

АМАЛЬГАМНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИПОЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ. ЧАСТЬ I

С.П. Бухман, Б.А. Сотников, Ю.А. Стекольников

*Кафедра «Химия» ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет
им. И.А. Бунина»; chimic55@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: амальгамы; амальгамные методы; биполярные электроды; инертные к ртути металлы и сплавы; микроэлектроды; растворимость металлов в ртути; рафинирование; ртутная пленка; ртуть; цементация; электролиз.

Аннотация: Изложены амальгамные гидрометаллургические методы получения таллия, индия, галлия, олова, каустической соды и хлора. Рассмотрены технологии получения таллия из бедных растворов водного выщелачивания агломерационных пылей свинцового производства и получения индия из богатых солянокислых растворов. На примере получения индия показана целесообразность сочетания амальгамных методов с современными способами концентрирования производственных растворов ионным обменом или экстракцией.

Растворимость является одним из сложных и важных процессов физической химии, так как эта физико-химическая величина отражает характерные особенности взаимодействия между растворителем и растворенным в нем химическим веществом. Это полностью относится и к ртути, которая будучи единственным металлом, находящимся в жидком состоянии в широкой области температур ($t_{\text{пл}} = -38,87^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 356,58^\circ\text{C}$), с успехом используется в качестве растворителя для многих металлов [1–3].

В связи с этим ртуть является прекрасным объектом для исследования особенностей взаимодействия с различными металлами не только при высоких, но и, что особенно важно, при низких температурах. Однако при растворении металлов в ртути образуются амальгамы, которые являются металлическими системами, в которых в качестве основного компонента (растворителя) выступает ртуть. При достижении предела растворимости металла при заданной температуре наступает равновесие между растворенным металлом и выпадающей из ртутного раствора твердой фазой. Твердая фаза может представлять собой либо металл, либо твердый раствор ртути в металле, либо интерметаллическое соединение ртути с металлом. Из сложных амальгам в осадок могут выпадать и интерметаллические соединения, являющиеся продуктами взаимодействия присутствующих в ртути металлов между собой.

Таким образом, исследования по взаимодействию различных металлов в ртути открывают широкие возможности для разработки низкотемпературных, эффективных способов получения простых и сложных сплавов, включая наряду с лег-

коплавкими металлами, например галлий $t_{пл} = 29,78\text{ }^{\circ}\text{C}$, и тугоплавкие, такие как марганец $t_{пл} = 1244\text{ }^{\circ}\text{C}$, никель $t_{пл} = 1453\text{ }^{\circ}\text{C}$, молибден $t_{пл} = 2617\text{ }^{\circ}\text{C}$, вольфрам $t_{пл} = 3410\text{ }^{\circ}\text{C}$ и др. [1–3].

Наряду со способностью образовывать при низких температурах сплавы в амальгамах, ртуть обладает и другими ценными физико-химическими свойствами. Такими свойствами являются: высокое значение перенапряжения для выделения водорода из водных растворов, инертность ко многим элементам и материалам и, что особенно важно, к кислороду, а также высокая теплопроводность и способность амальгам металлов проявлять свойства обратимых амальгамных электродов. Все перечисленное обеспечило широкое применение ртути в науке и технике. Именно высокое перенапряжение для катодного выделения водорода на ртути и положительный анодный потенциал ее окисления в различных электролитах создали широкую область потенциалов, обеспечивающих применение электрохимического метода для исследования окислительно-восстановительных процессов для многих систем, обладающих более электроотрицательными значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов по сравнению с водородом. К настоящему времени детально исследован разряд-ионизация цветных, редких и других металлов. Это позволило получить ценные в теоретическом и прикладном плане данные, такие как стандартные токи обмена, коэффициенты переноса катодного и анодного процессов, потенциалы катодного восстановления ионов металлов и их анодного окисления, а также оптимальные условия электролиза: плотность тока, температуру, состав электролита, обеспечивающих 100%-й выход по току продуктов электролиза. Найденные оптимальные условия электролиза весьма полезны для технологов, разрабатывающих амальгамные технологии с использованием электролиза и цементации.

Данные теоретических электрохимических исследований по разряд-ионизации металлов на амальгамных электродах широко используются технологиями при разработке ими технологических схем переработки производственных растворов. Такие растворы являются продуктами переработки, полученными при извлечении ценных компонентов из полупродуктов и отходов различных металлургических производств, включая и щелочные растворы глиноземного производства. Чаще всего для извлечения цветных и редких металлов из производственных растворов применяют цементацию амальгамой цинка из кислых растворов и растворов водного выщелачивания и амальгаму натрия (щелочные растворы) для извлечения цинка и галлия. В амальгамных технологиях основными являются следующие операции:

1) *цементация амальгамами*. Этот процесс следует рассматривать как электролиз при контролируемом потенциале, определяющемся цементирующим металлом [3]. В конце этой операции целесообразно полученную амальгаму освободить от избытка цементирующего металла и других более электроотрицательных примесей, чем получаемый металл. Для этого амальгаму следует обработать либо избытком производственного раствора, либо специально приготовленным раствором, содержащим ионы получаемого металла. Полное извлечение электроотрицательных элементов из амальгамы сопровождается резким изменением ее потенциала до достижения значения, соответствующего потенциалу получаемого металла. В результате получают очищенную от многих примесей амальгаму, которую направляют на дальнейшую ее переработку – электролиз;

2) *электролиз*. Очищенную амальгаму подвергают электролитическому разложению. При электролизе амальгама служит анодом, а катодом – пластина из устойчивого к электролиту материала, например графита. На аноде происходит процесс окисления металла амальгамы с переходом его ионов в электролит, с од-

новременным их восстановлением на твердом катоде с осаждением на нем в виде металла. В процессе одноразового электролиза обычно получают металл с содержанием его 99,90–99,95 масс. %. Содержание в нем ртути отвечает 0,012–0,050 масс. %. Ртуть из полученного металла удаляется путем дистилляции ее из расплавленного металла под вакуумом при температуре выше температуры его плавления. Расплавленный металл разливается в изложницы с получением готового продукта в виде брусков. Содержание ртути в обработанном таким образом металле находится в пределах $2 \cdot 10^{-5} - (1 \dots 5) \cdot 10^{-6}$ масс. % в зависимости от температуры и продолжительности выдержки металла под вакуумом [1, 2].

Правильность изложенных положений подтверждается на практике используемыми технологиями, например, способом получения таллия из растворов водного выщелачивания агломерационных пылей свинцового производства. При этом был получен таллий, который также отвечал приведенной степени чистоты металла, получаемого электролизом с применением амальгамного анода [3].

Таллий извлекался из производственного раствора, содержащего в г/л: таллий 0,080...0,150; цинк 0,5...1,0; кадмий 0,060...0,130 и свинец 0,001. Извлечение металлов проводили амальгамой цинка с перемешиванием амальгам. В отработанном растворе содержание таллия соответствовало 3...5 мг/л. Извлечение таллия составило 96,2–96,7 %. При цементации амальгамой цинка из раствора вместе с таллием извлекались кадмий и свинец. В результате была получена сложная амальгама, содержащая, наряду с таллием (2,5 масс. %), цинк, кадмий и свинец. Амальгаму направляли на электролиз. Металлы извлекались из амальгамы путем дробного ее электролитического разложения в различных электролитах: цинк и кадмий – в сульфатно-аммиачных, при потенциалах, В: –0,85...–0,74 и –0,56...–0,40; свинец – в щелочном (1 М NaOH): –0,65...–0,50. Таллий из амальгамы окисляли до его одновалентных ионов с переходом их в электролит (1 N раствор серной кислоты) в пределах потенциалов –0,22...–0,13 В. Ионы таллия одновременно восстанавливались до металла с осаждением его на катоде (графит). Полученный таллий содержал основного металла 99,90–99,95 масс. %, с учетом количественного определения пяти примесей: цинк, кадмий, свинец, мышьяк и ртуть. На рис. 1 приведена технологическая схема получения таллия.

Указанные выше приемы были применены нами также и к двум обогащенным солянокислым индиевым растворам, содержащим в г/л: индия 7,4; кадмия 7,1; цинка 30,0; мышьяка 0,006. Обогащение проводили с применением методов ионного обмена и экстракции. Извлечение индия из солянокислых растворов проводили амальгамой цинка.

При этом индий и кадмий из раствора извлекались совместно с переходом в амальгаму. Избыток цинка из амальгамы извлекали обработкой производственным раствором. Полученная амальгама поступала на электролитическое разложение последовательно в двух электролитах: кадмий в 2 N H₂SO₄ при плотностях тока 10,25...0,25 А/м² в пределах потенциалов –0,46...–0,35 В, а индий в 2 N HCl при начальной плотности тока 50 А/м² при потенциале амальгамы –0,43 В. Перешедшие в электролиты при окислении амальгам ионы восстанавливались на катодах до металлов с осаждением в виде кадмия и индия. Хорошо зарекомендовал себя метод очистки сложной амальгамы от кадмия обработкой ее индиевым раствором. При такой обработке амальгама индия полностью освобождалась от кадмия.

При анодном окислении индия из амальгамы 92,5 % его выделено в виде металла, 5,8 % – перешло в электролит и 1,7 % металла осталось в амальгаме. По данным спектрального анализа, полученный металл содержал 99,95–99,99 %

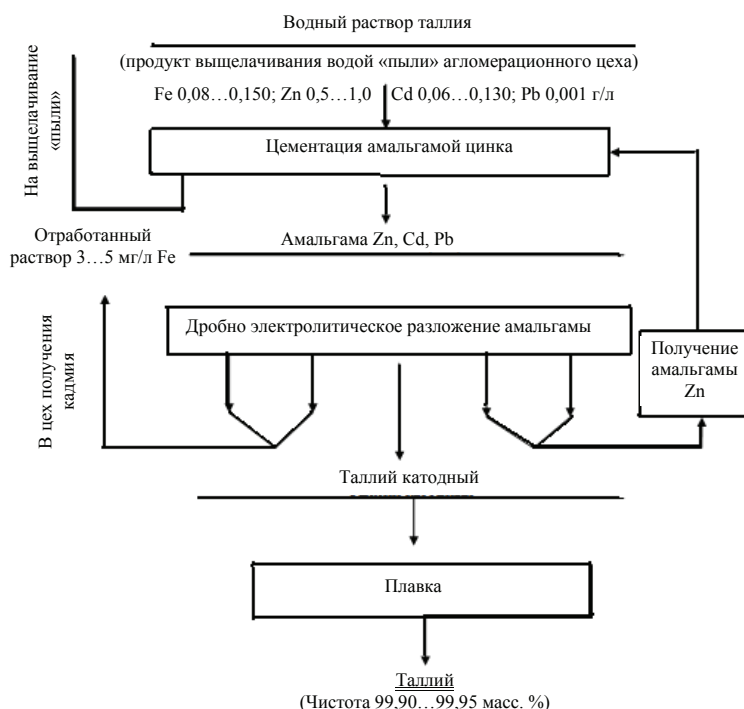


Рис. 1. Схема получения таллия из водного раствора

индия [3]. Как видно, при переработке обогащенных индиевых растворов был получен индий более чистый, чем таллий, полученный при переработке обедненных растворов. Разработанные способы получения таллия и индия внедрены при нашем участии в производство на Чимкентском свинцовом заводе Казахстана [3].

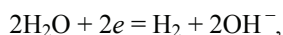
На примере переработки обогащенных индием растворов были показаны целесообразность и перспективность сочетания амальгамных методов получения металлов с современными способами концентрирования растворов ионным обменом или экстракцией.

Переработка обогащенного сернокислого электролита амальгамного рафинирования цинка (более 60 г/л) является другим примером применения концентрированных растворов в технологии получения цинка [2]. Сернокислые электролиты поступают в электролизер с твердыми электродами. Анодом служит свинцово-серебряный сплав (1 % серебра), а катодом – алюминий. Ионы цинка восстанавливаются на катоде с осаждением на нем в виде металла. Содержание металла в нем отвечает 99,995 % цинка, с учетом анализа на пять примесей (кадмий, алюминий, железо, свинец и ртуть).

Особое место в амальгамной технологии занимает натрий. Он относится к металлам, обладающим значительной растворимостью в ртути. Растворимость его при 20 °С составляет 0,6 масс. % [1]. Но получить этот металл из водных растворов электролитов, содержащих ионы натрия, невозможно вследствие высокого отрицательного значения окислительно-восстановительного потенциала –2,71 В. При этом на катоде происходит восстановление ионов водорода с выделением его в газообразном состоянии. На ртутном же катоде, вследствие высокого на нем перенапряжения для выделения водорода при электролизе, ионы натрия восстанавливаются до металла с образованием амальгамы. Амальгама натрия является ценным продуктом – она применяется широко в качестве восстановителя при синтезе неорганических и органических соединений. Амальгаму натрия приме-

няют также в амальгамной химии для извлечения из производственных щелочных растворов ценных компонентов при получении металлов (например, галлия и цинка) [2].

Большое значение для народного хозяйства приобрел амальгамный метод получения каустической соды и газообразного хлора электролизом с амальгамным биполярным электродом (АБЭ) в электролите на основе раствора хлорида натрия. Электролизер состоит из двух секций, разделенных между собой перегородкой, не достигающей до дна. На дно электролизера наливается ртуть в таком количестве, чтобы конец перегородки был несколько погружен в жидкий металл. Ртуть в данном случае выступает в качестве биполярного электрода. Источник тока подключается: плюс – к аноду (графит), а минус – к катоду (нержавеющая сталь). К ртути электрический ток не подводится. В первой секции электролитом служит раствор хлорида натрия, а во второй – дважды перегнанная вода. При электролизе натрия восстанавливается до металла на ртутном катоде с образованием амальгамы. Катодом служит левая часть биполярного электрода (первая секция), на аноде происходит окисление ионов хлора до элементарного состояния с выделением газообразного хлора. Во второй секции правая часть амальгамы натрия выступает в качестве анода, на котором окисляется натрий до ионов хлора с переходом их в раствор. На катоде происходит разряд ионов водорода с выделением газообразного водорода. Источником ионов водорода является вода. Схематично реакцию на катоде можно представить уравнением



где ионы OH^- , образующиеся на катоде, переходят в раствор и с ионами натрия образуют щелочь.

Все изложенное в отношении натрия относится и к другим щелочным, а также к щелочно-земельным металлам, представляющим собой специальный раздел амальгамной химии.

В настоящее время производство хлора и щелочи у нас и за рубежом является базовой стратегической отраслью промышленности, что связано со значимостью и ценностью этих продуктов в народном хозяйстве [4, 5].

О практическом использовании этих продуктов и путях дальнейшего совершенствования технологии их получении нами опубликована обзорная аналитическая статья [6]. Использование биполярного амальгамного электрода в технологии получения чистого хлора и каустика оказало значительное положительное влияние на развитие амальгамной химии. Именно получение чистых каустика и хлора послужило основой для разработки эффективных амальгамных методов рафинирования металлов в электролизерах с применением АБЭ.

В настоящее время доказано, что рафинирование металлов до высокой степени чистоты теоретически возможно для каждого металла, обладающего значительной растворимостью в ртути. Кроме того, ионы металла должны восстанавливаться из водных растворов и осаждаться на твердых катодах в виде металла.

С нашей точки зрения, на металлургических предприятиях, где внедрены и используются амальгамные методы получения металлов из производственных растворов переработки металлургических полупродуктов, целесообразно устанавливать и электролизеры с АБЭ с получением требуемой чистоты металла, поступающего на рафинирование металла.

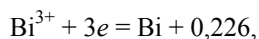
Электролизер всего только с одним АБЭ может быть весьма эффективным при рафинировании электролизом в амальгамных технологиях получения: галлия – при переработке щелочных растворов производства глинозема из бокситовых руд и олова при переработке концентрата-касситерита, содержащего 74 % олова. Сделать такое заключение нам позволяет то, что уже первоначально в раз-

работанные технологии получения металлов были заложены основы получения их чистыми с применением АБЭ. В случае галлия – применение многочисленных очисток, а в случае олова – использование богатого по металлу концентрата.

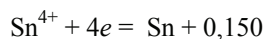
Галлий второй после ртути, находящийся в жидком состоянии металл с широкой областью температур ($t_{\text{пл}} = 29,78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2402,85\text{ }^{\circ}\text{C}$). Растворимость галлия в ртути составляет при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,13 %, и для него также применимы амальгамные гидрометаллургические приемы его получения. Этот металл, обладая ценными физико-химическими свойствами, нашел широкое применение в науке и технике. Основным источником его получения, как уже указывалось, являются щелочные производственные растворы. Галлий из таких растворов, содержащих 0,130...0,250 г/л металла, наиболее целесообразно, с нашей точки зрения, извлекать цементацией амальгамой натрия, что собственно и происходит при извлечении галлия с ртутным катодом при потенциале $-2,2\text{ В}$ из щелочных натриевых растворов. Поскольку поступающие на переработку растворы содержат большое количество примесей, то многие из них совместно с галлием и натрием переходят в амальгаму. В процессе электролиза в амальгаму переходят следующие примеси: алюминий, магний, цинк, свинец, хром, никель, железо и молибден. Полученная амальгама направляется на анодное разложение в щелочном электролите. Сначала окисляется натрий при потенциалах $-1,9\text{...}-1,8\text{ В}$. Очищенную от натрия амальгаму галлия разлагают в щелочном растворе при потенциале $-1,20\text{ В}$ с одновременным восстановлением его окисленных ионов до металла с осаждением на никелевом катоде. При этом примеси в основном остаются в амальгаме, но некоторое их количество в процессе электролиза восстанавливается на катоде и осаждается на нем совместно с галлием. В связи с этим, прежде чем направить галлий на рафинирование, его предварительно очищают химическими приемами: фильтрацией (для удаления примесей с низкой растворимостью в ртути) с последующей обработкой галлия сначала соляной, а затем азотной кислотами. После такой обработки получают металл, содержание галлия в котором равно 99,96 масс. %. После этого галлий поступает на амальгамное рафинирование, в котором используют экстракционный метод – извлечение из галлия примесей чистой ртутью. Для этого равные объемы галлия и ртути помещают в герметическую емкость, из которой откачивается воздух. Смесь нагревается до температуры $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и энергично встряхивается в течение нескольких часов. При этом находящиеся в галлии примеси, проявляя большее сродство к ртути, чем к галлию, переходят в ртуть. После этой операции смесь охлаждают, и после ее расслоения на две фракции, галлий отделяют от ртути. Последующее вакуумное удаление примеси ртути из галлия позволяет получить металл высокой степени чистоты [2].

Олово относится к металлам, обладающим значительной растворимостью в ртути (0,60 масс. % при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), вполне применимой для амальгамных методов его получения и рафинирования. Однако сведения, которые имеются об этих способах, весьма кратки. Представлена интересная информация о переработке амальгамным методом касситеритового концентрата, содержащего 74,0 % олова (в расчете на SnO_2 – 93,95 %), 0,04 % вольфрама и 0,004 % висмута [1]. Технология очень проста и заключается в непосредственном восстановлении (минуя стадию растворения) твердых частиц касситерита на ртутном катоде при плотности тока 1000 А/м^2 в 10 %-м растворе серной кислоты с получением амальгамы олова. Полученная амальгама разлагается электролизом при плотности тока 200 А/м^2 в серноокислом электролите с осаждением на твердом катоде в виде металла. На катоде совместно с оловом восстанавливается с переходом в амальгаму также и висмут. Однако обладая более электроположительным потенциалом, чем олово, при анодном его окислении висмут остается в амальгаме. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы равны, В:

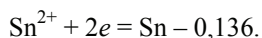
– для висмута



– для олова



и



С накоплением достаточного количества висмута в амальгаме ее также разлагают электролизом с использованием амальгамы в качестве анода в сернокислом электролите, содержащем висмутовые ионы. На амальгамном аноде происходит окисление висмута до трехвалентного состояния с переходом в электролит его ионов, которые одновременно восстанавливаются до металла с осаждением его на катоде.

Вольфрам, при восстановлении касситерита на ртутном катоде, восстанавливается до металла с переходом его в шлам.

Таким образом, в процессе переработки получают готовые продукты – металлические олово и висмут, а также полупродукт вольфрама в виде шлама, из которого по мере его накопления может быть получен и вольфрам. Извлечение олова и висмута из исходного продукта в виде металлов составило 96 и 80 % соответственно, а вольфрама – 98 % с переходом его в шлам. Надо полагать, что при электролизе касситерита получают на катодах довольно чистыми олово и висмут, что обусловлено высокими содержаниями олова в касситерите и висмута в амальгаме. При этом основной примесью в металлах следует считать вольфрам с учетом двух его процентов, не перешедших в шлам.

Надо отметить, что содержание касситерита в концентрате не соответствует 100 %, а он находится в нем в количестве, равном 93,95 %. Следовательно, 6,05 % недостающих процентов могут быть отнесены к другим примесям, которые распределяются между шламом, электролитом и амальгамой. Не исключено также некоторое загрязнение этими примесями олова и висмута в процессе осаждения их на катодах.

В полученном шламе содержание вольфрама было равно 7,0 %. Надо полагать, что в шламе (93 %) присутствуют как раз примеси, не указанные в составе касситерита (6,05 %). Нельзя исключить, что такими примесями могут быть алюминий, магний, цинк, кадмий, медь, серебро и другие. В связи с этим, в электролитах будут, в основном, накапливаться более электроотрицательные, чем олово и висмут, а в амальгаме – более электроположительные примеси. К первым относятся четыре из перечисленных металлов, а ко вторым два последних (медь и серебро). К сожалению, в полученной информации отсутствуют данные, которые позволяют сделать более полный анализ способа переработки касситерита. Представленная технология получения олова несколько отличается от других рассмотренных ранее амальгамных технологий для цветных и редких металлов. Это отличие заключается в том, что из процесса получения олова исключается стадия извлечения олова из касситерита с получением на его основе раствора, содержащего ионы четырехвалентного олова. При этом, на ртутном катоде, осуществляется непосредственное восстановление твердых частиц оксида олова с образованием его амальгамы, из которой затем получают электролитическим путем металлическое олово. Разработанный способ переработки касситерита с получением олова, висмута и шлама, содержащего вольфрам, представляет, безусловно, практический интерес и, как нам кажется, может быть использован в методах амальгамной химии при переработке других концентратов, содержащих ценные металлы.

Как уже было отмечено ранее, для получения высокой степени чистоты галлия и олова можно применить амальгамный метод их рафинирования в электролизере только с одним АБЭ, применяя оптимальные составы электролитов, плотности тока, температурные режимы электролиза, обеспечивающих равенство анодных и катодных выходов по току. На примере электролиза хлорида натрия можно видеть, что применение только одного АБЭ обусловило получение высокого качества хлора и каустика [6]. Полезную информацию о рафинировании галлия и олова с применением АБЭ можно получить из теоретических и практических разработок, представленных в литературе [1–3, 7].

В связи с современным развитием электронного приборостроения, полупроводниковой и ядерной техники, электротехники и радиотехники постоянно повышаются требования к чистоте выпускаемых промышленностью металлов. Среди многочисленных существующих способов рафинирования большими возможностями обладают электрохимические амальгамные методы с применением электролизеров с АБЭ, отличающихся большой простотой и высокой эффективностью. Метод электролиза с применением АБЭ для рафинирования цинка с получением чистого металла одним из первых применил В.Д. Пономарев. Он высоко оценил этот метод: «Разработанный способ получения цинка, свободного от мышьяка, представляет собой пример, иллюстрирующий применение амальгамных электродов не только для получения ряда других чистых металлов, например, кадмия без мышьяка, но и намечает пути электрохимического синтеза различных препаратов» [8].

В зависимости от степени загрязненности поступающего на рафинирование металла с получением заданной его чистоты нашли практическое применение электролизеры, содержащие от одного до четырех АБЭ [1, 2, 7]. Электролиз при этом осуществляется в электролизерах, включающих соответственно от двух до пяти электролитических секций, в которых проходит двукратное-пятикратное переосаждение рафинируемого металла. Главным положительным фактором применения электролизеров с АБЭ является то, что многократный электролиз осуществляется в одном аппарате. Амальгамные биполярные электроды и электролиты приготавливают на основе рафинированных металлов и химических реактивов, включая воду и ртуть высокой степени чистоты.

При электролизе положительный полюс источника тока присоединяется к аноду из поступающего на рафинирование металла, находящегося в первой секции электролизера. На аноде проходит процесс окисления рафинируемого металла до его ионов с одновременным восстановлением их на ртутном катоде с образованием амальгамы. Катодом служит левая часть первого АБЭ, правая часть этого электрода служит анодом, расположенным во второй секции электролизера.

Отрицательный полюс источника тока подключается к катоду, находящемуся в последней секции электролизера. Анодом в этой секции служит правая часть последнего АБЭ. На нем происходит окисление металла до его ионов с восстановлением их и осаждением в виде готового продукта – очищенного от примесей металла. В процессе электролиза электроположительные примеси накапливаются в ртути амальгамных биполярных электродов, а электроотрицательные – в электролитах. При переходе от одной секции к другой содержание примесей в амальгамных электродах и электролитах уменьшается. Таким образом, они в электролизерах выполняют своего рода роль фильтров [1–3]. Это и обуславливает получение очищенного металла, осажденного на катоде, в последней секции электролизера в виде продукта высокой степени чистоты. На рис. 2 приведена схема электролизера с двумя АБЭ.

Теоретически, поступающий на рафинирование металл, должен был бы освободиться от примесей уже на первой стадии электролиза (первая секция). Однако, в процессе практического электролиза с применением амальгамных электродов этого не происходит. По всей вероятности, это связано с тем, что при элект-

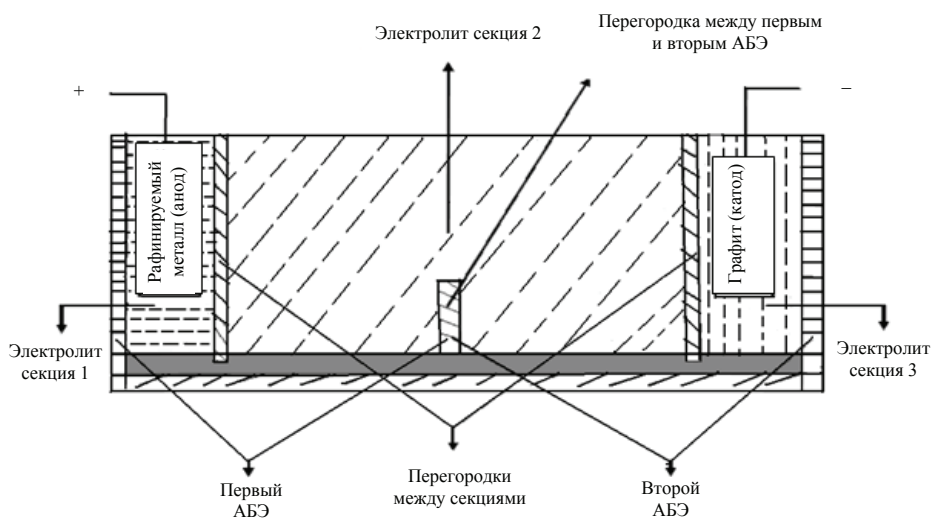


Рис. 2. Схема электролизера с двумя АБЭ

ролизе не достигается полностью равномерное распределение потенциала и тока на поверхности электрода. В результате, на некоторых частях поверхности, образуются участки с положительными потенциалами. При таких потенциалах окисляются не только очищаемый металл, но и более электроположительные примеси (безусловно, со значительно более низкими скоростями по сравнению со скоростью растворения рафинируемого металла). Примеси, окисляясь на анодных участках поверхности, переходят в электролит с одновременным восстановлением их до металла на катоде с переходом в амальгаму. Это и создает для получения металлов высокой чистоты необходимость многократного их электролитического переосаждения на АБЭ. Одним из необходимых требований, предъявляемых к электролитам, является высокая их электропроводность. Именно она обеспечивает стабильность работы электролизеров в заданных оптимальных технологических условиях без нарушения температурного режима, исключающих перегрев. В качестве реактивов для приготовления электролитов хорошо использовать очищенные соли металлов с высокой растворимостью в воде. К ним относятся: перхлораты, и солянокислые, азотнокислые и сернокислые соли с некоторым избытком их кислот. Часто для рафинирования применяют электролиты сложного состава [1, 2], содержащие как комплексообразователи, так и дополнительные добавки чистых химических веществ для повышения электропроводности.

Другим существенным требованием, предъявляемым к электролизу, является обеспечение 100%-х выходов по току катодных и анодных продуктов, образующихся на электродах. Так, например, более низкие катодные выходы по току, по сравнению с анодными, могут привести к значительному снижению содержания металла в амальгамах и увеличению концентрации их ионов в электролитах вплоть до перенасыщения с выделением соответствующей соли в осадок. Уменьшение концентрации рафинированного металла в амальгамах может значительно повлиять на скорость его окисления из амальгамы. Эти нарушения могут оказать также значительное влияние на чистоту получаемого металла, выделяемого на катоде в последней секции электролизера. Получаемый на катоде чистый металл не освобождается полностью от ртути. Наиболее целесообразно для удаления ртути из полученного металла применять вакуумную плавку выше его температуры плавления. Содержание ртути в металле, в зависимости от температуры и дли-

тельности процесса, можно довести до значения $2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ масс. %, что находится в допустимых пределах, предъявляемых к особо чистым металлам.

Сравнительная оценка используемых материалов для изготовления катодов в последней секции электролизера с АБЭ позволила сделать выбор в пользу графита. Применение для изготовления катодов, устойчивых к электролитам металлов (платина, титан, тантал, нержавеющая сталь), влечет за собой попадание их примесей в очищенный металл при его сдирке. Графит же, обладая достаточной механической прочностью, проявляет также и высокую инертность к осаждаемым на нем металлам. Он не может быть источником загрязнения чистого металла, так как сьем его осуществляется не путем сдирки, а расплавлением в графитовых тиглях с последующим разливом в графитовые изложницы.

Выводы

1. Рассмотрены технологии получения электролизом с ртутным катодом галлия из щелочных алюминатных растворов переработки бокситовых руд и получения олова из касситеритового концентрата, содержащего 74,0 % олова.

2. В работе изложена технология получения ртутным методом каустика и хлора. Эти продукты имеют большое значение для народного хозяйства. В этой технологии амальгама натрия является промежуточным продуктом получения каустика. Возможность восстановления ионов натрия на ртутном катоде связана с высоким перенапряжением для выделения водорода на ртути. Именно высокие значения потенциалов катодного выделения водорода и анодного окисления ртути создали условия для теоретических исследований большого количества окислительно-восстановительных систем, обладающих более электроотрицательными значениями стандартного потенциала, чем водород.

3. Исследования взаимодействия металлов в ртути в гетерогенных амальгамах открывают широкий путь для низкотемпературного получения простых и сложных сплавов, содержащих такие тугоплавкие металлы как марганец $t_{пл} = 1244$ °С, никель $t_{пл} = 1453$ °С, молибден $t_{пл} = 2617$ °С, вольфрам $t_{пл} = 3410$ °С и др.

Список литературы

1. Козловский, М.Т. Амальгамы и их применение / М.Т. Козловский, А.И. Зебрева, В.П. Гладышев. – Алма-Ата : Наука КазССР, 1971. – 392 с.
2. Козин, Л.Ф. Амальгамная металлургия / Л.Ф. Козин. – Киев : Техника, 1970. – 270 с.
3. Бухман, С.П. Цементация амальгамами металлов / С.П. Бухман. – Алма-Ата : Наука КазССР, 1986. – 207 с.
4. Ягуд, Б. О состоянии хлорной отрасли химической промышленности в России / Б. Ягуд. [Электронный ресурс] : Заседание круглого стола ТПП, 2004. – Режим доступа : <http://www.tpprf.ru/img/uploaded/200408231643.ppt>. – Загл. с экрана.
5. Jagud, B. About of Chlorine Production in Russia / B. Jagud // The Chemical Journal. – 2004. – October-November. – P. 26–27.
6. Бухман, С.П. Получение хлора и каустика с ртутным катодом и на их основе ценных соединений / С.П. Бухман, Ю.А. Стекольников // Актуальные проблемы реализации аграрной политики в Центрально-Черноземном регионе : материалы междунар. науч.-практ. конф., Елец, 16–17 мая 2008 г. / Елецк. гос. ун-т. – Елец, 2008. – С. 328–344.

7. Козин, Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии / Л.Ф. Козин. – Алма-Ата : Наука КазССР, 1964. – 261 с.

8. Пономарев, В.Д. К вопросу применения жидких амальгам в аналитической химии и препаративной химии / В.Д. Пономарев // Журн. прикладной химии. – 1944. – Т. 17, № 3. – С. 151–155.

9. Мусина, А.С. О поведении труднорастворимых металлов в ртути / А.С. Мусина, С.П. Бухман. – Алматы, 2004. – 187 с.

Amalgam Methods of Producing and Refining Metals Using Bipolar Electrodes. Part I

S.P. Bukhman, B.A. Sotnikov, Yu.A. Stekolnikov

*Department of Chemistry of Yelets State University named after I.A. Bunins;
chimic55@yandex.ru*

Key words and phrases: amalgams; amalgam methods bipolar electrodes; cementation; electrolysis; metal solubility in mercury; mercury; mercury film; mercury inert metals and alloys; microelectrodes; refining.

Abstract: The paper presents the amalgam hydrometallurgical methods of producing thallium, indium, gallium, caustic soda and chlorine. It studies the technologies of producing thallium from poor solutions of lead fume by water extraction and producing indium from rich muriatic solutions. The production of indium illustrates the need for combination of amalgam methods and modern techniques of technological solutions concentration by ionic exchange or extraction.

Amalgammethode der Erhaltung und der Raffinierung der Metalle mit der Benutzung der Bipolarelektroden

Zusammenfassung: Im Artikel werden die amalgame hydrometallurgische Methode der Erhaltung von Thallium, Indium, Gallium, Zinn, kaustische Soda und Chlor vorgelegt. Es sind die Technologien der Erhaltung von Tallium aus der armen Lösungen der Wasserherauslösung der Agglomerationsstaube der Bleierzeugung und der Erhaltung des Indiums aus der reichen Salzsäurelösungen betrachtet. Am Beispiel der Indiumerhaltung ist die Zweckmäßigkeit der Kombination der Amalgammethode mit den modernen Methoden der Konzentrierung der Betriebslösungen durch die Ionentausch oder die Extrahierung gezeigt.

Méthode de l'obtention et du raffinage de métaux avec l'utilisation des électrodes bipolaires

Résumé: Dans l'article sont mentionnées les méthodes d'amalgame hydrometallurgiques de l'obtention du thallium, de l'indium, du gallium, de l'étain et du chlore à partir des solutions pauvres de l'hydrolixivation des poussières d'agglomération de la

production du plomb à partir des solutions riches de sel. A l'exemple de l'obtention de l'indium est montrée l'utilité de la compositions des méthodes d'amalgame avec les moyens modernes de la concentration des solutions de production par une échange d'ions ou bien l'extraction.

Авторы: *Бухман Софья Павловна* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия»; *Сотников Борис Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия»; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина».

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
