

ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ *

В. В. Стендер

CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL METHODS IN THE NON-FERROUS METALS METALLURGY

W. W. Stender

Основной задачей, которую поставила перед собой кафедра в годы Отечественной войны, были постановка и экспериментальное разрешение вопросов химической и электрохимической технологии, непосредственно связанных с металлургией цветных металлов. Большинство этих вопросов вытекало из запросов промышленности, некоторые имеют более отдаленное, перспективное значение. Наши работы можно разделить по отдельным целеустремленным циклам, а именно:

- 1) применение отбросного сернистого газа и гидроэлектрометаллургии меди;
- 2) гидроэлектрометаллургия свинца и сурьмы;
- 3) гидрометаллургия кобальта и ванадия;
- 4) получение глинозема из казахстанского сырья;
- 5) электролитическое рафинирование цветных металлов в растворах солей сульфаминовой кислоты;
- 6) электропроводность смешанных технических растворов, к ним добавляются многочисленные, более мелкие экспериментальные, проектные и техно-экономические работы, выполненные по заданиям ЦК КП(б)К, СНК КазССР, Госплана при СНК КазССР, Президиума Академии Наук СССР, Турксиба и Казпромсовета.

Ряд работ проведен совместно с сотрудниками Химико-металлургического института Казахского филиала Академии Наук СССР, работавшими в помещении лаборатории нашей кафедры. Во многих работах принимали участие студенты IV и V курсов металлургического факультета в порядке выполнения курсовых и дипломных заданий.

Применение отбросного сернистого газа в гидроэлектрометаллургии меди

Основным затруднением в деле развития гидрометаллургии меди из окисленных руд Центрального Казахстана являлось отсутствие в Центральном Казахстане производства серной кислоты и кондиционного сырья для ее получения [1]. ЦК КП(б)К и СНК КазССР поставили перед бригадой нашей кафедры совместно с Казахстанским филиалом Академии Наук СССР, под руководством автора, задачу экспериментального разрешения вопросов гидрометаллургии меди в Центральном Казахстане без доставки серной кислоты извне. Первоначально мы занялись термическим разложением алуанитов Центрального Казахстана и показали техническую возможность такого процесса [2], идущего при 750° с достаточной скоростью; при этом, в соответствии с условиями равновесия системы $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$, газовая фаза состоит на 50% из серного и сернистого ангидрида, легко могущих быть превращенными в серную кислоту. Однако экономика такого процесса, без одновременного извлечения глинозема, явно нецелесообразна. Проблема

* Работы кафедры электрометаллургии Казахстанского горно-металлургического института (ГМИ) (г. Алма-ата) за годы Отечественной войны (1941—1944).

комплексной переработки алунитов Центрального Казахстана сохраняет свое значение для будущего. Практическое осуществление одной из прежних работ автора по электролизу водных растворов сульфата натрия с получением раствора едкого натра и серной кислоты [3] мы считаем единственно возможным в условиях Центрального Казахстана (Балхашские тенардиты и мирабилиты, дешевая электроэнергия), особенно при условии отсутствия необходимости в трудном и дорогом разделении серной кислоты и сульфата, совместно вытекающих из анодного пространства; однако этот процесс требует еще большой и длительной работы по конструкции и испытанию сложной аппаратуры, работы, которая, по нашим представлениям, не могла дать реальных результатов за время Отечественной войны.

Наше основное внимание привлек вопрос использования отбросных, разбавленных сернистых газов медеплавильных заводов, давно волнующий химиков и металлургов. Балхашский и Карсакпайский медеплавильные заводы БМЗ и КМЗ имеют отражательный и конверторный переделы. Газы отражательных печей содержат всего 0.2—0.4% SO_2 ; конверторный газ, при хорошем уплотнении напыльников и газоходов и при систематической работе нескольких конверторов, мог бы содержать 5—6% SO_2 , однако на практике среднее содержание двуокиси серы в конверторном газе значительно ниже. Многочисленные аналитические определения содержания двуокиси серы в газе конверторного газохода около трубы БМЗ, произведенные в августе 1943 г. нашей бригадой совместно с Центральной химической лабораторией (ЦХЛ) БМЗ, показали, что среднее содержание SO_2 составляло всего 0.7%. Таким образом, перед нами встала задача использования именно такого реального, низкопроцентного газа. Нормальный башенный процесс получения серной кислоты на таком газе невозможен. Процессы концентрирования сернистого газа путем абсорбции-десорбции [4] также не дают эффекта при столь разбавленном газе и получили экономическое оправдание только при производстве жидкого сернистого ангидрида из более концентрированных исходных газов.

Автором, совместно с канд. хим. наук В. Ф. Сергеевой и студ. М. Н. Якуниной [5], был предложен и изучен лабораторных условиях так называемый сульфитно-хлоридный процесс, в котором в пульпу, состоящую из мелких фракций (—35 меш) окисленной медной руды и раствора хлористого натрия (50—300 г/л), вдувается сернистый газ. При этом медь, при агитации (в аппаратах типа „Пачука“) за 8—9 часов при обычной температуре на 80—90% переходит в раствор в виде полухлористой меди, находящейся в комплексе с хлористым натрием; этот комплекс легко разрушается ионами SO_4 , что ведет к снижению растворимости меди. Из раствора медь легко выделяется цементацией железом; расход железа составляет всего около 50% от обычного, при работе с серноокислыми растворами. Растворы после цементации возвращаются на выщелачивание. Процесс имеет перспективы на развитие в условиях мелких месторождений (простота аппаратуры), для переработки хвостов медных обогатительных фабрик и, главным образом, в гидрометаллургии свинцовых окисленных руд. Работа в этом направлении продолжается.

Другое, чисто электрохимическое направление в разрешении поставленной задачи заключалось в изучении процесса электролитического извлечения меди из растворов после выщелачивания с анодной деполяризацией сернистым газом [6, 7]. При таком процессе, как это показали наши опыты, около 50% сернистого газа, введенного в тело высокопористого (свыше 50% пор) углеродистого анода, окисляется в серную кислоту, количество которой вполне достаточно для возмещения потерь при выщелачивании окисленных медных руд; процесс окисления на аноде ведет к значительному снижению анодного потенциала, на 0.8—1.0 вольт, т. е. позволяет снизить расход электроэнергии на электролиз в 1.5—1.8 раза.

Такое теоретически оправданное и удачное разрешение вопроса, однако, требует еще длительного изучения, прежде чем получить практическое осуществление, ибо использование сернистого газа пока оказалось недостаточно высоким (трудности в отводе газа из электролизеров), требуется концентрация газа не ниже 5% двуокиси серы, т. е. необходимы предварительное концентрирование и очистка конверторного газа, недостаточно еще освоен новый и интересный процесс производства высокопористых углеродистых анодов на электродных заводах (инж. Г. К. Банников) [7].

Третьим и основным направлением нашей работы, давшим вполне реальные результаты, было изучение процесса каталитического окисления разбавленного сернистого газа с получением разбавленных растворов серной кислоты, идущих на перколяционное выщелачивание окисленных медных руд. Абсорбция и каталитическое окисление разбавленного сернистого газа из дымовых газов теплоэлектроцентралей растворами солей марганца были подробно изучены Джонстоном [8] в лаборатории и на опытной установке; в Советском Союзе большую работу в этом направлении провел Каштанов с сотрудниками [9], а также трест „Газоочистка“. Опыты всех этих исследователей показали, что использование топочных газов для получения серной кислоты затруднено присутствием в них фенолов, которые отравляют марганцевый катализатор. Основное внимание исследователей было обращено на уничтожение этого вредного действия путем введения в процесс окислителей (озона или двуокиси марганца); в результате, практическое осуществление процесса потребовало устройства сложных абсорбционных аппаратов, построенных на принципе барботажа. Конверторные газы медеплавильных заводов, более богатые по содержанию двуокиси серы, чем топочные газы, не содержат фенолов, и поэтому перспективы получения из них серной кислоты каталитическим способом представлялись нам многообещающими, особенно, если учесть возможность применения скрубберов вместо барботеров. Доцент В. Д. Пономарев и инж. М. Ф. Еременко [10] в лабораторных условиях исследовали процесс и установили, что: 1) применение скрубберов с индифферентной насадкой, орошаемых растворами серноокислого марганца, вполне возможно в случае газов, не содержащих фенолов; 2) интенсивность 1 м³ насадки скруббера линейно возрастает от 1,3 до 2,6 кг серной кислоты в час при изменении концентрации двуокиси серы от 0,3 до 3,0%; 3) влияние температуры в пределах 20—40° незначительно; 4) увеличение концентрации кислоты до 5% не влияет на интенсивность; 5) концентрация катализатора — марганца в растворах достаточна около 0,02%; 6) интенсивность процесса резко зависит от плотности орошения скруббера и линейной скорости газа. Одновременно с лабораторными опытами в гидроцехе Балхашского медеплавильного завода по нашему проекту и под постоянным наблюдением наших сотрудников (инж. Егоров, инж. Демидов, инж. Еременко, доц. Пономарев, автор) производился монтаж опытной установки по гидрометаллургии меди, включавшей кислотную часть для укрупненной проверки каталитического способа получения серной кислоты из разбавленного сернистого газа и часть по изучению процесса выщелачивания окисленных медных руд Центрального Казахстана. К апрелю 1944 г. был закончен монтаж кислотной части, и наша бригада, в составе доц. В. Д. Пономарева, инж. М. Ф. Еременко и др. провела укрупненные опыты по каталитическому получению серной кислоты [11]. Основным аппаратом кислотной установки являлись две абсорбционные башни, сделанные из дерева и обладавшие свинцовыми поддонами. Диаметр башни 0,88 м, высота 1,52 м. Башни были насажены кварцитом размерами 20—30 мм. Высота насадки составляла 0,95 м, объем каждой насадки 0,6 м³. Орошение башен осуществлялось различно: № 1 при помощи свинцового стакана „браузе“, № 2 с помощью железной лейки с отверстиями по всему сечению башни. Растворы поступали из деревянного напорного бака, расположенного на 0,5 м

выше башни. В напорный бак растворы подавались центробежным насосом, находящимся в приямке и берущим растворы из зумпфа, куда они стекали из деревянного сборника, расположенного ниже абсорбционных башен; сюда же стекали растворы из поддонов абсорбционных башен. Для получения сернистых газов была использована имевшаяся в цехе муфельная печь с внешним мазутным отоплением через свод. Сернистой рудой являлась Блявинская сульфидная мелочь. Газы протягивались вентилятором „Сирокко“ по кирпичному газоходу и под давлением подавались в абсорбционные башни; регулирование количества газов осуществлялось шиберами. Результаты полужаводских опытов были следующие: 1) в основном подтвердились данные нашей лабораторной работы; 2) интенсивность 1 м³ насадки в кг серной кислоты в час определяется уравнением прямой $y = 1.174 + 1.217x$, где y — интенсивность, а x — содержание двуокиси серы в ‰; 3) плотность орошения влияет на величину интенсивности до 0.7—0.8 м³/м² в час; выше этой величины влияния практически нет; 4) линейная скорость газа резко влияет на интенсивность процесса до величины 0.4 м/сек.; выше этой величины влияние незначительное; 5) концентрация ионов марганца в пределах 0.01—0.2‰ не влияет на интенсивность; выбираем 0.02—0.04‰; 6) нарастание концентрации серной кислоты до 4‰ не влияет на интенсивность процесса; 7) использование газа с 0.3—0.7‰ SO₂ составляет 2.7‰ на 1 м высоты насадки; 8) при работе на конвертерном газе (0.7—0.8‰ SO₂), плотности орошения 0.8 м³/м² в час и линейной скорости газа 0.4 м/сек. интенсивность 1 м³ насадки составляет 1.54 кг серной кислоты в час, или 37 кг в сутки; 9) найдены коэффициенты абсорбции и их изменение с изменением линейной скорости газа; получены все данные для проектирования заводских установок. Сравнение абсорбционно-каталитического метода получения серной кислоты из конвертерных газов с башенным нитрозным процессом, работающим на ватержакетных газах (3‰ SO₂), показывает, что абсорбционно-каталитический процесс имеет интенсивность на 10‰ большую, кислотооборот (т. е. и расход электрической энергии на орошение) на 37‰ меньший, отсутствует расход азотной кислоты, отсутствуют холодильники, уход за установкой более простой. По докладу автора в Техническом совете НКЦМ.5 XI 1944 принято решение о строительстве крупной опытной установки на БМЗ.

Выщелачивание меди из окисленных медных руд Центрального Казахстана изучено нами [12, 13] в урупненно-лабораторном масштабе в ЦХЛ БМЗ.

В тонких фракциях всех руд мы обнаружили значительно большее содержание меди, чем в крупных. Метод выщелачивания: систематическая, периодическая перколяция, со сменой растворов 1 раз в сутки. Навеска руды в каждом перколяторе 2 кг. Для выщелачивания применялись 4‰, 6‰ и 8‰-е растворы серной кислоты. Приводим окончательные данные по противоточной перколяции (табл. 1 и 2).

Извлечение меди практически не зависит от концентрации кислоты в пределах 4—8‰.

Расход серной кислоты значительно растет с увеличением концентрации кислоты. Из данных табл. 1 и 2 ясно, что предпочтение надо отдать 4‰-му раствору серной кислоты.

Табличные данные показывают, что руду месторождения В (рядовую, смешанную), вырабатываемую из более глубоких горизонтов, нерационально подвергать гидрометаллургическому переделу.

Электролитическое извлечение меди из растворов после выщелачивания, изученное нами [14] в лабораторном масштабе, в длительных непрерывных опытах, позволяет даже на Балхашской воде, содержащей 350 мг хлора в литре, при применении анодов из сплава свинца с сурьмой [15] получать катодный осадок меди марки М-1, имеющий по анализу

ЦХЛ БМЗ: 99.94% меди; 0.003% сурьмы; 0.04% свинца и 0.08% железа. Марганец, постепенно выщелачиваемый из руды или специально добавляе-

ТАБЛИЦА 1

Извлечение меди из руд при различных концентрациях серной кислоты за 6 суток

№	Руда	Содержание меди в руде, %	Извлечение меди растворами серной кислоты					
			4%-й		6%-й		8%-й	
			общ.	окисл.	общ.	окисл.	общ.	окисл.
1	Месторождение А I с без отсева илов	4.2	92.69	94.29	95.81	97.46	93.07	94.68
2	То же с отсевом		92.95	—	—	—	98.97	—
3	Месторождение А II с. "а"	3.9	77.33	81.17	88.32	93.40	—	—
4	Месторождение А II с. "б"	2.8	88.07	96.88	—	—	87.68	96.40
5	Месторождение В	1.6	72.4	102.40	68.92	97.50	68.20	96.40

ТАБЛИЦА 2

Расход серной кислоты на 1 т выщелоченной меди

№	Руда	Расход кислоты т. на 1 т. меди		
		4%-й	6%-й	8%-й
1	Месторождение А I с, без отсева илов	1.67	2.02	2.19
2	То же с отсевом	2.21	—	2.43
3	Месторождение А II с. "а"	2.47	2.78	3.03
4	" " "б"	3.14	—	4.07
5	Месторождение В	3.45	3.55	3.84

мый в раствор в качестве катализатора для получения серной кислоты, при электролизе не оказывает вредного действия. При значительных концентрациях марганца в растворах, последний выпадает при электролизе в шлам в виде двуокиси.

Наши технико-экономические подсчеты по применению конвертерного газа в гидроэлектрометаллургии меди [16] показали, что стоимость 1 т серной кислоты (в пересчете на моногидрат) в виде 4%-го раствора, полученного абсорбционно-каталитическим методом [10,11] из конвертерного газа, составляет всего 40 руб., в то время как товарная серная кислота в Центральном Казахстане (с учетом прямого и обратного пробега ж.-д. цистерн) стоит 460 руб. за 1 т. Экономия составляет 420 руб. на 1 т серной кислоты. Это обстоятельство, а также ряд других преимуществ гидроэлектрометаллургического предела решительно снижают стоимость меди по сравнению с принятым в Центральном Казахстане переделом: обогащение руд — отражательная плавка — конвертирование. Экономически целесообразно строить гидрометаллургические медные цехи рядом с пирометаллургическим заводом. Сосуществование пиро- и гидропередела выдвигается нами как новая, экономически целесообразная форма развития медной промышленности в юго-восточных районах СССР.

Гидроэлектрометаллургия свинца и сурьмы

Гидрометаллургия свинца пока не получила крупного промышленного применения ни в одной стране земного шара. Однако необходимость в разработке экономически целесообразного гидропроцесса для переработки окисленных, трудно обогащаемых свинцовых руд назрела. В Казахстане мы имеем громадные запасы 3—12%-х церусситовых руд в районах, окружающих Текели (Кок-су), а также на ряде рудников Алтая, где пока что бедная окисленная свинцовая руда складывается в отвалы. Кроме того, мы знаем ряд мелких месторождений окисленных свинцовых руд, ожидающих экономически целесообразного метода переработки. На примере одного из таких мелких месторождений, по заданию местной промышленности, мы с В. И. Демидовым [17] достаточно подробно изучили и предложили гидрометаллургический процесс-выщелачивания измельченной окисленной руды горячим (85°С) обратным раствором хлористого натрия (160 г/л), содержащим около 20 г/л хлористого свинца, около 300 г/л хлористого кальция и 20—25 г/л серной кислоты.

Горячий раствор после выщелачивания и фильтрации поступает на охлаждение. При этом падает растворимость хлористого свинца, и он выделяется в виде игольчатых белых кристаллов. Хлористый свинец, выделившийся после охлаждения, после сушки идет на плавку с известняком и углем при 800—900°С в чугунных котлах. Свинец получается чистым, хлористый кальций (шлак) возвращается на выщелачивание. Общее извлечение свинца по такой схеме — 80%. Мы установили, что свинец в хлоридном растворе находится в комплексном анионе, и, таким образом, разрешили старый спор по этому вопросу [18].

Особый интерес представляет наша новая работа по применению сернистого газа (вместо серной кислоты) для гидрометаллургии свинца (сульфитно-хлоридный процесс; см. выше). Попутно возникает вопрос о комплексобразующей способности ионов свинца по сравнению с ионами меди.

Значительную работу, получившую сразу практическое применение, провел доц. В. Д. Пономарев с сотрудниками по гидроэлектрометаллургическому процессу извлечения сурьмы из отходов от процесса Гарриса. После лабораторных опытов в заводской лаборатории были поставлены полужаводские опыты [19], давшие положительный результат, и вслед за ними в нашей лаборатории были изучены оптимальные условия для ведения процесса [20]. Продолжительность процесса — 1 сутки. Катод железный, предварительно засурьмяненный, анод также железный, заключен в диафрагму из хлопчатобумажной ткани. Состав электролита: сурьмы 60 г/л, сернистого натрия 150 г/л, едкого натра 100 г/л. Температура 40°. Катодная плотность тока 160 А/м²; напряжение на ванне 2.3 вольт, выход по току 65%, расход энергии 2350 квт·ч/т электролитной сурьмы. Анализ катодной сурьмы дает содержание последней 99.2%, остальное натрия, сера и др. Было изучено влияние ряда факторов (примесей, состава электролита и пр.) на процесс электролиза. В настоящее время работает сурьмяный цех по предложенной схеме.

Гидрометаллургия кобальта и ванадия

Специальные задания, связанные с переработкой казахстанского редкометального сырья, привели нас к необходимости заняться технологией извлечения кобальта и ванадия из концентратов и руд.

Схема переработки богатого кобальтового концентрата из руд Центрального Казахстана, не содержащих никеля, была разработана нами [21] без применения плавки, которая была практически невозможной в поставленных условиях осуществления процесса. Чисто гидроэлектро-

металлургическая схема после многочисленных наших опытов состоит в основном в двойном обжиге с добавкой пирита при 550° ; выщелачивании водой при $70-90^{\circ}$; фильтрации, очистке раствора от меди (а частично и от марганца) электролизом с нерастворимым анодом; фильтрации, окислении раствора для последовательного выделения марганца в виде двуокиси и 50% железа в виде гидрата; фильтрации, вторичном осаждении железа содой; фильтрации, растворении второго железного кэка и возврата раствора на выщелачивание основного огарка; осаждении кобальта из раствора после вторичного осаждения железа содой; фильтрации, промывке и сушке гидрата окиси кобальта. Общее извлечение кобальта 71% . Эта наша работа пока не получила промышленного применения в связи с выяснившимися недавно затруднениями в подсчетах запасов сырья, однако легко, без особых капитальных затрат, могла бы быть осуществлена на одной из гидрометаллургических установок в Центральном Казахстане.

Ванадиевые руды открытого в 1941 г. в Казахстане крупного месторождения Бала-Саускандык в Кара-тау, имеющего мировое значение, сразу привлекли внимание не только геологов, но и обогащателей и технологов. Надо было в короткий срок изучить, предложить и проверить технологическую схему извлечения ванадия, в виде одного из полупродуктов из этого нового вида сырья (роскоэлиты). Наша ^[23] работа по этому разделу заключалась в проведении соответствующего лабораторного исследования, вслед за которым следовали полужаводские опыты на установке, специально построенной нами в КазГМИ за полтора месяца (с 10 IV по 25 V 1942). Эта установка имеет: бетонный пол, площадью около 110 м^2 , дробилку Блэка, валки, шаровую мельницу в замкнутом цикле с классификатором Дорра и питателем, обжиговую печь (топка с дутьем, паровой котелок на отходящих газах), 2 выщелачивателя типа „Пачука“, компрессор, нутч-фильтры с вакуум-насосом, отстойники. Результаты наших лабораторных и полужаводских опытов вкратце могут быть сведены к следующему: как собственно роскоэлитовые, так и сажистые руды месторождения Бала-Саускандык, а также концентраты из них могут быть переработаны в основном по схеме, предложенной и описанной Соболевым ^[23] для шлаков Керченской руды, т. е.: тонкое измельчение, смешение с $10-15\%$ хлористого натрия, окислительный обжиг при 800° ; водное или слабокислое выщелачивание при нагревании; очистка растворов от фосфора при помощи хлористого магния или хлористого кальция (при определенных Ph), осаждение ванадата кальция глинистой известью, сушка готового продукта. Первая партия ванадата кальция кондиционного качества из казахстанского сырья была получена нами 22 VI 1942, т. е. к первой годовщине Отечественной войны. В дальнейшем был уточнен ряд технологических вопросов и составлена технико-экономическая записка по вопросу строительства завода ванадата кальция в Казахстане. Впоследствии результаты наших опытов были использованы для опытной работы одного из наших заводов с очень крупной партией казахстанской ванадиевой руды.

Извлечение ванадия из свинцово-ванадинитовых руд Сулеймансайского месторождения ^[24] оказалось возможным не только по сложному окислительному способу, предложенному ранее Соболевым ^[25], а простой восстановительной плавкой руды с железной рудой и углем с переводом свинца в металл и ванадия в шлак. Последний перерабатывается на ванадат кальция, как и руда Бала-Саускандык.

Получение глинозема из казахстанского сырья

Работы доц. В. Д. Пономарева и его сотрудников, посвященные вопросу извлечения глинозема из глиноземсодержащих руд Казахстана, наряду с установлением возможности промышленного получения глинозема, преследовали

также задачу комплексного использования сырья, применяемого при переработке глиноземсодержащих руд.

В первых работах, начала 1942 г. [26], сравнительному изучению подвергались различные способы извлечения глинозема из Акмолинских бокситов. Результаты опытов показывают, что для гидраргилитовых бокситов (к которым относятся Акмолинские) наиболее просто и легко осуществимым способом извлечения является способ Байера. При температуре кипения и тонине помола — 150 меш извлечение глинозема при 4-часовой агитации составляло 97.6%, при кремневом модуле около 145 (каустический модуль равнялся 1.9, концентрация едкого натра 300 г/л). Спекание с содой и известняком при тонине помола — 150 меш дало при 6-часовом нагреве при температуре 1000° извлечение в 96.6% (при шихте: $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1; \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1$).

Спекание с сульфатом натрия, углем и известняком (измененный способ Пенякова), при температуре 1000° и длительности 6 часов, дало извлечение глинозема 75%, при степени каустификации равной 90%.

Неплохие результаты с применением измененного (комбинированного) способа Пенякова к Акмолинским бокситам заставили автора провести в 1943 г. более тщательное исследование процесса Пенякова [27]. Этот процесс имеет особо благоприятные перспективы для применения в Казахстане по следующим причинам: а) острый дефицит содовых продуктов в Казахстане; б) наличие громадных (исчисляемых десятками миллионов тонн) месторождений природного сульфата натрия (тенардита и мирабилита) в Казахстане; в) бедность Казахстана реальными источниками кондиционного сернокислотного сырья, вследствие чего газы от процесса Пенякова, содержащие до 5% двуокиси серы, могут быть использованы для получения серной кислоты.

Применение сульфата натрия для извлечения глинозема переводит глиноземную промышленность из потребителей содовых продуктов в производители с параллельной выдачей сернистого газа. Результаты экспериментов показали, что при температуре 1000° и продолжительности спекания в 4 часа, извлечение глинозема составило 91% при степени каустификации сульфата

в 96%. Тонина помола равнялась — 200 меш. Шихта: $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.2; \frac{\text{CaO}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2} = 1$. В щелоках практически не обнаруживалось железа и крем-

незема, что говорит о возможности значительного упрощения передела алюминатных щелоков, полученных при выщелачивании.

Расчет глиноземного цеха, произведенный на основании этих экспериментальных данных по измененному способу Пенякова [28], показал, что на 1 т глинозема выдается около 1 т соды, что значительно снижает стоимость глинозема.

Параллельно с исследованием способа Пенякова были произведены опыты с выщелачиванием бокситов и алунитов растворами сернистого натрия [29]. Здесь были получены интересные выводы: а) растворы сернистого натрия по эффективности извлечения глинозема не уступают растворам едкого натра; б) процесс перехода глинозема в раствор проходит как по пути химического растворения, так и по пути коллоидно-химическому (пептизация ионами гидросульфида в зависимости от минералогического состояния глиноземсодержащей руды). При тонком помоле — 140 меш, температуре кипения, каустическом модуле 1.9 и продолжительности агитации 4 часа извлечение глинозема из бокситов составляет 99.8% (при концентрации сернистого натрия 150 г/л). Извлечение растворами едкого натра при тех же условиях (при концентрации едкого натра 300 г/л) составило 97.6%.

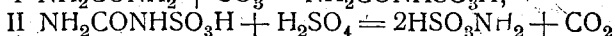
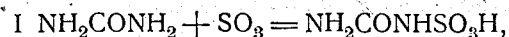
Обработка обожженного алунита растворами едкого натра и сернистого натрия при продолжительности в 2 часа и концентрации растворов 150 г/л дала извлечение глинозема соответственно 98.1% и 94.3%.

Приведенные данные показывают полную возможность замены растворов едкого натра растворами сернистого натрия в процессе Байера. Продолжается изучение механизма процесса выщелачивания глиноземсодержащих руд растворами сернистого натрия.

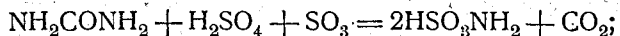
Электролитическое рафинирование цветных металлов в растворах солей сульфаминовой кислоты

Современные методы электролитического рафинирования цветных металлов (медь, свинец и др.) страдают одним очень крупным недостатком — низкой производительностью аппаратуры в силу применяемых низких плотностей тока. Практический предел повышения плотности тока лимитируется главным образом невозможностью получить катодный осадок металла достаточно плотно-кристаллическим. С такой точки зрения мы занялись вопросом нахождения такого электролита, который позволил бы получать плотный осадок при повышенных плотностях тока. Наше внимание привлекла сульфаминовая кислота HSO_3NH_2 [30], твердая, бесцветная, дающая хорошо растворимые соли с большинством металлических оснований.

Первая часть нашей работы была посвящена изучению вопросов получения и свойств сульфаминовой кислоты [31]. Нами на опыте была уточнена схема синтеза сульфаминовой кислоты из карбамида и олеума по реакциям:



и суммарно:



были предложены основные вехи аппаратурной схемы и было показано, что синтез сульфаминовой кислоты легко осуществим на наших заводах основной химии, производящих олеум и могущих производить карбамид (мочевину) синтезом из CO и NH_3 .

Предварительные подсчеты показывают, что стоимость сульфаминовой кислоты при заводском производстве должна быть незначительной (меньше 1000 руб. за 1 т), что позволяет рассчитывать на нее, как на заводской реагент для рафинирования металлов. Интересным для практики свойством водных растворов сульфаминовой кислоты является их гидролиз. Наши опыты показали, что скорость гидролиза разбавленных (1—5%) растворов незначительна — до 40° С; при 60° гидролиз уже более значителен и достигает для 5%-го раствора 20% через 40 часов.

Наши опыты электролитического рафинирования свинца [32] в растворах сульфамата свинца показали, что такой процесс имеет ряд преимуществ перед известными процессами Беттса с кремнефтористоводородной и борнофтористоводородной солями. В силу того, что свинец дает с сульфаминовой кислотой внутрикомплексное соединение (как это показали наши измерения потенциалов: равновесного и катодного при электролизе) удается применять высокие плотности тока (до 500 А/м²) и получать очень плотные и толстые катодные осадки. Висмутовый шлам получается богатым и плотно держится на аноде. Оптимальные условия, разработанные нами для процесса электролитического рафинирования, следующие:

Состав электролита: $\left. \begin{array}{l} 12\% \text{ свинца (в виде сульфамата),} \\ 20\% \text{ свободной сульфаминовой кислоты,} \\ 3 \text{ г резорцина} \end{array} \right\} \text{ на 1 л раствора;}$
1.5 г клея

Плотности тока на катоде и на аноде — 500 А/м²;

Температура — 35—40° С;

Время наращивания катода — 1 сутки,

при этом: выход по току на катоде равен 99%,

расход энергии на 1 т свинца 575 квтч.

Последняя довольно высокая цифра обусловлена сравнительно небольшой электропроводностью растворов; однако, несмотря на это, экономика нового процесса получается значительно более благоприятной, чем для процесса Беттса, так как производительность аппаратуры в 3 раза выше.

Электролитическое рафинирование меди из растворов сульфаминовокислой соли [33] не дает столь хорошего эффекта, как рафинирование свинца. Наши измерения равновесного потенциала меди в растворе ее сульфамата показали, что степень диссоциации, или коэффициент активности, для ионов меди составляет 0.25, т. е. очень велик; другими словами, медь в растворе находится в виде простых ионов; это подтверждается крутым ходом катодной потенциальной кривой при электролизе, а также и тем, что катодные осадки при высоких плотностях тока получаются рыхлыми и плохими. Мы присоединились, таким образом, к мнению Мейера и Таубе [34], установивших, что медная соль простейшей аминсульфокислоты, т. е. сульфаминовой кислоты, имеет обычную формулу $\text{Cu}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2$ и не обнаруживает свойства внутрикомплексных соединений. Сравнивая эти наши данные для меди с таковыми для свинца, мы приходим к выводу, что способность ионов меди и свинца к образованию внутрикомплексных соединений совершенно различна. Этот теоретически интересный вопрос является предметом дальнейшего исследования. При изучении процесса электролитического рафинирования меди в растворе ее сульфамата мы обнаружили также, что явления на аноде очень сложные. Ход потенциальной анодной кривой причудлив: до плотности тока, равной около 400 А/м^2 , кривая довольно крутая, дальше начинается длинный горизонтальный участок с ростом потенциала на ~ 1.0 вольт, при 500 А/м^2 и выше снова начинается более крутой ход кривой. Имеют место пассивирование анода и переход меди в раствор в виде одновалентных ионов. При высоких плотностях тока выход по току, при расчете на разряд двухвалентных ионов меди, получается выше 100%. Таким образом, несмотря на то, что, в силу указанных выше обстоятельств, процесс электролитического рафинирования меди из сульфаминовокислых растворов технического применения получить не может, мы в нашей работе, имевшей характер предварительных опытов, пришли к постановке ряда интересных теоретических вопросов.

Электролитическое рафинирование серебра из растворов сульфаминовой кислоты [35] привлекло наше внимание с точки зрения получения плотных катодных осадков вместо рыхлых кристаллов, как это имеет место в современном промышленном процессе Мебиуса. Первые наши опыты с чистыми и подкисленными растворами сульфамата серебра показали, что сколько-нибудь плотные катодные осадки получаются только при низких плотностях тока до 100 А/м^2 . Дальнейшее исследование влияния ряда добавок к электролиту показало, что и этот путь не дает эффекта. Очевидно, серебро, так же как и медь, не дает с сульфаминовой кислотой внутрикомплексных соединений и находится в растворе в виде „простых“ ионов.

Электропроводность смешанных водных растворов, применяемых в промышленных процессах электролиза

Для проектирования и эксплуатации заводов и установок по электролитическому рафинированию металлов, как и вообще для каждого промышленного процесса электролиза, необходимо знать составляющие баланса напряжения и, в частности, зависимости электропроводности электролита от температуры и примесей, в нем находящихся. Справочная литература обычно содержит данные по электропроводности только чистых растворов. Современное состояние науки о растворах практически не позволяет предсказать и рассчитать влияние отдельных примесей на изменение электропроводности. Требуется накопление опытного материала, имеющего конкретное значение для

каждого отдельного промышленного процесса и необходимого для последующей теоретической обработки. Такую работу начал выполнять автор уже с 1930 г. для ряда процессов, над ней работают и другие электрохимики и электрометаллурги. За годы Отечественной войны нами, силами студентов V курса, выполнены пока 3 работы:

- 1) влияние примесей железа и цинка на электропроводность растворов при электролитическом рафинировании меди [36];
- 2) влияние примесей железа и меди на электропроводность растворов сернокислого никеля [37];
- 3) электропроводность растворов для электролитического рафинирования серебра [38].

Во всех случаях было произведено большое количество измерений и изучены температурные коэффициенты в пределах концентраций и температур, применяемых в промышленности. Результаты измерений обработаны для расчетов по формуле Скворонского [39].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. П. Русаков. Сернокислотное сырье Казахстана, Рукопись. Фонд КазФАН (1942).—[2] И. Н. Куварзин*, В. Д. Пономарев и В. В. Стендер. Опыты термического разложения алунитов Центрального Казахстана. Отчетн. Фонд КазГМИ (1942).—[3] W. W. Stender and I. J. Seeger. *Electrolysis of aqueous solutions of alkali sulfates*, *Transact. Electrochem. Soc.*, 68, 493 (1935).—[4] Т. Д. Авербух. ЖПХ, 22, 194 и мн. др.—[5] В. Ф. Сергеева, В. В. Стендер и М. Н. Якунина. Извлечение меди из окисленных руд сернистым газом в растворах хлористого натрия (сульфитно-хлоридный процесс). Отчетн. Фонд ХМИ КазФАН (1943—1944).—[6] И. Э. Бауслит*, Г. З. Кирьяков и В. В. Стендер. Гидроэлектрометаллургия меди с деполаризацией на аноде. Отчетн. Фонд ХМИ КазФАН (1943).—[7] И. Э. Бауслит*, Г. З. Кирьяков и В. В. Стендер. Высокопористые углеродные аноды. ЖПХ, 18, 127 (1945).—[8] Johnstone. *Combustion*, 2 (1933); *Ind. Eng. Chem.*, 5 (1931); 8 (1933).—[9] Каштанов и др. Известия ВТИ 7, 8, 1935; Ж. Общ. Х. VI, 2, 4, 5, 8 (1936) и др.; ЖПХ, 5, 365—369 (1937).—[10] М. Ф. Еременко, В. Д. Пономарев и В. В. Стендер. Абсорбция и окисление сернистого газа соединениями марганца. Отчетн. Фонд КазГМИ (1943).—[11] В. Д. Пономарев, М. Ф. Еременко и В. В. Стендер. Полузаводские опыты по каталитическому получению серной кислоты. Отчетн. Фонд КазГМИ и КазФАН (1944).—[12] В. Д. Пономарев, В. В. Стендер и С. И. Тарабаев. Выщелачивание меди из окисленных медных руд Джесказгана и Коунрада растворами серной кислоты. Отчетн. Фонд КазГМИ и КазФАН (1943).—[13] Л. А. Салтовская. Выщелачивание меди из смешанной руды одно- и трехпроцентными растворами серной кислоты. Дипломное исследование КазГМИ (1944).—[14] А. Г. Печерская, В. В. Стендер и О. П. Яшкина*. Электролитическое извлечение меди из растворов после выщелачивания. Отчетн. Фонд КазГМИ и КазФАН (1944).—[15] С. А. Плетенев и Скорнякова. Сборн. „Гидрометаллургия меди на Балхаше“. Металлургиздат (1934), стр. 119 сл.—[16] В. Д. Пономарев, Л. А. Салтовская и В. В. Стендер. Использование отбросного разбавленного сернистого газа в гидроэлектрометаллургии меди (технико-экономические подсчеты). Отчетн. Фонд КазГМИ (1944).—[17] В. И. Демидов* и В. В. Стендер. Гидрометаллургия свинца. 1. Извлечение свинца из богатых окисленных руд. Дипломная работа КазГМИ (1942) Ж. Пр. Х, 17, 445 (1944).—[18] Громов. ЖПХ, 13, 3 (1940).—[19] В. Д. Пономарев и С. В. Коноплицкий. Полузаводские опыты по электролитическому получению сурьмы (1941). (Находится в печати в трудах КазГМИ).—[20] В. Д. Пономарев и М. И. Вдовенко*. Электролитическое получение сурьмы из сульфидно-щелочных электролитов. Дипломная работа КазГМИ (1942).—[21] В. Н. Бажукова*, И. Я. Гаркави, В. И. Демидов и В. В. Стендер. Гидроэлектрометаллургическая переработка богатого кобальтового концентрата. Отчетн. Фонд КазГМИ и ХМИ. КазФАН (1943).—[22] Н. И. Графас, В. И. Маторина, В. Д. Пономарев, В. В. Стендер и В. Г. Фельдман* и др. Извлечение ванадия из руд Кара-тау. Отчетн. Фонд КазГМИ (1942).—[23] М. Н. Соболев. Получение ванадия из Керченских железных руд. Гл. ред. лит. по цветн. мет. (1935).—[24] М. А. Ермеков, Л. Д. Коган* и Ф. М. Лоскутов. Извлечение ванадия из руд; Сулейманская

* Звездочкой отмечены студенты Казахстанского горнометаллургического института, участвовавшие в исследовательских работах кафедры.

Дипломное исследование КазГМИ (1944).—[25] М. Н. Соболев. Промышленность ванадия. Горгеонефтыиздат.—[26] В. Д. Пономарев и Е. И. Столярова. Возможность извлечения глинозема из Акмолинских бокситов. Рукопись. Фонд КазГМИ (1942).—[27] В. Д. Пономарев. Изучение процесса Пенякова. Рукопись. Фонд КФАН (1943).—[28] В. Д. Пономарев и Т. В. Соленко*. Технико-экономические расчеты по процессу Пенякова. Дипломное исследование КазГМИ (1944).—[29] В. Д. Пономарев. Извлечение глинозема растворами сернистого натрия. Рукопись. Фонд КФАН (1943).—[30] Martin E. Siregy. *Industrial and Engineering Chemistry* 30, 627 (1938).—[31] Е. А. Павлов и В. В. Стендер. Получение и свойства сульфаминовой кислоты. Рукопись КазФАН (1942).—[32] Д. В. Будон*, Е. А. Павлов и В. В. Стендер. Электролитическое рафинирование свинца из растворов сульфаминовой кислоты. ЖПХ, 17, 199 (1944).—[33] Н. Д. Лиознер и В. В. Стендер. Электролитическое рафинирование меди из растворов сульфаминовой кислоты (предварительные опыты). Рукопись КазГМИ (1943).—[34] Meyer u. Taube. *Z. anorg. allg. Chemie* 227, 425 (1936).—[35] Л. А. Салтовская* и В. В. Стендер. Электролитическое рафинирование серебра из растворов сульфаминовой кислоты (предварительные опыты). Рукопись КазГМИ (1943).—[36] С. И. Тарабаев*, В. Д. Пономарев и В. В. Стендер. Влияние примесей железа и цинка на электропроводность растворов при электролитическом рафинировании меди. Фонд КазГМИ (1941).—[37] Н. И. Харитонов*, В. Д. Пономарев и В. В. Стендер. Влияние примесей железа и меди на электропроводность растворов сернокислого никеля. Фонд КазГМИ (1941).—[38] В. А. Веснина* и В. В. Стендер. Электропроводность растворов для электролитического рафинирования серебра. ЖПХ, 17, 594 (1944).—[39] Skowronsky and Reinoso. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 52, 205 (1927).

Поступило в Редакцию
24 сентября 1944 г.