

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИИ МЕДИ

© 2021 г. Н.И. Останин<sup>1</sup>, В.М. Рудой<sup>1</sup>, И.П. Дёмин<sup>2</sup>, Т.Н. Останина<sup>1</sup>, В.С. Никитин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский научно-исследовательский технологический институт, г. Екатеринбург, Россия

*Статья поступила в редакцию 28.04.21 г., доработана 11.05.21 г., подписана в печать 18.05.21 г.*

**Аннотация:** Электролитическое рафинирование меди позволяет получать металл высокой степени чистоты, поэтому анализ основных путей перехода примесей в продукты электролиза является актуальной проблемой, решение которой дает возможность управлять технологическим процессом при изменении состава сырья и, как следствие, содержания примесей в анодах. В настоящей работе на основе комплексного анализа и синхронизации большого массива данных по концентрации примесей в различных технологических средах (аноды, электролит, шламы и катодный металл), полученных на сериях товарных ванн, определены направления потока примесей и выявлены связи между их содержанием в этих средах. Показано, что переход примесей из одной технологической среды (источник) в другую (приемник) реализуется по четырем основным схемам: линейное увеличение, отсутствие видимой зависимости, наличие предельной концентрации в приемнике и наличие пороговой концентрации в источнике. Приведены результаты статистического анализа распределения 6 примесей (висмут, мышьяк, свинец, сера, никель и серебро), относящихся к разным группам, в четырех основных парах источник примеси – приемник: анод–раствор, анод–шлам, шлам–катод и раствор–катод. Для всех зависимостей концентрации примеси в источнике от содержания в приемнике определены коэффициенты линейных уравнений регрессии и проведена оценка их значимости. Полученные коэффициенты позволяют объяснить наблюдаемые в промышленном электролизере пути перехода примесей и прогнозировать качество катодной меди и состав шламов при изменении состава анодов. Проведенные расчеты показали, что накопление примесей в катодах происходит не столько за счет электрохимических реакций, сколько вследствие окклюзии частиц шлама и неполного удаления раствора с поверхности товарных катодов. Совершенствование и развитие технологии электролитического рафинирования меди должно быть направлено на поиск поверхностно-активных веществ, которые бы способствовали предотвращению адсорбции частиц взвешенного шлама на поверхности катодов, а также улучшению их отмытки от электролита.

**Ключевые слова:** медь, электрорафинирование, распределение примесей, медные аноды, электролит, катодная медь, шлам, статистический анализ.

**Останин Н.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28). E-mail: ostni@mail.ru.

**Рудой В.М.** – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: vlmx@rambler.ru.

**Дёмин И.П.** – канд. хим. наук, директор по производству Уральского научно-исследовательского технологического института (620027, г. Екатеринбург, ул. Луначарского, 31). E-mail: i.p.demin@mail.ru.

**Останина Т.Н.** – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

**Никитин В.С.** – канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

**Для цитирования:** Останин Н.И., Рудой В.М., Дёмин И.П., Останина Т.Н., Никитин В.С. Статистический анализ распределения примесей при электрорафинировании меди. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 4. С. 16–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-16-23.

## Statistical analysis of the distribution of impurities during copper electrorefining

N.I. Ostanin<sup>1</sup>, V.M. Rudoy<sup>1</sup>, I.P. Demin<sup>2</sup>, T.N. Ostanina<sup>1</sup>, V.S. Nikitin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Ural Research Technological Institute, Ekaterinburg, Russia

*Received 28.04.2021, revised 11.05.2021, accepted for publication 18.05.2021*

**Abstract:** Electrolytic copper refining makes it possible to obtain high purity metal, so the analysis of the main ways of impurity transition into electrolysis products is an actual problem. If it is solved, the process can be controlled when changing the composition of raw materials and, as a result, the content of impurities in the anodes. This paper uses the comprehensive analysis and synchronization of a large array of data on

impurities concentrations in various process media (anodes, electrolyte, slime, and cathode metal) obtained on the series of commercial cells to identify the directions of impurity flows and relationship between their content in these media. It is shown that the transition of impurities from one process medium (source) to another (receiver) is implemented according to four main patterns: linear increase, no visible dependence, the presence of a limit concentration in the receiver and the presence of a threshold concentration in the source. The paper provides the results obtained in the statistical analysis of the distribution of six impurities (bismuth, arsenic, lead, sulfur, nickel and silver) belonging to different groups in four main pairs of the impurity source – receiver: anode – solution, anode – slime, slime – cathode, solution – cathode. The coefficients of linear regression equations are determined and their significance is estimated for all dependencies of the impurity concentration in the source on the content in the receiver. The coefficients obtained make it possible to explain the impurity transition paths observed in the commercial cells and predict the quality of cathode copper and the composition of slimes when the anode composition changes. The calculations showed that impurities are accumulated in cathodes due to the occlusion of slime particles and incomplete solution removal from the surface of commercial cathodes rather than due to electrochemical reactions. The copper electrorefining technology should be improved and developed so as to find surface-active additives that would prevent the adsorption of suspended slime particles on the cathode surface, as well as better wash them from the electrolyte.

**Keywords:** copper, electrorefining, distribution of impurities, copper anodes, electrolyte, cathode copper, slime, statistical analysis.

**Ostanin N.I.** – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of the technology of electrochemical manufactures (TEM), Ural Federal University (UrFU) (620062, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 28). E-mail: ostni@mail.ru.

**Rudoy V.M.** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department of TEM, UrFU. E-mail: vlmx@rambler.ru.

**Demin I.P.** – Cand. Sci. (Chem.), Production director, Ural Research Technological Institute (620027, Russia, Ekaterinburg, Lunacharsky str., 31). E-mail: i.p.demin@mail.ru.

**Ostanina T.N.** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department of TEM, UrFU. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

**Nikitin V.S.** – Cand. Sci. (Chem.), Senior lecturer, Department of TEM, UrFU. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

**For citation:** *Ostanin N.I., Rudoy V.M., Demin I.P., Ostanina T.N., Nikitin V.S.* Statistical analysis of the distribution of impurities during copper electrorefining. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 4. P. 16–23 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-16-23.

## Введение

Состав сырья для производства меди постоянно изменяется, что влечет за собой необходимость совершенствования процесса электролитического рафинирования (ЭР), основной целью которого является очистка металла от примесей. Медные аноды, полученные после огневого рафинирования черновой меди, содержат до 1 % примесей металлов и неметаллов. В результате ЭР необходимо получить катодную медь, содержание примесей в которой минимально, например для меди марки М00к оно не должно превышать 0,01 % [1].

В основе теории ЭР лежит положение о термодинамическом поведении примесей в зависимости от величины электродного потенциала [2–4]. Основываясь только на термодинамике, можно предположить, что при рафинировании меди электроотрицательные примеси накапливаются в растворе и не попадают в катодный металл, а электроположительные переходят в шлам. Однако с учетом реального перехода примесей в условиях промышленного электролиза пути попадания примесей в катодный металл существенно отличаются от такой упрощенной схемы [5, 6].

При ЭР меди распределение примесей между электролитом, шламом и катодной медью связано не только с электрохимическими реакциями, но и

с такими явлениями, как образование шлама, окклюзия (зарабатывание, включение) электролита и частиц шлама в катод [3].

Попадание примесей в катодный металл возможно только из электролита ванны. При этом они могут находиться в электролите в виде ионов, взвешенных частиц шлама или в коллоидном состоянии. В зависимости от формы, в которой находится примесь, в катодном металле она может оказаться за счет разряда, окклюзии или адсорбции. При этом вначале по механизму массопереноса она попадает к границе раздела фаз катод–электролит, а затем уже встраивается в катодный металл. Количество примеси определяется не только интенсивностью процесса, но и продолжительностью накопления. Таким образом, химический состав катодной меди определяется содержанием примесей в анодной меди, шламе и растворе электролита.

Требования к качеству катодной меди постоянно повышаются. Для совершенствования технологии ЭР меди необходим комплексный подход к изучению закономерностей распределения примесей между анодом и технологическими средами электролизера (шлам, электролит, катоды).

Изучению механизмов растворения медных анодов, формирования анодных шламов, перехода

отдельных примесей из анода в раствор электролита и шлам посвящено достаточно большое число работ [7—22]. Как правило, эти исследования либо проводились с использованием искусственно приготовленных электролитов в лабораторных условиях, либо анализировалось поведение лишь отдельных примесей.

Исследования, проводимые в реальном процессе электролиза меди, позволяют контролировать данные о составах анодной меди, электролита, шлама и катодной меди [5]. Однако для выявления устойчивых закономерностей между содержанием примесей в разных технологических средах необходим статистический анализ большого объема информации, полученной в условиях действующего производства.

Целью настоящей работы являлось выявление характера связи между концентрациями примесей в аноде, растворе электролита, шламе и катодах на основе статистического анализа большого массива данных, полученных на серии товарных ванн электролитического рафинирования меди.

### **Методика определения содержания примесей и статистического анализа**

Данные для проведения статистического анализа распределения примесей между электролитом, шламом и катодами были получены на 2 промышленных циркуляциях, работающих по традиционной технологии, в течение 6 мес. работы товарных ванн. Состав электролита по основным компонентам: 35—45 г/л ионов меди, 140—160 г/л серной кислоты; скорость циркуляции электролита около 20 л/мин; средняя за период сбора данных катодная плотность тока составила около 300 А/м<sup>2</sup>, температура электролита 61—63 °С.

Элементный анализ анодной меди и катодов проводили атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре SpectroLab S («Spectro Analytical Instruments GmbH», Германия) с искровым источником. Содержание ионов меди и серной кислоты в растворах определяли химическим методом. Остальные компоненты раствора и шламы анализировали атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре CIROS («Spectro Analytical Instruments GmbH», Германия) с индуктивно-связанной плазмой. В ходе работы выдерживали соответствие между местом и време-

нем отбора проб анодной меди, шлама, катодного металла и раствора.

Для систематизации всего разнообразия процессов перехода примесей в электролизере приняли следующие обозначения: источник примеси — технологическая среда, из которой примеси переходят в другую среду, а приемник — технологическая среда, в которую примесь попадает.

При анализе распределения примесей в работе отслеживали следующие пары источник—приемник: электролит—катод, шлам—катод, анод—электролит и анод—шлам. При этом одна и та же технологическая среда может выступать по отношению к примеси в качестве как источника, так и приемника. Например, электролит является приемником примеси по отношению к анодам и одновременно источником в паре «раствор электролита — катод».

Важной особенностью статистического анализа является оценка динамики изменения концентрации примеси в конкретной технологической среде. Для этого определяли массы и составы всех технологических сред (аноды, катоды, электролит, шлам) и синхронизировали данные анализов по содержанию в них примесей.

В промышленном эксперименте определяли средний состав катодов всех серий одной циркуляции, поскольку в течение периода наращивания они находились в контакте с одним и тем же составом раствора. Средневзвешенному по массе составу катодов всех серий одной циркуляции, которые являются приемниками по отношению к раствору электролита, ставили в соответствие средневзвешенный по времени состав раствора за весь период наращивания катодов.

При анализе пары шлам—катод предполагалось, что отдельные компоненты могут попадать на катод в составе частичек шлама, которые во взвешенном состоянии находятся в электролите. Поэтому наряду с составом шлама оценивали количество взвешенного шлама в электролите в 1 дм<sup>3</sup> раствора. Шлам анализировали после выгрузки анодов. За это время получали несколько партий катодов. Состав катодов всех выгрузок, в течение которых шлам скапливался в ванне, относили к составу шлама.

Влияние состава анодов на состав раствора определяли с помощью сопоставления средневзвешенного по массе состава анодов всей циркуляции к составу раствора этой циркуляции. Предварительно с помощью корреляционной за-

висимости между содержанием никеля в анодах и изменением его концентрации в растворе было установлено, что величина запаздывания по влиянию состава работающих анодов на содержание примесей в растворе циркуляции составляет 7 сут. Поэтому учитывали массу и состав каждой загрузки анодов, которые находились в ваннах в течение 7 сут. к моменту проведения анализа. Таким образом, средневзвешенный состав анодов за период наращивания катодов ставили в соответствие со средним составом раствора за этот период.

Результаты анализа по многим компонентам ввиду их малой концентрации имели погрешность, достигающую 20 %. С учетом точности оценки, возможной несинхронности отдельных данных, а также других причин, носящих случайный характер, статистический анализ проводили при 80 %-ной доверительной вероятности.

### Обсуждение результатов статистического анализа экспериментальных данных

Зависимости концентрации примесей в приемнике от их содержания в источнике между различными технологическими средами электролиза аппроксимировали линейными соотношениями. Коэффициенты линейных уравнений определяли с помощью регрессионного анализа в пакете Excel с доверительной вероятностью 80 %.

В таблице приведены результаты расчетов в

виде значений коэффициентов в уравнении регрессии

$$C_{\text{пр}} = a + bC_{\text{ист}} \quad (1)$$

Здесь  $C_{\text{ист}}$  — концентрация примеси в источнике (для электролита — г/дм<sup>3</sup>, для шлама и анодов — мас.%);  $C_{\text{пр}}$  — концентрация примеси в приемнике (для катодов — г/т, для электролита — г/дм<sup>3</sup>, для шлама — мас.%). Значимые коэффициенты указаны с выборочной среднеквадратической ошибкой. Если коэффициент статистически незначим с 80 %-ной доверительной вероятностью, то его значение принято равным нулю. Коэффициент  $a$  имеет размерность  $[C_{\text{пр}}]$ , а  $b$  —  $[C_{\text{пр}}]/[C_{\text{ист}}]$ .

Традиционно при электролитическом рафинировании меди примеси делят на 4 группы. Принятое в статье деление примесей на 6 групп в соответствии с ГОСТ 859-2014 [1] дало возможность привести оценки распределения примесей по продуктам электролиза для большего числа элементов-примесей (см. таблицу).

Из примесей, которые входят в 1-ю группу, в растворах, шламах и катодах анализировали только висмут. Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что часть висмута из анода переходит в шлам, и при этом она не зависит от его содержания в анодах ( $b_{\text{а-ш}} = 0$ ). Концентрация висмута в электролите снижается с ростом его количества в анодах ( $b_{\text{а-р}} < 0$ ).

Более полная информация имеется для элементов из 2-й группы примесей. В частности, получены данные по содержанию мышьяка во всех про-

### Значения коэффициентов уравнений регрессии связи между концентрациями примеси в источнике и приемнике

Values of regression equation coefficients for the relationship between impurity concentration in the source and receiver

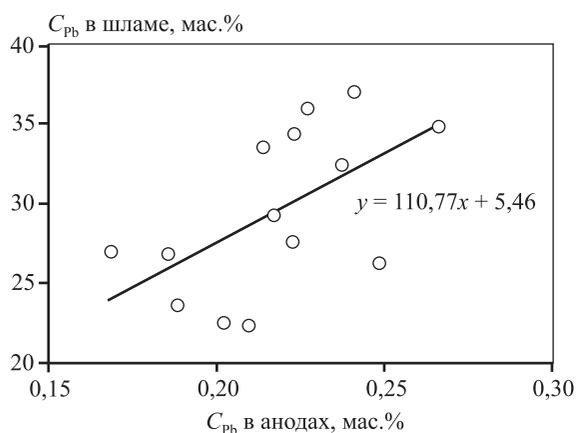
Группа	Элемент	Наименование источника и приемника							
		Анод—шлам		Анод—раствор		Шлам—катод		Раствор—катод	
		$a_{\text{а-ш}}$	$b_{\text{а-ш}}$	$a_{\text{а-р}}$	$b_{\text{а-р}}$	$a_{\text{ш-к}}$	$b_{\text{ш-к}}$	$a_{\text{р-к}}$	$b_{\text{р-к}}$
1	Bi	0,24±0,04	0	$(4,62±0,54) \cdot 10^{-3}$	-0,52±0,23	$(6,03±0,31) \cdot 10^{-5}$	0	$(2,72±1,48) \cdot 10^{-5}$	$(5,18±0,65) \cdot 10^{-5}$
2	As	1,62±0,26	0	1,42±0,02	3,85±2,66	0,52±0,08	0	$(1,22±0,73) \cdot 10^{-4}$	$(8,89±0,73) \cdot 10^{-5}$
3	Pb	0	110,77±61,77	—	—	0	0	$(2,17±1,24) \cdot 10^{-4}$	0
4	S	—	—	—	—	9,05±2,81	0,49±0,45	—	—
5	Ni	0	5,65±2,62	5,98±0,55	14,61±9,13	0,54±0,42	1,95±0,91	0	$0$ $*(8,32±7,08) \cdot 10^{-5}$
6	Ag	1,94±0,77	0,0041±0,0039	—	—	7,71±1,37	0	$(1,35±0,99) \cdot 10^{-3}$	0

\* При содержании никеля в электролите свыше 11,5 г/дм<sup>3</sup>.

дуктах электролиза. На переход мышьяка в шлак не оказывает существенного влияния его количество в анодах. Часть мышьяка из анодов переходит в раствор, и его концентрация в растворе увеличивается с ростом содержания в анодах ( $b_{a-p} > 0$ ).

Загрязнение катодной меди висмутом и мышьяком происходит за счет окклюзии электролита и взвешенных частиц анодного шлака в катодный осадок. В соответствии с полученными данными повышение концентраций как висмута, так и мышьяка в растворе приводит к увеличению их содержания в катодах ( $b_{p-k} > 0$ ).

Свинец представляет 3-ю группу примесей. Согласно результатам элементного анализа, его концентрация в растворе намного превосходит предел растворимости сульфата свинца. Следовательно, при анализе проб электролита определяли свинец, который содержался также и во взвешенных частицах шлака. Как показано в таблице и на рис. 1, количество свинца в шлаке увеличивается пропорционально его концентрации в аноде. Линейное увеличение концентрации примеси в приемнике наблюдали при переходе свинца из анода в шлак (см. рис. 1). Однако содержание взвешенных частиц шлака в электролите уменьшается с ростом концентрации свинца в шлаке. Коэффициент парной корреляции между этими величинами отрицательный и равен  $-0,54 \pm 0,28$ . Было установлено, что свинец попадает в катод с частицами шла-



**Рис. 1.** Связь между концентрацией свинца в шлаках и его содержанием в анодах

Угловой коэффициент значим с 80 %-ным уровнем доверительной вероятности

**Fig. 1.** Relationship between lead concentration in slimes and lead content in anodes

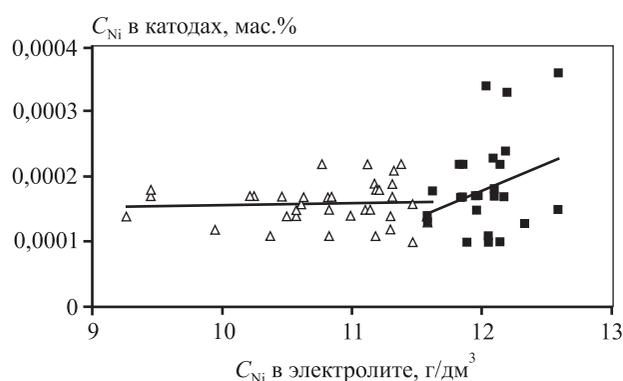
Slope ratio is significant with 80 % confidence level

ма [5]. При этом неизменная концентрация свинца в катодах обусловлена обратной зависимостью между его содержанием в частицах шлака и количеством взвешенного шлака.

Сера, как и свинец, составляет отдельную группу. Она является компонентом электролита и может попасть в катоды как примесь за счет окклюзии либо электролита, либо частиц шлака, ее содержащих. Оказалось, что ее концентрация в катодном металле растет вместе с ее содержанием в шлаке ( $b_{ш-к} > 0$ ), хотя и с большим разбросом данных. При проверке корреляции между концентрацией взвешенного шлака с учетом содержащейся в нем серы и количеством серы в катоде было установлено, что коэффициент корреляции статистически незначим ( $-0,04 \pm 0,39$ ). По-видимому, сера попадает в катод из электролита. В этом случае важным фактором, способствующим уменьшению ее содержания в катодах, является тщательная их отмывка после выгрузки. Другой причиной попадания серы в катоды является использование в качестве поверхностно-активной добавки тиомочевины. К сожалению, по результатам настоящего исследования установить преимущественный путь попадания серы невозможно.

Полные сведения по распределению между продуктами электролиза получены для никеля. Он входит в 5-ю группу и является более электроотрицательным металлом, чем медь. Его концентрация в растворе ожидаемо растет при увеличении его содержания в аноде. Коэффициент  $a_{a-p}$  существенно отличается от нуля, поскольку в электролите изначально присутствуют ионы никеля. Несмотря на то, что потенциал растворения никеля значительно отрицательнее анодного потенциала меди, он частично переходит в шлак в виде нерастворимых соединений [15]. Поэтому доля никеля в катодном металле растет пропорционально увеличению его концентрации в шлаке. На зависимости содержания никеля в катоде от его количества в электролите (рис. 2) наблюдается излом при концентрации в растворе  $\sim 11,5$  г/дм<sup>3</sup>. Начиная с этой величины содержание примеси в катоде растет пропорционально концентрации никеля в растворе. Поскольку разряд ионов никеля на катоде исключен, то связь между количеством никеля в катоде и его концентрацией в растворе обусловлена только окклюзией раствора электролита. Повышенное содержание никеля в катодах, как и серы, может наблюдаться при недостаточном качестве отмывки.

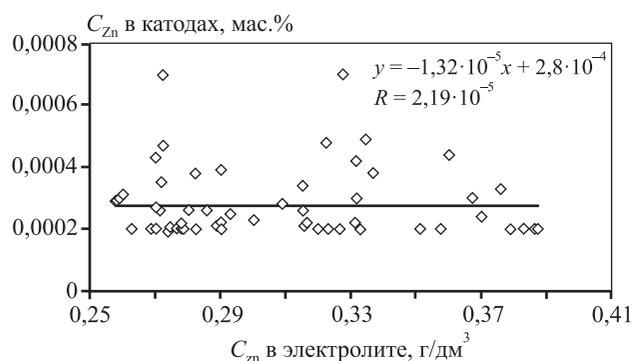
Отсутствие значимой связи между концентрациями компонентов в источнике и приемнике характерно для перехода целого ряда элементов (свинца, железа, сурьмы, цинка) из раствора электролита в катод. Это явление обусловлено, во-первых, малой концентрацией примеси (как правило, на пороге определения), а во-вторых, стохастической природой путей попадания примесей в приемник. На рис. 3 представлены данные по соотношению содержаний цинка в электролите и катоде. Хотя потенциал растворения цинка отрицательнее основного металла анода — меди, он, тем не менее, в значительных количествах обнаруживается в шламе, а затем при его окклюзии попадает в катод. По термодинамическим представлениям цинк не



**Рис. 2.** Изменение характера зависимости содержания никеля в катоде от его концентрации в растворе  
Коэффициенты уравнений регрессии приведены в таблице

**Fig. 2.** Change in the nature of the dependence of nickel concentration in the cathode on nickel concentration in the solution

Table shows regression equation coefficients



**Рис. 3.** Связь между концентрацией цинка в растворе и его содержанием в катодах

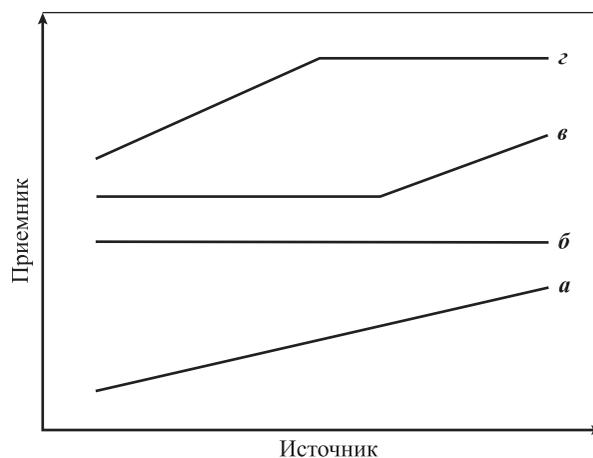
**Fig. 3.** Relationship between zinc concentration in the solution and zinc content in cathodes

должен разряжаться на катоде, он, как и следовало ожидать, накапливается в растворе электролита.

Серебро является примесью 6-й группы. Согласно результатам регрессионного анализа, оно переходит в шлам, и его концентрация в шламе растет по мере увеличения содержания в анодах. Интерес представляет тот факт, что серебро обнаружено в растворе (в виде ионов и в частицах взвешенного шлама) и катодах, но его концентрация не зависит от содержания в источнике. Причина этого, по всей вероятности, связана с тем, что серебро попадает в катоды не за счет окклюзии раствора, а за счет разряда ионов серебра. Количество ионов серебра вблизи катодов мало, но поддерживается всегда постоянным вследствие диссоциации труднорастворимых соединений серебра, содержащихся в частицах взвешенного шлама.

Результаты статистического анализа позволили сделать вывод, что возможны 4 основные схемы (рис. 4), иллюстрирующие связь между концентрациями примесей в различных технологических средах электролизера.

Концентрация примеси в приемнике линейно зависит от ее содержания в источнике (рис. 4, а), если перенос вещества осуществляется по механизму диффузии и/или миграции. Некоторые



**Рис. 4.** Различные схемы, иллюстрирующие связь между концентрациями примесей в продукте-источнике и продукте-приемнике

**а** — пропорциональная зависимость; **б** — отсутствие зависимости; **в** — наличие предельной концентрации в приемнике; **г** — наличие пороговой концентрации в источнике

**Fig. 4.** Various diagrams illustrating the relationship between impurity concentrations in the source product and receiver product

**а** — proportionality; **б** — no dependence; **в** — limit concentration in receiver; **г** — threshold concentration in source

примеси могут находиться в источнике в нескольких формах, например в твердой (плохо растворимое вещество) и ионной, определяемой пределом растворимости. При этом если суммарное содержание примеси в источнике растёт, а в приемник переходит только ионная составляющая, то концентрация примеси в приемнике не будет зависеть от общего количества этого вещества в источнике. Таким образом, изменение концентрации примеси в источнике может не влиять на ее содержание в приемнике (рис. 4, б).

Возможны также комбинации указанных вариантов. Например, первоначально концентрация примеси в приемнике не зависит от ее содержания в источнике, но при достижении им определенного предела механизм перехода примеси в приемник меняется, и ее концентрация в продукте становится зависимой от концентрации в источнике (рис. 4, в). Наконец, можно представить ситуацию, когда доля примеси в продукте растёт по мере увеличения содержания этого компонента в источнике до тех пор, пока не достигнет предела насыщения в приемнике. После этого рост концентрации примеси в источнике не будет приводить к ее симбатному увеличению в приемнике (рис. 4, г).

Указанные схемы отражают только принципиальный характер, а не реальный вид связи. Например, зависимость, представленная на рис. 4, а, может быть и нелинейной, но обязательно возрастающей.

Полученные в результате статистического анализа данных зависимости между содержанием примесей в разных технологических средах можно использовать для выработки мер по поддержанию необходимой концентрации компонентов в продуктах электролиза. В частности, уменьшение содержания одних примесей в катоде может быть достигнуто за счет снижения их концентрации в анодах, а в случае других примесей это не приведет к положительным результатам, несмотря на затраты по очистке исходного продукта.

Схематические изображения связи между концентрациями примеси в источнике и приемнике на рис. 4, б и в не отражают очевидного факта, что при нулевом содержании примеси в источнике ее не должно быть и в приемнике. Это можно объяснить тем, что при экспериментальном определении концентрации примеси до достижения порогового значения, обусловленного чувствительностью метода, эта примесь в приемнике не обнаруживается.

Например, содержание примеси в катоде, обусловленное попаданием частиц шлама, не фиксируется до тех пор, пока концентрация взвешенных частиц шлама в растворе мала, и чувствительность анализа катодного металла не позволяет обнаружить эту примесь при ненулевой концентрации взвешенного шлама в растворе. Этот пример иллюстрирует возможность экстраполяционной зависимости концентрации в приемнике на ненулевую концентрацию в источнике.

## Заключение

Анализ содержания примесей в продуктах электролиза непосредственно в условиях реального производства показал, что аккумулярование примесей происходит не столько за счет химических и электрохимических реакций, сколько вследствие окклюзии взвешенных частиц шлама и неполного удаления электролита с поверхности товарных катодов.

Совершенствование технологии электролитического рафинирования меди должно быть направлено на разработку мероприятий, исключаящих окклюзию примесей в катодный осадок, в частности на поиск поверхностно-активных веществ, которые бы способствовали предотвращению адсорбции шлама на поверхности катодов, а также обеспечение эффективной отмывки от следов электролита. Важно, чтобы поверхностно-активные вещества позволяли получать катоды с низкой шероховатостью поверхности, что также приведет к уменьшению адсорбции и загрязнению металла примесями.

*Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).*

**Acknowledgments:** *This work is performed in the frame of the State Assignment number 075-03-2020-582/1 dated 18.02.2020 (the theme number 0836-2020-0037).*

## Литература/References

- ГОСТ 859-2014. Медь. Марки. Введ. 2015-07-01. М.: Стандартинформ, 2015.  
GOST 859-2014. Copper. Grades. Introduced on 2015-07-01. Moscow: Standartinform, 2015 (In Russ.).
- Баймаков Ю.В., Журин А.И.* Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977.  
*Baimakov Yu.V., Zhurin A.I.* Electrolysis in hydrometallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1977 (In Russ.).

3. Вольхин А.И., Елисеев Е.И., Жуков В.П., Смирнов Б.Н. Анодная и катодная медь. Челябинск: Юж.-Ур. кн. изд-во, 2001.  
*Vol'khin A.I., Eliseev E.I., Zhukov V.P., Smirnov B.N.* Anode and cathode copper. Chelyabinsk: Yuzhno-Ural'skoe knizhnoe izdatel'stvo, 2001 (In Russ.).
4. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper (5-th Ed.). Elsevier, 2011. P. 251—280. DOI: 10.1016/B978-0-08-096789-9.10014-9.
5. Дёмин И.П., Рудой В.М., Останин Н.И., Плеханов К.А. Анализ путей попадания примесей в катодную медь в практике электролитического рафинирования. *Цветные металлы*. 2002. No. 5. С. 23—28.  
*Demin I.P., Rudoy V.M., Ostanin N.I., Plekhanov K.A.* Analysis of the ways of ingress of impurities into the cathode copper in the practice of electrolytic refining. *Tsvetnye metally*. 2002. No. 5. P. 23—28 (In Russ.).
6. Rudoy V.M., Ostanin N.I., Zaikov Yu.P., Demin I.P., Ashikhin V.V. The new approach to a choice of surfactants for electrorefining copper. In: *Proc. Eur. Metal. Conf. EMC* (18—21 Sept. 2005). Dresden, Germany, 2005. Vol. 1. P. 153—164.
7. Noguchi F., Iida N., Nakamura T., Ueda Y. Behaviour of anode impurities in copper electrorefining. *Metal. Rev. MMIJ*. 1992. Vol. 8. No. 2. P. 83—98.
8. Möller C.A., Bayanmunkh M., Friedrich B. Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour. Pt. 3: Elemental distribution. *World of Metallurgy (ERZMETALL)*. 2009. Vol. 62. No. 2. P. 70—80.
9. Zeng W., Wang S., Free M.L. Experimental and simulation studies of electrolyte flow and slime particle transport in a pilot scale copper electrorefining cell. *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. No. 5. P. E111—E122. DOI: 10.1149/2.0181605jes.
10. Möller C.A., Bayanmunkh M., Friedrich B. Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour. Pt. 2: Anode dissolution behaviour and anode sludge generation. *World of Metallurgy (ERZMETALL)*. 2009. Vol. 62. No. 1. P. 6—16.
11. Zeng W., Free M.L., Wang S. Studies of anode slime sintering/coalescence and its effects on anode slime adhesion and cathode purity in copper electrorefining. *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. No. 2. P. E14—E31. DOI: 10.1149/2.0681602jes.
12. Zeng W., Free M.L., Werner J., Wang S. Simulation and validation studies of impurity particle behavior in copper electrorefining. *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. No. 14. P. E338—E352. DOI: 10.1149/2.0561514jes.
13. Zeng W., Werner J., Free M.L. Experimental studies on impurity particle behavior in electrolyte and the associated distribution on the cathode in the process of copper electrorefining. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 232—238. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.06.005.
14. Chen T.T., Dutrizac J.E. Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad Copper Refinery of Mexicana De Cobre. *Metall. Mater. Trans. B*. 2005. Vol. 36. No. 2. P. 229—240. DOI: 10.1007/s11663-005-0024-1.
15. Chen T.T., Dutrizac J.E. A Mineralogical overview of the behavior of nickel during copper electrorefining. *Metall. Mater. Trans. B*. 1990. Vol. 21. No. 2. P. 229—238. DOI: 10.1007/BF02664190.
16. Moats M.S., Wang S., Kim D. A review of the behavior and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining. In: *T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization* (11—15 March 2012). Orlando, Florida, USA, 2012. P. 3—21. DOI: 10.1002/9781118364833.ch1.
17. Bounoughaz M., Manzini M., Ghali E. Behaviour of copper anodes containing oxygen, silver and selenium impurities during electro-refining. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1995. Vol. 34. No. 1. P. 21—26. DOI: 10.1016/0008-4433(94)00014-B.
18. Wang S. Impurity control and removal in copper tank-house operations. *JOM*. 2004. Vol. 56. No. 7. P. 34—37. DOI: 10.1007/s11837-004-0089-3.
19. Gu Z.H., Chen J., Fahidy T.Z. A study of anodic slime behavior in the electrorefining of copper. *Hydrometallurgy*. 1995. Vol. 37. No. 2. P. 149—167. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00044-4.
20. Wang X., Chen Q., Yin Z., Wang M., Xiao B., Zhang F. Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 105. No. 3-4. P. 355—358. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.10.004.
21. Chen T.T., Dutrizac J.E. Mineralogy of copper electrorefining. *JOM*. 1990. Vol. 42. No. 8. P. 39—44. DOI: 10.1007/BF03221053.
22. Jafari S., Kiviluoma M., Kalliomäki T., Klindtworth E., Arif Tirto Ajia, Aromaa J., Wilson B.P., Lundströma M. Effect of typical impurities for the formation of floating slimes in copper electrorefining. *Int. J. Miner. Process.* 2017. Vol. 168. No. 10. P. 109—115. DOI: 10.1016/j.minpro.2017.09.016.