

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

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; ртуть; ртутная пленка; цементация; электролиз.

**Аннотация:** Изложены амальгамные методы получения и рафинирования металлов с применением биполярных электродов. Проведено исследование поведения металлов группы железа и сплавов на их основе в ртути при высоких температурах – до 300 °С. В результате установлена высокая инертность металлов и сплавов к ртути, что позволяет рекомендовать их для изготовления контактных устройств в коммутирующих приборах-герконах и стационарных микроэлектродов.

---

В настоящее время разработаны амальгамные технологии получения металлов высокой степени чистоты в электролизерах с амальгамными биполярными электродами (АБЭ) для следующих металлов: цинк, кадмий, индий, таллий, висмут, свинец и ртуть.

1. *Цинк.* Большая часть получаемого цинка применяется для оцинковывания железа с целью предотвращения его коррозии. Этот металл широко используется также и для получения сплавов, например, латуни, содержащей 60 % меди и 40 % цинка; нейзильбера, содержащего 65 % меди, 20 % цинка и 15 % никеля и др. Большое значение для цинка приобрел амальгамный метод для его получения и особенно рафинирования в электролизерах с АБЭ. Этому способствовала значительная растворимость цинка в ртути, которая составляет при 20 °С – 2,1 масс. %. Кроме того, этот металл имеет довольно значительную величину отрицательного значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала –0,763 В. Поэтому цинк, включая и его амальгаму, проявляет высокие восстановительные свойства. Именно это свойство обеспечивает амальгаме цинка возможность извлекать ценные компоненты из производственных растворов, имеющих более электроположительный потенциал, чем цинк. Цементация амальгамой цинка используется также при амальгамных методах его рафинирования для удаления из электролитов электроположительных примесей.

Амальгамный метод рафинирования цинка в электролизере с одним АБЭ применил В.Д. Пономарев. Проводя в двухсекционном электролизере с одним

АБЭ электролиз цинка, он получил спектрально чистый металл. В качестве материала для катода во второй секции электролизера использовался алюминий [8].

Заслуживает внимания разработанная технология получения высокодисперсных цинковых порошков высокой степени чистоты, используемых в сухозаряженных серебряно-цинковых аккумуляторах. Электролиз проводили в укрупненном трехсекционном электролизере с двумя АБЭ. Анодом в первой секции служил металлический цинк марки Ц0. В качестве катода в последней секции служила пластина из нержавеющей стали. Во всех трех секциях использовался электролит одного состава – насыщенный раствор цинката натрия, приготовленный на основе очищенной натриевой щелочи с исходной концентрацией 250 г/л. Концентрация цинка в АБЭ составляла 3,7 масс. %. Температура в электролизере поддерживалась около 50 °С. В связи с тем, что анодные выходы цинка по току (100 %) превышали катодные (99,7 %), в процессе электролиза происходило обогащение электролитов и обеднение амальгамных электродов цинком. Эта небольшая разница, но и она при длительном электролизе приводит к необходимости производить корректировку содержания цинка в электролитах и в амальгамных электродах. Выход цинка по току на твердом катоде (3-я секция) составляет 83,1 %, а на аноде – 100 %, что приводит к более интенсивному обогащению электролита ионами цинка и обеднению цинком амальгамы последнего АБЭ. Это создавало необходимость проводить корректировку по цинку через меньший промежуток времени, чем при катодных выходах по току на амальгамных катодах – 99,7 %. Поскольку дисперсный порошок цинка склонен к окислению, снятый с катода порошок проходил осушку под вакуумом и хранился в запаянных емкостях, из которых удалялся воздух продувкой чистым инертным газом.

Полученный цинковый порошок был проанализирован на присутствие в нем девяти примесей: медь, железо, олово, марганец, свинец, кадмий, мышьяк, сурьма и ртуть. Общая сумма примесей составила  $2,24 \cdot 10^{-3}$  масс. %, что обеспечило получение порошка с содержанием в нем цинка 99,9978 масс. %.

Промышленное рафинирование амальгамным методом цинка нашло применение на металлургическом заводе Вадо Лигуре (Италия) [2]. На рафинирование поступал цинк с содержанием основного металла 99,0 масс. %. В специальном амальгаматоре приготавливали амальгаму (2,5 масс. %) из поступающего на рафинирование металла. Полученная амальгама направлялась в электролизер на электролитическое разложение. В процессе окисления амальгамы, образовавшиеся ионы цинка одновременно восстанавливались до металла на твердом алюминиевом катоде. Электролиз проводили при плотности тока  $120 \text{ А/м}^2$ . Электролитом служили очищенные реактивы: сернокислый сульфат цинка (60 г/л), растворенный в серной кислоте (200 г/л). Для предотвращения поступления в электролит свинца и кадмия нельзя допускать, чтобы поступающая на электролитическое разложение амальгама цинка (2,5 масс. %) в процессе электролиза снижала концентрацию в амальгаме ниже предела 1,5...2 масс. %. Выделенный на алюминиевом катоде чистый металлический цинк содержал основного металла несколько больше, чем 99,995 % цинка. Основными примесями в очищенном цинке были: железо, основная часть которого оставалась в электролите 0,04...0,06 г/л, а также серебро, свинец и кадмий (они в основном находились в амальгаме). Сумма примесей в полученном цинке, включая и ртуть, находилась в допустимых пределах для получения металла чистотой 99,950 масс. %. Обедненная амальгама цинка возвращалась в амальгаматор для насыщения рафинируемым металлом до 2,5 масс. % цинка и затем опять направлялась в технологический процесс [2].

2. *Кадмий*. Кадмий сопровождает цинк в металлургическом сырье и при гидрометаллургическом методе получения цинка совместно с ним переходит в сернокислый раствор, полученный после выщелачивания обожженного цинксодер-

жащего сырья разбавленной серной кислотой. Из сернокислого раствора кадмий извлекается цементацией цинковой стружкой в виде губки, которая в дальнейшем перерабатывается на металлический кадмий. Кадмий обладает значительной растворимостью в ртути (при 20 °С она составляет 5,9 масс. %) и для него может быть эффективным амальгамный метод рафинирования с применением электролизера с АБЭ. Разработанный в лабораторных условиях метод был применен для рафинирования кадмия в четырехсекционном электролизере с тремя АБЭ [2]. В качестве электролитов во всех секциях применяли различного состава растворы, приготовленные на основе особо чистых реактивов. В первой секции был применен раствор, содержащий по 100 г/л перхлоратов кадмия, аммония и хлорной кислоты. Во второй секции – 100 г/л сернокислого кадмия в растворе – 100 г/л серной кислоты. В третьей секции – 80 г/л хлорида кадмия в растворе – 100 г/л соляной кислоты. В четвертой секции – раствор, содержащий по 100 г/л перхлората кадмия и хлорной кислоты. В анодном пространстве (первая секция) в качестве анода применялась амальгама, приготовленная на основе, поступающего на рафинирование кадмия – 7,5 масс. %. Таким образом, амальгама была гетерогенна. На рафинирование поступал металл, сумма примесей которого составляла  $5,9 \cdot 10^{-3}$  масс. %, что отвечало содержанию кадмия в нем 99,9941 масс. %. Электролиз проводили в лабораторном электролизере в области температур 20...30 °С, при плотности тока 400...500 А/м<sup>2</sup>. В процессе электролиза на аноде (первая секция) проходило окисление кадмия до его ионов с переходом их в электролит. Образующиеся ионы одновременно восстанавливались на катоде до металла с переходом его в кадмиевую амальгаму первого АБЭ, левая часть которого служила катодом в первой секции электролизера. Правая часть первого АБЭ, выступая в качестве анода, находилась во второй секции электролизера. В катодном пространстве анодом служила правая часть третьего АБЭ. На нем происходило окисление ионов кадмия с переходом их в электролит. Окисленные ионы кадмия восстанавливались одновременно на титановом катоде до металла с осаждением в виде губки, которую по мере накопления извлекали из катодного пространства, промывали, расплавляли в кварцевых тиглях и разливали в изложницы. Готовый продукт получали в виде брусков из чистого, очищенного от примесей металлического кадмия. После извлечения (четвертая секция) катодного металла в анод из амальгамы кадмия (первая секция) добавлялась новая порция поступающего на рафинирование металла. По данным химико-спектрального анализа, очищенный кадмий содержал следующие примеси, масс. %: медь  $6 \cdot 10^{-6}$ , серебро  $3 \cdot 10^{-6}$ , висмут, галлий и олово вместе составили  $3 \cdot 10^{-6}$ , индий  $2 \cdot 10^{-5}$  и таллий  $7 \cdot 10^{-6}$ . Сумма примесей составила  $3,90 \cdot 10^{-5}$  масс. %, что отвечает содержанию кадмия 99,9996 масс. %. Такая высокая чистота полученного кадмия, безусловно, связана с эффективностью разработанной технологии. Но она может быть несколько более низкой в связи с неполным охватом количества проанализированных примесей. Так, например, среди примесей отсутствуют ртуть и цинк, хотя их присутствие вполне возможно. Но и они не должны значительно повлиять на положительную оценку разработанной технологии. Содержание примесей в очищенном кадмии, по сравнению с их присутствием в поступившем на рафинирование металле, снизилось в 151 раз.

3. *Индий*. Индий относится к металлам, которым уделяли внимание многие исследователи по изучению разряда-ионизации на амальгамных электродах с разработкой амальгамных методов его рафинирования в электролизерах с АБЭ. Индий имеет самую высокую растворимость в ртути, которая при 20 °С составляет – 57,0 масс. %. При электролизе применяли от одного до трех АБЭ в электролизерах соответственно с двумя, тремя и четырьмя электролитическими секциями, в которых осуществлялось рафинирование индия. Именно для анализа и взяты ре-

зультаты электролиза с указанным числом (от одного до трех) АБЭ, полученные разными исследователями [1, 2].

Электролитом в первой и второй секциях электролизера с одним АБЭ служил раствор муравьиной кислоты –  $\text{HCOOH}$ , pH 2–3. В трех секциях в электролизере с двумя АБЭ применяли электролиты: сернокислый (первая секция), хлоридный (вторая секция) и формиатный раствор (в третьей секции), pH 1–2. В четырехсекционном электролизере с тремя АБЭ использовали электролиты: в первой и второй секциях – хлорнокислые, а в третьей и четвертой секциях – солянокислые растворы. Во всех трех электролизерах содержание индия в электролитах составляло 50...60 г/л. Электролиз проводили при плотностях тока в первом электролизере 100...120  $\text{A/m}^2$ , а во втором и третьем электролизерах – 200  $\text{A/m}^2$ , с перемешиванием амальгамных электродов и электролитов. Концентрация индия в АБЭ находилась в пределах 5...20 масс. %.

На электролиз (во всех трех случаях) поступал металлический индий с содержанием основного металла 99,960 масс. %, с общей суммой примесей –  $4 \cdot 10^{-2}$  масс. %.

При электролизе с одним АБЭ был получен индий с содержанием суммы примесей  $1,67 \cdot 10^{-3}$  масс. %, следовательно, содержание металла в очищенном индии – 99,9983 %. Сумма примесей в очищенном индии уменьшилась в 23,95 раз. При электролизе с двумя АБЭ в трехсекционном электролизере был получен индий с содержанием суммы примесей  $9,7 \cdot 10^{-4}$  масс. %, что соответствовало чистоте полученного индия 99,9990 %. Содержание примесей в полученном индии, по сравнению с их содержанием в исходном металле, уменьшилось в 41,24 раза, а по сравнению с содержанием с суммы примесей в индии, полученном при электролизе в электролизере с одним АБЭ, уменьшилось в 1,72 раза. И наконец, при электролизе с тремя АБЭ в четырехсекционном электролизере получен индий с содержанием примесей  $2,03 \cdot 10^{-5}$  масс. %, что отвечает содержанию индия в очищенном металле 99,9998 масс. %. По сравнению с суммой примесей в индии, поступившем на рафинирование, содержание суммы примесей в металле при электролизе с тремя АБЭ уменьшилось в 1970 раз. По сравнению с суммой примесей при электролизе с одним АБЭ сумма примесей уменьшилась в 82,4 раза, а по сравнению с суммой примесей при электролизе с двумя АБЭ уменьшилась в 47,8 раза.

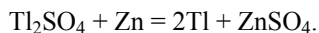
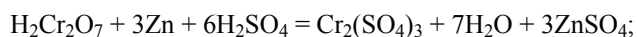
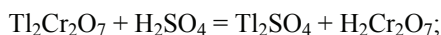
Следует отметить, что в описанных выше случаях рафинирования индия была получена четкая зависимость чистоты полученного индия от количества АБЭ, несмотря на то что технологии разрабатывались разными исследователями. Особенно трудно освободиться от небольших содержаний примесей. В электролизере с тремя АБЭ полученный индий с чистотой 99,9998 % несколько превысил требования к металлу марки чистого индия с содержанием его 99,9990 % [2]. Указанному требованию отвечает и индий, полученный в электролизерах с двумя АБЭ. Эффективную очистку показал также электролиз с одним АБЭ. Особо следует отметить, что содержание ртути для чистого индия точно отвечало требованиям и составило  $2 \cdot 10^{-5}$  масс. % при электролизе с двумя и тремя АБЭ [2]. Указанная требуемая величина к особо чистому индию была несколько повышенной в случае электролиза с одним АБЭ и составляла  $7 \cdot 10^{-5}$  масс. %. Это, по-видимому, связано с более мягкими условиями вакуумной отгонки ртути. Высокие эффективность очистки с применением АБЭ и стабильность работы электролизера, а также значительная стоимость чистого индия, способствовали широкому применению этого метода в странах Западной Европы, России, США, Казахстана и Украины.

4. *Таллий*. Таллий второй за индием металл, который обладает весьма высокой растворимостью в ртути в области приемлемых для гидрометаллургии

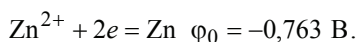
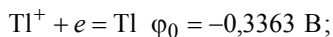
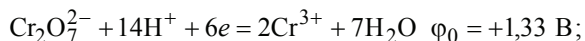
температур. Растворимость таллия в ртути при 20 °С составляет 42,0 масс. %. В связи с этим таллий является хорошим объектом для разработки технологии его получения и рафинирования с применением амальгамных методов: цементации амальгамами и электролиза с амальгамными электродами, включая АБЭ. Для таллия разработан эффективный метод рафинирования в четырех секциях электролизера с тремя АБЭ [1]. В качестве электролита во всех секциях применяли один и тот же раствор формиата таллия, содержащий его 30...40 г/л, рН 3–4. Содержание таллия в амальгамных электродах отвечало 10 масс. %, температура находилась в пределах 18...25 °С. Электролиз проводили при плотности тока 170...30 А/м<sup>2</sup>. Процесс рафинирования проходил в непрерывном режиме электролиза. Поступающий на рафинирование таллий растворялся в ртути с образованием амальгамы. Амальгама таллия, будучи подключенной к положительному полюсу источника тока, служила в первой секции анодом. На аноде проходил процесс окисления таллия до его ионов, которые одновременно восстанавливались до металла на амальгамном катоде с переходом в амальгаму. При этом в качестве катода выступала левая часть первого АБЭ, вторая (правая) часть его, находясь во второй секции, служила анодом. В средней секции проходила очистка таллия на амальгамных биполярных электродах. В последней (четвертой) секции анодом служила правая часть последнего (третьего) АБЭ. Образующиеся на аноде в процессе электролиза ионы таллия, одновременно восстанавливаясь на катоде до металла, осаждались на нем в виде игольчатого таллия. По мере накопления таллий выгружался, а в его амальгаму, являющуюся анодом (первая секция), добавляли новую порцию поступающего на рафинирование металла. В процессе электролиза таллий из амальгамного анода окисляли не полностью, а только до его содержания в амальгаме – 2,0 масс. %.

Полученный в процессе электролиза чистый таллий был проанализирован на содержание следующих семи примесей, масс. %: кадмия  $8 \cdot 10^{-6}$ , железа  $1 \cdot 10^{-5}$ , меди  $1 \cdot 10^{-4}$ , серебра  $7 \cdot 10^{-6}$ , никеля  $7 \cdot 10^{-6}$ , свинца  $1 \cdot 10^{-5} \dots 3 \cdot 10^{-4}$  и олова  $8 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-4}$ . Сумма примесей (по максимальному их содержанию) составила  $6,32 \cdot 10^{-4}$  масс. %. Это отвечало получению чистого металла с содержанием в готовом продукте 99,9994 масс. % таллия. К сожалению, степень загрязненности поступающего на рафинирование таллия в используемой нами информации отсутствует, что не позволило сравнить полученную чистоту таллия с поступившим на рафинирование металлом. Разработанная технология получения таллия высокой степени чистоты нашла промышленное применение на металлургическом комбинате во Фрайбурге (Германия) [1].

Для таллия разработан также амальгамный способ рафинирования из концентрата его бихромата, прошедший проверку в промышленных условиях [7]. Для переработки была приготовлена пульпа из концентрата на основе дистиллированной воды и 250 г/л серной кислоты. Извлечение из нее таллия с переводом его в амальгаму проводили насыщенной амальгамой цинка – 10 масс. %. Извлечение таллия проводили до тех пор, пока содержание его в амальгаме не достигало 40...50 масс. %. Установлено, что на скорость восстановления таллия амальгамой цинка значительное влияние оказывает концентрация серной кислоты в пульпе. На основании этого можно сделать вывод о механизме восстановления цинка. Амальгамой цинка восстанавливались ионы таллия, образующиеся в электролите при взаимодействии бихромата таллия с серной кислотой, а не твердые частицы пульпы, как это имело место при восстановлении касситерита. При этом вместе с таллием также восстанавливаются ионы бихромата до трехвалентного хрома:



Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для металлов  $\varphi_0$ , принимающих участие в реакциях, приведенных выше, равны:



Полученную концентрированную амальгаму таллия направляли на двойную электролитическую очистку от примесей. Первую очистку проводили электролизом при анодной плотности на амальгаме таллия  $250 \text{ А/м}^2$  в хлоридно-аммиачном электролите состава  $1,7 \text{ N NaCl} + 1,5 \text{ N NH}_4\text{Cl} + 1,5 \text{ N NH}_4\text{OH}$ . При этом амальгама освобождается, в основном, от цинка и кадмия. Их содержание в амальгаме соответствует  $4 \cdot 10^{-4}$  масс. % для цинка и  $2,5 \cdot 10^{-2}$  масс. % для кадмия. При этом на поверхности амальгамы таллия появляется осадок из нерастворимого хлорида таллия. После очистки амальгамы электролиз прекращают, и амальгаму таллия направляют на повторную очистку в  $1 \text{ N}$  растворе натриевой щелочи, содержащем трилон Б ( $0,1$  моль/л). Трилон Б выступает в качестве комплексообразователя для цинка, кадмия и др. примесей, присутствующих в амальгаме. Их потенциалы в этом электролите имеют более электроотрицательные значения, чем в первом электролите. Это дает возможность очистить амальгаму от многих металлов, так как ионы таллия не склонны к образованию комплексов, вследствие чего потенциал амальгамы таллия практически не изменяется. Плотность тока при очистке амальгамы находилась в пределах  $50 \dots 10 \text{ А/м}^2$ . Очищенную от примесей амальгаму таллия направляют в электролизер для разложения в электролите состава: хлорной кислоты –  $100 \text{ г/л}$ , перхлората одновалентного таллия –  $45 \text{ г/л}$ . Используемые для приготовления электролитов реактивы, в том числе и дистиллированная вода, тщательно очищались от примесей. Полученный таллий был проанализирован на содержание следующих примесей, масс. %: индий и медь по  $3 \cdot 10^{-5}$ , олово меньше чем  $1 \cdot 10^{-4}$ , кадмий  $1 \cdot 10^{-6}$ , никель меньше чем  $5 \cdot 10^{-6}$ , серебро  $2 \cdot 10^{-6}$ , свинец  $5 \cdot 10^{-6}$ , магний  $4 \cdot 10^{-4}$ . Общая сумма примесей составила  $3,58 \cdot 10^{-4}$  масс. %. Это соответствовало получению металла с содержанием  $99,99964$  масс. % таллия.

5. *Висмут.* Для висмута разработана амальгамная технология его очистки до высокой степени чистоты в пятисекционном электролизере с применением четырех АБЭ [1].

В первой, второй и пятой секциях электролитом служил  $1,5 \text{ M}$  раствор хлорной кислоты. В третьей и четвертой секциях электролизера применяли раствор состава:  $5 \text{ M KOH} + 1 \text{ M KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Висмут в щелочном растворе не подвергался гидролизу и, присутствуя в виде комплексных ионов, обеспечивал высокую стабильность электролита в процессе электролиза. Концентрация висмута поддерживалась  $1,5$  масс. %, что несколько превышало известную растворимость висмута в ртути при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , равную  $1,2$  масс. % [1]. Это обеспечивало применение более высокой плотности тока в процессе электролиза. Электролиз проводился при плотности тока на амальгамных электродах  $800 \dots 1000 \text{ А/м}^2$ . Но на амальгамном электроде в пятой секции плотность тока составляла  $330 \text{ А/м}^2$ , что достигалось за счет увеличения площади применяемого амальгамного анода.

Висмутовый анод из рафинированного металла, подключенный к плюсу источника тока, помещался в мешок из полихлорвиниловой ткани для того, чтобы образующийся в процессе электролиза осадок (шлам), состоящий в основном из более электроположительных, чем висмут, металлов, не попадал в электролит на



поверхность амальгамного катода. В качестве катода в первой секции выступала левая часть первого АБЭ. Окислившиеся ионы висмута, образующиеся на аноде, переходили в электролит и одновременно восстанавливались до металла с переходом его в амальгаму. Вторая правая часть первого АБЭ, находясь во второй секции, служила анодом. В пятой секции происходило окисление висмута из анода (правая часть последнего электрода) до его ионов с одновременным их восстановлением и осаждением в виде очищенного металла на твердом катоде из чистого графита. Выделенный на катоде чистый металл снимали через 16–20 часов непрерывного электролиза и после промывания дважды дистиллированной водой висмут помещали в графитовый тигель и осуществляли расплавление металла под вакуумом. При вакуумной обработке расплавленного в графитовых тиглях висмута в течение трех часов при температуре 350 °С, которая выше температуры плавления висмута 234 °С, проходила очистка металла от ртути. При этом в полученном после электролиза катодном висмуте содержание ртути снижалось от  $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-6}$  масс. %.

В трех средних секциях электролизера происходило трехкратное электролитическое рафинирование металла с АБЭ. В процессе электролиза более электроположительные, чем висмут, примеси накапливались в амальгамных электродах. Содержание примесей уменьшалось при переходе от одной секции к другой.

На рафинирование поступал висмут с суммой примесей при анализе на 24 элемента, равной 0,21 масс. %. Это отвечало содержанию висмута 99,79 масс. %. Висмут после рафинирования отвечал содержанию основного металла 99,9997...99,9998 масс. %. Разработанный метод рафинирования висмута прошел промышленные испытания, которые полностью подтвердили чистоту получаемого металла. Сумма примесей с учетом анализа на 25 элементов находилась в пределах  $3 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-4}$  масс. %. Таким образом, сумма примесей в очищенном висмуте уменьшилась в пределах 700–1050 раз по сравнению с количеством примесей в висмуте, поступившем на рафинирование.

Следует особо отметить, что очистка рафинируемого металла от присутствующих в нем примесей, находящихся в пределах  $1 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-6}$  масс. %, в процессе рафинирования висмута не происходила. Содержание их в очищенном висмуте осталось таким же, как и в металле, поступившем на рафинирование, масс. %: кадмий  $2 \cdot 10^{-6}$ , индий  $2 \cdot 10^{-6}$ , кобальт  $4 \cdot 10^{-6}$  и никель  $5 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, эту степень очистки можно считать предельной. Это трудно объяснить с точки зрения теории. Но нельзя отрицать, что это может быть связано, как мы считаем, с пределом чувствительности применяемых методов анализа примесей, а также с чистотой воздушного пространства, в котором проводился процесс рафинирования висмута.

Амальгамный метод получения висмута разработан также для рафинирования технического висмута, содержащего значительное количество масс. %: свинца 3...5, серебра 0,5, меди  $2 \cdot 10^{-2}$ , железа  $1 \cdot 10^{-2}$ , а также примесей: цинка, таллия, олова, мышьяка, сурьмы, теллура и никеля [1].

Амальгаму из технического висмута на первой стадии технологии готовили путем прямого растворения металла в ртути под небольшим слоем разбавленной хлорной кислоты для снятия оксидной пленки с поверхности висмута. Содержание висмута в полученной амальгаме находилось в пределах 8,0...12,0 масс. %. Вторая стадия заключалась в очистке приготовленной амальгамы от более электроотрицательных, чем висмут, примесей. Очистку амальгамы проводили путем цементации. Для этого амальгаму обрабатывали раствором перхлората висмута, содержащим 1,5 г/л металла в 1 N растворе хлорной кислоты при температуре 60...70 °С.

На третьей стадии очищенная амальгама направлялась в электролизер на электролитическое анодное разложение в электролите, содержащем перхлорат висмута в растворе хлорной кислоты. При этом, образующиеся на амальгамном аноде в процессе окисления ионы висмута, одновременно восстанавливаясь на твердом катоде (графите), осаждались на нем в виде металла. Электролиз проводили при плотности тока  $500 \text{ A/m}^2$ . Висмут был проанализирован на 11 примесей. Содержание примесей в полученном висмуте находилось либо в пределах  $1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-4}$  масс. %, либо примесь вообще не была обнаружена. Это отвечало чистоте висмута с содержанием основного металла 99,990...99,999 масс. %. Отличительной особенностью разработанного метода является использование в технологии концентрированной амальгамы висмута (8,0...12,0 % висмута). Именно высокое содержание металла в амальгаме позволяет проводить анодное окисление висмута с высокими скоростями, не затрагивая окисления примесей, обладающих более электроположительным, чем висмут, потенциалом.

Разработанную технологию следует считать очень эффективной, так как в ней за одну стадию электролиза удается получить чистый металл с содержанием висмута 99,990...99,999 масс. %. При спектральном анализе висмута такие примеси, как цинк, таллий, олово, мышьяк, сурьма и титан в очищенном висмуте обнаружены не были. Следовательно, основными примесями в полученном висмуте должны выступать свинец, медь, серебро, железо и теллур. Нами рассчитано, что если принять за содержание в исходном висмуте величину свинца, равную 3 масс. %, то общая сумма примесей в нем будет отвечать значению 3,53 масс. %. Исходя из этой величины, для металла чистотой, равной 99,990 масс. %, общее содержание примесей уменьшилось в 353 раза, а для висмута чистотой 99,999 масс. % – в 3530 раз. Это очень высокие показатели. Безусловно, такой высокий эффект, прежде всего, связан с высоким содержанием примесей в исходном металле, а также с методом цементации, применяемом для очистки амальгамы висмута путем обработки ее раствором перхлората висмута. При этом амальгама очищалась от всех более электроотрицательных, чем висмут, примесей.

6. *Свинец.* Технология получения свинца высокой степени чистоты нашла практическое применение на Чимкентском свинцовом заводе Казахстана [2]. Для электролиза был изготовлен промышленный электролизер, состоящий из четырех секций с тремя АБЭ. Для исключения внешних факторов загрязнения рафинируемого металла электролизер был установлен в специальном помещении с подачей в него очищенного воздуха. Операторы, обслуживающие электролизер, были одеты в специальную одежду и обувь. В результате установлена высокая стабильность работы электролизера. После трех лет непрерывной его эксплуатации электролизер обеспечивал выпуск особо чистого металла. Чистота полученного свинца находилась в пределах содержания основного металла 99,99989...99,99993 масс. %. Свинец, поступающий на рафинирование, содержал основного металла в количестве 99,99846 масс. % (с учетом анализа 16 примесей). Одной из отличительных особенностей технологии с применением АБЭ является то, что при рафинировании свинца в анодном пространстве применялся не твердый анод из свинца, а его амальгама, приготовленная путем растворения в ртути металла, поступающего на рафинирование. Это позволило защитить электролит первой секции от загрязнения электроположительными металлами, образующимися в процессе окисления из твердого рафинируемого металла [2].

Амальгама свинца из рафинируемого металла, подключенная к положительному источнику тока, служила анодом в первой секции электролизера. В процессе электролиза свинец окислялся до его двухвалентных ионов на аноде. Образующиеся ионы свинца одновременно восстанавливались до металла на амальгамном катоде, которым служила левая часть первого АБЭ. При этом правая часть биполярного электрода находилась во второй секции электролизера, где служила анодом.



В последней секции (четвертой) на аноде (третий АБЭ) проходило окисление свинца с переходом его ионов в электролит. Одновременно ионы восстанавливались до металла с осаждением чистого свинца на титановом катоде. Электролитом в первой секции служил водный раствор состава: 203 г/л  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  + 50 г/л  $\text{HClO}_4$  + 57 г/л  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; во второй секции применялся электролит состава: 379 г/л  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  + 272 г/л  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  + 40 г/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 117 г/л  $\text{NaCl}$ ; в третьей секции использовался борно-азотнокислый электролит состава: 331 г/л  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 15 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 15 г/л  $\text{HNO}_3$  и в четвертой секции электролит содержал по 100 г/л  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  и хлорной кислоты. Все используемые химические реактивы, включая дистиллированную воду и ртуть, тщательно очищались от примесей и, будучи очищенными до высокой степени чистоты, применялись в технологическом процессе.

Электролиз проводили при перемешивании электролитов и ртутных электродов мешалкой, при плотностях тока на амальгамных электродах 450...500  $\text{A}/\text{m}^2$ . Катодные и анодные выходы по току на амальгамных электродах были близки к 100 %. Выход по току очищенного свинца на твердом катоде находился в пределах 99,7...99,8 %. В процессе электролиза осуществлялся контроль потенциометрическим методом за содержанием свинца в амальгамных электродах. В амальгамном аноде (первая секция) содержание свинца соответствовало 7 масс. %, а в биполярных электродах – 3 масс. %.

Полученный в процессе электролиза свинец, был несколько загрязнен ртутью, содержание ее находилось в пределах  $1 \cdot 10^{-3}$ ... $5 \cdot 10^{-4}$  масс. %. Ртуть из полученного свинца удалялась вакуумной отгонкой. Вакуумную обработку проводили в течение 8–9 часов при температуре 570 °С, что превышало температуру плавления свинца равную 327,5 °С. При вакуумной очистке содержание ртути в очищенном свинце снизилось до  $5 \cdot 10^{-5}$  масс. %.

Электролиты и амальгамные электроды показали в процессе электролиза высокую разделительную способность примесей, что обусловило их высокую емкость. Об этом свидетельствует тот факт, что за три года эксплуатации электролизера, примеси, поступившие вместе с металлом на рафинирование, не могли достичь четвертой секции электролизера. Анализ амальгамных электродов показал, что основная часть более электроположительных, чем свинец, примесей, накапливается в амальгамном аноде, а затем в первом амальгамном биполярном электроде. Что касается более электроотрицательных примесей, то они, в основном, оставались в электролите первой секции. Их содержание увеличилось с  $4,8 \cdot 10^{-4}$  до  $1,52 \cdot 10^{-3}$  масс. %. В третьей секции они увеличились с  $2,5 \cdot 10^{-5}$  до  $5,5 \cdot 10^{-5}$  масс. %.

В полученном в процессе электролиза чистом свинце сумма примесей находилась в пределах  $1,1 \cdot 10^{-4}$ ... $7,0 \cdot 10^{-5}$  масс. %, что отвечало содержанию свинца – 99,99989...99,99993 масс. %. Это чище требуемой техническими условиями чистоты марки свинца С000 [2]. Сумма примесей в этой марке свинца определяется величиной  $4,6 \cdot 10^{-4}$  масс. %, что соответствует содержанию свинца 99,99954 масс. %, (при обязательном анализе на 16 элементов). Сумма примесей в поступающем на рафинирование свинце отвечала  $1,54 \cdot 10^{-2}$  масс. %, что соответствовало его содержанию в металле 99,99846 масс. %. Высокая степень очистки, простота аппаратного оформления, невысокие затраты труда и длительный период непрерывной стабильной работы электролизера позволяют сделать заключение о том, что внедренная в производство технология рафинирования свинца является наиболее эффективной по сравнению с другими известными способами рафинирования этого металла.

7. *Ртуть*. Технология рафинирования ртути разработана для электролиза в четырехсекционном электролизере с тремя биполярными электродами, приготовленными на основе тщательно очищенной ртути [7]. В первой секции (анодном пространстве) и во второй секции применяли электролит, содержащий 100 г/л перхлората одновалентной ртути и 120 г/л хлорной кислоты. В третьей секции в состав электролита входили: перхлорат одновалентной ртути 150 г/л и 120...150 г/л хлорной кислоты. В четвертой секции применялся электролит, содержащий 100 г/л азотнокислой одновалентной ртути и 100 г/л азотной кислоты. Электролиз проводили при плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$  при перемешивании амальгамных электродов и электролитов мешалкой со скоростью вращения 60 об/мин.

В первой секции на аноде проходило окисление ртути до одновалентного состояния с переходом окисленных ионов в электролит. Окисленные ионы одновалентной ртути одновременно восстанавливались до ртути с осаждением ее на катоде, которым служила левая часть первого ртутного биполярного электрода. Правая часть этого электрода находилась во второй секции, где выступала в качестве анода. Во второй и третьей секциях электролизера проходила двукратная электролитическая очистка ртути на ртутных биполярных электродах.

В четвертой (катодной) секции на аноде, которым служила правая часть третьего ртутного биполярного электрода, проходил процесс окисления ртути до одновалентного состояния с переходом образующихся ионов в электролит. При этом одновременно на катоде, в качестве которого выступала чистая ртуть, проходило восстановление одновалентных ионов ртути до очищенного металла с переходом его в ртуть катода. Подключение катода из ртути к отрицательному источнику тока производилось при помощи штырей из чистого титана.

На рафинирование поступала ртуть марки РЗ. Эта ртуть была проанализирована на 8 элементов. Результаты анализа, масс. %: медь 0,03; серебро 0,002; висмут 0,003; свинец 0,007; железо 0,04; кадмий 0,001; цинк 0,0005; марганец 0,0001. Сумма примесей составила  $4,76 \cdot 10^{-2}$  масс. %, что отвечало содержанию металла в поступившей на рафинирование ртути 99,9524 масс. %. По мере накопления очищенная ртуть (четвертая секция) путем открытия крана сливалась в емкость. В первую секцию при этом поступала новая порция ртути, предназначенная для рафинирования, где она выступала в качестве анода. Полученная в процессе рафинирования чистая ртуть была также проанализирована на 8 элементов. Содержание этих примесей в чистой ртути для семи элементов составило по  $1 \cdot 10^{-5}$  масс. %, а для цинка  $2 \cdot 10^{-5}$  масс. %. Общая сумма примесей соответствовала величине  $9 \cdot 10^{-5}$  масс. %, что отвечало содержанию основного металла в ртути 99,99991 масс. %. Анализ примесей в ртути проводили колориметрическим методом с обогащением примесей. Обогащение проводили путем отгонки анализируемой ртути с растворением полученного твердого осадка в кислоте. Раствор анализировался на содержание в нем примесей [7]. Полученную в процессе рафинирования ртуть следует отнести к особо чистому металлу.

Разработанный метод очистки ртути отличается высокой эффективностью. Содержание примесей в очищенной ртути уменьшилось по сравнению с поступившим на рафинирование металлом в 552 раза. Метод прошел лабораторные испытания с положительными результатами.

В приведенном выше материале рассмотрены металлы, для которых применимы способы получения и рафинирования приемами амальгамной химии. Наряду с этим, как указано в работе [8], применение «жидких» амальгам (то есть растворимых в ртути металлов), следует считать перспективным направлением для

синтеза различных соединений. Нами это подтверждено разработанными амальгамными методами получения высокой степени чистоты концентрированных растворов серноокислых, азотноокислых солей и перхлората двухвалентного олова путем цементации соответствующих солей меди амальгамой олова [3].

Между тем представляет практический интерес и поведение в ртути металлов с невысокой растворимостью, краткая информация о которых приводится ниже.

8. *Металлы с низкой растворимостью в ртути и практическое их применение.* Для науки и техники оказались интересными и металлы, обладающие высокой инертностью к ртути, растворимость которых находится в пределах тысячных, десятитысячных и ниже долей процента.

Физико-химические исследования этих металлов из-за низкой их растворимости в ртути в широкой области температур не привлекали достаточного внимания исследователей.

Тем не менее, инертные к ртути металлы являются незаменимыми материалами при контакте жидкого металла с оборудованием в технологических процессах, где применяется ртуть. В качестве теплоносителя ртуть нашла применение в технологических процессах: химической, нефтяной промышленности и атомной энергетике. Широкое применение ртуть нашла также в качестве токопроводящего материала в различных конструкциях приборов с электрическими контактами. Контакты из устойчивых к ртути металлов и сплавов являются неотъемлемой частью в системах автоматического контроля и регулирования при создании телефонных станций, в устройствах вычислительной и измерительной техники, спутниковой связи, без которых невозможно развитие научно-технического прогресса [9]. В настоящее время в современной технике коммутационные микро-приборы с жидкометаллическими контактами представлены, в основном, ртутными герконами. При изготовлении герконов большое внимание уделяется выбору эффективного способа амальгамирования с получением высокого качества ртутной пленки, равномерно распределенной по всей рабочей поверхности контакта. Именно высокое качество полученной ртутной пленки положительно влияет на увеличение срока службы прибора, обеспечивая стабильную его работу в различных условиях. Другой важной характеристикой при изготовлении герконов является правильный выбор металлов, используемых в приборах. Для этого необходимы надежные данные о растворимости металлов в ртути в температурном режиме работы прибора, включая и высокие температуры. Для получения высокого качества ртутной пленки, нанесенной на поверхность металла, необходимо предварительно очистить поверхность кислотами (травление, полирование). Чистая поверхность металла обеспечивает получение высокого качества ртутной пленки, тем самым продлевая работу прибора. Чистота поверхности очень важна также при определении растворимости металлов в ртути методом гетерогенного равновесия путем длительного выдерживания металла в чистой ртути при заданной температуре. Химическая очистка металла, снимая с его поверхности оксид, исключает его попадание в ртуть, чем предотвращает искажение данных о растворимости металла в ртути. Другим не менее важным условием является продолжительность выдержки металла в ртути. В условиях длительного контакта металла с ртутью достигается истинное равновесие между твердым и растворенным металлом в ртути, что обеспечивает получение достоверных данных о растворимости металлов в ртути. По нашему мнению, исследователи, занимающиеся определением растворимости металлов с низкой растворимостью в ртути, часто не уделяли должного внимания указанным условиям. Этим и можно объяснить разноречи-

вость данных о растворимости металлов с низкой растворимостью в ртути, полученных различными исследователями. Нами исследована стойкость к ртути металлов группы железа и некоторых сплавов на их основе. Опыты проводили в запаянных ампулах, из которых предварительно удалялся воздух инертным газом. В ампулах в контакте с ртутью находился исследуемый объект. Продолжительность контакта при заданной температуре в режиме термоциклирования находилась в пределах 500–2000 ч, что обеспечивало достижение равновесия в изучаемой системе [9].

Детально исследовано поведение железа, кобальта и никеля в ртути при температурах 200 ° и 300 °С. Установлено, что кобальт проявил наиболее высокую устойчивость к ртути (растворимость его в ртути при 300 °С составила  $6,5 \cdot 10^{-5}$  масс. %). Никель проявил наименьшую устойчивость (растворимость его в ртути при указанной температуре равна  $5,6 \cdot 10^{-3}$  масс. %). Железо по устойчивости занимает промежуточное положение между никелем и кобальтом (растворимость его при 300 °С составляет  $2,4 \cdot 10^{-4}$  масс. %).

Для исследования были также выбраны сплавы на основе металлов группы железа, представляющие интерес для применения их в качестве материалов для изготовления контактных устройств в герконах. Исследованы сплавы следующего состава: пермаллой марки 52Н – 48,0 % Fe и 52,0 % Ni; ковар марки 29НК – 53,0 % Fe, 29,0 % Ni и 18,0 % Co; 47НД – 48,0 % Fe, 47,0 % Ni и 5,0 % Cu; монель марки НМ-40А – 2,0 % Fe, 68,0 % Ni, 28,0 % Cu, 2,0 % Mn и 0,05 % Mo, а также состав четырех кобальтовых сплавов из элементов, находящихся в пределах: Co – 60,0...93,0 %, Fe – 20...5,0 % и Ni – 20,0...2,0 %. При исследовании использовался также и сплав НМ-40А с присадкой 0,7 масс. % титана, который значительно повысил его стойкость к ртути. Это позволило рекомендовать его со всеми исследованными сплавами, показавшими высокую стойкость к ртути, в качестве материала для изготовления контактных деталей в герконах. В результате проведенных физико-химических исследований выявлена взаимосвязь между растворимостью металлов и сплавов в ртути и структурным состоянием их поверхности.

Теоретически обоснована применимость исследованных металлов и сплавов в качестве материала для контактных устройств. Нами разработан электролитический метод нанесения ртутного покрытия на поверхность контактных устройств [9]. Применение этого метода в технологии изготовления герконов повысило надежность и стабильность работы приборов. Это было обеспечено высоким качеством ртутной пленки, равномерно распределенной на поверхности контактных устройств с получением сплошного ртутного покрытия.

Разработан принципиально новый подход к подбору жидкометаллической среды и новых конструкционных материалов для изготовления контактных деталей в приборах.

В последнее время уделяется большое внимание труднорастворимым в ртути металлам как к электродным материалам. Особенно важно использовать эти металлы в качестве подложки для нанесения на их поверхность ртутной пленки, которая и служит ртутнопленочным электродом. Такие электроды нашли применение в электрохимических методах анализа, в частности, в инверсионной вольтамперометрии. На сегодня этот метод является одним из прогрессивных, современных электрохимических методов анализа. Путем нанесения на поверхность этих металлов ртути можно приготовить стационарный ртутнопленочный электрод, который полностью сохраняет ценные свойства ртутного электрода. Это позволяет значительно снизить количество ртути, необходимое для работы аналитиков. Твердые ртутнопленочные электроды являются большим практическим ценным

достижением. Они позволяют значительно снизить возможность загрязнения воздушной среды помещений лабораторий ядовитыми парами ртути, отравляющим образом действующими на здоровье персонала.

### Выводы

1. Изложены амальгамные методы получения и рафинирования металлов с высокой и значительной растворимостью в ртути в области приемлемых для гидрометаллургии температур. Получение металлов проводилось из производственных растворов переработки полупродуктов и отходов металлургических производств. Рафинирование металлов осуществлялось электролизом с применением амальгамных биполярных электродов.

2. В результате исследования взаимодействия металлов группы железа и сплавов на их основе с ртутью в области высоких температур вплоть до 300 °С установлена их высокая стойкость к ртути. Это позволило теоретически обосновать применение их в качестве материала для изготовления контактных устройств в коммутационных приборах (герконах) и стационарных микроэлектродов.

3. Сделано заключение о перспективности разработки низкотемпературных способов получения простых и сложных сплавов на основе гетерогенных амальгам металлов с достижением предела растворимости их в ртути при заданной температуре. Это открывает путь к разработке низкотемпературных методов получения простых и сложных сплавов, включая такие тугоплавкие металлы, как марганец, никель, молибден и вольфрам. В состав твердых фаз могут входить интерметаллические соединения как продукты взаимодействия металлов между собой, так и с ртутью.

### 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 [Электронный ресурс] / Б. Ягуд. // 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.



## Amalgamate Methods of Producing and Refining Metals Using Bipolar Electrodes. Part II

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

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

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

**Abstract:** The paper describes amalgamate methods of producing and refining metals using bipolar electrodes. The behavior of metals of iron class and alloys on their basis in mercury exposed to high temperatures up to 300 °C is examined. The research has revealed the high inertia of metals and alloys to mercury thus enabling to use them in manufacturing of contact devices in magnetically operated sealed switches and stationary microelectrodes.

---

### Amalgammethoden der Erhaltung und der Vergütung der Metalle mit der Verwendung der Bipolarelektroden. Teil II

**Zusammenfassung:** Im Artikel sind die Amalgammethoden der Erhaltung und der Vergütung der Metalle mit der Verwendung der Bipolarelektroden dargelegt. Es ist die Untersuchung des Auftretens der Metalle der Eisengruppe und der Legierung auf ihrer Grundlage im Quecksilber bei den hohen Temperaturen: bis 300 °C durchgeführt. Es ist die hohe Trägheit der Metalle und der Legierungen zum Quecksilber festgestellt. Das erlaubt, sie für die Anfertigung der Kontaktanlagen in den umschaltenden Herkon-geräten und der stationären Mikroelektroden zu empfehlen.

---

### Méthodes d'amalgame de l'obtention et du raffinage des métaux avec l'utilisation des électrodes bipolaires. Partie II

**Résumé:** Dans l'article sont exposées les méthodes d'amalgame de l'obtention et du raffinage des métaux avec l'utilisation des électrodes bipolaires. Est réalisée l'étude du comportement des métaux du groupe ferreux et des alliages à leur base dans le mercure avec les hautes températures: jusqu' à 300 ° C. Comme résultat est établie une haute inertie des métaux et des alliages envers le mercure ce qui permet de les recommander pour la fabrication des mécanismes de contact dans les appareils-hercons de commutation et des microélectrodes stationnaires.

---

**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».