

*Б. К. КЕНЖАЛИЕВ¹, А. Н. БЕРКИНБАЕВА², З. Д. ДОСЫМБАЕВА²,
Р. Х. ШАРИПОВ^{2*}, Э. Н. СУЛЕЙМЕНОВ²*

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы,
²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, *freedom.k@mail.ru

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕРОГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Проведены исследования процесса извлечения цветных металлов из вторичного сырья с применением метода совмещенных электрохимических реакций, разработанного в Казахстанско-Британском техническом университете. Исследовано изменение параметров неорганического водного раствора в ходе выщелачивания латуни (рН, электропроводность, концентрация кислорода) с применением серографитового электрода (СГЭ). Определены физико-химические характеристики растворов, полученных при электрохимическом выщелачивании металлического сплава. Показано, как изменяются указанные параметры при использовании СГЭ в качестве катода, а латуни (сплав меди и цинка) в качестве анода. Электрохимическое выщелачивание исследуемого сплава проводили в термостатированной ячейке. Состав СГЭ представлен 65 % серы и 35 % графита. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – латунь. В процессе эксперимента объем щелочного раствора в реакционном сосуде составлял 0,15 дм³ гидроксида натрия, плотность тока 100-150 А/м², скорость перемешивания 480 об/мин., время выщелачивания 5-6 ч. Исходная концентрация щелочи в растворах выщелачивания составляла 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 М. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в процессе выщелачивания происходит разделение исходного сплава на составляющие, раздельно содержащие медь и цинк. Показано, что изменение потенциала электрода в ходе выщелачивания может быть использовано для регулирования извлечения различных металлов в водный раствор. Установлено, что изменение основных параметров раствора носит нерегулярный характер, не зависит от количества металлов и серы, перешедшей в раствор, и не может быть пояснено с точки зрения самопроизвольной электролитической диссоциации компонентов микроструктуры раствора.

Ключевые слова: электрохимическое выщелачивание, серографитовый электрод, концентрация кислорода, электропроводность раствора.

Введение. Процессы электрохимического растворения и восстановления металлов давно нашли применение в гидрометаллургических технологиях [1, 2]. Последнее время они широко применяются для изготовления изделий с целенаправленным формированием физико-технических свойств. Создается аппаратура, которая позволяет осуществить эти технологии с высокой эффективностью и наименьшими потерями ценных компонентов сырья, не говоря уже о снижении энергетических затрат. Разработка электрохимических технологий для эффективной переработки сложного и упорного минерального сырья остается актуальным вопросом и привлекает повышенное внимание исследователей [3, 4, 5].

Основной трудностью, которая встречается при разработке гидрометаллургических технологий с применением электрохимических методов,

является отсутствие фундаментальных данных о совместном влиянии химических реагентов и электрического тока на сложные структуры как минеральные, так и металлические.

Интересно, что распространение получает применение переменного электрического тока как на растворение, так и на осаждение металлов электрохимическими методами [6-7]. Т.е., можно констатировать, что на сегодняшний день экспериментально показана возможность эффективного применения электрического тока в качестве некоего «химического агента» для сдвига химического равновесия в требуемую сторону.

В научно-технической литературе практически отсутствуют сведения о механизме химических превращений в таких условиях. Кроме того известно, что минеральные образования одного и того же химического состава могут обладать различными электрофизическими свойствами, что

значительно влияет на осуществление технологических процессов [8, 9].

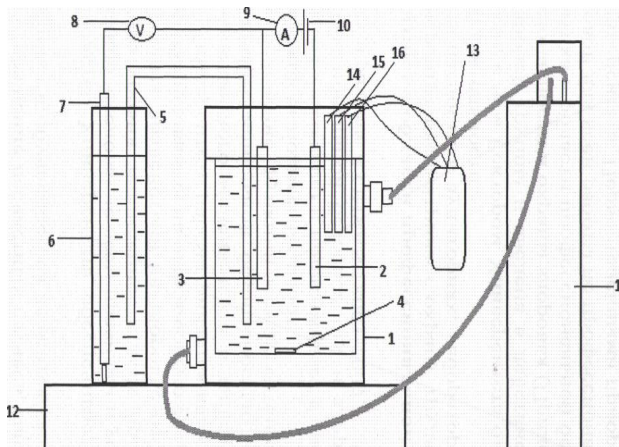
Анализ современных научно-технических данных указывает на возросшую сложность разработки инновационных решений для извлечения металлов из различных видов минерального сырья: руд, техногенных месторождений и вторичного сырья различных типов. В мировой научной практике создание инновационных технических решений в металлургии базируется на традиционных физико-химических представлениях, в частности, о микроструктуре неорганических водных растворов. В то же время стала очевидной недостаточность наших знаний о микроструктуре и свойствах растворов в широком интервале параметров состояния.

Нами исследован процесс применения в гидрометаллургии совмещенных электрохимических реакций с образованием выщелачивающего реагента и одновременным протеканием химических реакций перевода металлов в раствор. В качестве источника серы для получения реагентов использовался серографитовый электрод [10-13]. При извлечении металлов в раствор было показано, что существует взаимное влияние на переход отдельных металлов в раствор. Это влияние зависит от количества и химического состояния металлов в перерабатываемом сырье. Поэтому нами были проведены исследования по электрохимическому выщелачиванию порошков различных металлов, оксидов и сульфидов металлов, латуни.

Материалы и методы исследования. В качестве сплава на основе меди была использована латунь, поскольку в числе основных составляющих полиметаллических руд Казахстана присутствуют медь и цинк. Состав латуни определялся с помощью метода рентгено-флуоресцентного анализа. Химический состав латуни, %: Cu - 58,65; Zn - 39,79; Pb - 1,34; Cr - 0,06; Ni - 0,05; Nb - 0,11. Рентгенофазовый анализ образцов латуни проводился на аппарате D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА.

В настоящей статье приводятся данные по изменению параметров раствора; pH, электропроводности растворов, концентрации кислорода в растворе в ходе выщелачивания латуни с применением серографитового электрода.

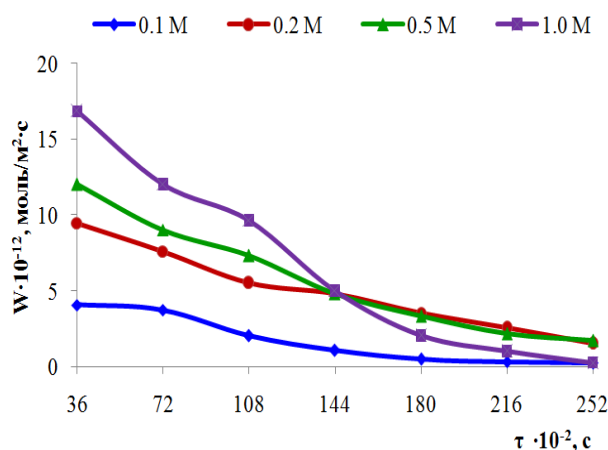
Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Исследование электрохимического выщелачивания металлов проводили в термостатированной реакционной ячейке (рисунок 1). В наших экспериментах латунь применялась в качестве анода, а серографитовый электрод (СГЭ) в качестве катода.



1 – ячейка; 2 – латунь; 3 – серографитовый электрод; 4 – магнит к магнитной мешалке; 5 – стеклянный мостик; 6 – стакан с раствором гидроксида натрия; 7 – хлорсеребряный электрод; 8 – универсальный вольтметр; 9 – амперметр; 10 – источник тока; 11 – термостат; 12 – магнитная мешалка; 13 – мультиметровый измеритель (Senslon 156); 14 – электрод для измерения pH среды; 15 – электрод для измерения концентрации растворенного кислорода; 16 – электрод для измерения электропроводности.

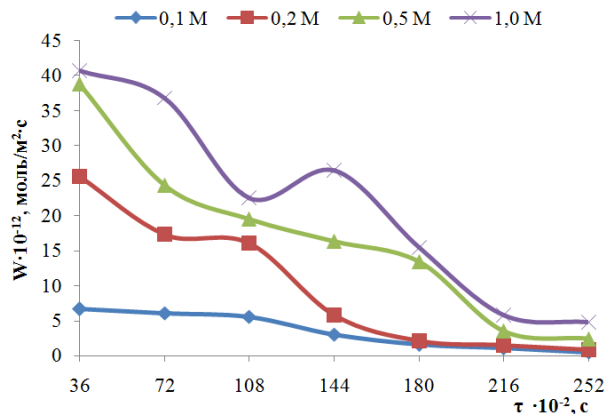
Рисунок 1 – Схема ячейки для электрохимического выщелачивания

Выщелачивание проводилось при различной начальной концентрации щелочи – NaOH в растворах. На рисунках 2 и 3 приведены удельные скорости растворения меди и цинка в зависимости от времени растворения при исходной концентрации. На рисунках 4-6 приведены данные по значениям pH раствора, концентрации кислорода в растворе и электропроводности раствора в ходе выщелачивания при различных начальных концентрациях NaOH.



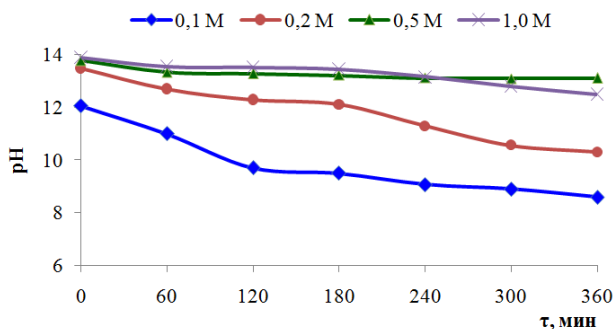
i - 150 А/м²; t - 25 °С; ω - 480 об/мин; анод - латунь, катод – СГЭ

Рисунок 2 - Удельная скорость растворения меди при электровыщелачивании латуни в зависимости от исходной концентрации NaOH



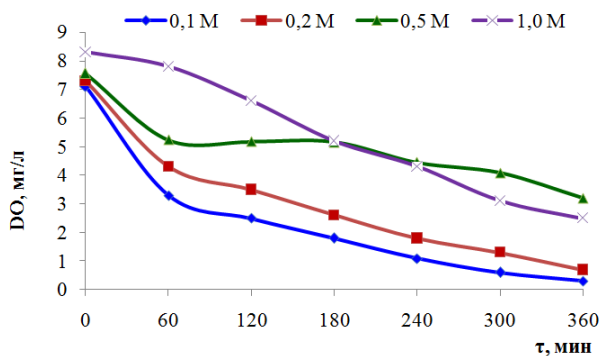
i - 150 A/m²; t- 25 °C; ω - 480 об/мин; анод - латунь, катод - СГЭ

Рисунок 3 - Удельная скорость растворения цинка при электровыщелачивании латуни в зависимости от исходной концентрации NaOH



i - 100 A/m²; t- 25 °C; ω - 480 об/мин; анод - латунь, катод - СГЭ

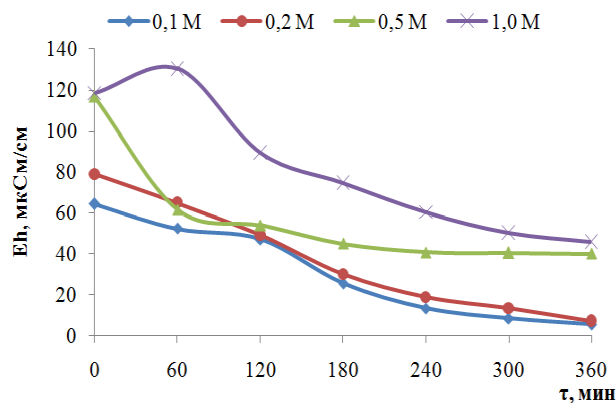
Рисунок 4 - Изменение pH растворов в процессе выщелачивания латуни



i - 100A/m²; t- 25 °C; ω - 480 об/мин; анод - латунь, катод - СГЭ

Рисунок 5 - Изменение концентрации кислорода в растворе

Был проведен полуколичественный рентгенофазовый анализ латуни до и после электрохимического выщелачивания. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA.



i - 100 A/m²; t- 25 °C; ω - 480 об/мин; анод - латунь, катод - СГЭ

Рисунок 6 - Изменение электропроводности растворов

Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2 (ICDD). Ошибка полуколичественного анализа составляет ±20 % (относительных).

Фазовые составы исходного образца и образца, полученного после выщелачивания, приведены в таблицах 1, 2, а полученные дифрактограммы – на рисунках 7 и 8.

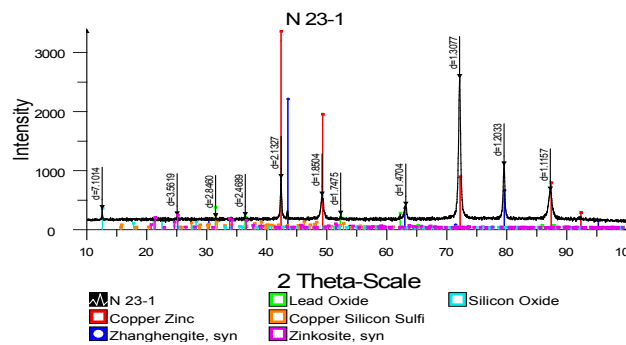


Рисунок 7 - Дифрактограмма латуни до выщелачивания

Таблица 1 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа латуни до выщелачивания

Название компонента	Формула	Содержание компонентов, %
Медно-цинковый минерал 1	Cu _{0,64} Zn _{0,36}	62,9
Медно-цинковый минерал 2 (Zhanghengite)	CuZn	27,1
Оксид свинца(I)	Pb ₂ O	4,3
Сульфат цинка	Zn(SO ₄)	5,7

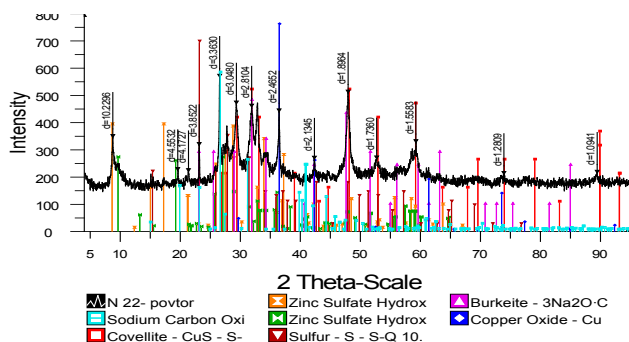


Рисунок 8 - Дифрактограмма латуни после выщелачивания 0,5 М раствором NaOH

Таблица 2 -Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа латуни после выщелачивания 0,5 М раствором NaOH при плотности тока $i=150 \text{ A/m}^2$

Название компонента	Формула	Содержание компонентов, %
Ковеллин	CuS	20,9
Сульфат цинка гидроксид 4-водный	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15,7
Сульфат цинка гидроксид 3-водный	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16,8
Сера	S	23,4
Оксид меди (I)	Cu_2O	3,9
Графит	C	19,3

Установлено, что после выщелачивания латуни 0,5 М раствором NaOH при плотности тока $i=150 \text{ A/m}^2$ в твердых продуктах выщелачивания обнаруживаются оксид меди, сульфид меди, сульфат цинка. Очевидно, что применение серографитового электрода в качестве катода приводит к образованию серосодержащих соединений натрия, которые переводят металлы в раствор. Показано, что изменение основных параметров раствора носит нерегулярный характер, не зависит от количества серы, перешедшей в раствор, и не может быть пояснено с точки зрения самопроизвольной электролитической диссоциации компонентов микроструктуры раствора. Периодические изменения электропроводности раствора при повышении концентрации серосодержащих соединений натрия могут свидетельствовать о зависимости электропроводности раствора от его микроструктуры.

Выводы. Показано, что при применении серографитового электрода в качестве катода происходит получение серосодержащих соединений натрия, позволяющих извлекать металлы в раствор.

Изменения значений параметров раствора затруднительно пояснить с точки зрения самопроизвольной электролитической диссоциации соединений.

Отличие в процессе выщелачивания металлических сплавов и полиметаллического минерального сырья связано как со структурой металлических сплавов, так и с механизмом растворения металлов в неорганическом водном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Norris Paul R., Burton Nicolas P., Clark Darren A. Mineral sulfide concentrate leaching in high temperature bioreactors // Miner. Eng. - 2013. - Vol. 48. - P. 10-19
- 2 Hasab Mehdi Ghobeiti, Raygan Shahram, Rashchi Fereshteh. Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate // Hydrometallurgy. -2013. – N 138. -P. 59-64
- 3 Book of Abstracts of 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Interfacial Electrochemistry at Atomic, Molecular and Nanoscale Domains. Chairman: Aicheng Chen - Niagara Falls, Canada, 2014. – 269 p.
- 4 Suleimenov E.N. Microstructure of Electrolytes // 11th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry: Proceedings of meeting on Theoretical and Computational Electrochemistry – Georgetown, Washington, USA, 21-23 May, 2012. – P. 104
- 5 Deutsch Jared L., Dreisinger David B. Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives. Copper-ammonia leaching // Hydrometallurgy. -2013. - N 137. - P. 156-164
- 6 Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974, 70 с.
- 7 Kim Eun-young, Kim Min-seuk, Lee Jae-chun, Jeong Jinki, Pandey B.D. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution // Hydrometallurgy, 2011. - № 3. -P. 124-132.
- 8 Кенжалиев Б.К., Борцов В.Д., Амирова М.Д. О технологии переработки метаморфизированных руд Малеевского месторождения // Комплексное использование минерального сырья. – 2004. - № 6. - С. 28-31.
- 9 Kenzhaliyev B.K., Lozhnikov S.S., Chanturiya V.A., Zhabbasbaev U.K., Suleimenov, E.N. Development of combined technology for rebellions metamorphized polymetallic ores. // XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010) NML: Proceedings of the Seminar. – Jamshedpur, India, 2010. - P. 186-191.
- 10 Kenzhaliyev B. Electrochemical Method for Extracting Non-Ferrous and Precious Metals from Refractory Materials Using Combined Reactions. // 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry: Abstracts of Meeting on Interfacial Electrochemistry at Atomic, Molecular and Nanoscale Domains. - Niagara Falls, Canada, 27-30 April 2014. – P. 98.
- 11 Kenzhaliyev B.K., Khodareva T.A., Berkinbaeva A.N., Dosymbaeva Z.D., Suleimenov E.N. Extraction of Pd and Pt from Dead Catalysts Using the Electrochemical Method. // European Researcher. – 2014. - Vol. (70). - № 3-1. - P. 442 – 449.
- 12 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Suleimenov E.N. Using Sulfur Graphite Electrode for Extracting Metals from Refractory Materials. // 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Proceedings of Meeting on Ubiquitous Electrochemistry – Lausanne, Switzerland, 2014. – P. 8-12.
- 13 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Chukmanova M.T., Suleimenov E.N. Using of Combined Electrochemical Reactions for Processing complex Non-ferrous and Precious Metals. // 46th International October Conference: Proceedings of Conference on Mining and Metallurgy. – Bor Lake, Serbia, 2014, - P. 132 – 135.

REFERENCES

- 1 Norris Paul R., Burton Nicolas P., Clark Darren A. Mineral sulfide concentrate leaching in high temperature bioreactors.

Miner. Eng. **2013.** 48. 10-19. (in Eng.)

2 Hasab Mehdi Ghobeiti, Raygan Shahram, Rashchi Fereshteh. Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrates. *Hydrometallurgy.* **2013.** 138. 59-64. (in Eng.)

3 *Book of Abstracts of 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry.* Interfacial Electrochemistry at Atomic, Molecular and Nanoscale Domains. Chairman: Aicheng Chen. Niagara Falls, Canada, 27 - 30 April **2014.** 269. (in Eng.)

4 Suleimenov E.N. Microstructure of Electrolytes. *11th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry: Proceedings of meeting on Theoretical and Computational Electrochemistry.* Georgetown, Washington, USA, 21-23 May **2012.** 104. (in Eng.)

5 Deutsch Jared L., Dreisinger David B. Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives. Copper-ammonia leaching. *Hydrometallurgy.* **2013.** 137. 156-164. (in Eng.)

6 Shulgin L.P. *Ehlektrókhimicheskie processy na peremennom toke* (Electrochemical processes on alternating current). Leningrad: Nauka, **1974.** 70. (in Russ.)

7 Kim Eun-young, Kim Min-seuk, Lee Jae-chun, Jeong Jinki, Pandey B.D. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution. *Hydrometallurgy.* **2011.** 3. 124-132. (in Eng.)

8 Kenzhaliyev B.K., Bortsov V.D., Amirova M.D. *O tehnologii pererabotki metamorfizirovannykh rud Maleevskogo mestorozhdeniya* (About technology of metamorphized ores of Maleevsk deposit) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*

= *Complex use of mineral resources.* **2004.** 6. 28-31. (in Russ.)

9 Kenzhaliyev B.K., Lozhnikov S.S., Chanturiya V.A., Zhabbasbaev U.K., Suleimenov E.N. Development of combined technology for rebellions metamorphized polymetallic ores. *XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010) NML: Proceedings of the Seminar.* Jamshedpur, India, **2010.** 186-191. (in Eng.)

10 Kenzhaliyev B. Electrochemical Method for Extracting Non-Ferrous and Precious Metals from Refractory Materials Using Combined Reactions. *15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry: Abstracts of Meeting on Interfacial Electrochemistry at Atomic, Molecular and Nanoscale Domains.* Niagara Falls, Canada, 27-30 April **2014.** 98. (in Eng.)

11 Kenzhaliyev B.K., Khodareva T.A. Berkinbaeva A.N., Dosymbaeva Z.D., Suleimenov E.N. Extraction of Pd and Pt from Dead Catalysts Using the Electrochemical Method. *European Researcher.* **2014.** Vol. (70). 3-1. 442-449. (in Eng.)

12 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Suleimenov E.N. Using Sulfur Graphite Electrode for Extracting Metals from Refractory Materials. *65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Proceedings of Meeting on Ubiquitous Electrochemistry.* Lausanne, Switzerland, **2014.** 8-12 (in Eng.)

13 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Chukmanova M.T., Suleimenov E.N. Using of Combined Electrochemical Reactions for Processing complex Non-ferrous and Precious Metals. *46th International October Conference: Proceedings of Conference on Mining and Metallurgy.* Bor Lake, Serbia, **2014.** P.132-135. (in Eng.)

Түйіндеме

Қазақстан-Британ техникалық университетінде жасалған қосарланған электрохимиялық реакциялар әдісін қолдана отырып қайталама шикізаттан түсті металдарды алу үрдісіне зерттеулер жүргізілді. Күкіртграфитті электродты қолдану арқылы, жезді ерітінділеу барысында бейорганикалық ерітінділер параметрлерінің (рН, электрөткізгіштік, оттегі концентрациясы) өзгеруі зерттелді. Металдық қорытпаны электрохимиялық ерітінділеу кезінде алынған бейорганикалық ерітінділердің физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Күкіртграфитті электродты катод күйінде, ал жезді (мыс пен мырыш қорытпасы) анод күйінде пайдаланғанда параметрлердің қалай өзгеретіні көрсетілді. Зерттелетін қорытпаны электрохимиялық ерітінділеу термостаттық ұяшықта жүргізілді. КГЭ құрамы 65% күкірттен және 35% графиттен құралған. Салыстырмалы электрод-хлорлы күміс электроды болса, көмекші электрод-жез болады. Тәжірибе барысында реакциялық ыдыстағы сілтінің көлемі 0,15дм³ гидроксид натрийін, тоқтың тығыздығы 100-150 А/м², араластырудың жылдамдығы 480 айн/мин, шаймалау уақыты 5-6 сағатты құрады. Ерітінділеу ерітіндісіндегі сілтінің бастапқы концентрациясы 0,1М, 0,2М, 0,5М, 1,0 М болады. Рентгенофазалық талдаудың нәтижесі ерітінділеу үрдісінде бастапқы қорытпаны құраушы мыс пен мырыш жеке бөлінетіндігін көрсетті. Ерітінділеу кезінде электродтың потенциалын өзгерту арқылы түрлі металдардың сулы ерітіндіге өтуін реттеуге болатындығы көрсетілді. Ерітіндінің негізгі параметрлерінің өзгеруі тұрақты түрде болмайтындығы, өзгеріс ерітіндіге өткен металл мен күкірттің мөлшеріне байланысты еместігі анықталды және бұл өзгерістерді ерітінді микроқұрылымының компоненттерінің өздігінен электрлік диссоциациясы арқылы түсіндіру мүмкін емес.

Түйін сөздер: электрохимиялық ерітінділеу, күкіртграфитті электрод, оттегі концентрациясы, ерітіндінің электрөткізгіштігі

Summary

The research was conducted to develop a process of extracting non-ferrous metals from secondary raw material using the method of combined electrochemical reactions. The changes in the parameters (pH, conductivity, oxygen concentration) of an inorganic aqueous solution during leaching brass by using sulfur-graphite electrode (SGE) were investigated. Physicochemical characteristics of inorganic aqueous solutions obtained at the electrochemical leaching of metals from the alloy were determined. It was shown, how these parameters can be change by using SGE as a cathode and a brass (alloy of copper and zinc) as an anode. The electrochemical leaching of test alloy was performed in a temperature-controlled cell. SGE composition contains 65 % sulfur and 35 % graphite. Silver chloride electrode was used as a comparison - electrode, as an auxiliary - brass. During the experiment, the volume of the alkaline solution in the reaction vessel was 0.15 dm³ of sodium hydroxide, current density – 100 - 150 A/m², rate of stirring - 480 rev/min., the leaching time - 5-6 hours. Initial alkali concentration in the leaching solution was 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 M. The results of an X-ray analysis showed that during the leaching process, there is a division of initial components of the alloy into separately components containing copper and zinc. It was shown that a change in potential of the electrodes during the leaching can be used to regulate an extraction of various metals into an aqueous solution. Changes in the main characteristics of solution are irregular and independent from the metals and sulfur amount passing to solution and cannot be explained in terms of spontaneous electrolytic dissociation of components of solution microstructure.

Keywords: electrochemical leaching, sulfur-graphite electrode, oxygen concentration, electrical conductivity of solution.

Поступила 21.01.2016