

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ КАТОДОВ

Е.В. Шульга, А.И. Юрьев, М.И. Базанов

Елена Валентиновна Шульга, Александр Иванович Юрьев

Центр инженерного сопровождения производства, ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», пл. Гвардейская, 2, Норильск, Красноярский край, Российская Федерация, 663302

E-mail: shulgaev@nk.nornik.ru, cisp@nk.nornik.ru

Михаил Иванович Базанов*

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: bazanov@isuct.ru*

С целью стабилизации показателя удлинения спирали на необходимом уровне (в соответствии с требованиями Европейского стандарта EN 12893 не менее 400 мм) проведена оценка его распределения по полотну катода. Экспериментально полученные результаты, обработанные с использованием методов математической статистики, показали значимые расхождения между величинами спирального удлинения в центральной и других частях катода (верхней, нижней, боковых), что свидетельствует о неравномерном распределении показателя спирального удлинения по полотну катода. Установлено, что для формирования представительной аналитической пробы в условиях производства катодной меди ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель» опробование катодов необходимо осуществлять способами, охватывающими все области катодного полотна, например, срезаем вертикальной полосы от каждого катода, попавшего в представительную выборку, включая кромки и подвесные ушки. Для выявления зависимости показателя спирального удлинения от качества поверхности медных катодов разработана специальная методика, основанная на выявлении наиболее часто встречающихся дефектов поверхности катодного полотна, которым в соответствии с результатами ранжирования присвоено определенное числовое значение, выбор которого произведен из соображений удобства работы с получаемыми характеристиками качества поверхности катодов. Предложенная балльная система оценки качества катодов по внешнему виду впервые позволила установить, что стабилизация показателя удлинения спирали на уровне не менее 400 мм возможна, если дефектность катодной поверхности не будет превышать 17 баллов на одну электролизную ванну. Методика нашла практическое применение для предварительной количественной оценки наиболее распространенных поверхностных дефектов медных катодов в условиях действующего производства.

Ключевые слова: медные катоды, показатель удлинения спирали, неравномерность распределения, качество поверхности, наросты, дендриты

METHOD FOR ASSESSING SURFACE QUALITY OF COPPER CATHODES

E.V. Shulga, A.I. Yuriev, M.I. Bazanov

Elena V. Shulga, Aleksandr I. Yuriev

Center of Engineering Maintenance of Production, Polar Division of MMC «Norilsk Nickel», Gvardeyskaya sqr., 2, Norilsk, Krasnoyarsk region, 663302, Russia

E-mail: shulgaev@nk.nornik.ru, cisp@nk.nornik.ru

Mikhail I. Bazanov*

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave, 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: bazanov@isuct.ru*

In order to stabilize spiral elongation number at the required level (in accordance with the requirements of the European standard EN 12893 not less than 400 mm) the assessment of its distribution on the cathode sheet was carried out. The experimentally obtained results, processed using methods of mathematical statistics, showed significant discrepancies between the values of spiral elongation in the central and other parts of the cathode (upper, lower, side), which indicates an uneven distribution of the spiral elongation number along the cathode sheet. It was found that in order to form a representative analytical sample under cathode copper production of the Polar Division of MMC «Norilsk Nickel», the testing of cathodes should be performed using methods that include all areas of the cathode sheet, for example, cutting of a vertical strip from each cathode which has got in a representative sample, including edges and hanging ears. To determine the dependence of the spiral elongation number on the surface quality of copper cathodes, developed a special technique, based on the detection of the most frequently encountered defects in the surface of the cathode sheet, which assigned a certain numerical value in accordance with the ranking results. The proposed scoring system for the quality of cathodes in appearance allowed us to establish for the first time that stabilization of the spiral elongation number at a level of at least 400 mm is possible if the defectiveness of the cathode surface does not exceed 17 points per one electrolysis bath. The method has found practical application for preliminary quantitative estimation of the most widespread superficial defects of copper cathodes in the conditions of current production.

Key words: copper cathodes, spiral elongation number, uneven distribution, surface quality, outgrowths, dendrites

Для цитирования:

Шульга Е.В., Юрьев А.И., Базанов М.И. Методика оценки качества поверхности медных катодов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 53–58

For citation:

Shulga E.V., Yuriev A.I., Bazanov M.I. Method for assessing surface quality of copper cathodes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 53–58

Производство высококачественной меди в нашей стране является важной народно-хозяйственной и научной задачей. Получаемая сегодня в виде компактных осадков катодная медь марки М00к цеха электролиза меди Медного завода (ЦЭМ МЗ) Заполярного филиала (ЗФ) по химическому составу полностью соответствует требованиям Европейского стандарта BS EN 1978:1998 [1] и Межгосударственного стандарта ГОСТ 859-2014 [2] (рис. 1).

Однако, помимо соответствия требуемому химическому составу, медные катоды должны иметь качественную поверхность, оценку которой осуществляют визуально в соответствии с ГОСТ 546-2001 [3]. Браковочным признаком для меди марки М00к является наличие на поверхности и кромках катодов дендритных наростов, отделяющихся при транспортировании и перегрузке (рис. 2).

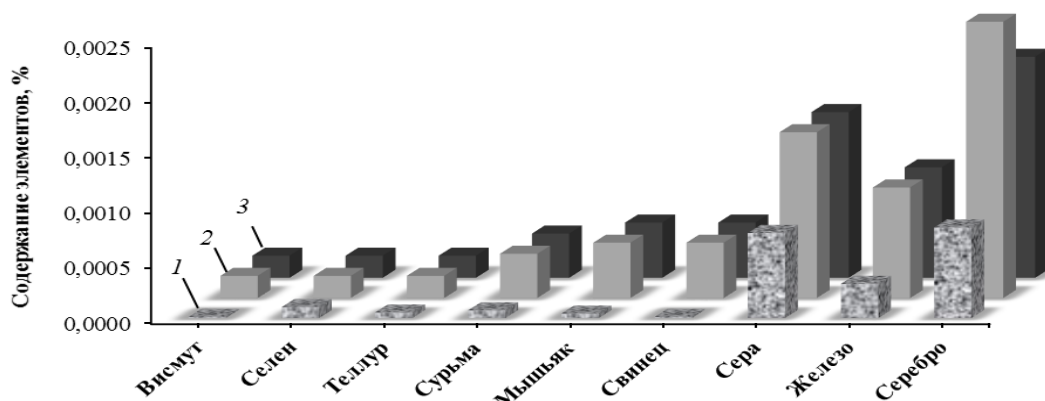


Рис. 1. Содержание примесных элементов в катодной меди ЦЭМ МЗ ЗФ: 1 – фактическое; 2 – BS EN 1978:1998; 3 – ГОСТ 859-2014
 Fig. 1. The contents of impurity elements in copper cathode of electrolysis of copper of Copper Plant Shop of Polar Division of MMC «Norilsk Nickel»: 1 – actual; 2 – BS EN 1978:1998; 3 – GOST 859-2014

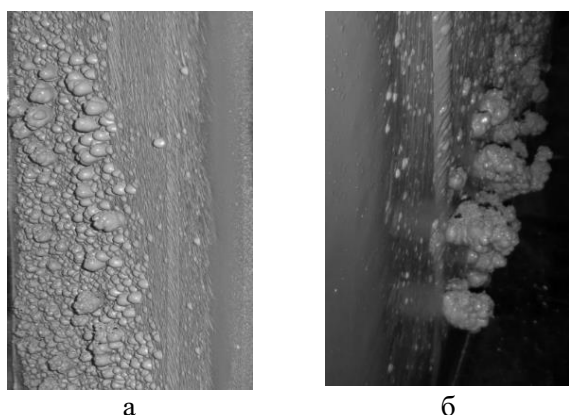


Рис. 2. Наросты различных форм (1.0x): а) округлые; б) дендритные
 Fig. 2. Growths of different forms (1.0x): а) rounded; б) dendritic

Роль инородных токопроводящих включений в формировании дефектов катодных осадков в виде наростов считается одной из основных причин ухудшения качества медных катодов [4-6]. Вступая в контакт с поверхностью растущего кристалла, инородные частицы образуют своего рода «подложку» для двухмерного ядрообразования, в результате чего усиливается локальная скорость роста поверхности и начинается огрубление зерна [7]. На образование нового слоя посредством процесса двухмерного ядрообразования указывает появление удлиненных кристаллов в направлении электрического поля [8]. В зависимости от их количества и размера присутствие твердых частиц на межзеренных границах может привести к нестабильности растущего слоя и дезориентации роста кристаллов. Таким образом, запускается механизм образования наростов [9, 10].

Развитость катодной поверхности, в свою очередь, определяет величину показателя удлинения спирали SEN (Spiral Elongation Number), который в соответствии с требованиями Европейского

стандарта EN 12893 [11] должен составлять не менее 400 мм. Метод испытания проб катодной меди на удлинение спирали является способом определения качества высокочистой меди, позволяющим оценить ее механические свойства и, соответственно, пригодность к использованию потребителями [12].

С целью стабилизации показателя удлинения спирали на требуемом уровне и подтверждения предположения о зависимости показателя удлинения спирали от качества поверхности катодного металла была проведена оценка распределения SEN по полотну катода [13]. Для этого из каждой заштрихованной (рис. 3) части катода (центральной, нижней, верхней и боковых) отбирали точечные пробы путем выдавливания дисков на равном расстоянии. Определение показателя спирального удлинения отобранных проб производили отдельно для каждой из частей катодного полотна согласно ГОСТ 28515-97 [14]. Количество катодов (35 шт.) составляло репрезентативную выборку [15, 16].

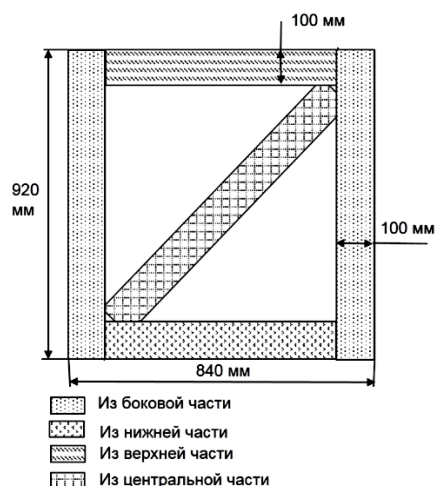


Рис. 3. Схема отбора проб от медного катода
 Fig. 3. The scheme of sampling from a copper cathode

Экспериментально было установлено, что минимальные значения спирального удлинения были получены для нижней кромки катодной меди, максимальные – для верхней части катодов (табл. 1).

Таблица 1

Спиральное удлинение катодной меди
Table 1. Spiral elongation of cathode copper

| Значения | Спиральное удлинение, мм | | | |
|--------------|--------------------------|--------|---------|-------------|
| | область отбора проб | | | |
| | верхняя | нижняя | боковые | центральная |
| среднее | 433 | 394 | 425 | 418 |
| максимальное | 453 | 449 | 451 | 439 |
| минимальное | 403 | 206 | 338 | 379 |

Представленные результаты (табл. 1) были обработаны с использованием методов математической статистики. Оценку неоднородности распределения величины спирального удлинения по полотну катода производили по критерию Стьюдента путем проверки нулевой гипотезы об отсутствии между двумя выборками результатов систематического расхождения [17, 18].

Сравнение критерия существенности с табличным значением коэффициента Стьюдента показало, что существуют значимые расхождения между величинами SEN в центральной и других частях катода (верхней, нижней, боковых), что свидетельствует о неравномерном распределении показателя спирального удлинения по полотну катода [19, 20].

Следует отметить, что в соответствии с ГОСТ 546-2001 [3] отбор проб от каждого катода,

попавшего в выборку, осуществляют путем вырезания (выдавливания) дисков диаметром от 10 до 40 мм в четырех точках по углам катода и в одной точке в центре катода. Недостатком данной методики является то, что опробованию не подлежат краевые части катодного полотна.

Таким образом, для обеспечения достоверности результатов спирального удлинения необходимо рассмотреть варианты опробования катодов способами, включающими все области катодного полотна, например, срезанием вертикальной полосы от каждого катода, попавшего в репрезентативную выборку, включая кромки и подвесные ушки.

Для установления зависимости показателя SEN от качества поверхности медных катодов была разработана специальная методика, основанная на выявлении наиболее часто встречающихся дефектов поверхности катодов (форма и размеры наростов, их количество на поверхности полотна, дефекты кромок), которые были ранжированы по степени влияния на качество катодов по внешнему виду. Каждому из рассмотренных дефектов поверхности в соответствии с результатами ранжирования присваивалось числовое значение, выбор которого производился из соображений удобства работы с получаемыми характеристиками качества поверхности катодов (табл. 2).

Оценку качества катодной поверхности рассчитывали по формуле:

$$X_d = (\Phi_d + P_d \cdot K_d), \text{ балл} \quad (1)$$

где Φ_d – оценка формы наростов, балл; P_d – оценка размеров наростов, балл; K_d – оценка качества наростов, балл; X_d – суммарная оценка качества поверхности, балл.

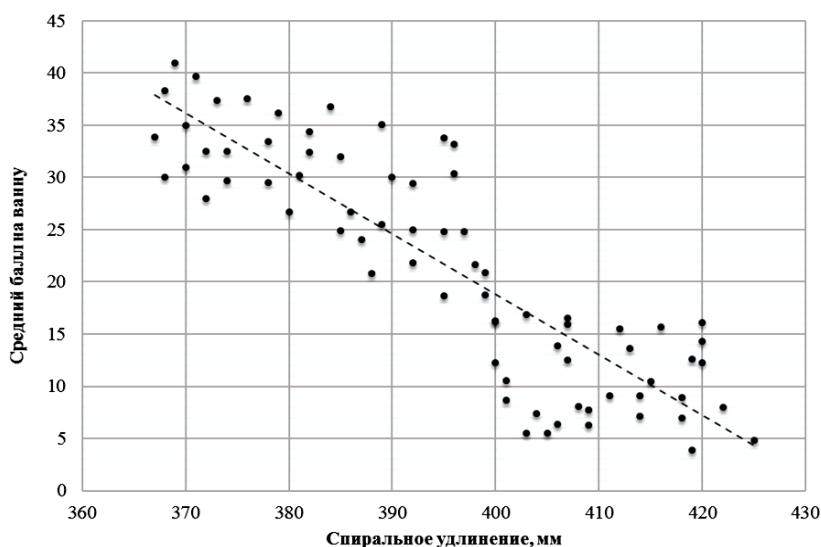


Рис. 4. Зависимость SEN от качества поверхности медных катодов
Fig. 4. The dependence of the SEN on the surface quality of copper cathodes

Таблица 2

Система оценки качества поверхности катодов
 Table 2. The system of evaluation of surface quality of the cathodes

| Характеристика | | Оценка (Ф _д), балл | Размер наростов | Оценка (Р _д), балл | Количество наростов, % | Оценка (К _д), балл | Суммарная оценка (Х _д), балл | |
|----------------|------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---|----------------------|
| поверхности | наростов | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| гладкая | – | – | – | – | – | – | 0 | |
| с наростами | округлые | 0 | мелкие* | 1 | до 20 20-60 60-100 | 0,2 0,6 1,0 | 0,2 0,6 1,0 | |
| | | | средние | 2 | до 20 20-60 60-100 | 0,2 0,6 1,0 | 0,4 1,2 2,0 | |
| | | | крупные | 3 | до 20 20-60 60-100 | 0,2 0,6 1,0 | 0,6 1,8 3,0 | |
| | дендритные | 4 | мелкие | 1 | до 20 20-60 60-100 | 0,2 0,6 1,0 | 4,2 4,6 5,0 | |
| | | | средние | 2 | до 20 20-60 60-100 | 0,2 0,6 1,0 | 4,4 5,2 6,0 | |
| | | | крупные | 3 | до 20 20-60 60-100 | 0,2 0,6 1,0 | 4,6 5,8 7,0 | |
| | кромки** | округлые | 0 | средние | 2 | до 20 20-60 60-100 | 0,01 0,05 0,10 | 0,02 0,10 0,20 |
| | | | | крупные | 3 | до 20 20-60 60-100 | 0,01 0,10 0,20 | 0,03 0,30 0,60 |
| | | дендритные | 0 | средние | 2 | до 20 20-60 60-100 | 0,10 0,30 0,50 | 0,20 0,60 1,00 |
| крупные | | | | 3 | до 20 20-60 60-100 | 0,10 0,25 0,40 | 0,30 0,75 1,20 | |

Примечание: * Размер мелких наростов составляет менее 5 мм, средних – от 5 до 10 мм, крупных – более 10 мм. **Четыре кромки составляют 5 % полотна катода
 Note: *The size of small growths is less than 5 mm, medium – from 5 to 10 mm, large-more than 10 mm. **The four edges make up 5 % of the cathode web

Предложенная система оценки дефектности катодного полотна впервые позволила установить тот факт, что стабилизация показателя удлинения спирали на уровне не менее 400 мм возможна, если дефектность катодной поверхности не будет превышать 17 баллов на ванну (рис. 4). Несмотря на заметный разброс экспериментальных данных от прямолинейной зависимости между показателями качества поверхности катода и спирального удлинения (рис. 4 – пунктирная прямая),

можно с высокой степенью достоверности утверждать, что данная закономерность справедлива для широкого диапазона рассмотренных параметров.

Представленная методика нашла применение в условиях действующего производства ЦЭМ МЗ ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель» для предварительной количественной оценки наиболее распространенных поверхностных дефектов медных катодов.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

| | |
|---|---|
| <p>1. European Standard EN 1978:1998. Copper and copper alloys – copper cathodes. Introduced: 1998-08-15. Brussels: Copyright European Committee for Standardization. 2005.</p> <p>2. ГОСТ 859-2014. Медь. Марки. Введ. 2015-07-01. М.: Стандартинформ. 2015.</p> | <p>1. European Standard EN 1978:1998. Copper and copper alloys – copper cathodes. Introduced: 1998-08-15. Brussels: Copyright European Committee for Standardization. 2005.</p> <p>2. GOST 859-2014. Med. Marki. (State Standard 859-2014. Copper. Grades). Introduced: 2015-07-01. Moscow: Standardinform. 2015.</p> |
|---|---|

3. ГОСТ 546-2001. Катоды медные. Технические условия. Введ. 2002-03-01. М.: Стандартинформ. 2007.
4. **Левин А.И.** Электрохимия цветных металлов. М.: Металлургия. 1982. 255 с.
5. **Останин Н.И., Рудой В.М., Зайков Ю.П., Демин И.П., Шуклин М.А., Корякин В.М.** Исследование механизмов снижения содержания примесей в катодном осадке меди. Тез. докл. 7-ой Межд. выст. и конф. Покрытия и обработка поверхности. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. С. 65-66.
6. **Mubarok Z.** Dendritic Cathode Growth during Copper Electrorefining in the Presence of Solid Particles. *Erzmetall*. 2005. V. 58. N 6. P. 315.
7. Химия твердого тела. Под ред. А.В. Кнотко, И.А. Преснякова, Ю.Д. Третьякова. М.: Изд. центр «Академия». 2006. 304 с.
8. **Викарчук А.А., Воленко А.П., Тюрков М.Н., Довженко О.А.** Многообразие форм роста пентагональных кристаллов при электрокристаллизации меди. Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. 2004. № 27. С. 111-114.
9. **Ахмедшина В.А., Базотов В.Я.** Кристаллизация энергонасыщенных соединений из растворов. Казань: Изд-во КНИТУ. 2012. 124 с.
10. **Портнов В.Н.** Влияние примесей на скорость роста граней кристаллов из раствора. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского. 2013. 166 с.
11. European Standard EN 12893-2000. Copper and copper alloys – copper cathodes. Introduced: 2000-03-22. Brussels: Copyright European Committee for Standardization. 2000.
12. **Leuprecht G.** Spiral elongation number and AR-value of copper rod incorrelation to cathode quality. ISA process users' conference. Hitachi (Japan). 2004.
13. **Лапшин Д.А., Салимжанова Е.В., Шульга Е.В., Ульянова Е.В.** Оценка неоднородности распределения примесей и показателя удлинения спирали (SEN) по площади медного катода. Сб. тез. докл. IV Всерос. конф. по хим. технологии, Всерос. молод. конф. по хим. технологии, Всерос. школы по хим. технол. для молодых ученых и спец. Химическая технология. М.: 2012. С. 248.
14. ГОСТ 28515-97. Медь. Метод испытания проб на удлинение спирали. Введ. 1998-07-01. М.: Стандартинформ. 2005.
15. ГОСТ P50779.11-2000 (ИСО 3534.2-93). Статистические методы. Статистическое управление качеством. Термины и определения. Введ. 2001-07-01. М.: Стандартинформ. 2008.
16. **Сиденко А.В., Попов Г.Ю., Матвеева В.М.** Статистика. М.: Изд-во «Дело и сервис». 2000. 464 с.
17. **Рублева Г.В.** Математическая статистика: статистические критерии проверки гипотез. Тюмень: Изд-во Тюменского государственного университета. 2014. 50 с.
18. **Тарасова О.Б., Шайкина Е.В., Шибалкин А.Е., Кагирова М.В.** Математическая статистика. Под общ. ред. О.Б. Тарасовой. М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева. 2014. 136 с.
19. **Козлов С.Л., Юдин Е.В., Юрьев А.И., Салимжанова Е.В., Шульга Е.В.** Улучшение физико-механических характеристик катодной меди. *Цветные металлы*. 2013. № 6. С. 73-78.
20. **Козлов С.Л., Дылко Г.Н., Салимжанова Е.В., Юрьев А.И., Шульга Е.В.** Улучшение физико-механических характеристик катодной меди ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» для обеспечения требований Лондонской биржи металлов. Сб. докл. V Межд. конгр. Цветные металлы. Красноярск. 2013. С. 192-195.
3. GOST 546-2001. Katody mednyye. Tekhnicheskiye usloviya. (State Standard 546-2001. Copper cathodes. Specifications). Introduced: 2002-03-01. Moscow: Standardinform. 2007.
4. **Levin A.I.** Electrochemistry of non-ferrous metals. M.: Metallurgiya. 1982. 255 p. (in Russian).
5. **Ostanin N.I., Rudoy V.M., Zaykov Y.P., Demin I.P., Shuklin M.A., Koryakin V.M.** Investigation of mechanisms for reducing the content of impurities in the cathode deposit of copper. Abstracts of 7th Int. Conf. Coatings and surface treatment. M.: RKHTU im. D.I. Mendeleeva. 2010. P. 65-66 (in Russian).
6. **Mubarok Z.** Dendritic cathode growth during copper electrorefining in the presence of solid particles. *Erzmetall*. 2005. V. 58. N 6. P. 315.
7. Solid State Chemistry. Ed. by A.V. Knotko, I.A. Presnyakov, Y.D. Tretyakov. M.: Izd. tsentr «Akademiya». 2006. 304 p. (in Russian).
8. **Vikarchuk A.A., Volenko A.P., Tyurkov M.N., Dovzhenko O.A.** Variety of growth forms of pentagonal crystals during electrocrystallization of copper. *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Un-ta*. 2004. N 27. P. 111-114 (in Russian).
9. **Akhmedshina V.A., Bazotov V.Ya.** Crystallization of energy-saturated compounds from solutions. Kazan: Izd-vo KNITU. 2012. 124 p. (in Russian).
10. **Portnov V.N.** Effect of impurities on the rate of growth of crystal faces from solution. N.Novgorod: Izd-vo Nizhegorodskogo gosuniversiteta im. N.I. Lobachevskogo. 2013. 166 p. (in Russian).
11. European Standard EN 12893-2000. Copper and copper alloys – copper cathodes. Introduced: 2000-03-22. Brussels: Copyright European Committee for Standardization. 2000.
12. **Leuprecht G.** Spiral elongation number and AR-value of copper rod incorrelation to cathode quality. ISA process users' conference. Hitachi (Japan). 2004.
13. **Lapshin D.A., Salimzhanova E.V., Shulga E.V., Ulyanova E.V.** Estimation of heterogeneity of impurity distribution and spiral elongation index (SEN) over copper cathode area. Abstracts collection of IV All Russian Conf. on Chem. Technology. M.: 2012. P. 248 (in Russian).
14. GOST 28515-97. Med. Metod ispytaniya prob na udlineniye spirali. (State Standard 28515-97. Copper. Metod of test for sample shiral elongation). Introduced: 1998-07-01. M.: Standardinform. 2005.
15. GOST P50779.11-2000 (ISO 3534.2-93). Statisticheskiye metody. Statisticheskoye upravleniye kachestvom. Terminy i opredeleniya. (State Standard P50779.11-2000. Statistical methods. Statistical quality management. Terms and Definitions). Introduced: 2001-07-01. M.: Standardinform. 2008.
16. **Sidenko A.V., Popov G.Y., Matveeva V.M.** Statistics. M.: Izd-vo «Delo i servis». 2000. 464 p. (in Russian).
17. **Rubleva G.V.** Mathematical statistics: statistical criteria for testing hypotheses. Tyumen: Izd-vo Tyumenskogo Gos.Un-ta. 2014. 50 p. (in Russian).
18. **Tarasova O.B., Shaykina E.V., Shibalkin A.E., Kagirova M.V.** Mathematical statistics. Ed. by O.B. Tarasova. M.: Izd-vo RGAU-MSKHA im. K.A. Timiryazeva. 2014. 136 p. (in Russian).
19. **Kozlov S.L., Yudin E.V., Yuriev A.I., Salimzhanova E.V., Shulga E.V.** Improvement of physicomachanical characteristics of cathode copper. *Tsvetnye Metally*. 2013. N 6. P. 73-78 (in Russian).
20. **Kozlov S.L., Dylko G.N., Salimzhanova E.V., Yuriev A.I., Shulga E.V.** Improvement of physical and mechanical characteristics of cathodic copper in the Polar Division of MMC Norilsk Nickel to meet the requirements of the London Metal Exchange. Sat. doc. V Int. congress. Non-ferrous metals. Krasnoyarsk. 2013. P. 192-195 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 18.05.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 18.12.2018