля. Эти опыты дали только некоторые ориентирующие указания.[1] В 1923 году в нашей лаборатории Политехнического института произведены были более системтаические опыты М. Шубиным. Исследование продолжено было в 1927-28 годах Н. Макеевым. Опыты производились без диафрагмы, с применением свинцовых анодов и алюминиевых катодов, с которых осажденный металл

[1] См. об этом П. Федотьев. Электрометаллургия, вып. I (1921)—97.

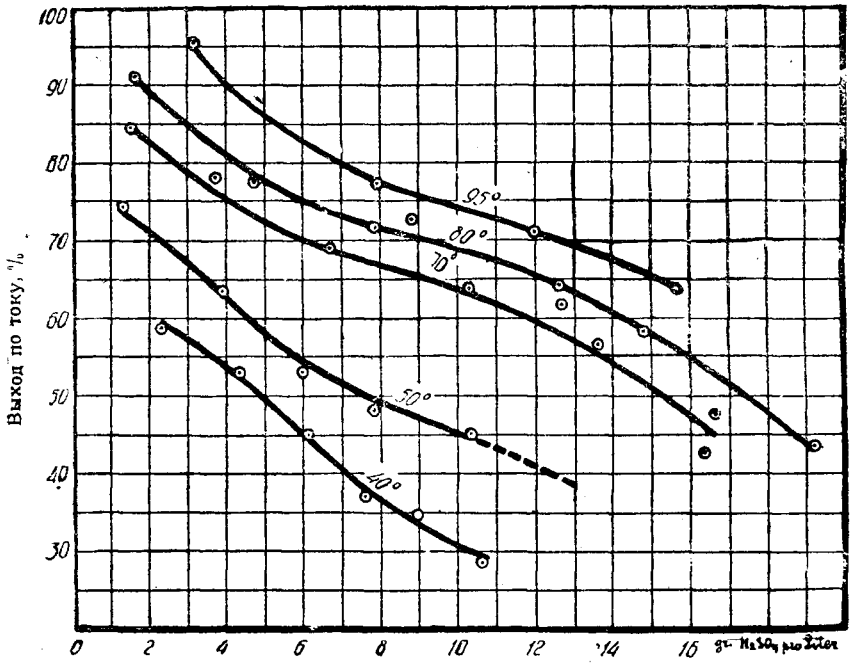
снимается без всяких затруднений. В опытах Шубина электролиз начинался с нейтральным раствором и продолжался при все повышающейся кислотности. Результаты могут быть представлены в графической форме. Кривые, фиг. 30, представляют зависимость степени использования тока от кислотности электролита и концентрации $NiSO_4$ при температуре 80° С и катодной плотности тока 500 А на *кв. м.* Влияние повышения кислотности тем меньше, чем выше концентрация сернониккелевой соли. Кривые, фиг. 31, выражают зависимость степени использования тока от его плотности при 80° С и двухнормальной концентрации $NiSO_4$; абсциссы содержание H_2SO_4 в гр. в литре, ординаты—выход по току в %, Повышение плотности тока действует на выход благоприятно.



Фиг. 31.

При незначительной кислотности влияние плотности тока обнаруживается очень слабо. Температура оказывается наиболее сильно влияющим фактором. Повышение температуры рекомендуется в литературе (в условиях работы с растворимыми анодами), как средство для улучшения качеств выделяемого металла. О влиянии температуры на степень использования тока указаний почти не встречается. Кривые, фиг. 32, показывают зависимость степени использования тока от температуры для двухнормального раствора $NiSO_4$ при катодной плотности тока 500 А на *кв. м.* Уже незначительное подогревание электролита действует очень благоприятно. При обыкновенной температуре (20° С) и кислотности 6 *г* H_2SO_4 в литре выход по току не превосходит 28%. Повышение температуры оказывает, кроме того, очень сильное (давно уже установленное) влияние на свойства осажденного металла.

При опытах Макеева кислотность поддерживалась постоянной (колебалась в узких границах). Через короткие промежутки времени избыток кислоты в соответствии с указаниями анализа нейтрализовался углекислоникелевой солью. Полученные результаты в общем совпадают с данными Шубина. Найдено было, что и при слабой кислотности степень использования тока медленно (почти линейно) повышается с увеличением плотности тока. Для определения влияния температуры были произведены опыты с двухнормальным раствором $NiSO_4$ при содержании



Фиг. 32.

H_2SO_4 8 *г* в литре. Плотность тока равнялась 750 А на *кв. м.* Результаты помещены в нижеследующей таблице.

Температура	А/час	Теорет. выход	Практ. выход	По току %	Напряж. V	kW/час на 1 *кг*
20°	10,8	11,83	3,62	30,6	6,3	18,8
40°	10,8	11,83	5,70	48,2	5,6	10,6
60°	10,8	11,83	7,34	62,0	5,1	5,5
80°	9,45	10,35	7,94	76,8	4,3	5,1
95°	9,45	10,35	8,57	82,7	3,8	4,2

Влияние температуры на выход по току может быть объяснено тем, что с повышением температуры хим. поляризация никкеля понижается сильнее, нежели (без того уже незначительное) сверхнапряжение для водорода.

Внешний вид металла, осаждающегося при различных условиях из чистой сернокислоникелевой соли, не находится в особой зависимости от концентра-

ции соли и кислоты (в пределах применявшейся кислотности), а также от плотности тока. Осадки, полученные при повышенной температуре, 70-90° С, отличаются бо́льшей мягкостью. Металл осаждается ровным плотным слоем мелко кристаллической структуры; имеет матовую поверхность серебристобелого цвета. По мере понижения температуры электролиза поверхность металла становится глаже, делается более блестящей. Постепенно также увеличивается его хрупкость. В полном соответствии с имеющимися литературными указаниями опыты обнаружили сильное влияние на свойства осаждаемого никкеля даже очень незначительных количеств железа (почти постоянной примеси никкелевых соединений). При сколько-либо заметном содержании железа, особенно при несколько повышенной кислотности, осадки никкеля обнаруживают свойство растрескиваться. При содержании железа в растворе 0,15 норм. концентрации осадок никкеля разрывается на мелкие части, которые закручиваются по всему катоду и отпадают с него. Даже повышение температуры до 80° С не устраняет этого возникновения очень тонких лепестков. Понижение содержания железа в ванне до 0,04 нормальности вполне определенно ослабляет вышеуказанные свйства электролитического никкеля. Однако и в данном случае металл по его хрупкости не представляется возможным снять с катода в целом виде.

Процесс кристаллизации при выделении никкеля на катоде столь же чувствителен к перерывам тока, как при о аждении железа (см. выше стр. 15); когда приходилось часто приостанавливать электролиз (при опытах 1916 года), то при снимании осадков наблюдалось разделение металла на слои. Металл легко можно было отделять не только в толстых слоях, но и в очень тонких пленках. Явление расслоения заметно сказывалось при высушивании осадков никкеля на горелке и легком нагревании при 250-300° С. При этом металл сам собой разделяется на слои с легким треском.

Нельзя не обратить внимания на своеобразную полосатую структуру толстых осадко́в никкеля, полученных при периодичности нейтрализации электролита углениккелевой солью. Исследование под микроскопом всего разреза около 2 *мм* толщиной показало, что общее количество слоев совпадает с числом периодических добавок углениккелевой соли. Периодическое изменение концентрации кислоты (и вообще электролита) определяло слоистое сложение получаемого металла.

Условия электролитического осажденного никкеля сводятся к следующему:

1) невысокая концентрация водородного и высокая концентрация никкелевого иона;

2) достаточно высокая плотность тока, 300-400 А на *кв. м*;

3) повышенная температура, градусов 80° С;

4) возможная чистота электролита; отсутствие более благородных металлов и железа.

Электролиз в **промышленности**. 1) Рафинирование. Электролитическое рафинирование сыро́го никкеля более четверти века тому назад применено было в С. Америке. Аноды содержали 94-97% Ni; 0,75% Fe; 0,2-0,6% Cu; 0,25% Si; 2-3% С. Электролитом служил нагретый до 50-60° С раствор $N.SO_4$. Плотность тока 150 А на *кв. м*; напряжение на ванне 1,7-1,8 V. Расход энергии определился в 1,6-

3,3 kW/час на 1 *кг* Ni. Получался металл высокого качества с содержанием 99,5-99,7% Ni (и Co); 0,1-0,2% Cu; 0,25% Fe; следы углерода, серы, мышьяка и кремния. После нескольких лет работы способ был оставлен. Обнаружилось, что отлитые из никкеля аноды разрушаются задолго до полного использования; значительная их часть, до 50% по весу, должна была быть вновь переплавлена, что естественно сильно удорожало производство. Повидимому, это находилось в зависимости от значительного содержания углерода и неоднородности отливок.

В последние годы электролитическое рафинирование никкеля получило в САСШ большое значение благодаря тому, что перерабатываемые никкелевые руды (Ontario, Canada) обнаружили повышающееся содержание платины, которую при рафинировании легко можно выделить. В 1928 году таким путем получена была тонна платины. Руда перерабатывается по способу International Nickel Co. C. L. Mantell сообщает следующие сведения касательно электролиза.[1] Электролит содержит 40 *г* никкеля (в виде $NiSO_4$) и 20 *г* борной кислоты в литре. Температура поддерживается в 52°-57° C. Содержание благородных металлов составляет в анодном материале 21,26 *г* на тонну. Процент анодного скрапа 36%-40%. Основные катоды получаются осаждением на смоченных раствором Na_2S алюминиевых листах. Аноды работают 32-33 дня, катоды вынимаются через 14 дней. Ванны из бетона покрыты внутри мастикой. В анодном шламе (первичные аноды) содержится 30%-40% никкеля и 340 *г* на *т* благородных металлов. В шламе от вторичных анодов содержание благородных металлов составляет 14,25 *кг* на тонну.

Рафинирование ведут при плотности тока 120-130 A на *кв. м* катодов. Рабочее напряжение ванн 2,4-2,5 V. Выход по току 93%-94%. Расход энергии на 1 *кг* металла 1,26 квч. Катодный металл не подвергается переплавке. По извлечении катодов из ванны они промываются и оставляются на ночь в теплой воде для полного удаления никкелевых солей. При указанной плотности тока получаются серебристобелые гладкие осадки никкеля, которые относительно легко могут быть прокатаны в листы. На заводе осадки нарезаются в квадраты, 2, 4, 6, 8 или 9 англ. дюймов в стороне (в соответствии с требованиями покупателей), и упаковываются в бочки.

Вышеназванная компания на своем заводе в Port Colborne рафинирует ныне до 30 000 *т* никкеля, что от мирового производства этого металла в 1930 году в 63 000 *т* составляло почти 50%.

2) Другие применения электролиза. В металлургии никкеля могут получаться растворы солей этого металла, из которых возможно электролитическое выделение его с применением н растворимых анодов. Опыты применения электролиза растворов хлористой соли с переменным успехом относятся к началу текущего столетия (Höpfner 1902; Savelsberg-Wannschoff 1904; Browne 1903). Хотя растворы хлористой соли представляются для выделения никкеля во многих отношениях более подходящими, нежели сернокислые, в последнее время, однако, предпочитают вести электролиз с сернокислыми растворами.

Способ D. H. Browne в течение нескольких лет успешно применялся в Америке. Некоторые сведения относительно техники этого спо-

[1] В вышецитированной книге.

соба в Сев. Америке сообщил F. Haber.[1] Сплав, получаемый обработкой канадских руд состава, показанного на стр. 104, частью идет на отливку анодов, частью в гранулированном состоянии служит для приготовления электролита. Хлорирование производится в башенном аппарате; снизу поступает хлор, сверху концентрированный раствор поваренной соли. Получается раствор с равным, примерно, содержанием меди и никкеля. Поваренная соль удерживает в виде комплексного соединения в растворе полухлористую (иначе трудно растворимую) соль меди. При электролизе полученного раствора с анодами из названного сплава при напряжении около 0,3 V медь осаждается в связном, правда не очень плотном, виде. Разряду подвергается Cu (2-2$^1/_4$ *г* Cu на 1 А/час). С какой плотностью тока ведут на практике осаждение меди и до какого предела удается ее выделить электролизом — это осталось неизвестным. Из вытекающего из ванн электролита осаждают прибавлением небольшого количества едкого натра и хлора железо и кобальт в виде окисей. Остаток меди перед тем удаляют сероводородом. Раствор затем выпаривается до полного почти выделения поваренной соли и в горячем состоянии поступает в ванны для электролиза. Напряжение при выделении никкеля достигает 3,5-3,6 V. Аноды из искусственного графита помещаются в открытых снизу, пористых, овального сечения глиняных трубках; сверху эти трубки прикрыты колпаками с хлороотводами. Катоды подвешиваются между каждыми двумя рядами анодов. Никкель осаждается в плотной и гладкой форме. Протекающий чрез ванны электролит поступает на выпаривание вместе с раствором из медных ванн. Выделяющийся на анодах хлор отводится в башню для хлорирования сплава; туда же поступает после растворения выделяющаяся при выпаривании поваренная соль. Способ пользовался переменным успехом, уступая иногда место т. н. орфордскому (пирометаллургическому) процессу. В нижеследующей таблице приводятся для сравнения анализы никкеля различного происхождения, именно полученного орфордским процессом I и II, способом Монда (чрез никкелькарбонил), III (средний) и IV (чистейший), V—электролитического (D. H. Browne).

Происхождение	Ni	Cu	Fe	C	S	Si
I	98,91	0,13	0,40	0,23	—	0,05
II	98,34	0,11	0,93	—	0,070	—
III	98,92	0,064	0,513	0,914	0,058	0,034
IV	99,34	0,011	0,225	0,335	0,007	—
V	99,85	0,011	0,005	—	нет	нет

В орфордском никкеле кобальт причислен к никкелю. В электролитическом никкеле мышьяка не было обнаружено.[2]

Förster указывает на случай применения мышьяковистых медно-никкелевых руд. Переработка этих руд сводится к выделению части меди, а также всего никкеля и кобальта, концентрационной плавкой

[1] Zeitschr. für Elektrochemie IX (1903), 394.
[2] Анализы взяты из вышецитированной статьи Haber'a.

в виде мышьяковистых соединений в т. и. шпейсе. Последний подвергается затем обжигу и обработкой серной кислотой переводится в раствор сернокислых солей. Осаждение металлов производится с применением свинцовых анодов. Освобождающуюся при выделении никкеля кислоту необходимо нейтрализовать гидратом окиси или углекислой солью никкеля. По указаниям получался металл с 99,8 — 99,9% Ni. Подробности способа, применявшегося давно уже в Германии, неизвестны, но по существу должны быть сходны с приемами работы в другом также описываемом Förster'ом случае. Здесь подготовка материала состоит в обогащении руды концентрационной плавкой на штейн и в последующей переработке его в конвертере в металл. Этот применявшийся в Северной Америке способ обработки канадских никкелевых руд, содержащих примерно одинаковые количества меди и никкеля, доставлял сплав с содержанием, напр., 54,3% Cu и 43,1% Ni (в остальном сера и менее 1% железа). Сплав этот может быть применен для растворимых анодов при содержащем медь электролите.

При прохождении тока на катоде осаждается вначале только медь, тогда как на аноде переходят в раствор медь и никкель. Поэтому происходит постоянное обогащение раствора никкелем за счет меди. Для продолжительного осаждения на катоде чистой меди необходимо по мере уменьшения ее концентрации в электролите понижать плотность тока. Полноты выделения меди током экономично выполнить не представляется возможным, и приходится прибегнуть к химическому способу — осаждению сероводородом. После отделения железа и кобальта получается чистый раствор соли никкеля, подвергаемый электролизу с нерастворимыми анодами. [1]

---

[1] См. также предложение Guess'a (1917) у Allmand 281; там же о способе Hybinette. О последнем также в книге Mantell'я 201.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО

Исторический обзор. Возможность осаждения железа электролизом водных растворов установлена была давно Bockbuschmann, Liet, Böttger (1846). Первое наиболее полное по своему времени изучение этого вопроса, а равно и практическое применение электролитического железа — произведены были в России в шестидесятых годах прошлого столетия. Якоби, Клейн и Ленц настолько разработали условия осаждения металла для целей гальванопластики, что способ этот давно вошел в практику бывшей экспедиции заготовления государственных бумаг, подвергнувшись впоследствии дальнейшим усовершенствованиям.

Наблюдения академика Р. Ленца и сделанные им выводы в работе «о некоторых свойствах гальванически осажденного железа» сохранили свою ценность до настоящего времени. Ленц установил, что электролитическое железо поглощает при своем осаждении большое количество газов, преимущественно водорода; объемное отношение этих газов к заключающему их металлу уменьшается с утолщением осадка. Значительное содержание газов (водорода) является причиной хрупкости и твердости осажденного электролизом железа. При прокаливании газы выделяются, и металл становится мягким. Ближайшие к катоду слои поглощают больше водорода, чем последующие; поэтому прилегающая к катоду сторона осадка тверже обращенной к аноду. [1]

Все эти наблюдения были подтверждены позднейшими работами.

После некоторого перерыва до 90-х годов вопрос об электролитическом железе с начала текущего столетия снова привлекает внимание исследователей. При осаждении железа для гальванотехнических це-

---

[1] Доложено в 1870 г. на заседании Русск. Физ.-Хим. Общества. Напечатано в Bull. de l'Academie de S. Petersbourg. T. XIV (1870)—337; также в Poggendorf's Annalen, Ergänzungsband V (1871)—242. В Bull. de l'Academie T. XIII (1869), 40 находится сообщение Якоби «Notes sur la production des depots de fer galvanique» с присоединением письма Клейна о приготовлении гальванических осадков железа, где он указывает также на некоторые свойства электролитического железа. Клейном была взята привилегия на свой способ; исследования Ленца произведены с железом, осажденным по этому способу. О применявшемся долгое время Эксп. заготовл. госуд. бумаг способе Максимовича см. в Zeitschr. für Elektrochemie XI (1905)—52.

Литература по рассматриваемому вопросу в последующие годы значительно разрослась. В виде общего указания ссылаемся на работу «Электролитическое получение железа с применением нерастворимых анодов» по опытам С. Гутмана и Н. Мурача в Известиях Петрогр. Политехн. института XXIII (1915)—305, где имеются многие ссылки. Довольно подробный перечень литературных источников находится в статье A. Müller'a в Metallurgie VI (1909)—159; в монографии F. Förster'a. Beiträge zur Kenntniss der elektrochemischen Verhalten des Eisens 1909, также в его Elektrochemie wässeriger Lösungen (1922)—556. См. также M. Schlötter. Galvanostegie I, 86 (1909).

Довольно полный обзор преимущественно литературы привилегий «Review of Recent Progress in Electrolytic Iron» by Oliver W. Storey. Metallurgical & Chem. Engineering XIV (1916)—534.

Ссылки на новейшую литературу приводятся далее.

лей задача сводилась к получению чистого, однородного, нехрупкого металла в достаточно толстых слоях; твердость металла для т. н. «гальванического покрытия сталью» являлась желательной. Техника осаждения такого металла при соблюдении надлежащих условий (состав и концентрация электролита, плотность тока) в достаточной степени была разработана.

В новейшее время выдвинута была задача получения мягкого металла в слоях любой толщины. Большую ценность представили в этом отношении работы H. Lee и Franz Fischer'a. Авторы установили факт значительного понижения содержания водорода в металле при электролизе нагретых растворов.

F. Fischer пользуется в качестве электролита концентрированным раствором $FeCl_2$ со значительным содержанием $CaCl_2$ или NaCl и, ведя осаждение при температурах 100-110° С, получает металл необыкновенной мягкости. Применяя продажное железо или чугун в качестве анодов, можно путем электролитического рафинирования приготовить железо высокой степени чистоты; подобный металл, характеризующийся большой магнитопроницаемостью и ничтожным гистерезисом, оказывается особенно пригодным для трансформаторов и якорей динамомашин. Другие цели преследуют Cowper-Coles при электролизе железных солей, имея в виду не столько рафинирование, сколько возможность прямого приготовления жести и труб, как это давно применяется для медных труб. Электролитическое железо готовилось в период войны в промышленном размере в Германии, готовится ныне также во Франции и в Америке.

Электрохимическая характеристика железа. Опыты электролиза с применением нерастворимых анодов. Отношение железа к анодной и катодной поляризации — того же рода, как никкеля. Железо легко приобретает пассивное состояние. Благоприятными условиями для анодного растворения являются высокая температура, пониженная плотность тока, присутствие водородного и хлорного ионов в электролите. Равновесный потенциал железа в норм. растворе $FeSO_4$ около—0,48 V, отрицательнее потенциала водорода даже в нейтральном растворе (—0,415). Сверхнапряжение для водорода на железе очень невелико (стр. 8). При значительной химической поляризации железа катодное выделение его даже из слабокислых растворов сопровождается значительным выделением водорода. Повышение температуры в данном случае, как и при никкеле, должно оказывать благоприятное влияние. Наилучшие условия для высокого выхода по току: 1) высокая концентрация $Fe^{\cdot\cdot}$ и невысокая концентрация $H^{\cdot}$ (для предотвращения выделения основных солей); 2) повышенная температура; 3) отсутствие в растворе солей благородных металлов; 4) плотность тока может быть довольно значительна. О соотношении потенциалов для разных электродных процессов см. выше стр. 16.

В нашей лаборатории Политехнического Института произведено было обширное исследование условий электролиза с нерастворимыми анодами растворов $FeCl_2$ и $FeSO_4$. [1] Мы пользовались обыкновенными пористыми глиняными диафрагмами. Электролитами служили растворы $FeCl_2$ с прибавлением $CaCl_2$ и NaCl (в пропорции Fischer'a) и $FeSO_4$ с примесью

[1] См. вышецитированную работу.

$MgSO_4$ или Na_2SO_4. Так как в нахождении в анодном пространстве соли жел за надобности не имеется, то анолитом служили просто растворы названных добавочных солей.

При опытах с хлористой солью ($FeCl_2$, $CaCl_2$) температуру можно было поддерживать до 110° С; в присутствии NaCl (2 *г*-мол. $FeCl_2$ и 4 *г*-мол. NaCl на 1 000 *г* H_2O) — немного выше 100° С. Растворы очень слабо подкислялись соляной кислотой. Анодами служили платина или уголь, катодами листы белой жести. Размеры катодов вообще не превосходили одного кв. дециметра; для некоторых опытов применены были катоды бо́льшего размера, около 2,5 *кв. дм*. При плотности тока 10 А на *кв. дм* напряжение в зависимости от расстояния между электродами от 12 до 6 *см* изменялось от 5,6 до 4,7 V. При платиновом аноде кислотность в течение электролиза остается постоянной; периодическим прибавлением железной соли и воды поддерживалась постоянной также концентрация $Fe^{\cdot\cdot}$ в катодном пространстве. В анодное прос ранство приходится добавлять соотв. солей и при продолжительном электролизе учитывать перенос в катодное пространство $Na^{\cdot}$ или $Ca^{\cdot\cdot}$. Помимо опытов электролиза с практически постоянной концентрацией раствора интересно было установить, насколько полно электролизом можно выделить железо из раствора. Вообще граница концентрации $FeCl_2$, при которой будет подвергаться разряду еще $Fe^{\cdot\cdot}$, определяется концентрацией кислоты. При 0,02 норм. концентрации HCl, например, при содержании $FeCl_2$ 40 *г* в литре, выделяется еще железо; при дальнейшем понижении концентрации у катода вскоре начинается осаждение гидрата закиси железа. Степень исполь ования тока при слаб м подкислении при работе в течение многих часов составляла 97%-98%. При опыте с 0,05 норм. концентрацией кислоты получено 96%; при 0,25 норм.—74%. Католит во все время работы обнаруживает лишь очень слабую реакцию на $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

При электролизе сернокислой соли применялся раствор 325 *г* $FeSO_4$ и 280 *г* $MgSO_4$ на *л*. Температуру удается держать около 90° С (немного выше уже начинается кипение). Анодами служили платина и свинец; последний, впрочем, при температуре опытов оказывался н достаточно стойким. Катоды и здесь — из белой жести. По мере хода электролиза в катодное пространство периодически засыпалась соль и добавлялось немного воды; кристаллизационной воды купороса было почти достаточно для пополнения потери от испарения. При продолжительном электролизе в анодном пространстве значительно возрастает концентрация кислоты. Путем переноса $H^{\cdot}$ и диффузией кислоты в катодное пространство кислотность в последнем также повышается, а степень использования тока непрерывно понижается. Бороться с этим приходится нейтрализацией или периодическим удалением образующейся в анодном пространстве кислоты. Так в одном случае, например, при периодическом усреднении свободной кислоты в анолите (свободной кислоты оставалось не выше 50 *г* на литр), степень использования тока оказалась равной 93%, несмотря на 0,2 норм. кислотность католита. В другом случае преследовалась цель приблизиться к практически мыслимому способу работы с использованием образующейся в анодном пространстве кислоты. Анолитом служил здесь раствор H_2SO_4, который по мер повышения его крепо ти отбирался; в анодное про транство доливала ь вода. Несмотря на поддерживание довольно слабой конц нтрации H_2SO_4 в анодном пространстве кислотность в катодном возросла за 9 часов опыта с 5,6 *г* до

20,1 *г* H_2SO_4 на *л*. Степень использования тока за весь этот опыт оказалась 87%.

При опытах было изучено влияние разных условий на осаждение железа и на характер осадка. Если хрупкость электролитического железа ставить в зависимость от содержания водорода, то влияние температуры становится вполне понятным. Анализ железа, полученного при разных температурах, показал быстрое понижение содержания водорода до температуры около 80° С и затем довольно медленное при дальнейшем повышении температуры. В то время как осадок, полученный при 50°С (около 0,05% водорода), растрескивается на катоде, железо из ванны при 100° С (0,002-0,003% водорода) выдерживает несколько сгибаний под прямым углом. Особенной мягкостью отличаются осадки железа из раствора хлористой соли при 100°-110°С. Один из образцов такого металла при испытании на твердость по Бринеллю дал в непрокаленном состоянии 72; после отжига при 800° в расплавленном NaCl твердость понизилась до 42 при нагрузке 100 *кг* и 47 при нагрузках в 200 и 300 *кг*.

В узком интервале температур (90-110° С) влияние температуры на внешний вид осадка, т. е. степень крупности кристаллов и оттенок цвета, почти не сказывается. Однако, чем выше температура, тем осадок ровнее, тем меньше на поверхности углублений от задерживающихся пузырьков водорода. При 90° пузырьки еще задерживаются на поверхности металла, при 100° и выше газ непрерывно и быстро удаляется.

Кислотность при температуре около 100° видимо не оказывает заметного влияния на содержание водорода. Это подтверждается исследованием проб железа при различных опытах электролиза сернокислых ванн с переменной, повышающейся к концу, концентрацией кислоты. Концентрация кислоты в католите отзывается в значительной мере на внешнем виде осадка. Из нейтрального или слабо подкисленного раствора получается крупнокристаллический осадок; по мере повышения кислотности кристаллы становятся все мельче (наблюдалось в сернокислых ваннах).

Что касается влияния плотности тока, то опыты электролиза хлористой соли с плотностями тока от $2^1/_2$ до 20 А на *кв. дм* показали, что при меньших плотностях осаждение металла совершается более равномерно. При высоких плотностях, особенно при продолжительном электролизе, на поверхности осадка чаще появляются бугорки, а на краях катода почковидные наросты железа. Наблюдались случаи развития подобных наростов по дну ванны до диафрагмы. Можно было значительно повышать плотность тока без ухудшения свойств осаждаемого металла применением вращающихся катодов — при приготовлении трубок. Из сернокислых ванн, особенно из нейтральных, трубки получаются хрупкие; из кислых лучше, но при невысокой степени использования тока. Из хлористых ванн получаются трубки безукоризненной внешности при разной толщине стенки (до 2 *мм*). При подкислении раствора всего несколькими каплями кислоты степень использования тока достигает 98%; напряжение при плотности тока 30 А на *кв . дм* равнялось 5 V. Трубки готовились от 0,5 до 3 *см* диаметром при длине до 16 *см* (на свинцовых или угольных катодах). Выше (см. стр. 15) уже было обращено внимание на влияние перерыва тока на образование слоев осадков.

Влияние электролита на характер осадка очень заметно. Сказывается

влияние как основного электролита ($FeSO_4$ или $FeCl_2$) так и добавочных солей. Из сернокислой ванны металл осаждается хуже; трудно получить вполне чистую ровную поверхность без углублений или даже просвечивающих мест (при кратковременном опыте). Как из раствора чистого купороса, так и из ванн с $MgSO_4$ или Na_2SO_4, осаждается недостаточно мягкий металл. Едва ли это можно отнести к влиянию кислотности. Даже при устранении этой причины металл сохраняет те же качества. Это замечается, между прочим, и при опытах рафинирования с применением в качестве электролита раствора $FeSO_4$ с $MgSO_4$. Из растворов же $FeCl_2$ как с прибавлением $CaCl_2$, так и с NaCl получаются осадки с безукоризненно ровной поверхностью, отличающиеся необыкновенной мягкостью и даже в тончайших листах лишенные сквозных отверстий. Из ванны с $CaCl_2$ выделяются более крупнокристаллические осадки, чем из растворов с NaCl. Из раствора с содержанием соли окиси (напр., при начале работы) получается хрупкий и более или менее пористый осадок. При значительном содержании соли окиси на катоде вначале осаждается прямо порошковатый черный осадок.

Опыты приводят к следующим общим заключениям. Из сернокислого раствора даже при 90°-100° получается металл, далеко уступающий по мягкости, ровности поверхности и чистоте железу из хлористого раствора. Условия в отношении степени использования тока не очень благоприятны. Электролиз растворов хлористого железа с прибавкой ли $CaCl_2$ или NaCl дает возможность непрерывного получения мягкого железа в листах любых размеров и толщины, а также приготовления труб. Электролитическое железо пригодно даже без всякой дальнейшей (термической) обработки для применений; оно легко выдерживает всевозможные перегибы, фальцовку, прокатку.

Исследование железа на содержание примесей показало необыкновенную его чистоту. Содержание водорода в металле, осажденном при температурах выше 95°, вообще ниже 0,005%. Содержание углерода при употреблении угольных анодов не превышает 0,002%. В железе из сернокислой ванны обнаружено небольшое содержание серы и магния (возможно от включений электролита); (ср., впрочем, стр. 12).

Из заводской практики. Еще до войны в Германии и Франции производились более или менее крупные опыты получения электролитического железа. Получение электролитического железа в заводском размере впервые начато было более 20 лет тому назад фирмой Langbein-Pfanhauser в Лейпциге. [1] Для производства мягкого железа в виде листов и других изделий пользуются способом Fischer'а. Электролитом служил сначала раствор, содержащий 450 *г* $FeCl_2$ и 500 *г* $CaCl_2$ на 750 *г* чистой воды. Электролит этот обладает, однако, неприятным свойством подниматься и переползать через стенки ванн; поэтому $CaCl_2$ заменен NaCl. Прибавление этих солей преследует цель понижения давления пара растворов для возможности работать при нагревании. В присутствии $CaCl_2$ температуру электролита можно поддерживать при 100°-120° С, с NaCl—в пределах 90°-110° С. При работе с большой плотностью тока, до 20 А на *кв. дм*, получается ковкое железо в листах до 1 *см* толщины,

[1] Zeitschr. für Elektrochemie 595 (1909); W. Pfanhauser. Galvanotechnik (Die elektrolysche Metallniederschläge) 1928, 753.

почти совершенно свободное от водорода. Применяя в качестве анодов обыкновенное продажное железо, получают металл с общим содержанием примесей всего 0,05%. Твердость такого неотожженного железа равнялась по Brinell'ю 92, отожженного — 62. При прокатке твердость несколько возрастает; напр., при доведении прокаткой листа в 3 *мм* толщиной до 1,2 *мм* твердость возросла с 90 до 126, при дальнейшей прокатке—с 1,2 *мм* до 0,6 *мм*—твердость повысилась до 175. После прокаливания твердость понижалась в каждом случае тотчас снова до 60-62. Железо легко обрабатывается, режется, прокатывается в холодном состоянии, проковывается. Общим или только местным введением углерода металлу может быть придана любая твердость. Магнитная проницаемость (μ) непрокаленного электролитического железа в 3-4 раза выше наивысших значений лучших сортов обыкновенного железа.

Незадолго до окончания войны в Германии возникли две установки, каждая на 200 *т* в месяц, электролитического железа, преимущественно для военных надобностей (Siemens & Halske в Мюнхене и общ. Griesheim-Elektron в Биттерфельде) по способу Fischera. Металл, отличавшийся большой мягкостью, содержал в среднем: 0,03% C; от следов до 0,001%S; от 0,025 до 0,1%P; от 0,02 до 0,04% Si; от 0,09 до 0,14% Мп. После окончания войны установки прекратили работу. Несмотря на высокие качества электролитического железа применительно к технике сильных токов оно при условиях мирного времени обходится довольно дорого.

Электролитическое железо производилось одно время в довольно значительном количества общ. Le Fer в Гренобле во Франции (способ Boucher). По позднейшим сведениям мастерская (готовятся железные трубы) продолжала работать после войны коммерчески выгодно. Производительность 2 *т* в сутки.

Guillet сообщает следующие сведения о работе французской компании Le Fer в Гренобле. [1] На заводе чугун электролитически переделывается в трубы, листы и материалы для плавки. Применяются чугунные аноды и быстро вращающиеся катоды в нейтральном растворе железных солей. Раствор поддерживается нейтральным циркуляцией электролита через железные стружки. В ванну также добавляется периодически окись железа в качестве деполяризатора. Применяемая плотность тока равна 10 А на *кв. дм.* Температура 80° С. По позднейшим сведениям железо, по удалении газов, содержит 0,008% С, 0,004% Мп, 0,014% кремния, следы серы, 0,002% фосфора. Получаемое железо отжигается при 900° С, после чего оно становится в высшей степени ковким и может поступать непосредственно в работу. Металл прямо из ванны обладает твердостью, очень хрупок. Расход энергии на 1 *кг* металла достигает 4 квч.

В Америке Western Electric Co готовит электролитическое железо при обыкновенной температуре. Хрупкий металл истирается затем в тонкий порошок, смешивается с цинковой пылью и прессуется в магниты для телефонного дела. Производится 2 *т* в день. В Англии и Франции в годы войны начато было исправление попорченных и изношенных ча-

[1] Metallurg. & Chemical Engineering XIV (1916) — 535 также XII (1914) — 787. Указания Guillet на условия электролиза мало определенны. Краткие сведения находятся в книге Ch. Clausel de Coussergues. Electrosiderurgie 1923—397; помещен фотографический снимок мастерской в Гренобле.

стей механизмов покрытием их электролитическим железом; главная трудность здесь — получение прочно пристающего слоя осадка. Результаты оказывались удовлетворительными.

В Америке в 1920 г. Milford Electrolytic Iron Co соорудила опытную установку для получения электролитического железа непосредственно из руд (пирротит). Установка рассчитана была на переработку 2,5 *т* руды, что должно было доставлять около 1 *т* железа в сутки. В ванне помещался цилиндрический стальной катод, отделявшийся от графитовых анодных плит диафрагмой из асбестового полотна. Работа производилась при 80°-90°С с плотностью тока 1080 А на *кв. м*; напряжение на ванне в этих условиях достигало 4,0-4,4 V. Наилучшие условия для электролиза достигались при содержании железа 170-185 *г* на литр при p_H от 3,7 до 3,9, когда выход по току составлял 94%.

В недавнее время производились опыты производства электролитического железа из сернистых руд. Опытная установка показала возможность производства очень чистого железа в плотном однородном слое. Сернистые руды выщелачивались хлорным железом. Способ требует применения диафрагмы и горячего электролита. При содержании в сернистых рудах других металлов последние могут быть получены в виде побочных продуктов. Пока ни один из подобных способов непосредственного получения железа из руд не реализован в промышленном масштабе. [1]

Электролитическое железо может иметь разнообразное применение. Хрупкость получаемого при обыкновенной температуре железа и его чистота делают его идеальным материалом для тигельного процесса. Высокая чистота электролитического железа может дать ему ход вместо шведского железа (стоимость примерно одинакова). Надежды на особую пригодность электролитического железа для электромагнитных аппаратов оправдались не вполне. Тогда как магнитные свойства этого материала, кажется, превосходят свойства продажного кремнистого железа, его высокая электропроводность портит его преимущества. Важнейшим применением электролитического железа остается пока непосредственное приготовление жести и труб. Получение железа электролизом можно признать крупным успехом в металлургии этого металла, открывающим многие новые возможности. Из таких возможностей можно указать здесь на две. В новейшее время возбуждает большой интерес непосредственное получение губчатого железа из руд путем восстановления окисью углерода (генераторным газом). Подобный сбрикетированный металл при применении его в качестве растворимых анодов дает возможность приготовления чистейшего железа в виде листов, труб и других изделий. Кроме того губчатое железо представляет наилучший исходный материал для получения железа электролизом с применением нерастворимых анодов. При непрерывном электролизе с циркуляцией электролита губчатое железо, являясь очень активным реагентом, может служить для перевода $FeCl_3$ в $FeCl_2$. То же можно сказать о сернокислом электролите, где губчатое железо вполне пригодно для нейтрализации свободной кислоты. Другая возможность находится в связи с предложенным в новейшее время W. Kangro способом производства электростали. В то время как

[1] Chemical Trade Journal 66 (1924, May); C. L. Mantell. Industrial Electrochemistry 1931, 218.

прежде стремились к получению электролизом возможно мягкого, ковкого металла, новый способ применяет электролиз для приготовления, хотя и чистого, но заведомо содержащего водород, рыхлого железного шлама. Переработка этого материала на любого качества сталь выполняется затем в электропечи. Этот прием двоякого применения электрической энергии представляется существенно новым. Оригинальным в способе Kangro является производство самой соли ($FeCl_3$) для электролиза. Автор нашел, что все железные руды хлорируются при высокой температуре (900°-1000°). Способ охватывает 3 отдела: 1) хлорирование руды, 2) электролиз и 3) плавку в электропечи. [1]

---

[1] Указания на литературу у W. Engelhardt'a. Handbuch der techn. Elektrochemie, I B. 1 Teil, очерк Eisen von W. Pfanhauser.

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА

Исторический обзор. Слабые стороны старого металлургического способа получения цинка из руд (большие потери, расход на топливо и на реторты и т. д.) достаточно известны. Много исследований было посвящено мокрому способу извлечения цинка из обожженных руд или концентратов с целью дальнейшего электролитического осаждения цинка. Первые привилегии по части электролиза относятся к восьмидесятым годам прошлого столетия (Leon Letrange во Франции и Lukow в Германии); однако, только по истечении 35 лет дело это получило удовлетворительное практическое разрешение. В конце прошлого и начале текущего столетия внимание было обращено преимущественно на электролиз раствора хлористой соли (Hoepfner). Постепенно в позднейшее время установилось мнение, что вопрос электролитического получения цинка может быть выгодно разрешен только применением серноцинковой соли. В первое десятилетие текущего века в Германии и САСШ произведено было много очень важных исследований касательно производства электролитического цинка. Выяснены были условия обжига (образование феррита); установлена была необходимость применения очень чистых растворов, и разработаны были приемы их очистки; изучены были причины образования при электролизе губки, и выработаны были условия получения плотного осадка металла; вообще разработана была техника электролиза. [1]

Практическим разрешением дела в Германии занялась фирма Siemens & Halske в 1908 г. Однако, все усилия водворить крупное производство в Европе опрокинуты были наступившей войной. Установить промышленное производство электролитического цинка выпало на долю Америки. В 1913 и 1914 годах в САСШ (Anaconda) и в Канаде (Trail) независимо начата была разработка и произведены были опыты на 10-тонных установках, приведшие ко вполне удовлетворительным результатам. Несколько позже начата была работа в Австралии (Hobart). Постепенное развитие производительности трех первых заводов можно видеть из следующего сопоставления (суточное производство в тоннах):

Заводы	1915	1916	1918	1924	1927
Great Falls (САСШ)	25	100	150	300	380
Trail (Канада)	10	70	150	200	280
Hobart (Австралия)	—	опыты	150	150	250
Всего в сутки	35	170	450	650	910

Приведенные цифры указывают возможную производительность; действительная была несколько ниже.

---

[1] Сведения исторического характера в Trans. of the americ. electrochem. Society LI (1927)-Twenty five Years Progress of electrolytic Zink by O. Ralston с последующими прениями (Hansen, Tainton). См. также O. Ralston. Electrolytic Deposition and Hydrometallurgy of Zink, 1921; немецкое издание O. Ralston und G. Eger. Zinkelektrolyse und Nassmetallurgische Zinkverfahren 1928. Литература за последние годы очень сильно разрослась.

В период войны при значительном спросе и повышенных ценах на цинк высшей степени чистоты в Соед. Штатах возникло несколько небольших предприятий на 10-25 *m* суточного производства; по окончании войны все подобные небольшие заводы постепенно прекратили свою деятельность. К концу 1927 года остались только крупные выше перечисленные. Несколько небольших заводов начали работать в Европе.

Развитию электролитического способа в значительной степени содействует расширяющаяся разработка смешанных руд свинца и цинка с применением флотационных приемов обогащения. Несмотря на все успехи флотации часто полное разделение свинца и цинка неосуществимо; цинковый концентрат содержит значительные количества свинца, часто и благородных металлов. При старом дестилляционном способе производства цинка свинец и благородные металлы можно было извлекать в количестве не выше 75%; при электролитическом способе свинец и благородные металлы целиком переходят в отвалы при выщелачивании, откуда путем последующей плавки становится возможным извлечь до 93-95%. Хотя при богатых свинцом материалах непосредственный выход цинка при электролизе понижается, но дальнейшая переработка отвалов в ватер-жакетах и электрических печах позволяет извлекать оба металла с выходом до 97%. До недавнего времени электролитический способ считали пригодным только для сернистых руд. Применение кислородных руд (углекислые, кремнекислые) затруднялось переходом при выщелачивании в растворимое состояние больших количеств кремнезема. Это затрудняло и даже делало невозможным фильтрование растворов и промывание остатков. Ныне в Верхней Силезии при переработке смешанных сернистых и кислородных руд вместо обжига введена отгонка цинка по способу W ä l z'a. Получаемая окись цинка (с окисью свинца) служит в дальнейшем исходным сырьем для электролитического способа.

Электролитическому процессу на цинковых заводах предшествует ряд подготовительных, чисто технологических, операций (обжиг сернистых руд, обработка по способу W ä l z'a, выщелачивание, очищение растворов). В настоящем издании, имеющем целью исключительно специальную часть электрометаллургии, вспомогательным операциям может быть отведено довольно ограниченное место.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Обжиг руд. Выщелачивание. Очищение растворов. [1] Обжиг сернистых руд (концентратов) преследует цель перевода цинка в растворимое (в воде и слабой серной кислоте) состояние. Если применительно к металлургическому способу обжигом требуется только удалить по возможности всю серу при температурах выше 800°С, то для обжига с целью дальнейшего выщелачивания приходится руководствоваться другими соображениями. Если обжиг при относительно невысоких температурах невыгоден по его медленности, то и переход за известные границы температур имеет невыгодную сторону, так как при постоянном содержании в рудах железа значительное количество цинка может переходить в феррит цинка $ZnO \cdot Fe_2O_3$ — трудно растворимое соединение. Образованию названного соединения уже при довольно невысоких температурах благоприятствует

[1] О подготовке электролита см. в отчете Г. Маковского. Электролитическое получение цинка из руд в Америке 1929 г.

нахождение сернистого цинка в виде твердых растворов с сернистым железом (марматит). Обжиг желательно вести в пределах температур 550 — 650°С и доводить до 750°С только в случаях отсутствия твердых растворов сернистых соединений цинка и железа или вообще при содержании железа не выше 5%. Для обжига применяют механические печи, в Америке преимущественно типа Wedge. При обжиге сера удаляется в виде SO_2, в некоторой мере переходит в $ZnSO_4$. Обожженный материал поступает для охлаждения во вращающиеся барабаны с грохотом (с отверстиями около 3 *мм*).

Все подготовительные операции для электролиза, начиная с обжига и кончая очищением растворов, находятся в полной зависимости от качества (состава) исходного сырья. Поэтому здесь нельзя дать каких-либо общих норм и указаний. В нижеследующем приводятся краткие сведения применительно к практике крупнейшего из действующих предприятий, именно завода в Great Falls. Перерабатываемые концентраты можно распределить на четыре группы (содержание в процентах).

Состав сухих концентратов	Timber-Butt Butt	Anaconda Montana	Utah	Кустарные
Цинк	58,00%	54,80%	43,80%	43,60%
Железо	4,50	3,90	6,10	15,60
Свинец	1,40	5,90	18,10	3 30
Медь	0,57	0,53	0,20	0,39
Мышьяк	0,16	0,12	0,06	0,33
Марганец	0,26	0,23	0,12	0,13
Сера	31,50	—	—	—
Нерастворим	3,50	4,70	4,40	5,00
Серебро *г* на тонну	175	415	250	мало
Золото *г* на тонну	мало	мало	0,7	мало

Около половины всех концентратов дает обогатительная фабрика в Anaconda, около 25% получается от Timber-Butt, остальное примерно поровну, делится между последними двумя источниками. Применение для дальнейшей переработки после обжига смешанной шихты в Great Falls объясняется местными условиями. Высокосортные концентраты богаты серебром и относительно бедны свинцом; в них значительно, кроме того, содержание мышьяка. Завод Great Falls не перерабатывает сам цинковых отвалов, а продает другому предприятию. При переплавке же отвалов только от высокосортных руд выход свинца и серебра, а также технические результаты свинцовой плавки окажутся не очень хороши. Для повышения технической ценности материала для свинцовой плавки вводят в шихту при обжиге указанный процент концентрата из Utah. Кроме того, сравнительно высокое содержание мышьяка (и растворимого кремнезема) требует для их удаления из раствора достаточного количества солей железа, которые обеспечиваются добавкой в шихту кустарных концентратов. При этом получаются также более железистые отвалы, которые при их плавке в ватер-жакетах требуют меньше дорогого железистого флюса. Среднее содержание цинка в валовом цинковом концентрате за 1926/27 г. составляло 52-55%. Обжиг трех вышеуказанных концен-

тратов производят независимо при различных температурных условиях. В следующей таблице приводится анализ концентратов после обжига.

Состав концентратов	Богатые Zn в %	Богатые Pb в %	Богатые Fe в %
Цинк	61-63	50,2	50,0
Свинец	4,2-7,2	22,7	4,5
Железо	4,7-5,2	7,0	18,5
Медь	0,6-0,7	0,25	0,5
Марганец	0,3-0,35	—	0,15
Кремнезем	4,3-6,2	5,5	5,5
Сера вся	3,0	3,3	3,1
Сера в сернок. соед.	2,8	2,9	2,7
Сера в сернист. соед.	0,2	0,4	0,4
Мышьяк	0,12	0,03	0,21
Сурьма	0,14	0,17	0,15
Цинк. растворим.	97,2	89,1	87,2

При обработке обожженных концентратов на американских заводах применяют ныне непрерывный способ выщелачивания взамен прежнего периодического. На заводе в Great Falls кроме нейтрального существует два кислых выщелачивания. В нейтральное выщелачивание поступает весь продукт обжига, за исключением небольшого его количества, идущего на нейтрализацию растворов при втором кислом выщелачивании. Кроме того, в эту же операцию поступает ряд других растворов (отработанный кислый электролит, фильтраты кислых выщелачиваний, промывные кислые воды). Общая кислотность растворов колеблется между 3% и 4%.

Отработанный электролит содержит около 9-10% H_2SO_4; фильтрат, сливные и оборотные воды—около 0,3-0,5%; промывные воды практически имеют лишь ничтожную кислотность. Операция нейтрального выщелачивания преследует преимущественно цель очищения раствора от железа, алюминия, кремнезема, сурьмы и мышьяка; поэтому ограничивают кислотность и не гонятся за более полным извлечением цинка в данной стадии обработки. Кислотность в 4% H_2SO_4 обеспечивает извлечение цинка в 50%. Относительно большая все-таки кислотность при нейтральном выщелачивании в Great Falls объясняется тем, что в перерабатываемых концентратах содержится значительное количество растворимого кремнезема. Во время обжига такого богатого цинком концентрата в присутствии значительного содержания нерастворимого остатка образуется некоторое количество силикатов цинка, которые затем при выщелачивании дают растворимый коллоидный кремнезем. При нейтрализации 50—60%-й окиси цинка сернокислыми растворами теплота реакции доводит температуру жидкости до 50-60°С. При повышенной температуре кремнезем переходит в кристаллическую ангидридную модификацию. Такая температура желательна затем вообще для более успешной коагуляции примесей, в частности соединений железа и мышьяка. В шихте Great Falls сравнительно мало железа и много мышьяка; а так как нейтральное выщелачивание служит также очищением от этих примесей, мышьяк же вполне может быть удален только при достаточном содержании железа, то приходится прибавлять некоторое количество раствори-

мых солей железа. Несколько повышенная температура способствует более быстрой коагуляции окиси железа.

Выщелачивание производится в аппаратах пачука (pachuca), соединенных последовательно в серии по семи штук. Отработанный электролит непрерывно самотеком поступает из сборника в первый резервуар пачука; сюда же направляются прочие вышеуказанные растворы из соответственных сборников. Сюда же прибавляется некоторое вполне определенное количество раствора серножелезной соли ($FeSO_4$), приготовляемого отдельно. Количество добавляемой соли железа сообразуется с содержанием в концентрате мышьяка. Таким образом составленный и постоянно контролируемый раствор перепускается во второй резервуар серии, не аппарат пачука, а аппарат с механической мешалкой, куда все время добавляется некоторое количество марганцовой руды и марганцовистого шлама из электролитических ванн. В этом втором аппарате серии происходит окисление соли закиси железа в соль окиси; некоторое количество двуокиси марганца в тонко распыленном виде переходит в следующие аппараты для окисления вновь растворяющейся соли закиси железа. В третий аппарат пачука поступает по закрытому желобу обожженный концентрат, при чем во избежание большого пылеобразования он смачивается раствором от кислого выщелачивания. В четвертый аппарат поступает уже слабокислый раствор, со средним содержанием 0,3%, а уходит из него с 0,1% H_2SO_4. Практически растворы трех последних аппаратов пачука в серии имеют уже нейтральную, а затем и слабо щелочную реакцию. Благодаря этому в них происходит очищение раствора от железа, алюминия, мышьяка, сурьмы и коллоидного кремнезема.

В результате описанного выщелачивания получается нейтральный затор (жидкость с остатками концентрата), который из последнего пачука поступает па т. н. классификаторы Dorr'a, где тяжелые крупные частицы (песок) отделяются от более мелких (шлама). Шлам идет в уплотнители Dorr'a, а песок на кислое выщелачивание, имеющее целью возможно полное растворение остающегося цинка. Кислое выщелачивание распадается на две стадии; в первую попадает сравнительно небольшая доля отработанного электролита, около 25% всего его количества. Во время этого кислого выщелачивания растворяется еще около 40% цинка от исходного его содержания в руде. Выщелачивание происходит ь соединенных в серию аппаратах пачука. Сгущенный нейтральный затор и пески поступают в первый аппарат пачука, куда также непрерывно накачивается кислый отработанный электролит. Составленная таким образом смесь этих жидкостей проходит при выщелачивании через всю систему (6 штук) и затем направляется на сгущение. Так как сгущенный затор содержит в себе большое количество растворимого кремнезема, а также кремнезема в виде гидрогеля, то дальнейшее фильтрование и промывка становятся очень затруднительными. Добавочная стадия кислого выщелачивания значительно облегчает названные операции. Дело состоит в том, что при обработке гидрогеля кремнезема более кислым и горячим раствором, гель переходит в золь. В этом виде затор легко фильтруется и не происходит значительной адсорбции серноцинковой соли. Поэтому в Great Falls второе кислое выщелачивание производят горячими и более кислыми растворами, выпаривая отработанный электролит до содержания 12%-13% H_2SO_4. Выпаривание производится в деревянных освинцованных чанах со свинцовыми змеевиками.

Нейтральное выщелачивание доставляет нейтральные, содержащие Cu и Cd растворы и некоторые оборотные продукты, поступающие на кислую обработку. Затем нейтральные растворы направляются на очищение от кадмия и меди. Кислое выщелачивание после обработки оборотов нейтральной ветви дает оборотные кислые растворы и сгущенный кислый затор, поступающий на фильтрацию. Конечными продуктами операций выщелачивания являются нейтральные растворы и сгущенный кислый затор. Очищение нейтральных растворов от меди и кадмия (частично также от свинца) производится путем цементации цинковой пылью. При достаточном содержании меди при этом выпадают также остатки мышьяка. Осадок абсорбирует, кроме того, последние следы растворенного кремнезема. Раствор по прохождении через все вышеописанные операции при условии соблюдения необходимых предосторожностей оказывается практически свободным от всех вредных для электролиза примесей, за исключением кобальта. Выделение кобальта требует специальной обработки раствора. На Great Falls разработан способ, когда кобальт может быть выделен совместно с медью и кадмием осаждением цинковой пылью; но для этого необходимо, чтобы растворы содержали определенное количество мышьяка и меди и были нагреты до 80-90°С. В Trail предпочитают выделение кобальта осаждением в свободном от всех примесей нейтральном отфильтрованном растворе помощью нитрозо-бета-нафтола. Это обходится несколько дороже, но зато кобальт выделяется количественно. Попадающие при этой обработке в раствор азотистые соединения удаляются цинковой пылью, которая восстанавливает их до аммиака, улетучивающегося при повышенной температуре. Работа выщелачивательного цеха заканчивается фильтрацией ряда продуктов. Для фильтрации сгущенных заторов применяют вакуум-фильтры, для осветленных растворов — фильтрпрессы. В сравнительно недавнее время цинковые заводы работали с электролитом, содержавшим в среднем около 60 *г* цинка на литр. Ныне на электролиз поступают значительно более концентрированные растворы. Анализы поступающих в электролиз и отводимых после выделения цинка растворов приводятся в нижеследующей таблице.

Заводы	Граммы на литр			Миллиграммы в литре					
	Mn	Zn	H_2SO_4	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	Cu	Cd	As,Sb	Co
Great Falls									
До электролиза	1,01	110—115	—	0,02	—	0,20	—	0,1	2—3
После электролиза	0,47	50—60	80—90	нет	0,01	0,15	—	0,1	2—3
Trail									
До электролиза	1,35	155—165	—	0,03	—	0,3	—	0,2	5—7
После электролиза	0,80	60—65	135—140	нет	0,01	0,25	—	0,2	5—7

Таким образом, если раньше с каждого литра выделяли 35-40 *г* цинка, то теперь в Great Falls 60, а в Trail до 100 *г*.

Об электролитическом выделении цинка.[1] Цинк в ряду потенциалов находится очень далеко от водорода; если не считать марганца (см. стр. 6), то цинк является крайним из т. н. обыкновенных тяжелых металлов, который еще может быть выделяем электролизом из водных растворов. Нормальный электродный потенциал цинка — 0,76 V. Если тем не менее цинк со значительной степенью использования тока может быть выделен даже из сильно кислых растворов, то это определяется высотой сверхнапряжения для выделения на нем водорода. Сверхнапряжение для водорода зависит от многих обстоятельств, и прежде всего от характера поверхности катода: чем она ровнее, тем выше сверхнапряжение. Поэтому необходимо принимать меры для сохранения этой гладкости поверхности. Подобно тому, как при электролитическом выделении других металлов, так и при цинке, оказывает благоприятное влияние прибавление к растворам некоторых коллоидов. Этим значительно задерживается скорость роста отдельных кристаллов, тогда как образование на поверхности катода пленки ведет к усиленному возникновению центров кристаллизации.

Давно установлено повышение сверхнапряжения в зависимости от возрастания плотности тока. Плотность тока влияет, впрочем, не только на изменение сверхнапряжения для водорода (и других газов), но и на химическую поляризацию металлов, в том числе и цинка, потенциал выделения которого возрастает с увеличением плотности тока. Сверхнапряжение для водорода на цинке по разным определениям довольно значительное вообще, при повышении плотности тока растет, далеко опережая изменение химической поляризации цинка. По измерениям Веуег'а (для совершенно определенной, однако, концентрации электролита, именно $^1/_5$ н. раствора $ZnSO_4$ и 2 н. H_2SO_4) кривые пересекаются при плотности тока 20 А на *кв. м*. При этих условиях при электролизе цинк и водород выделяется в эквивалентных количествах. Выше 20 А на *кв. м* кривые сверхнапряжения для водорода все более отклоняются от кривой химической поляризации цинка. Доля тока, приходящаяся на цинк, растет. По новейшим определениям G. W. Westrip'a сверхнапряжение для водорода на цинке составляет:[2]

Ампер на кв. метр: . . .	50	100	200	300	400	500	750	1000	2000	3000	4000
Сверхнапряж. вольты: .	1,005	1,07	1,10	1,12	1,13	—	1,16	1,18	1,215	1,25	1,275

В качестве катода служил полированный электролитический цинк; электролиз производился в 20% серной кислоте с содержанием 3% цинка в виде сернокислой его соли. Тем же автором произведены были измерения сверхнапряжения при электролите с содержанием некоторых примесей. Медь и железо взяты были в виде сернокислых солей ($CuSO_4$, $FeSO_4$), сурьма в виде рвотного камня (таблица на след. стр.).

Катодная поверхность представляла электролитически осажденный цинк. Чистая нормальной концентрации серная кислота на него не действовала. При небольшой концентрации действие кислоты в открытой цепи было слабо, но определенно; поверхность катода приобретала под

[1] Интересное экспериментальное исследование Zur Kenntniss der elektrolytischen Zinkgewinnung von W. Palmaer und A. Wejnarth помещено в Zeitschr. für Elektrochemie XXIX (1923), 557.

[2] The Hydrogen Overvoltage of Zink в Journ. of the chemical Society CXXV (1924), April, 1112-1121.

конец темносерый цвет. При большей концентрации меди реакция в открытой цепи проявлялась сильно. Поверхность катода получала черный губчатый вид. Присутствие железа обнаруживалось слабой реакцией в разомкнутой цепи; поверхность катода становилась темносерой. При сурьме при высоких плотностях тока (за исключением бо́льших примененных концентраций) понижение сверхнапряжения было очень невелико. При уменьшении плотности тока, однако, достигалась граница, с которой потенциал начинал быстро падать по сравнению с потенциалом в чистой кислоте. Это падение становилось значительнее и начиналось при высших плотностях тока по мере повышения концентрации сурьмы.

Плотность тока	2000	1000	5 0	200	100	50
При 0,001 % Cu .	1,01	0,97	0,955	0,945	0,92	0,88
„ 0,01 % Cu .	0,79	0,74	0,71	0,690	0,685	0,680
„ 0,01 % Fe .	0,91	0,85	0,805	0,755	0,715	0,680
„ 0.0005% Sb .	1,205	1,165	1,135	0,975	0,790	0,765
„ 0,001 % Sb .	1,16	1,115	0,98	0,855	0,77	0,77
Чист. норм. H_2SO_4 .	1,215	1,18	1,14	1,10	1,07	1,005

Влияние присутствия различных примесей в электролите на выход цинка по току установлено было практикой давно; отсюда все эти меры для очищения раствора, на которые было указано выше. Вредное влияние Cu, Fe, Co, Cd, As, Sb находится, можно полагать, в зависимости от меньшего сверхнапряжения для выделения на них водорода. На тех местах, где осели эти металлы, усиленно будет выделяться водород. Этим объясняется как понижение выхода по току, так и углубления и отверстия на цинке там, где происходило выделение вместо цинка водорода. В литературе имеется указание на следующие допустимые пределы содержания в электролите главных (возможных) примесей в миллиграммах на литр: Mn — 350, Fe — 30, Cd — 12, Cu — 10, As — 1, Sb — 1, Co — 1, Cl — 50. Марганец вообще не может быть выделен с цинком на катоде, но находящийся в электролите марганец окисляется на аноде частью в MnO_4', частью в MnO_2, при чем последний вместе с PbO_2 отпадает с анода и собирается на дне. Этот осадок применяется на заводах при очищении растворов в качестве окисляющего средства. При значительном содержании в растворе марганца попеременное окисление его в MnO_4' на аноде и восстановление на катоде могут повести к заметным потерям тока. По старинным наблюдениям (Лащинский и Stoeger) при значительной концентрации MnO_4' действие его у катода обнаруживается появлением отверстий на осевшем уже цинке или разрушением катодов близ мест подвешивания. Присутствие сколько-либо значительных количеств хлора вредно влияет на свинцовые аноды, вызывая быстрый их износ.

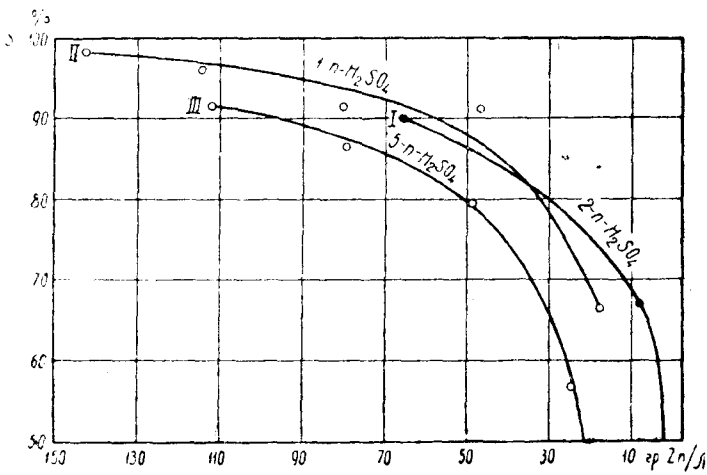
G. M. Westrip исследовал влияние на изменение сверхнапряжения для водорода на цинке температуры и добавок желатины. При опытах с разной температурой электролитом служила серная кислота нормальной концентрации.

Плотность тока	20°	40°	60°	80°	Плотность тока	20°	40°	60°	80°
4000	1,285	1,225	1,19	1,165	400	1,155	1,09	1,06	1,055
3000	1,26	1,205	1,16	1,145	300	1,14	1,075	1,05	1,04
2000	1,24	1,185	1,14	1,12	200	1,115	1,055	1,03	1,02
1000	1,195	1,145	1,105	1,095	100	1,075	1,01	0,985	0,98
750	1,18	1,125	1,09	1,085	50	1,015	0,965	0,93	0,93
500	1,165	1,105	1,075	1,07	—	—	—	—	—

Повышение температуры при всех плотностях тока влияет на сверхнапряжение в смысле его понижения. Опыты изучения влияния добавки желатины произведены были с норм. серной кислотой при 20°С. Было найдено:

Плотность тока	Желатины %				
	0	0,01	0,1	0,5	1,0
2000	1,22	1,28	1,33	1,36	1,38
1000	1,185	1,235	1,28	1,29	1,28
500	1,15	1,185	1,24	1,24	1,22
200	1,11	1,13	1,18	1,17	1,15
100	1,075	1,085	1,135	1,12	1,07
50	1,005	1,015	1,08	1,025	0,97

Небольшие добавки желатины к электролиту повышают сверхнапряжение. Это повышение не пропорционально прибавляемым количествам. При высоких плотностях тока возрастание концентрации желатины



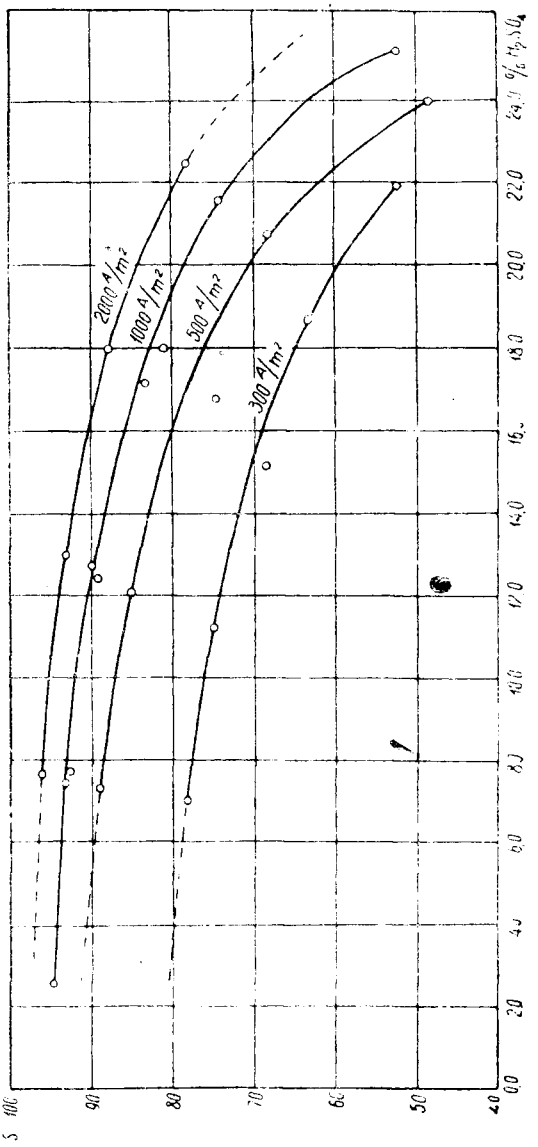
Фиг. 33.

за 0,1% почти не оказывают дальнейшего эффекта. При низших плотностях тока достигается максимум для сверхнапряжения при 0,1%.

Условия, при которых можно рассчитывать на высокий выход цинка по току, сводятся к следующему: 1) высокое содержание в электролите

цинка; 2) отсутствие в растворе соединений других (указанных) металлов; 3) гладкая поверхность катода; 4) высокая плотность тока; 5) до недавнего времени считалась необходимой невысокая температура.

Электролиз раствора серноцинковой соли с применением нерастворимых анодов протекает при непрерывном понижении концентрации $Zn^{\cdot\cdot}$ и повышении концентрации $H^{\cdot}$. Для изучения влияния на выход цинка по току разных факторов (концентрации кислоты, плотности тока, температуры, примесей в растворе) в нашей лаборатории Политехнического Института были произведены в разное время опыты электролиза растворов чистой серноцинковой соли. Для определения влияния кислотности электролита В. В. Стендером произведены были опыты с применением диафрагмы, при чем из анодного пространства по временам отбиралась часть электролита и пополнялась водой. Таким путем концентрация кислоты поддерживалась в некоторых границах постоянной. Кривые, фиг. 33, показывают изменение выхода по току в зависимости от концентрации кислоты. Опыты были произведены при плотности тока 1 000 А на *кв. м* и температуре 30° С. Кривая 1 для 2 н. кислоты построена по данным Foerster'а. Кривые, фиг. 34, относятся к электролизу с разной плотностью тока (опыты без применения диафрагмы). Повышение плотности тока влияет благоприятным образом.[1]



Фиг. 34.

Несколько опытов В. Стендера относительно влияния температуры на степень использования тока не дали вполне определенных ре-

[1] Опыты были произведены в 1921 году. Результаты напечатаны в Zeitschr. für anorg. und allgem. Chemie CXXX (1923), 51.

зультатов. Могло казаться, что повышение температуры, влияя на понижение сверхнапряжения для водорода, должно оказывать вредное влияние. Опубликованные в 1925 году результаты опытов A. L. Marchall'a указывали на благоприятное влияние повышения температуры. Автор пришел к заключению, что с чистыми растворами выход по току всегда возрастает с повышением температуры; тем быстрее, чем ниже содержание цинка и чем выше содержание кислоты в растворе. При опытах кислотность электролита поддерживалась практически постоянной. Продолжительность электролиза во всех опытах равнялась 20 минутам. Большая часть опытов была произведена при плотности тока 1200 А на *кв. м.*[1] В связи с указанной работой в нашей лаборатории произведено было систематическое исследование относительно влияния температуры Н. Александровым (1926) и В. Александровой (1928). Опыты Александрова выполнялись в условиях электролиза с изменяющейся концентрацией и имели преимущественно ориентирующий характер. Исходя из определенного состава электролита по содержанию $ZnSO_4$ и H_2SO_4 пропускалось при нескольких определенных температурах определенное количество ампер-часов. При данной температуре и определенной плотности тока переменными оказывались концентрации $Zn^{\cdot\cdot}$ и $H^{\cdot}$, кроме того, время электролиза (которое вообще также оказывает влияние на окончательный результат). При плотностях тока в пределах 325 - 1300 А на *кв. м* благоприятное влияние температуры на выход по току обнаруживалось преимущественно при слабых начальных концентрациях цинка. При 60 - 70 *г* на литр влияния температуры почти не было заметно. При опытах В. Александровой кислотность электролита поддерживалась постоянной частым добавлением в соответствии с указаниями анализа небольших количеств углецинковой соли. При разных температурах и разных плотностях тока пропускалось одно и то же количество ампер-часов. Результаты опытов сведены в нижеследующей таблице. Опыты были произведены при плотностях тока 325, 650, 975 и 1300 А. Во всех случаях пропускалось 6 А/часов (таблица на след. стр.).

Полученные результаты позволяют сделать выводы относительно выхода цинка по току в зависимости от изменения температуры, плотности тока, концентрации $ZnSO_4$, концентрации кислоты. Повышение температуры, особенно при невысоких концентрациях $ZnSO_4$ и умеренных плотностях тока, ведет к увеличению выхода по току; кривые имеют максимум в интервале 40 - 60° С; при высших плотностях тока этот максимум перемещается к температурам 60 - 80° С. Для 2 п. (и можно полагать для еще более высокой) концентрации $ZnSO_4$ повышение температуры оказывает меньшее влияние. Вообще можно считать наиболее благоприятной температурой 40° С. При содержании в электролите различных примесей повышение температуры сказывается неблагоприятным образом; повышение плотности тока ослабляет вредное действие примесей. Тогда как при обыкновенной температуре, плотности тока 1000 А на *кв. м* и кислотности 5 - 9% содержание железа до 1 *г*, а меди до 0,3 *г* на литр оказывает слабое действие (В. Стендер), при повышенной температуре значительно меньшие количества (30 - 75 *мг* железа; 10 - 50 *мг* меди) сильно понижают выход по току (Н. Александров). Со-

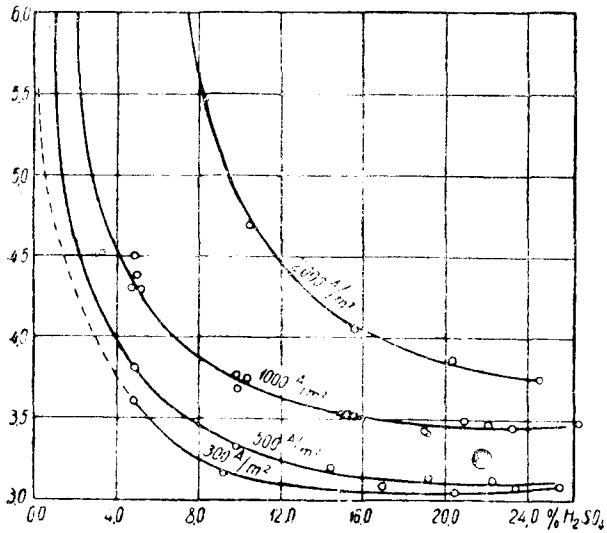
[1] Trans. of the Faraday Society XXI (1925), August, 297.

Температура	А на *кв. м*	Время электрол.	Состав электролита						
			0,45 н. $ZnSO_4$ 0,5 н. H_2SO_4	0,45 н. $ZnSO_4$ 1,4 н. H_2SO_4	0,45 н. $ZnSO_4$ 3 н. H_2SO_4	0,95 н. $ZnSO_4$ 1,4 н. H_2SO_4	2 н. $ZnSO_4$ 0,65 н. H_2SO_4	2,1 н. $ZnSO_4$ 1,4 н. H_2SO_4	2,2 н. $ZnSO_4$ 2,9 н. H_2SO_4
5	—	—	80,1	72,4	63,3	82,7	88,3	86,5	83,4
20	—	—	82,3	74,8	66,5	83,8	87,9	86,9	84,6
40	325	7 ч. 24 м.	88,0	77,7	67,4	85,2	86,6	86,6	7 ,3
60	—	—	82,4	73,3	52,3	82,0	82,7	81,2	66,2
80	—	—	71,5	53,1	25,0	70,4	59,5	57,8	20,3
5	—	—	79,5	73,0	57,5	81,1	92,8	89,7	86,3
20	—	—	8 8,0	79,5	72,9	88,8	94,3	93,2	91,5
40	650	3 ч. 42 м.	88,3	84,6	67,8	90,4	99,3	93,4	87,1
60	—	—	90,1	84,1	64,1	89,0	97,1	91,7	83,7
80	—	—	84,3	73,5	53,0	84,8	90,4	80,3	64,6
5	—	—	87,7	71,8	62,8	85,7	96,9	93,7	90,1
20	—	—	90,2	79,7	72,9	94,0	99,0	98,2	95,9
40	975	2 ч. 28 м.	93,6	83,8	70,5	95,3	98,6	98,6	94,1
60	—	—	95,5	86,7	68,1	95,5	97,2	96,8	87,3
80	—	—	89,9	83,1	62,6	90,8	92,1	91,1	78,7
5	—	—	84,4	71,5	58,3	84,5	97,8	93,6	88,9
20	—	—	88,4	75,4	68,6	91,5	99,2	97,8	95 2
40	1300	1 ч. 51 м.	93,6	81,4	69,3	95,5	98,3	98,9	96,5
60	—	—	89,0	81,6	72,9	96,0	97,5	97,1	93,2
80	—	—	89,4	82,1	70,0	91,5	94,6	92,4	88,5

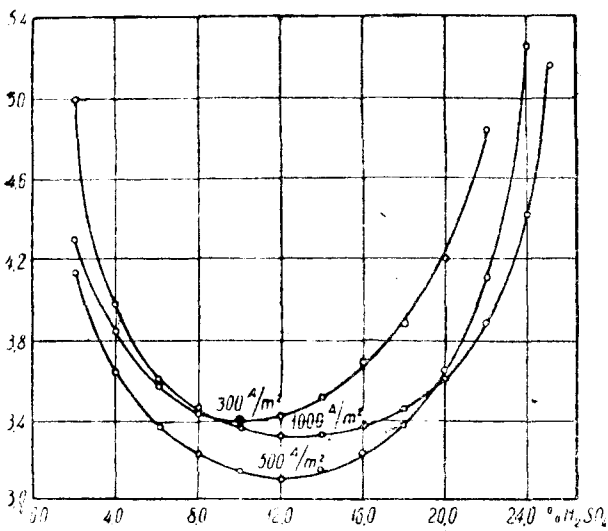
держание кобальта в 1 *мг* на литр очень слабо отражается на выходе по току даже при 75° С; при 5 *мг* кобальта, плотности тока 600 А, 1 н. $ZnSO_4$ и 2 н. H_2SO_4 выход по току при 25° С определен был в 94%, при 75° С — всего в 5%. По литературным указаниям (см. выше), нахождение в электролите хлора вызывает быстрый износ свинцовых анодов. У нас было найдено, что содержание 50 - 150 *мг* на литр хлора при погышенных температурах заметно понижает, кроме этого, выход по току. Такое же влияние оказывает фтор.

Для целей практики наибольшее значение представляет не выход по току сам по себе, а расход энергии в квч на весовую единицу металла. При электролитическом получении цинка из сернокислых растворов с применением нерастворимых анодов при непрерывно меняющемся составе электролита в смысле понижения концентрации $ZnSO_4$ и повышения концентрации H_2SO_4 выход по току естественно постепенно падает. Но, с другой стороны, относительное возрастание содержания H_2SO_4 влияет на понижение рабочего напряжения. Характер этого изменения, по измерениям В. Стендера, можно видеть на фиг. 35. Учитывая выход по току и изменение напряжения, В. Стендер дает расход энергии на 1 *кг* цинка для разных плотностей тока и концентраций кислоты, фиг. 36. Кривые имеют минимум. Для плотности тока 300 А на *кв. м* находим расход энергии на 1 *кг* цинка 3,4 квч. Так как

1 А/час дает по теории 1,22 *г* цинка, то на 1 *кг* надо 820 А/часов. ЭДС разложения для раствора серноцинковой соли, по новейшим измерениям, 2,45 (с платин. анодом, E. Berg 1923). Расход энергии на 1 *кг* цинка составит поэтому 2 квч. Степень использования энергии $= \frac{2 \cdot 100}{3,4} = 58,8\%$.



Фиг. 35.



Фиг. 36.

В 1929 г. появились в печати результаты исследования P. Röntgen'a относительно влияния плотности тока и температуры на техническое получение цинка электролизом.[1] Данные этого довольно подробного исследования, относящегося преимущественно к очень высоким плотностям тока (до 4000 А), в общем совпадают с вышеприведенными нашими. Автор в качестве рабочей гипотезы высказывает следующее соображение. Выход цинка по току при электролизе кислых растворов серноцинковой соли можно рассматривать как результат алгебраической суммы за определенный промежуток времени выделенного и химически растворенного количества металла. Поэтому все обстоятельства, благоприятствующие выделению цинка, будут повышать выход; тогда как те факторы, которые содействуют растворению вновь выделенного металла, будут понижать выход. Как известно, с повышением плотности тока сверх-

[1] Metall und Erz XXVI (1929), Heft 24, Untersuchungen über den Einfluss von Stromdichte und Temperatur auf die technische Zinkelcktrolyse. В том же журнале XXV (1928), Heft 13, в работе Beiträge zur Kenntniss der Grundlagen für die technische Zinkelektrolyse von P. Röntgen und H. Högel приведен обширный перечень специальной литературы до 1925 года.

напряжение для водорода растет быстрее, нежели химическая поляризация цинка, теоретически поэтому можно ожидать в данном случае повышение выхода по току. С другой стороны, при повышенной плотности тока необходимо обеспечить в электролите скорость диффузии для подвода все время к катоду достаточного количества цинковых ионов. Можно поэтому допустить, что повышение температуры, особенно при более высоких плотностях тока, будет оказывать на электролитическое выделение цинка благоприятное действие. Однако, при повышении температуры наступает одновременно возрастание скорости обратного растворения (коррози) цинка. Поэтому для каждой данной температуры должен существовать оптимум прилагаемой плотности тока; положение этого оптимума определяется главным образом составом электролита. Исследования в общем подтвердили высказанные предположения и показали, что при чистом электролите повышение температуры может вести к значительному увеличению выхода по току; особенно обнаруживается это в присутствии коллоидов. Примеси в электролите повышают скорость обратного растворения (коррозии) осевшего цинка. Применение высоких плотностей тока до 6000 А на *кв. м* при одновременном повышении температуры до 60 - 80° С создает совершенно другие условия электролиза, нежели установлено современной практикой, особенно при наличности очень вредных примесей вроде кобальта. Ныне, если не считать способа Tainton'a, работают с плотностями тока 320 - 450 А на *кв. м*, и даже Tainton доходит только до 1500 А на *кв. м*. При плотностях около 400 А на *кв. м* катоды оставляют в ванне самое большее 36 часов, нормально 24 часа. Для достижения одинаковой толщины осадка при 6000 А достаточно было бы $2^1/_2$ - $1^1/_2$ часа. Будет, однако, непрактично так часто вынимать катоды из ванн. Целесообразнее всего было бы механизировать процесс электролиза. Этим было бы достигнуто понижение расходов на обслуживание. Можно было бы перекрыть ванны, устранивши тем выделение испарений и сделавши возможным использование теряющегося в настоящее время кислорода. Затруднения значительны, но нельзя сказать, что непреодолимы.

Условия и техника заводской работы при сернокислом электролите. [1] Техника электролиза сернокислых растворов многое заимствовала от заводов по рафинированию меди: устройство и расположение ванн, распределение тока, включение электродов, циркуляцию электролита. Распространенным является способ работы при относительно невысокой плотности тока. На заводе в Great Falls ведут электролиз при 300 А, в Trail — при 350-400 А на *кв. м*. Здесь будут приведены прежде всего условия работы на этих заводах. Затем будет приведена общая характеристика так назыв. способа Tainton'a — работы при высокой плотности тока.

Ванны и электроды. Применяются деревянные освинцованные внутри, а также железобетонные ванны; в последнем случае внутренняя облицовка готовится из специальной массы, состоящей из смеси серы и песка. В отношении кислотоупорности эта масса, по указаниям практики, представляется более стойкой, нежели асфальтовая

[1] Различные указания в вышецитированном отчете Г. Маковского; в книге J. Billiter'a. Die neueren Fortschritte der techn. Elektrolyse 1930; см. также C. L. Mantell. Industrial Electrochemistry 1931.

облицовка. Ванны хорошо изолируют от фундаментов и располагают каскадами, по две ванны в каждом ряду. Каскад состоит из 6 - 9 ступеней. В отношении удобства контроля и работы при устранении каких-либо ненормальностей предпочтительнее каскады с меньшим числом ступеней. В Trail в одной ванне находится 16 катодов и 17 анодов. В Great Falls в ванне находится 27 катодов и 28 анодов.

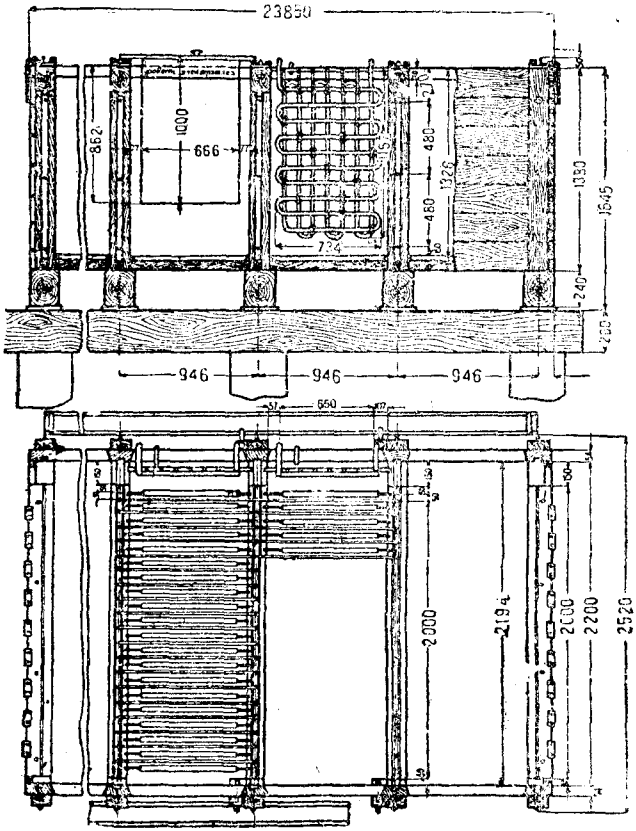
В качестве катодов техника пользуется ныне алюминиевыми листами, без всякого смазывания чем-либо их поверхности. Применение алюминия нельзя не признать очень ценным в данном производстве нововведением. Этот металл мало поддается растворяющему действию электролита. Осадок цинка очень легко может быть снят с алюминиевых катодов. Применяются листы, толщиной в 5 *мм*. Держатели (медные) приклепываются к листам. Во избежание образования почковидных наростов цинка по краям на последние надевают деревянные рейки. По границе соприкосновения электролита с воздухом алюминий все-таки довольно быстро разъедается. Катоды приходится менять через 3 — 4 месяца. Аноды делаются из литого свинца, толщиной 9 *мм*. Аноды постепенно разъедаются электролитом, но срок службы их довольно продолжителен; вообще не менее года, а иногда до двух лет.

До недавнего времени свинец высшей степени чистоты, самое лучшее электролитически рафинированный с 99,8 - 99,9% Pb, считался единственным пригодным материалом для анодов при электролитическом получении цинка. Этим анодам присущи, однако, многие недостатки. Прежде всего постепенное растворение, некоторое загрязнение цинка свинцом и вместе с тем понижение сверхнапряжения для водорода; постоянное отпадание PbO_2 загрязняет осаждающуюся в ваннах MnO_2, которая становится непригодной для продажи. Кроме того, чистые свинцовые аноды становятся со временем неправильными и неровными, почему расстояния между электродами приходится делать больше; следствием этого является повышение напряжения и расхода энергии. В соответствии с наблюдениями над анодами из сплавов при электролитическом получении меди (см. выше стр. 77) в последние годы производятся также опыты применения некоторых свинцовых сплавов при электролизе цинковых растворов. Сплавы свинца с небольшим (около 1%) количеством серебра или одновременно с содержанием серебра также мышьяка, предложенные Tainton'ом, дали сравнительно благоприятные результаты.[1] В новейшее время обращено внимание на сплавы свинца одновременно с серебром (1%) и кальцием (1 - 2%), при добавках в электролит вместе с тем некоторых коллоидов (H_2SiO_3, гуммиарабик, агар-агар). Опыты в указанном направлении продолжаются.

Электролиз. Очищенные растворы нейтрального электролита поступают из сборных чанов в распределительную сеть для подвода раствора к каждому каскаду. Практика заводов остановилась на непрерывном питании ванн всего каскада, за исключением последней его ступени, свежим электролитом, который подается в головную часть. При этом способе во всех ваннах устанавливается более или менее постоянная кислотность; в каждую ванну поступает столько цинка в растворе, сколько его может быть выделено электролизом до момента перевода раствора

[1] Приведено в Metall und Erz XXVI (1929), Heft 20, 521, со ссылкой на Amer. Min. & Metallurg. Engin. 1929, Techn. Publ. № 221; см. также Metall und Erz XXVII (1930), Heft 21, 564, со ссылкой на Techn. Publ. № 321.

в следующую ступень. Это создает одинаковые условия во всех ступенях каскада. В последнюю ступень каскада свежий электролит обыкновенно не поступает; она является контрольной стадией процесса, допускающей выделение цинка до определенной нормы. Все трубы для канализационной системы свинцовые. Краны для регулирования притока раствора в каждую ванну — деревянные. При работе производится проверка кислотности в каждом каскаде по испытанию электролита, выходящего из последней ступени. По временам проверяют кислотность в отдельных ступенях каскада, а также содержание цинка в нейтральном электролите.

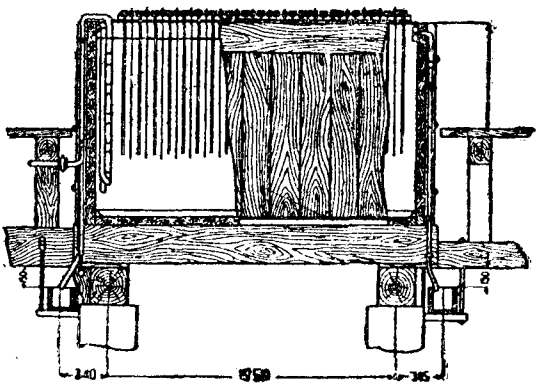


Фиг. 37 и 38.

Как уже было упомянуто выше (стр. 121), ныне в Америке работают с довольно концентрированными растворами. На очереди дальнейшее повышение концентрации $ZnSO_4$ в электролите и рабочей плотности тока. При высоком содержании в растворах серноцинковой соли затрудняется фильтрование, так как возможна кристаллизация (необходимо подогревание). Охлаждение раствора в ваннах осуществляется помощью свинцовых змеевиков с циркулирующей в них водой. Распространенный тип холодильника — змеевик, зигзагообразно расположенный по торцевой части ванны. Общее устройство ванн можно видеть на фиг. 37, 38 и 39.

Средняя температура отходящего отработанного электролита в Great Falls 45-50° С, в Trail 35-40° С. В холодильной системе нередко появляются отверстия, за чем необходимо тщательно следить. О составе электролита сказано было выше. К нейтральному очищенному раствору перед электролизом добавляется клей. Снятие цинка с катодов на крупных американских заводах производится раз в сутки. В Great Falls выгрузка и обратная установка катодов производится при помощи небольшого мостового крана. Из ванны одновременно вынимается 9 катодов, фиг. 40; остальные 18 в это время стоят под током. В Trail из 16 катодов вынимается одновременно 5-6 штук, каждый вынимается отдельно. Снятие цинка с алюминиевой поверхности происходит легко, фиг. 41.

Расход энергии на 1 *кг* цинка в Great Falls и Trail около 3,4 квч. Расход по заводам энергии переменного тока на 1 *кг* 3,31-3,75 квч. Степень использования тока ныне не ниже 91-93%; среднее рабочее напряжение на ванне 3,5-3,7 V. Расход алюминия в катодах на 1 *т* цинка 4,5-4,7 *кг*; расход свинца в анодах на 1 *т* 0,7-0,9 *кг*. Высший сорт электролитического цинка характеризуется содержанием цинка не ниже 99,95% остальное приходится на свинец (не выше 0,02%), кадмий (0,02%) и железо (0,01%).

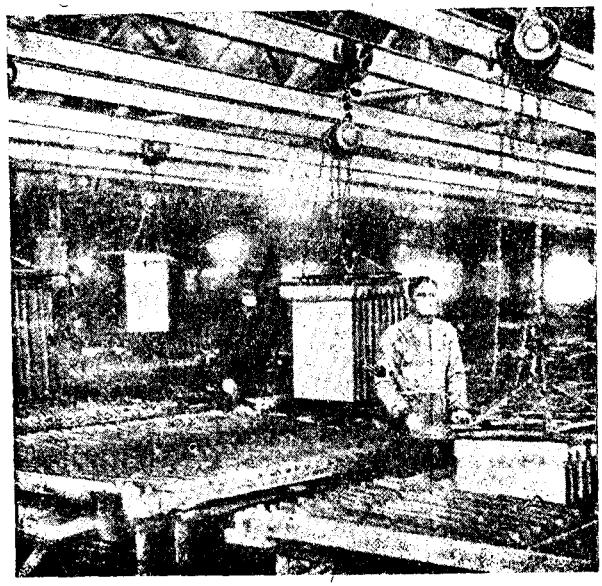


Фиг. 39.

Способ Tainton'a.[1] Сравнительно давно уже U. C. Tainton и J. N. Pring установили отсутствие необходимости особо тщательного очищения раствора в том случае, когда одновременно концентрация кислоты и применяемая при электролизе плотность тока значительно (раза в четыре) превышают применяемые обыкновенно нормы. Одно из преимуществ этого способа состоит также в том, что образующийся при обжиге феррит цинка в кислоте концентрации выше 10% растворим; таким образом содержание в нем цинка не оказывается потерянным. На опытной установке в Martinez в Калифорнии, действовавшей в течение 8 месяцев в 1920 г., Tainton работал с плотностью тока 1100 А на *кв. м*. Содержание кислоты в электролите составляло 25—30%, напряжение на нажимах ванны 3,6-3,9 V. Выход по току — 90%, расход энергии на 1 *кг* цинка в среднем — 3,53 квч. Полученный на этой установке опыт перенесен был на завод в Kellog, Idaho, с суточной производительностью 57 *т* цинка. Технологическая часть (подготовка раствора для электролиза) отличается на этом заводе от вышеописанной для других заводов. Охлажденная и обожженная руда разделяется помощью магнитных сепараторов на богатую содержанием феррита часть

[1] Metall und Erz XXVI (1929) Heft 15, 373, Ueber Fortschritte auf dem Gebiete der Zinkelektrolyse unter besonderer Berücksichtigung des Tainton-Verfahrens von G. Eger. См. также в книгах Billiter'a и Mantell'a.

и на бедную. Выщелачивание намечено таким образом, что в аппараты с механическими мешалками впускают прежде всего получающийся после электролиза раствор, в котором при содержании 300-290 *г* на литр свободной кислоты находится еще около 30 *г* в *л* цинка. Раствор подогревается глухим паром до 60° С, и затем делается загрузка ферритной, а позднее богатой окислом обожженной руды. Одновременно делается добавка марганцовой руды для окисления железа в растворе, затем попозже — плавикового шпата. Taintoп установил, что таким способом облегчается отфильтровывание раствора от коллоидального, содержащего частью кремнезем, частью гидрат окиси железа, остатка. После контрольного испытания затор из реакционного аппарата подается в работающие под давлением фильтры. Отфильтрованный нейтральный раствор очищается в ряде аппаратов с мешалками цинковой пылью и поступает на фильтрпрессы.



Фиг. 40.

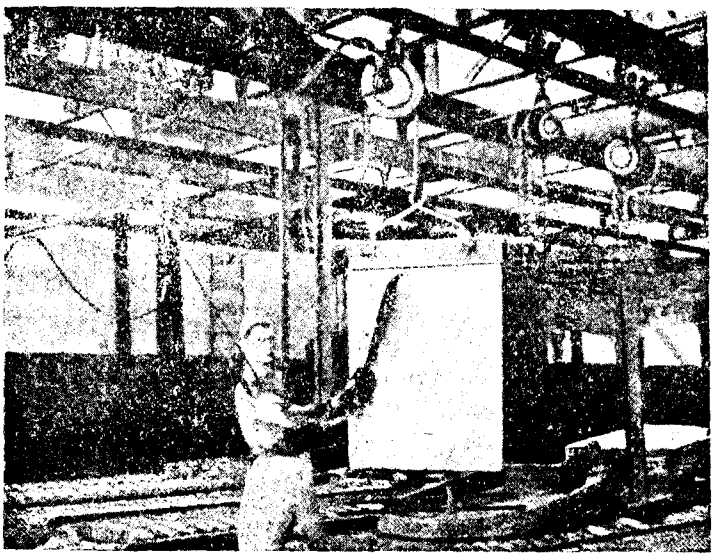
В отделении электролиза установлено 300 ванн на силу тока 8000 А. Бетонные ванны облицованы асфальтом и вышеупомянутой массой из смеси серы и песка. Ванны расположены на одной высоте. На каждые 150 ванн (2 ряда по 75) имеется умформер с независимым возбуждением у динамо на высшее напряжение 500 V. Раствор делает в производстве много оборотов. Перед каждым его новым поступлением в отделение электролиза он подвергается охлаждению. В ваннах имеется всего 10 катодов. В отличие от вышеописанного приема катоды с осевшим цинком вынимаются по одиночке. Продыравленные аноды из сплава свинца с небольшим количеством серебра (см. выше) соединены по двое с расстоянием между ними $2^1/_2$ *см*. Расстояние между соседними катодами 4 дюйма (101,6 *мм*). Алюминиевые катоды с цинком вынимаются каждые 10 часов.

Сопоставление главнейших данных для заводов электролитического цинка (C. L. Mantell)

Условия работы	Anaconda Co Great Falls, Mont.	Cons. Min. & Smelt. Co Trail, Brit. Canada	Ev. Wall. Zn Co East, St. Louis, Ill.	Sulliv. Min. Co Kellog, Idaho
Электролит				
Конц. поступ. раствора цинка	110 *г* в литре	150 *г* в литре	200—220 *г* в литре	215
Конц. кислоты из последн. в.	105 *г* в литре	130 *г* в литре	280	280
Температура в град. Цельзия.	37°—41°	30°—40°	35°—45°	30°—45°
Способ питания ванн	каск. и индивид.	индивидуальн.	параллельн. течение [1]	параллельн. течение [1]
Ток				
Амп. на *кв. м*	325	325 и 430	1075	1075
Напряжение на ванне	3,7	3,7	3,25—3,45	—
Выход по току %	94	90—92	87—92	—
квч на 1 *кг*	3,42	3,44	3,09	—
Аноды				
Материал	Хим. чист. свинец	Электрол. свинец	свинц. сплав	свинц. сплав
Длина, ширина, толщина в *см*	114,3 × 62,23 × 0,48	83,82 × 55,88 × 0,42	81,28 × 50,80 × 0,21	81,28 × 53,34 × 0,48
Вес в *кг*	50	—	—	—
Устройство	сплошной	сплошной	40% отверстий	50% отверст.
Катоды				
Длина, ширина, толщина в *см*	114,3 × 60,96 × 0,48	91,44 × 60,96 × 0,22	погруж. 68,58 × 53,34	погруж. 68,58 × 53,34
Время осаждения, часов	24	24	12	12
Вес в *кг*	2 листа, кажд. 5	3,62—4,53	9,97—10,87	2 листа, каждый 9,97—10,42
Ванны				
Материал	дерев., освинцов.	бетон с облиц.	дерев., освин.	дерев., освинцов.
Длина, ширина, глубина в *см*	312,42 × 86,36 × 144,78	208,28 × 68,58 × 91,44	190,5 × 76,20 × 114,3	190,5 × 76,20 × 114,3
Число анодов, катодов	28—27	17—16	24—12	20—10

[1] Весь электролит возобновляется в течение $1^1/_2$ часов.

Получается цинк высшей степени чистоты 99,99%. Содержание меди 0,0019%, железа 0,0085%; свинца и кадмия следы. В отношении расхода энергии собственно на электролиз, если считаться с рабочим напряжением на зажимах ванны, способ Tainton'a не уступает обыкновенному вышеописанному способу электролиза. В недавнее время способ Tainton'a установлен был еще на одном заводе—Evans-Wallower Zink Company, East St. Louis, Illinois.



Фиг. 41.

Способ Tainton'a при применении его в заводском масштабе не оправдал ожиданий. Крупные затруднения возникают вследствие быстрого разрушения аппаратуры в условиях работы с сильно кислыми растворами при повышенной температуре. Большие затруднения встречаются также при фильтровании растворов, которые вследствие высокой концентрации соли приходится производить при температуре около 80°. Не вполне оправдались надежды как на более полное извлечение цинка из руды, так и на получение в шламе чистой двуокиси марганца, а также более чистого, чем при обыкновенном распространенном процессе, цинка. Магнитное разделение обожженного концентрата не приводит, повидимому, к полному отделению ферритов от окиси цинка. [1]

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Как уже было выше упомянуто, раньше всего начаты были опыты электролиза растворов хлористого цинка. Возможность применения угольных или графитовых анодов, меньшее напряжение для выделения хлора на угле, нежели кислорода на свинце, могли оправдывать подобное пред-

[1] В. Ч. Эткенхед. Теория и практика цинкового электролитного процесса 1933; примечание редактора Г. С. Кзаскова, стр. 20.

почтение. Необходимость применения диафрагм, в свою очередь, повышало рабочее напряжение, а отвод и использование хлора усложняло аппаратуру и уход. Получение хлора в качестве побочного продукта можно было учитывать и ценить раньше. Позже, с развитием и распространением способов электролиза растворов хлористых солей щелочных металлов обстоятельства изменились. Электролиз хлористой соли разработан и применен был в небольшом промышленном масштабе в Германии Hoepfner'ом в девяностых годах прошлого столетия на двух заводах. В Фюрфурте руда с содержанием 10-12% цинка, преимущественно в виде сернистого соединения, обжигалась с поваренной солью при 620°—650° С. Горячий продукт обжига подвергался выщелачиванию и доставлял раствор с содержанием 10-11% $ZnCl_2$, поваренной соли, сернонатриевой соли и различных примесей. Сернонатриевая соль удалялась кристаллизацией при — 5° С; железо, марганец и никкель в виде гидратов окислов осаждались раствором белильной извести и порошкообразным известняком. Из отфильтрованного раствора следы свинца, медь, таллий, мышьяк и т. д. отделялись цинковой пылью. После второй фильтрации получался раствор с 9,5% цинка, 22% NaCl, небольшим количеством $CaSO_4$ и следами свинца и таллия.

Раствор подкислялся соляной кислотой и подвергался электролизу в деревянных ваннах с довольно сложным оборудованием. Для возможности получения хорошего осадка найдено было необходимым полное устранение соприкосновения горячих щелоков с органическими веществами. Диафрагмы делались из нитрованного полотна. Раствор вырабатывался до содержания цинка 1,8-2,5%. При плотности тока 100 А на *кв. м* напряжение равнялось 3,3-3,8 V. Степень использования тока 95-97%. Расход энергии на 1 *кг* цинка около 3,1 квч. Металл содержал 99,97% Zn, 0,01-0,02% Pb и следы железа. Экономические результаты вообще оказались неблагоприятными. [1] Способ был введен в 1897 г. и применялся до 1924 года на аммиачносодовом заводе Brunner, Mond & Co в Англии с производством 5-6 *т* цинка в сутки. Подробности не известны. Способ был введен для использования отбросных маточных растворов аммиачносодового производства. При обработке обожженной цинковой руды хлористым кальцием и углекислотой под давлением происходит реакция образования остающегося в растворе $ZnCl_2$ и нерастворимого $CaCO_3$. [2]

СОВРЕМЕННОЕ МИРОВОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА

Мировое производство цинка достигло своего максимума в 1929 году, когда оно составило 1 700 000 метрических тонн; затем с наступлением и развитием кризиса промышленности производство начало падать. В нижеследующей таблице приведены цифры, характеризующие распределение добычи цинка старым способом в ретортах и электролизом в английских тоннах (1 метр. тонна = 0,98 англ.). [3]

---

[1] Подробное описание к книге E. Günther. Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege 1904.

[2] Электролиз растворов хлористого цинка не имеет применения в промышленности, хотя имеются некоторые новейшие предложения в этом отношении. Например, привилегия Rosendale D. R. P. № 538 865; см. затем исследования Ralston'a в книге O. C. Ralston und G. Eger.

[3] Journ. du four électrique 1932, № 6, 205.

Годы	Электролиз	Реторты	Всего	Годы	Электролиз	Реторты	Всего
1920	64 164	747 373	811 537	1926	237 476	1 135 736	1 373 212
1921	39 088	454 351	493 439	1927	253 267	1 210 824	1 464 091
1922	110 854	681 923	792 777	1928	329 767	1 237 152	1 566 919
1923	148 000	911 821	1 059 821	1929	361 544	1 259 354	1 520 898
1924	163 405	961 783	1 125 188	1930	437 854	1 117 392	1 555 246
1925	177 497	1 088 217	1 265 714	1931	370 000	760 203	1 130 203

Падение производства шло за счет сокращения металлургического способа; электролиз постепенно развивался. Многие старые заводы частию закрылись, частию сократили производство. Электролитические заводы, по вышеприведенным (стр. 117) причинам, оказались наиболее приспособленными выдержать понижение цен на металл (высокой кроме того чистоты).

Крупнейшими производителями электролитического цинка остаются *Соединенные Штаты* и *Канада*. Заводы Anaconda Copper Mining Co в Great Falls и Anaconda Montana располагают возможной производительностью 520 *т* катодов в сутки. Заводы Evans-Wallover Co в East St. Louis, Illinois (произв. 60 *т*) и Sullivan Mining Co в Kellog, Idaho (70 *т*) — работают по способу Tainton (первый завод 1 декабря 1931 г. был закрыт). В Канаде находится крупнейший из современных заводов с возможной суточной производительностью 400 *т* общества Consolidated Mining & Smelting Co в Tanadag, Br. Columb. Общество Hudson Bay Mining & Smelting Co в Flin Flon, Manitoba, имеет завод на 70 *т* суточной производительности.

В Европе крупнейший завод общества Vieille Montagne во Франции в Viviez имеет производительность 140-150 *т*. Небольшой завод построен обществом Cie Française d'Electrolyse в Saint-Martin. В Италии имеется три небольших завода: в San Dalmazzo di Tenda — на 12 *т*, в S.-ta di Monteponi — на 22 *т* и S- ta di Pertusola — на 33 *т* в сутки. В Норвегии существует завод в Odda (Norske Zinkkompani). [1] В Польше близ Каттовиц завод под контролем Anaconda Co имеет производительность 60-65 *т*. Другой завод на 25 *т* построен в 1930 г. в Kamiev.

В Австралии завод общества Electrolytic Zink Co of Australia Ltd. в Risdon (Тасмания) доставляет 230 *т* катодного цинка в сутки.

В Африке завод Rhodésian Broken Hill Development Co перерабатывал окисленные руды с содержанием ванадия; производительность достигла в 1929 г. 65 *т*. В средине 1931 г. завод закрылся.

В Азии существует, как кажется, некоторое производство в Японии.

В старой *России* известны были многие месторождения цинковых руд (на Кавказе, на Алтае, в Приморской области). До войны добыча цинка в относительно небольшом размере производилась в Польше из галмея и на заводе О-ва Алагирь около Владикавказа. Получалось около 2500 *т* в год. Ввоз перед началом войны достигал 20 000 *т*. При замечающемся вообще некотором понижении мирового производства цинка после войны (истощение запасов богатых руд и переход к более бедным) развитие цинкового производства у нас приобретает большое значение. Главными

[1] Довольно полное описание этого завода дано было в Journ. du four électrique 1931.

районами, в которых находятся более или менее богатые и многочисленные месторождения (серебросвинцовых) цинковых руд, являются Алтай, Нерчинский район Забайкальской области, Сев. Кавказ, Киргизские степи, район Тетюхэ на Дальнем Востоке.

В соответствии с правительственными директивами производство цинка должно в ближайшее пятилетие значительно возрасти. Внутреннее производство в 1930/31 году составило 14 287 *т*. Во втором пятилетии намечается значительное расширение, при чем на ряде заводов будет установлен электролиз. Заканчиваются постройкой и в недалеком будущем должны быть пущены заводы в Челябинске и Орджоникидзе. Находится в постройке в Сибири завод на 50 000 *т*. Намечены к постройке заводы на Алтае, в Черемхове, для переработки руд Нерчинского месторождения, а также в средней Азии. Можно указать, что одновременно расширяется также производство цинка дестилляционным способом. Построены и находятся в работе заводы на Украине и в зап. Сибири, производительностью 12 000 *т* каждый. Расширен дестилляционный завод в Орджоникидзе.

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ МЕТАЛЛЫ

Висмут. При рафинировании свинца со значительным содержанием висмута получается анодный шлам, после окислительной плавки которого с содой и едкой щелочью для отделения As, Sb и Cu остается сырой висмут с содержанием свинца и серебра.[1] Этот сплав может быть, в свою очередь, подвергнут электролитическому рафинированию. Потенциалы названных трех металлов вполне допускают их разделение. По отношению к нормальному раствору соответственных кремнефтористых солей потенциал свинца равен — 0,144 V, для висмута + 0,295 V, для серебра относительно норм. раствора $AgNO_3$ + 0,77 V. Поэтому свинец после анодного растворения остается в растворе, серебро попадает в шлам, а висмут осаждается на катоде. В качестве электролита здесь, как и при рафинировании свинца, пригоден кремнефтористокислый раствор, получаемый продолжительным нагреванием кремнефтористоводородной кислоты с основной углевисмутовой солью. Из такого раствора висмут осаждается в виде равномерного и плотного слоя, совершенно свободным от свинца даже при значительном обогащении электролита последним. По временам раствор частично необходимо заменять свежим. Плотность тока при 60-80 *г* Bi в *л*—80 A, при 26 *г* Bi—40 A на *кв. м.*

По сообщению A. Mohn'a, из северо-американской практики — там для рафинирования висмута применяли сильно кислый солянокислый раствор.[2] По новейшим сведениям в Гамбурге (Norddeutsche Affinerie) с 1898-1899 г. висмут рафинируют электролизом солянокислого раствора. Суточное производство ныне $2^1/_2$ *т* висмута.[3]

Сурьма. Много способов было предлагаемо и испытано для электролитического рафинирования сурьмы. При применении растворов сульфосурьмянокислых солей щелочных металлов обнаруживался невысокий выход по току; встречались также затруднения от образования на аноде нерастворимых пленок. При употреблении растворов хлористой сурьмы катодный осадок всегда содержал хлор и хлористые соединения, что вело в некоторых условиях ко взрывам. С лучшими результатами применены были растворы фтористых солей.

Способ, предложенный H. Roscher'ом и применяемый в Гамбурге (Norddeutsche Affinerie), характеризуется употреблением сильно кислого электролита. К раствору с содержанием в литре 120-600 *г* свободной H_2SO_4 прибавляют немного, например 20 *г*, свободной плавиковой кислоты. При подобном электролите можно подвергать переработке даже очень нечистую сурьму и получать металл с 99,8% Sb. Для приготовления электролита кипятят порошкообразную сырую сурьму в чугунном котле с концентрированной серной кислотой до прекращения выделения

[1] О способах переработки шлама и получения сурьмы см. в книге Betts'a; см. также его «Elektrolytic Antimony Refining» в Metallurg. & Chemical Engineering XIII (1915), 848.

[2] Electrochem. & Metallurgical Industry V (1907), 314.

[3] W. Schopper. Journ. du four électrique (1932), № 5, 178.

сернистого газа. Например, для растворения 100 *кг* сурьмы надо взять 250 *кг* серной кислоты 60° Боме. Образующаяся тестообразная масса содержит еще много свободной серной кислоты; прибавляют плавиковой кислоты, содействующей быстрому переходу сурьмы в раствор. Необходим лишь небольшой избыток плавиковой кислоты. Получающийся раствор содержит, например, свыше 200 *г* Sb в *л*. Раствор разбавляют водой; если надо, дают отстояться. Если содержание свободной серной кислоты опустится ниже 100 *г* на *л*, прибавляют еще кислоты. Верхний предел трудно указать. Можно еще хорошо работать при содержании кислоты 300 и даже 600 *г* в *л*. Электролиз производится в освинцованных ваннах. В нагревании нет надобности (во избежание потери HF). Практичными оказались аноды размерами 700 × 500 × 45 *мм*, весом 100 *кг*. При плотности тока 600 А и расстоянии между срединами анодов 140 *мм* рабочее напряжение держится около 0,4 V. Осаждение производится на медных катодах. При анодном материале с 98-99% Sb (остальное Pb, Cu, Fe, благородные металлы) катодный осадок содержит 99,9% Sb и даже выше. Однако можно пускать в переработку очень нечистый металл. Так, например, для сырого металла с 87-94% Sb было установлено:

Составные части	При анодном материале	Получается катодн. металл	Остается анодный шлам
Свинца . . .	2—6%	0,1 %	30—50%
Олова	3—6%	0,0 %	2—3%
Меди	около 0,5%	0,05%	3—4%
Железа . . .	около 0,5%	0,01%	20—30%
Мышьяка . .	0,05%	0,03%	0,5%
Серебра . . .	200 *г/т*	10 *г/т*	2—2½ *кг/т*

Электролит после работы содержит в литре около 25-30 *г* сурьмы, 100-110 *г* олова, 11-12 *г* железа, 200-300 *г* свободной серной кислоты. Катоды переплавляются без шлака, напр., в графитовых тиглях, и отливаются в чугунных изложницах.[1]

Исходным материалом для получения сурьмы служат анодный шлам от рафинирования свинца, пыль из осадительных камер при металлургических процессах, сурьмянистые шлаки при переработке анодного шлама меднорафинировочных заводов или сурьмяные руды. Анодный шлам от рафинирования сурьмы перерабатывается плавкой со свинцовыми рудами. Часть электролита очищают периодически электролизом с нерастворимыми анодами для выделения сурьмы; остающийся раствор служит затем для выделения олова.

Кобальт. Мировое производство этого металла очень невелико, едва ли превышает тысячу тонн в год. Добыча производится в Канаде, Бельгийском Конго и Австралии. Применяется кобальт преимущественно в производстве некоторых сплавов и специальных сортов стали, также в гальваностегии. Кобальтирование очень распространено в Сев. Америке. Применению кобальта препятствует очень высокая его цена (в несколько

[1] V. Engelhardt. Handbuch der techn. Electrochemie B. I (1931), 1 Teil, 495.

раз выше никкеля). Помимо добычи из руд кобальт в некотором количестве может быть получаем в качестве побочного продукта при электролитическом производстве цинка, а также при рафинировании меди. В электрохимическом отношении кобальт близок по своим свойствам к никкелю. Применение электролиза для получения этого металла, казалось бы, представляется благоприятным. Равновесный потенциал кобальта равен — 0,31 V. Потенциал выделения при 20° С из норм. раствора $CoSO_4$ при катодной плотности тока 182 А на *кв. м* — 0,498 V, при содержании в растворе 0,03 н. H_2SO_4 —0,601 V. Повышение температуры значительно понижает химическую поляризацию. [1]

Одновременно с изучением условий электролитического получения никкеля (см. стр. 101) в нашей лаборатории С. Айзенбергом в 1927 г. были произведены опыты осаждения кобальта с применением нерастворимых анодов. Электролитом служил раствор сернокобальтовой соли. Определенная кислотность поддерживалась, как при опытах Макеева с никкелем, периодическими частыми добавками углекобальтовой соли. При электролизе сернокобальтовой соли приходится считаться с анодным процессом. При всех опытах на свинцовых анодах сверх двуокиси свинца отлагался черный осадок, часто отпадавший на дно. Исследование этого осадка, полученного на платиновом аноде, указало на состав $Co(OH)_3$. Что касается влияния разных факторов на степень использования тока, то температура оказывает на выход кобальта столь же сильное влияние, как на никкель. При опытах применен был двухнормальный раствор $CoSO_4$ с 4-5 *г* H_2SO_4 в литре; плотность тока 500 А на *кв. м.*

Температура	8°	20°	40°	60°	80°	90°	95°С
Выход по току	44,[illegible]%	58,6%	76,7%	85,7%	94,1%	95,9%	97,8%
Среднее напряжение	5,9 V	5,4 V	4,3 V	3,6 V	3,4 V	3,2 V	3,0 V

Для тех же условий при 80° С изучено было влияние кислотности. При содержании кислоты 1 *г* H_2SO_4 на *л* выход по току составил 98,3%, при 26 *г* H_2SO_4 на литр — 80,1%. Между этими границами наблюдается линейная зависимость выхода от кислотности. Повышение концентрации сернокобальтовой соли несколько повышает выход по току, тем значительнее, чем выше кислотность электролита. Например, разница в выходах по току для 3 н. и 6 н. растворов (D_k = 500 А и Т = 80° С) при кислотности в 4 *г* H_2SO_4 равна 4% (95% и 91%), а при 18,5 *г* H_2SO_4 11% (87% и 76%). Плотность тока между 250 и 1500 А на *кв. м* почти не влияет на выход. Что касается влияния разных условий на свойства осажденного кобальта, то здесь также наиболее сильно обнаруживается действие температуры. Осажденный при низких температурах кобальт более хрупок и более склонен к расслаиванию; по снятии с катода тонкие осадки скручиваются в спираль. При нахождении в электролите железа последнее осаждается вместе с кобальтом, концентрируясь в нем в значительной степени. Осадки легко отстают от катода (по своей верхней границе), который прогибается в нижней части к аноду. Снятие металла с катода представляется более трудным. При электролизе смешанных в разной пропорции растворов $CoSO_4$ и $NiSO_4$ (по опытам Макеева и Айзенберга) наблюдается вообще обогащение

[1] R. Schildbach в Zeitschr. für Elektrochemie XVI (1910) — 967.

электролита содержанием $NiSO_4$ (за счет добавок углениккелевой соли) и обеднение $CoSO_4$. *Предпочтительно осаждается кобальт.*

Кадмий. Современное мировое производство кадмия достигает 2000 *т* в год. Помимо других применений кадмий идет для изготовления щелочных аккумуляторов Юнгнера и в значительном количестве служит в новейшее время для покрытий в гальванотехнике (кадмирование). Встречается в очень небольшом количестве во многих рудах и получается в качестве побочного продукта при производстве некоторых других металлов. Источником его получения на заводах служат осадки из пыльных камер при свинцово- и медноплавильных печах. Цинковые руды являются другим источником. Крупнейшими производителями кадмия являются ныне Anaconda Copper Mining Co в С. Америке и Electrolytic Zink Co of Australasia. Более половины мирового производства кадмия приходится на электролиз.

Из нейтральных растворов кадмий выделяется в виде губки, из слабых сернокислых растворов легко осаждается в плотном и чистом виде; неудобством представляется только его способность к разрастанию и разветвлению кристаллов по направлению к аноду в случае приготовления толстых осадков. Приходится увеличивать расстояние между электродами и удалять осажденный металл чрез короткие промежутки времени. Прибавление коллоида (около 0,3 *г* желатины в *л*) хотя и улучшает дело, но не устраняет вполне образования наростов.

На заводе Anaconda Co сырым материалом служат остатки от электролитического процесса получения цинка. Кадмий, который переходит в раствор, при извлечении цинка из обожженных руд осаждают помощью цинковой пыли (см. стр. 121). Одновременно осаждается присутствующая медь. Таким образом осадок состоит из кадмия, меди и избытка прибавленного цинка. Массу обжигают при 700° С для перевода в нерастворимое состояние железных, мышьяковистых и сурьмянистых примесей, одновременно повышая растворимость подлежащих извлечению металлов. Продукт обжига обрабатывают в аппаратах с мешалками отработавшим электролитом из цинковых ванн с содержанием 10-12 % H_2SO_4. Выщелачивание ведут до получения нейтрального раствора и декантируют на уплотнители. Уплотненный остаток, бедный по содержанию кадмия, но с заметным содержанием меди, отфильтровывают, промывают, высушивают и направляют на выплавку меди. Сгущенный раствор с содержанием всех трех металлов служит прежде всего для выделения меди осторожным прибавлением цинковой пыли. Затем таким же путем из оставшегося раствора выделяют кадмий. Приходится прибавлять для полноты выделения кадмия небольшой избыток цинковой пыли, которая загрязняет осаждаемый металл. Кадмиевая губка отделяется от раствора фильтрацией.

Кадмиевая губка растворяется в разбавленной серной кислоте довольно медленно. Растворение ускоряется после предварительного окисления губки. Ее укладывают поэтому влажной, как она получается, высоким слоем и оставляют окисляться в течение двух или трех недель. Частью окисленную губку обрабатывают затем истощенным электролитом из кадмиевых ванн, доводят раствор до нейтрального состояния и оставляют его на отстаивание. Осветленный раствор фильтруют через фильтр-пресс, затем перекачивают в запасный резервуар, из которого он самоте-

ком направляется в ванны для электролиза. Остаток переводят в бак для выщелачивания, пока его не накопится достаточное количество. Этот остаток и шлам с фильтр-прессов возвращается в отделение по обработке основных растворов цинковой пылью.

Электролитическое отделение компании Anaconda в Great Falls устроено во всем подобно заводу для электролитического цинка. Деревянные освинцованные ванны содержат 27 свинцовых анодов и 26 алюминиевых катодов. Ванны снабжаются электролитом индивидуально, отработавший же электролит выпускается в общий сборник. Свежий электролит содержит 100-120 *г* кадмия и 80 *г* цинка в *л*. Вытекающий раствор содержит 70-80 *г* H_2SO_4 в *л*. Плотность тока 46 А на *кв. м*. Рабочее напряжение на ваннах при расстоянии между срединами катодов около 9 *см* примерно 2,6 V. Температура электролита 35° С. Выход по току 80 — 90%. Расход энергии на 1 *кг* кадмия 1,8 квч. Выгрузка осажденного металла каждые 24 часа. При указанной температуре ослабляется образование на катоде наростов. Благоприятно действует в этом отношении добавление желатины в среднем около 450 *г* на тонну катодов. Через 24-часовые интервалы вынимают катоды по одному. Промытые высушенные катоды плавят в чугунных электрически нагреваемых котлах при 400-450° С под тонким слоем (для предотвращения от окисления) едкого натра.

Едкий натр становится густым от окисленного кадмия и должен быть по временам заменяем новым. На тонну металла требуется около 17 *кг* едкого натра. В шламе едкого натра содержатся окись кадмия, катодные нарастания и мелкие остатки металла. Извлекают водой избыток едкой щелочи, сливают раствор, а окись и остатки металла обрабатывают разбавленной нагретой серной кислотой. Металл оказывается настолько высокой чистоты, что растворяется очень медленно. Ускоряют растворение добавлением MnO_2. Получаемый раствор по отфильтровывании идет на питание ванн. Отработавший электролит используют для растворения окисленной губки, как выше указано. Для поддержания определенной концентрации цинка часть электролита заменяют серной кислотой или отработавшим электролитом из цинковых ванн. Кадмий из кислых щелоков может быть осажден цинком; или эти растворы можно применить для обработки осадков от обработки щелоков цинковой пылью.

На другом из упомянутых выше заводов в ваннах для осаждения кадмия применяются дисковые вращающиеся катоды; устройство ванн вполне соответствует конструкции Höpfner'а, в свое время применявшейся для электролитического выделения цинка из раствора хлористой соли. [1]

Марганец. Этот металл является крайним из тяжелых металлов, который еще с удовлетворительным выходом по току может быть выделен электролизом водных растворов его солей. Первые указания принадлежат Бунзену (1854), который заметил также необыкновенно легкую окисляемость выделяемого электролизом металла. В нашей лаборатории Политехнического института С. Городкову впервые уда-

---

[1] E. Günther в выше цитированной книге. Billiter. II Aufl., B. I, 196. О современн. состоянии и технике. Billiter. Ergänzungsband — 1930, 111; Mantell., 243.

лось получить массивные осадки марганца с выходом по току 45-48%.[1] Осаждение производилось из концентрированных растворов $MnCl_2$ или $MnSO_4$ при обыкновенной температуре с плотностью тока 10-20 А на *кв. дм.* Обыкновенно в катодных осадках всегда содержится некоторое количество гидратов окислов марганца. Металл с чистой серебристой поверхностью может быть получен на медном катоде; однако, при промывании и высушивании его наступает частичное окисление. При переплавке осадков можно наблюдать горение над тиглем водорода (действие выделяющейся гидратной воды на металл). Несколько позже условия электролитического выделения марганца изучены были Allmand'ом и Grube с сотрудниками. По Grube, электролиз ведется с диафрагмой с применением 6-7 нормального раствора $MnCl_2$, являющимся полуторанормальным в отношении прибавленного NH_4Cl и 0,1 норм. в отношении HCl. При плотности тока 20 А на *кв. дм*, температуре 30° С и сильном перемешивании—выход по току составляет 50-60%. Чистота получаемого металла 99,9-100%. Приготовление подобного чистого металла пока может представлять только научный интерес.[2]

---

[1] Опыты получения марганца электролизом водных растворов его солей в Известиях Петрогр. Политехн. института, XXVI и XXVII (1916). Zeitschrift für anorg. und allgem. Chemie 1923, 130.

[2] Allmand and Campbell в Trans. of the Faraday Soc. XIX (1924). Получение по Grube y Förster'a в Elektrochemie wässeriger Lösungen III Aufl. (1922), 560; Grube указывает на диссертацию под его руководством Bokchammer'a (1921) и Schmid'a (1922).

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Обширное применение находит электролитическое выделение металлов в гальванотехнике. Это применение двоякого рода. Если дело сводится к электролитическому покрытию металлической поверхности предмета, с целью ли украшения или с целью придания ему механической прочности, или химической устойчивости, другим металлом,—то это задача *гальваностегии*. Если же целью является воспроизведение формы какого-либо предмета осаждением металла на проводящей поверхности негатива изделия,—то это относится к *гальванопластике*. Гальванотехника представляет ныне обширную специальную область с детально разработанными техническими приемами подготовки покрываемых поверхностей, со своеобразной рецептурой. К электрометаллургии водных растворов в специальном смысле (получение и рафинирование металлов электролизом) гальванотехника непосредственного отношения не имеет; однако, соприкасается с ней, поскольку покоится на тех же теоретических основаниях. Ниже приводится краткий очерк гальванотехники только для полноты обзора «электролитического выделения металлов»[1] в настоящем издании.

Тогда как при электролитическом получении металлов или их рафинировании дело идет только о производстве возможно чистого, до некоторой степени гладкого (ровного) и плотного осадка с возможно меньшим расходом тока, — в гальванотехнике к качеству металлических осадков предъявляются более строгие требования. В гальванопластике металл должен быть осажден в чрезвычайно мелкозернистом состоянии, чтобы осадок мог воспроизвести все мельчайшие тонкости матрицы. В гальваностегии прежде всего требуется, чтобы металлическое покрытие прочно удерживалось при всяких обстоятельствах на покрываемом металле. Осадок не должен сам по себе вследствие внутренних натяжений отставать, как это иногда наблюдается с очень красивыми по виду толстыми осадками никкеля. Осадок не должен отставать при возможном в дальнейшем неравномерном надавливании, например при печатании. Осадок должен быть равномерно плотен и лишен пористости, вследствие которой к защищаемому неблагородному металлу могли бы проникать влажность и кислород воздуха. Этого можно достигнуть вообще только дополнительной обработкой, например нагреванием покрытого изделия до высших температур. Электролитические осадки должны кроме того обладать красивым ровным внешним видом.

Особенные трудности представляет равномерное покрытие неровных поверхностей, так как линии тока концентрируются на кратчайших

---

[1] Рецептурная часть по Grube. Grundzüge der Elektrochemie, II Aufl., 1930. Специальная литература: Pfanhauser. Die elektrolytischen Metallniederschläge, 2 Aufl. (1928); Schlötter. Galvanostegie 1910; Schlötter und Lipp. Galvanoplastik 1918; Hughes. Modern Electroplatting 1923. (Немецкое издание 1927). Практика дела у Ю. Баймакова. Электролитическое осаждение металлов 1925. В последние годы много работ по гальванотехнике помещается в Trans. of the american electrochemical Society.

расстояниях между анодом и катодом; поэтому на более удаленных частях поверхности покрываемого предмета получаются очень тонкие осадки. Однако, различные ванны (по составу электролита) проявляют свое действие в этом отношении далеко не одинаково. При цианистых растворах рассеяние линий тока настолько значительно, что на задней поверхности катода, если только линии тока могут обходным путем до нее достигнуть, часто отлагается почти столько же металла, как на передней. Здесь играет существенную роль концентрация подлежащих выделению ионов металла и омическое сопротивление ванны.

Рассеивающая способность ванн. При неровной (рельефной) поверхности катода металл осаждается преимущественно на местах, ближе всего находящихся к аноду. Однако, при выделении из раствора металла концентрация его ионов в прилегающем к катоду слое электролита уменьшается; это уменьшение при прочих равных обстоятельствах будет тем значительнее, чем выше на соответственных местах плотность тока, так как диффузия не обеспечивает восстановление концентрации. Вследствие этого возрастает поляризация, и дальнейшее осаждение металла здесь затрудняется; теперь начнется предпочтительно осаждение на более удаленных частях катода, где концентрация ионов металла оказывается выше. В таком случае меньше сказывается влияние длинного пути, т. е. высшего омического сопротивления; притом тем меньше, чем выше электропроводность раствора. Таким образом, однако только отчасти, исправляется недостаток неравномерности покрытия рельефных поверхностей. Если теперь принять во внимание, что коррозия покрытых полученным слоем предметов начинается всегда прежде всего в наиболее глубоких местах, т. е. там, где покрытие оказывается наиболее тонким, то станет понятной вся важность исследования условий, определяющих рассеивающую способность ванн или так назыв. *работу ванн* в *глубину*. Умение равномерно покрывать изделия опиралось до недавнего времени исключительно на эмпирические данные, являлось искусством. Только в последнее десятилетие это дело становится объектом научного исследования.

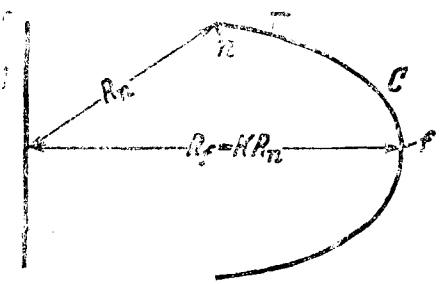
Haring и Blum первые сделали попытку найти тот путь, который дал бы возможность без каких-либо сложных расчетов установить распределение тока на катодные участки различной удаленности от анода и дать практическое средство для оценки рассеивающей способности ванн определенного состава. Под рассеивающей способностью (термин ими установленный) авторы понимают свойство электролита, благодаря которому на предметах даже неправильной формы осаждаются слои металла сравнительно одинаковой толщины. Авторы показали на основании экспериментальных данных зависимость рассеивающей способности от степени изменения катодного потенциала под влиянием плотности тока, электропроводности раствора и выхода по току при разных его плотностях. Они различают *первичное* распределение плотности тока в соответствии с законом Ома и в зависимости от условий, определяемых электролитом и размерами электродов; затем *вторичное* распределение тока, как функцию состава ванны (электролита) и действительного распределения металла, которое зависит от вторичного распределения тока и катодной степени использования тока. Фиг. 42 представляет схему условий рассеивания. Здесь A — анод, C — катод, n — участок

поверхности катода, ближайший к аноду, f — самый удаленный. R_n — сопротивление ванны от анода до n, $R_f = KR_n$, то же—до f. K— отношение первичных токов. I_n и I_f соответственные плотности токов; e_n и e_f — потенциалы в n и f.

Рассеивающая способность (Throwing Power)

$$T = 100\left(\frac{e_f - e_n}{I_f} \cdot \frac{1}{K \cdot R_n}\right).$$

Факторами, определяющими рассеивающую способность, являются: 1) разность отдельных потенциалов e_f и e_n на различных участках катода во время прохождения тока; 2) существующая на наиболее удаленных местах плотность тока I_f, которая вычисляется по количеству или толщине осадка; 3) удельное сопротивление раствора, которое определяет R_n; 4) постоянная K, которая определяется условиями опыта и при сравнительных измерениях может быть не принимаема во внимание. Из вышеприведенной формулы следует, что рассеивающее действие ванны тем выше, чем больше количественно отношение $\frac{e_f - e_n}{I_f}$, чем больше, следовательно, угол между потенциальной кривой и ординатой. Это условие не во всех случаях можно осуществить изменением состава ванны и другими средствами. Надежной теории влияния добавок солей до сих пор не существует. Вредными оказываются все факторы, которые противодействуют осаждению металла при низких плотностях. Рассеивающая способность может быть улучшена также уменьшением R_n (удельн. сопротивление электролита).



Фиг. 42.

Несколько позже Haring нашел, применительно к никкелевым ваннам, что важнейшим фактором, влияющим на рассеивающую способность, оказывается катодный выход по току. [1]

Количественные отношения при гальванических покрытиях. На практике представляется необходимым заранее вычислить время осаждения для получения слоя металла определенной толщины. Это время в часах (t) может быть определено по формуле:

$$t = \frac{D \cdot s \cdot 10}{A \cdot D_k \cdot \sigma},$$

где A представляет электрохимический эквивалент металла, отнесенный к ампер-часу; s — удельный вес осаждаемого металла; D — толщина гальванического покрытия в *мм*; D_k — плотность тока *А/кв. дм*; σ — выход по току в процентах от теории.

---

[1]. Работа Haring'a и Blum'a находится в Trans. of the american electrochem. Soc. XLIV (1923)—313; Haring в том же журнале XLVI (1924), 107, Подробные указания на другие специальные исследования в издании V. Engelhadt. Handb. der techn. Elektrochemie I. B., 3 Theil, G. Elssner. Die Galvanotechnik 1933.

Если задается не толщина осадка, а его вес в граммах на *кв. дм* (как при покрытии благородными металлами), то

$$t = \frac{G}{A \cdot D_k \cdot \sigma},$$

где $G = D \cdot s \cdot 10$. Если хотят определить силу тока, которая необходима для получения в t часов слоя D *мм*, например, при помеднении вала O *кв. дм* поверхностью, то

$$i = \frac{D \cdot s \cdot O \cdot 10}{A \cdot t \cdot \sigma} \quad \text{и} \quad D_k = \frac{D \cdot s \cdot 10}{A \cdot t \cdot \sigma}.$$

Приведенные формулы применимы только для спокойной работы ванн, в которых весь предмет оказывается погруженным.

ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ

Задача гальваностегии состоит в покрытии металлических, часто неровных, поверхностей мелкокристаллическим плотным равномерным осадком другого металла, который повсеместно должен иметь одну и ту же толщину.

Металлические поверхности, предназначенные к электролитическому покрытию, требуют предварительной тщательной подготовки или очистки (декапирование в гальванотехнике), так как прочное осаждение металла может происходить только на совершенно чистых поверхностях. С этою целью предметы подвергают прежде всего механической очистке; ровные поверхности тщательно обрабатывают проволочными щетками, неровные — пескоструйными аппаратами. Мелкие изделия обрабатываются во вращающихся барабанах с песком или наждаком.

Таким же образом можно полировать изделия, если вместо песку помещать в барабаны полирующие материалы. Очищенные поверхности необходимо во многих случаях подвергнуть полированию, при чем в качестве полировочных материалов пользуются преимущественно окисью железа (парижская красная) или обожженным чистым доломитом (венская известь); эти материалы смешивают с маслом. За очищением и полированием необходимо подвергнуть поверхности обезжирению. С этой целью изделия погружают в горячий 10% раствор едкой щелочи, при чем жир обмыливается и легко после смывания щелока может быть удален щетками. Металлы, которые подвергаются химическому действию щелочей, обезжиривают обработкой бензином или эфиром (растворителями жиров). В новейшее время пользуются также электролитическим обезжириванием, при чем подлежащие очищению предметы помещают в качестве катодов при электролизе раствора соли щелочного металла. Образующаяся на катоде щелочь растворяет (обмыливает) жир. Одновременно выделяющийся на катоде водород механически содействует очищению поверхности. Изделия из меди и ее сплавов, как латунь, бронза, нейзильбер, подготовляются для электролиза погружением в растворы, содержащие помимо азотной соляную, серную кислоту и немного сажи. Очищенные и обезжиренные предметы должны представляться блестящими и равномерно во всех местах смачиваться водой; это — условие удачи равномерного покрытия в гальванической ванне.

Если очищенные и обезжиренные изделия должны быть покрыты слоем металла, то в интересах прочности осадок металла должен хорошо приставать к поверхности. Прочно держащиеся осадки получаются, пови-

димому, только в том случае, когда основной (покрываемый) металл образует с покрытием сплав. Если подобного сплава не образуется, так что непосредственно осаждаемый металл не держится прочно, то на основном изделии выделяют прежде всего промежуточный слой третьего металла, который образует сплав как с покрываемым, так и покрывающим. Так, например, серебро не держится плотно на железе и никкель на цинке; однако, можно получить прочное покрытие, если предварительно железо или цинк помеднить, а затем уже осаждать серебро или никкель. При серебрении меди и ее сплавов, особенно нейзильбера, применяют в качестве промежуточного слоя ртуть. При этом нанесение ртути осуществляется не электролитически, а простым погружением изделия в раствор соли ртути в цианистом калии. Это «гальваническое покрытие погружением», применяемое также в других случаях, основано на вытеснении одних металлов другими менее благородными в электрохимическом смысле (см. стр. 6).

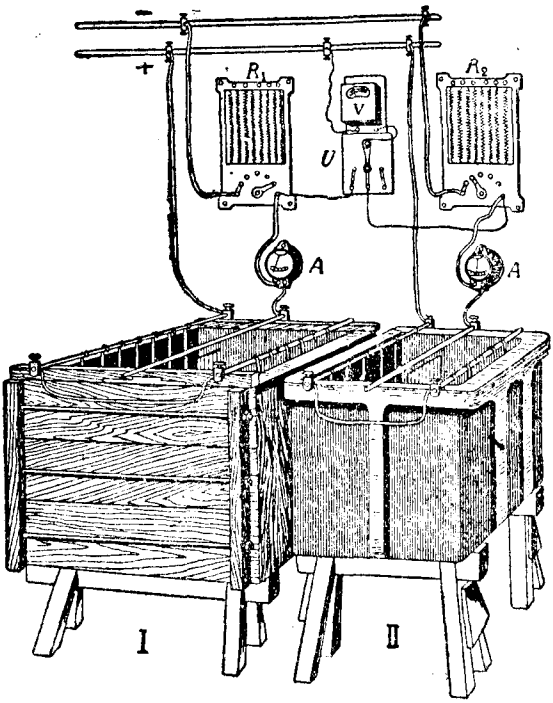
Очень большое влияние на форму электролитически осаждаемого металла оказывает род применяемого электролита. Как общее правило, из растворов простых солей металлов последние выделяются в более крупных кристаллах, нежели из растворов комплексных солей; кроме того, из растворов простых солей также можно получить мелкокристаллические осадки при прибавлении некоторых коллоидов.[1] Примером может служить прибавление желатины при рафинировании свинца по Betts'у (см. стр. 91). В гальванотехнике, где главною целью является получение возможно гладких осадков, предпочитают поэтому вообще в качестве электролитов растворы комплексных солей металлов. К этому побуждает еще другое обстоятельство. Так как при гальванотехнических работах очень часто речь идет о том, чтобы электролитически покрывать неровные поверхности, то очень велика опасность образования осадков неравномерной толщины, так как по указаниям опыта на остриях, краях и ближе расположенных к аноду частях катода металла осаждается более, нежели на других участках. Подобное неравномерное осаждение можно выравнять помещением в ванне так называемых защитных перегородок (Stromlinienschirme) в виде стеклянных рам, которые предохраняют наружные края катодов от концентрации на них линий тока (повышения плотности тока) по сравнению с остальной поверхностью катодов. Однако, наиболее важным приемом представляется применение таких электролитов, из которых металл выделяется с высокой химической поляризацией; таковы растворы комплексных солей, а особенно комплексных цианистых соединений. Последние поэтому особенно широко применяются для гальванотехнических ванн.

Резервуарами для помещения электролита служат в гальванотехнике керамиковые или деревянные освинцованные ванны. В качестве анодов применяют листы из подлежащего осаждению металла, которые подвешиваются на медных прутьях, так, что они окружают подвешиваемые таким же образом подлежащие покрытию катоды (изделия). Так как рабочее напряжение в гальванотехнической ванне не превышает нескольких

---

[1] Относящаяся к этому вопросу литература: Zeitschrift für Elektrochemie V (1899), 25; XII (1906), 317; XVII (1911), 881; XVIII (1912), 887; XIX (1913), 172 и 431; XXIV (1918), 300; XXVII (1921), 45. Journ. of the Industr. and Engin. Chemistry V (1913), 9. Classen, D. R. P. 183 972, 201 363. Zeitschr. für anorgan. Chemie XLI (1915), 1.

вольт, а последовательное соединение многих ванн по практическим соображениям представляется нецелесообразным, то для целей гальванотехники устраивают специальные динамомашины, рассчитанные на токи большой силы и невысокого напряжения. При наличности большого числа ванн все их включают параллельно, фиг. 43, так как при последовательном включении работа одной ванны не была бы вполне независима от другой. Выключение отдельных ванн представлялось бы также неудобным.



Фиг. 43.

Оцинковывание. Электролитическое оцинковывание железа приобретает в новейшее время все большее значение по сравнению с оцинковыванием горячим способом. Покрытие цинком производится таким образом, что на 1 *кв. м* поверхности приходится 100-200 *г* цинка. Этим достигается предохранение оцинкованных предметов от ржавления. В качестве электролита применяют слабокислые растворы серноцинковой соли; состав электролита по Pfannauser'у: на 1 *л* воды 150 *г* серноцинковой соли, 50 *г* серноаммониевой соли и 10 *г* борной кислоты. Работают с плотностью тока 0,0050-0,02 А на *кв. см* при комнатной температуре или также при 40-50° С и высших плотностях тока.

Для предохранения железа от ржавления начинают в новейшее время применять вместо оцинковывания *кадмирование*; находят, что кадмий является более надежной защитой по сравнению с цинком. Электролитом может служить сернокислая соль или цианистая комплексная. В первом случае раствор содержит, например, на 1 *л* воды 100 *г* сернокадмиевой соли и 60 *г* серноаммониевой соли; плотность тока на катоде 0,01 А на *кв. см* при комнатной температуре. Во втором случае на 1 *л* воды 50 *г* двойной цианистой соли кадмия и калия и 10 *г* свободного цианистого калия; хороший осадок получается при катодной плотности тока 0,005-0,01 А на *кв. см*; для получения блестящего осадка к электролиту часто прибавляют коллоида вроде декстрина. Аноды состоят из кадмия.

Никкелирование. Из всех гальваностегических способов электролитическое покрытие никкелем получило наибольшее развитие; это находится в зависимости прежде всего от значительной стойкости никкеля против атмосферных влияний, а затем от красивого внешнего вида никке-

лированных изделий. Некоторое затруднение при электролитическом никкелировании представляло в первое время свойство осадка отставать, вследствие небольшого содержания в применяемых анодах и электролите железа и слишком значительного подкисления раствора. Необходимо поэтому применять возможно свободные от примеси железа материалы и избегать значительного подкисления. С другой стороны, слабое подкисление представляется, желательным, так как на катоде всегда на ряду с никкелем выделяется водород. Необходимо поэтому поддерживать в ванне некоторую концентрацию водородного иона, во избежание появления щелочности раствора у катода. Этого достигают, например, прибавлением борной кислоты. В качестве никкелевого соединения применяют сернокислый никкелевую соль или двойную ее соль с серно-аммониевой. Для тонкого никкелирования, которое можно производить при комнатной температуре, раствор готовят с содержанием в литре около 50 *г* сернокислой никкелевой или 75 *г* двойной сернокислой соли никкеля и аммония и 20-30 *г* борной кислоты; для более толстых покрытий целесообразно работать при 70°-80° С с применением растворов с содержанием 150-350 *г* сернокислой никкелевой и 180 *г* сернонатриевой соли в литре. При комнатной температуре применяют плотность тока около 0,005 А на *кв. см*, при 70°-80° и высших концентрациях электролита работают с плотностью тока до 0,08 А на *кв. см*. [1]

Помеднение. Гальваническое покрытие медью занимает по своему значению в гальванотехнике третье место. Пользуются исключительно цианистыми ваннами. Так как соли окиси меди при смешении с раствором цианистого калия выделяют циан в соответствии с реакцией

$$2CuSO_4 + 4KCN \rightarrow Cu_2(CN)_2 + (CN)_2 + 2K_2SO_4,$$

то для избежания выделения газа восстановляют соль окиси меди прибавлением сернистонатриевой соли. Кроме того, для поддержания слабощелочной реакции прибавляют соды. В соответствии с этим Pfanhauser рекомендует для помеднения раствор с содержанием в литре 20 *г* цианистого калия, 20 *г* уксуснокислой соли, 20 *г* кислой сернистонатриевой соли и 20 *г* соды. Подобный раствор, в котором медь находится в виде соединения закиси, дает при плотности тока 0,003 А на *кв. см* гладкие осадки меди, при одновременном выделении на катоде водорода.

Покрытие латунью и бронзой. Гальваническое покрытие латунью, которое подобно помеднению часто применяется в качестве промежуточной операции для возможности осаждения прочно пристающего слоя одного металла на другом, производится из раствора с содержанием двойных цианистых солей цинка и калия и меди и калия. Из подобного раствора осаждается при соблюдении надлежащих условий гладкий слой

[1] Литература: Förster в Zeitschr. für Elektrochemie IV (1897), 160; XXXIII (1927), 406; Engemann в том же журнале XVII (1911), 910; Riedel в том же журнале XXI (1915), 5 и XXII (1916), 281; Schade, Diss., Dresden (1912); Watts в Trans. of the am. electroch. Society XXIII (1913), 99; Blum в том же журнале XXXIX (1921), 459 и XLI (1922), 330; Montillon и Cassel в том же журнале XLV (1924), 259; Parker и Greer в том же журнале XLIX (1926), 451.

латуни.[1] Для электролитического покрытия бронзой пользуются также растворами комплексных солей; ванна с содержанием щавелевокислых солей меди и олова, удерживающихся в растворе прибавлением щавелевоаммониевой соли, дает при плотностях тока между 0,002 — 0,02 А на *кв. см* прекрасный блестящий и гладкий осадок бронзы.[2]

Серебрение. Предметы из латуни, бронзы, меди, нейзильбера и всех содержащих медь металлических сплавов могут подвергаться серебрению непосредственно. Железо, сталь и никкель необходимо предварительно покрыть медью или латунью. Если требуется нанесение толстого слоя серебра, то рекомендуется покрыть поверхность прежде ртутью. В качестве серебряной ванны представляется очень пригодным раствор с содержанием 0,2 мол. цианистого серебра и 0,4 мол. цианистого калия в литре. При таком растворе и анодах из чистого серебра применяют плотность тока 0,001-0,003 А на *кв. см.*[3]

Золочение. Старый способ золочения через огонь совершенно вытеснен в новейшее время электролитическим. Также и в этом случае пользуются в качестве электролита растворами комплексной соли, которую при работе при комнатной температуре растворяют с расчетом содержания 3,5 *г* золота в *л*. При золочении при 70° С достаточно 1 *г* золота в *л*. Аноды применяются из чистого золота; только при золочении очень больших предметов пользуются нерастворимыми анодами; работают с плотностями тока 0,001-0,0015 А на *кв. см.*

Хромирование. Так как хром, по сравнению со всеми обыкновенными металлами, обладает наибольшей твердостью, и покрытие хромом представляет наилучшую защиту, то издавна стремились к нахождению способа электролитического осаждения этого металла в прочно пристающей и плотной форме.[4] Попытки выделить хром из растворов его солей в прочно пристающем сколько-либо толстом слое остались до сих пор безуспешными, так как при применении этих растворов, с одной стороны, для предотвращения анодного окисления хромовой соли приходится устанавливать диафрагму; с другой стороны, получающиеся на катоде отложения оказываются хрупкими и легко отстают. Диафрагма становится излишней, если электролит в существенном состоит из хромовой кислоты;[5] при большей части применяемых в современной технике хромирования способов главной составной частью электролита являются хромовая кислота с содержанием в качестве добавок еще соединений трехвалентного хрома, при некоторых способах еще сернокислых солей других металлов. Так, Salzer мог получать тонкие не отстающие осадки хрома из раствора с содержанием 13% CrO_3 и 12% $Cr_2(SO_4)_3$, в котором

---

[1] Литература: Zeitschrift für Elektrochemie XI (1905), 345; XXII (1916), 286 Trans. of the Faraday Society V (1909), 172.

[2] Journ. Physic. Chemistry X (1906), 515. Henninger, Diss. Stuttgart (1921). Некоторые указания на другой состав ванн для покрытия бронзой дают W. T. Treadwell и Beckh в Zeitschr. für Elektrochemie XXI, (1915), 374; также Mathers и Sowder в Trans. of the Americ. electrochem. Society XXXVII (1920), 526.

[3] Zeitschr. für Elektrochemie XIII (1907), 561.

[4] Указание на старую литературу у Le Blanc'a. Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes (1902).

[5] Carveth and Curry в Journ. Physic. Chemistry IX (1905), 353.

имелось еще в растворе 11% Cr_2O_3. [1] Осадки хрома любой толщины получал затем S a r g e n t из растворов с 24,5% CrO_3 и 0,3% $Cr_2(SO_4)_3$ при 20° С и катодной плотности тока 0,1 А на *кв. см*, при чем в качестве практически нерастворимого анодного материала применялся свинец. [2]

Катодный выход по току оказывается при этом незначительным, так как выделение хрома сопровождается всегда сильным выделением водорода. Если вести электролиз с применением свинцовых анодов и медных катодов при комнатной температуре раствора с содержанием в литре 250 *г* CrO_3, 3 *г* $Cr_2(SO_4)_3$ и 6 *г* $Cr(OH)_3$ при плотности тока $D_k = 0,1$ А на *кв. см*, то выход по току при напряжении на ванне 3,2-3,4 V составляет около 30% при расчете на шестивалентный хром. [3]

При техническом хромировании, когда обыкновенно также пользуются свинцовыми анодами, выход по току на катоде еще ограниченнее. В зависимости от условий работы получают матовосерые, или также и сильно блестящие осадки. Так как хром в тонком слое оказывается несколько пористым и поэтому не совершенно плотно прикрывает поверхность предмета, то обыкновенно подлежащее покрытию изделие сначала никкелируют и уже затем хромируют.

Для теории хромирования является важным тот факт, что при электролизе химически чистой хромовой кислоты обнаруживается лишь минимальный выход по току на металлический хром, тогда как в присутствии SO_4'' ионов выход существенно повышается.

По исследованиям E. M ü l l e r'a [4] это находится в зависимости от того, что непосредственно после начала электролиза катод окружается диафрагмой из хромовокислой соли окиси хрома, которая не пропускает ионов CrO_4'' и $HCrO_4$, но пропускает небольшие водородные ионы. В чистой хромовой кислоте прохождение тока, например, на платиновом катоде, начинается по этой причине в измеримом количестве только тогда, когда катод будет поляризован до потенциала выделения водорода. Когда это наступает, диафрагма местами разрушается выделяющимися пузырьками водорода, так что в небольшом количестве могут возникать низшие степени окисления хрома и сам металл. Когда же раствор содержит наряду с хромовой кислотой еще сернокислую соль окиси хрома, то при электролизе непосредственно у катода образуется свободная серная кислота, которая усиливает механическое действие выделяющегося водорода на диафрагму, частью растворяя последнюю; таким образом теперь бо̀льшие участки поверхности катода становятся обнаженными, и на них происходит выделение хрома с большим выходом по току. [5]

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА

Гальванопластическое покрытие относится собственно также к гальваностегии, имея своей задачей гальваническое покрытие метал-

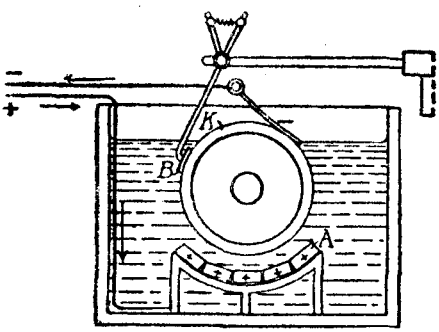
---

[1] D. R. P. 221 472 (1907); 225 769 (1909).
[2] Trans. of the americ. electrochem. Society XXXVII (1920), 479.
[3] G r u b e, Amer. Pat. 1 496 845.
[4] Zeitschr. für Elektrochemie XXXII (1926), 399; XXXV (1929), 84.
[5] Новейшая литература по хромированию: Zeitschr. für Elektrochemie XXVII (1921), 95; XXIX (1923), 208, 488, 491; XXX (1924), 186. Trans. of the amer. electroch. Society XLIV (1923), 451; LII (1927), 177; LIII (1928), 457, 491, 499, 509; Helvetica Chim. Acta VII (1924), 968.

лом неметаллических изделий, вроде гипсовых фигур, терракотовых ваз, цветов и т. д. Предметы погружают в воск, покрывают резиновым лаком и затем натиранием или пульверизацией графитовым порошком делают поверхность проводящей; на такой подготовленной поверхности можно уже производить осаждение металла.

Медная гальванопластика. В прежнее время гальвано готовились исключительно из меди. С этой целью от подлежащего воспроизведению оригинала готовят негатив из воска, гуттаперчи или гипса и графитированием делают его поверхность проводящей. Для печатного дела можно получать оттиски с оригинала прессованием под значительным давлением на мягком свинце.

Сформованные и сделанные проводящими негативы обертывают по краям медной проволокой и помещают в ванну в качестве катодов; анодами служат листы из чистой меди, которые для предотвращения попадания в раствор анодного шлама заключают в диафрагмы из ткани. Обыкновенно работают без перемешивания электролита, содержащего около 21% серномедной соли и около 3% свободной серной кислоты, при плотностях тока до 0,015 А на *кв. см.* При так назыв. *ускоренной* гальванопластике применяют растворы с содержанием около 300 *г* серномедной соли и около 3-5 *г* свободной серной кислоты в *л*. Электролит при температуре 26-28° подвергается энергичному перемешиванию продуванием воздуха, который кроме того служит для окисления могущей образоваться соли закиси меди. Плотность тока повышают до 0,08 А на *кв. см.* Электролиз продолжают до получения осадка толщиной 0,15-0,25 *мм.* Для этого при обыкновенном гальванопластическом процессе требуется около 10 часов, при ускоренном же время сокращается до одного часа. Затем осадки снимают с формы и, если они должны служить для печатания, покрывают с другой стороны оловом и заливают свинцовооловянным сплавом.



Фиг. 44.

Железо и никкель в гальванопластике. Если в графической технике дело идет о приготовлении гальвано для печатания, которые при большой точности оттисков допускали бы воспроизведение значительного их количества, то медные гальвано для этого не пригодны. В таком случае готовят гальвано из железа или никкеля, при чем в качестве катодов применяют вышеуказанные свинцовые формы (оттиски). При наличности восковых форм можно также последние прежде всего тонко никкелировать и затем осадок гальванопластически нарастить медью. Подобные гальвано (клише) могут дать до миллиона оттисков.

Если хотят воспроизвести гравюры на меди или стали, то покрывают оригинал слоем сернистого никкеля, сернистой меди или также иодистого серебра и затем осаждают железо или никкель. Таким образом получают очень твердые негативы, воспроизводящие все тонкости оригинала.

Гальванопластическое приготовление медных труб без шва. [1] Широкое применение находит гальванопластика в производстве медных труб без шва по способам Elmore и Cowper-Coles. При способе Elmore медный осадок во время электролитического осаждения подвергается механической обработке. Формой для катодов служат цилиндрические горизонтально расположенные вращающиеся валы, которые для тонких труб делают из латуни, для труб большего диаметра из помедненного чугуна. Ток подводится к ним скользящими контактами, фиг. 44. Вращающиеся катоды *K* располагаются в удлиненных ваннах таким образом, что в верхней их части они выступают из жидкости; нижняя часть охватывается концентрически устроенным анодом *A*. Катод в верхней части выравнивается (сглаживается) движущимся под некоторым давлением взад и вперед по длине агатовым приспособлением *B*. Благодаря подобной обработке твердость осаждаемого металла раза в три превосходит твердость обыкновенной электролитической меди. По достижении надлежащей толщины осадок меди снимают с основного катода и вытягивают трубы до очень малых диаметров; высокие механические свойства осажденной меди вполне это допускают.

При способе Cowper-Coles'а цилиндрические катоды помещаются вертикально в ванне таким образом, что они оказываются вполне погруженными в электролит; осадок выделяется на чрезвычайно быстро вращающихся катодах.

Подобным способом так же может быть достигнута большая механическая прочность осаждающейся меди.

---

[1] Подробности у Billiter'а. Technische Elektrochemie II Aufl. B. I, (1923), 103 — 108; его же Die neueren Fortschritte der techn. Elektrolyse (1930), 121 — 136.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Об электролизе в применении к металлургии 3

Основные понятия 3
Ряд потенциалов 5
Общие условия выделения металлов на катоде 6
Сверхнапряжение для водорода 8
Специальное рассмотрение катодного процесса 9
О форме осаждаемых электролизом металлов 12
Отношение металлов к анодной поляризации. Растворимые аноды . 15
Сплавы 18
Пассивное состояние. О нерастворимых анодах 21
Электролиз в металлургии. Снабжение заводов энергией 23

Электрометаллургия меди 25

Рафинирование меди. 25
Общие соображения теоретического характера 25
О техническом рафинировании меди вообще 27
Подготовка анодного материала 30
Электроды. Электролит 32
О сопротивлении электролита 34
Способы включения электродов 37
Конструктивная сторона электролитического отделения 39
Несколько соображений о расчете электролитического отделения и определении размеров ванн 42
Процесс рафинирования 44
Степень использования тока и расход энергии 50
Описание устройства новейших рафинировочных заводов 53
Способ последовательного соединения электродов 55
Очищение и переработка электролитических щелоков 59
Переработка анодного шлама 61
Электролиз растворов полухлористой соли меди 63

Об электролитическом выделении меди из ее сплавов 65
Электролитическая переработка латуни 65
Переработка мельхиора 67
Переработка бронзы 67

Электролитическое получение меди с применением нерастворимых анодов. 68
Способ Лащинского 68
Электролитическое получение меди из руд в Чили 70
Другие современные предприятия 72

Современное мировое положение электрометаллургии меди. 72

Рафинирование серебра 77

Способ Möbius-Rossler'a 78
Аппарат Balbach 80
Переработка дельного серебра 81

Рафинирование золота 84

Общие основания процесса 84
Практика рафинирования 86
Рафинирование сплавов с большим содержанием серебра 87
Хлорный способ 90

Рафинирование свинца 91

Электрометаллургия олова 94
Олово из жестяных отходов 94
Хлорный способ 97
Опыты в СССР 97
Электролиз в применении к переработке шлама 98

Электрометаллургия никкеля 100
Электрохимическая характеристика никкеля 100
Электролиз в промышленности 104

Электролитическое железо 108
Исторический обзор 108
Электрохимическая характеристика железа Опыты электролиза с применением нерастворимых анодов 109
Из заводской практики 112

Электрометаллургия цинка 116
Исторический обзор 116

Применение сернокислых растворов 117
Обжиг руд. Выщелачивание. Очищение растворов 117
Об электролитическом выделении цинка 122
Условия и техника заводской работы при сернокислом электролите . 129
Сопоставление главнейших данных для заводов электролитического цинка 134

Электролиз растворов хлористого цинка 135
Современное мировое положение электрометаллургии цинка . . . 136

Некоторые другие металлы 139
Висмут 139
Сурьма 139
Кобальт 140
Кадмий 142
Марганец 143

Гальванотехника 145
Рассеивающая способность ванн 146
Количественные отношения при гальванических покрытиях . . . 147

Гальваностегия 148
Оцинковывание 150
Никкелирование 150
Помеднение 151
Покрытие латунью и бронзой 151
Серебрение 152
Золочение 152
Хромирование 152

Гальванопластика 153
Медная гальванопластика 154
Железо и никкель в гальванопластике 154
Гальваиопластическое приготовление медных труб без шва 154

Сдано в производство 21 сентября 1933 г.
Подписано к печати 17 декабря 1933 г.
Количество знаков в п. л. 49776.
Объем 9⅞ п. л.
Ст. формат 62 × 94.

Редактор *Е. И. Шур.*
Техредактор *О. Л. Лещенко.*
Ленгорлит № 29874.
Зак. № 3091.
Тир. 3000.

1-я типография ОНТИ НКТП СССР «Красный Печатник», Ленинград, Международный пр., 75а.

N
7908
1938