

Р. Х. ШАРИПОВ^{1}, А. Н. БЕРКИНБАЕВА¹, Б. К. КЕНЖАЛИЕВ²,
З. Д. ДОСЫМБАЕВА¹, Э. Н. СУЛЕЙМЕНОВ¹*

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

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА ПАРАМЕТРЫ ВОДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОВМЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ЛАТУНИ

Проведены исследования процесса извлечения цветных металлов из вторичного сырья (в частности, отходов латуни) методом совмещенных электрохимических реакций с применением серографитового электрода, разработанного в Казахстанско-Британском техническом Университете. Исследовалось изменение следующих параметров щелочного водного раствора в ходе выщелачивания: pH, электропроводности и концентрации кислорода, при извлечении металла из латуни при электрохимическом выщелачивании с применением серографитового электрода в качестве анода, а латуни - в качестве катода. Электрохимическое выщелачивание исследуемого вторичного сырья проводили в термостатированной ячейке. Состав СГЭ представлен 65 % серы и 35 % графита. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – латунь. В ходе выщелачивания объемом щелочного раствора в реакционном сосуде составлял 0,15 дм³ гидроксида натрия, плотность тока 100 А/м², скорость перемешивания 480 об/мин., время выщелачивания 5 ч. Исходная концентрация щелочи в растворах выщелачивания составляла 0,1 М, 0,2 М, 0,5 М, 1,0 М. Полученные данные показали возможность применения разработанного метода для переработки вторичных металлических отходов различного типа. Определены физико-химические характеристики неорганических водных растворов, полученных при электрохимическом выщелачивании металлов из металлического сплава. Показано, что результаты экспериментов затруднительно пояснить с точки зрения существующих теоретических воззрений на принцип формирования микроструктуры неорганических водных растворов. Показано, что выщелачивание латуни в системе серографитовый анод - раствор щелочи (или тиосульфата натрия и смешанный раствор) – катод (латунь) имеет свои особенности и может происходить с достаточно высокой скоростью.

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

Введение. Процессы электрохимического растворения и восстановления металлов давно нашли применение в гидрометаллургических технологиях. Однако проблема применения электрохимических технологий для эффективной переработки вторичного сырья остается актуальной и привлекает повышенное внимание исследователей [1, 2].

Наибольший интерес при разработке гидрометаллургических технологий с применением электрохимических методов представляет возможность селективного извлечения металлов с помощью регулирования параметров электрического сигнала и изменения полярности электродов. Также представляет большой интерес влияние электрофизических свойств минеральных образований и соединений одного и того же химического состава, электрофизических свойств вторичного сырья на осуществление технологических процессов [3, 4].

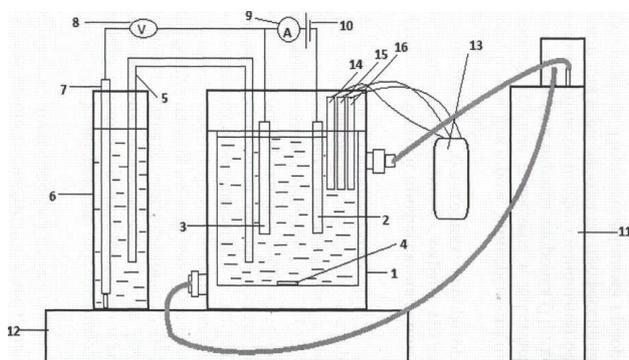
Анализ современных научно-технических данных указывает на возросшую сложность раз-

работки инновационных решений для извлечения металлов из различных видов минерального сырья: руд, техногенного 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 исследовалась возможность применения совмещенных электрохимических реакций для одновременного получения выщелачивающего агента и извлечения металлов в раствор из вторичного сырья в щелочной среде. В качестве источника серы для получения реагентов использовался серографитовый электрод [5, 6, 7, 8]. При извлечении металлов в раствор было показано, что существует их взаимное влияние на пере-

ход отдельных металлов в раствор. Это влияние зависит от количества и химического состояния металлов в перерабатываемом сырье. В качестве объекта исследований на данном этапе работы была использована латунь. Состав латуни определялся с помощью рентгено-флуоресцентного анализа, %: Cu – 58,65; Zn – 39,79; Pb – 1,34; Cr – 0,06; Ni – 0,05; Nb – 0,11. Латунь была выбрана, поскольку по данным научно-технической литературы она устойчива в щелочном растворе [9].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Исследование электрохимического выщелачивания металлов проводили в термостатированной реакционной ячейке (рисунок 1).



1 – ячейка; 2 – анод (серографитовый электрод); 3 – катод (латунь); 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 проводили при различной начальной концентрации щелочи в растворах. На рисунках 2 и 3 приведены удельные скорости растворения меди и цинка в зависимости от времени растворения при исходной концентрации, и на рисунках 4, 5 и 6 – данные по pH раствора, концентрации кислорода в растворе и электропроводности раствора при различных начальных концентрациях NaOH в ходе выщелачивания.

Подтвержденные экспериментально и зафиксированные приборами значительные изменения в микроструктуре неорганических водных растворов служат отправной точкой для создания инновационных технологических режимов в гидрометаллургии с применением электрического тока различных параметров и конфигураций. Учет этих фундаментальных данных позволит создавать инновационные технологии на основании

комплексного анализа минеральных образований и ассоциаций и анализа влияния физико-химических факторов на структурные преобразования в исследуемых системах с целью повышения извлечения металлов в процессе переработки различного минерального и вторичного сырья.

Ранее нами были проведены эксперименты, в которых латунь применялась в качестве анода, а серографитовый электрод в качестве катода [10]. Эти эксперименты были поставлены с целью проверки данных, которые были получены в ходе предыдущих работ по выщелачиванию сложного минерального сырья, в которых была показана возможность применения серографитового электрода как в качестве анода, так и катода с позитивными результатами. В данной статье представлены результаты экспериментов, где латунь применялась в качестве катода. На рисунках 2 и 3 приведены данные по изменению удельной скорости растворения меди и цинка от времени растворения при различной исходной концентрации растворов выщелачивания (латунь – катод). Как видно из приведенных данных, удельные скорости растворения меди неравномерно снижаются с течением времени. При этом наиболее высокие удельные скорости растворения меди наблюдаются для раствора с исходной концентрацией 0,5 М NaOH. После 120 мин растворения данные для 0,2 М NaOH и 1,0 М NaOH становятся сопоставимыми.

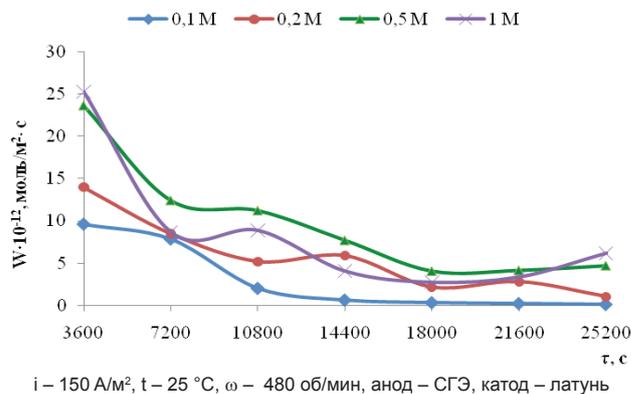


Рисунок 2 – Удельная скорость растворения меди при электровыщелачивании латуни в зависимости от концентрации NaOH

Как показали исследования (рисунок 2), максимальная удельная скорость растворения меди в процессе выщелачивания в первые 3600 с выщелачивания достигает $25,3 \cdot 10^{-12}$ моль/м² · с, в дальнейшем резко снижается до $6,2 \cdot 10^{-12}$ моль/м² · с.

Удельные скорости растворения цинка (рисунок 3) снижаются последовательно, при этом наименьшие скорости растворения наблюдаются

в случае концентрации исходного раствора 0,2 М NaOH, а наибольшие удельные скорости растворения цинка наблюдаются у растворов с исходной концентрацией 1,0 М NaOH.

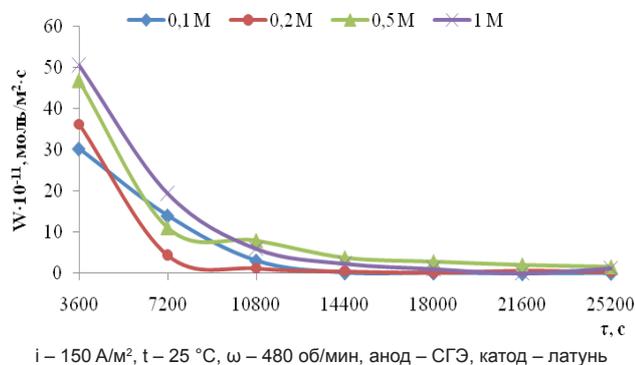


Рисунок 3 – Удельная скорость растворения цинка латуни в зависимости от концентрации NaOH

На рисунке 4 приводятся данные по изменению физико-химических характеристик растворов по ходу растворения металлов 0,1 М раствором NaOH (плотность тока $i = 100 \text{ A/m}^2$, катод – латунь, анод – СГЭ, объем раствора 150 мл). Анализ полученных данных, представленных на рисунке 4, показывает, что независимо от начальной концентрации щелочи от 0,1 до 1,0 М, pH растворов для всех вариантов со временем по мере выщелачивания латуни снижается. При этом самое низкое значение pH (12,05) раствор имеет при концентрации щелочи 0,1 М, при 0,2 М – 13,48; при 0,5 М – 13,76; при 1,0 М – 13,89.

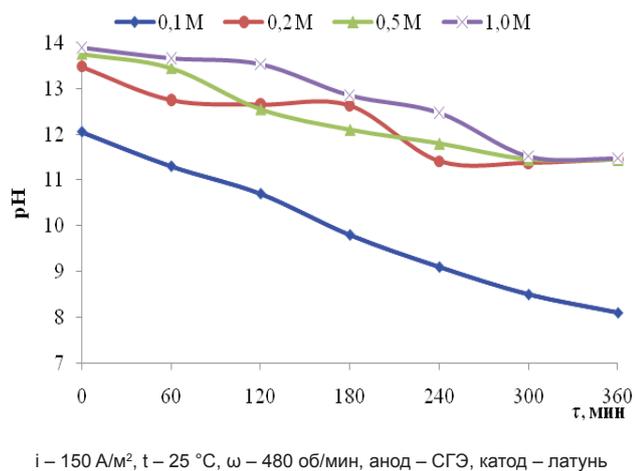


Рисунок 4 – Изменение pH растворов в процессе выщелачивания латуни

Концентрация кислорода в растворе при всех концентрациях щелочи в процессе выщелачивания до 60 мин падает, затем сохраняет стабильность в течение всего эксперимента (рисунок 5).

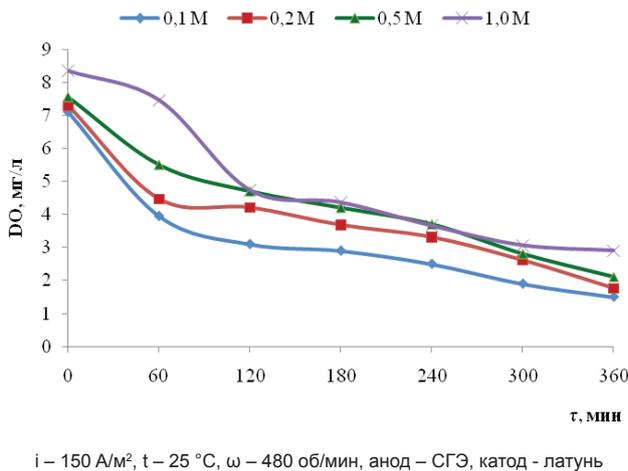


Рисунок 5 – Изменение концентрации кислорода в растворе

Электропроводность растворов, как показано на рисунке 6, монотонно снижается, затем сохраняет относительную стабильность до конца эксперимента.

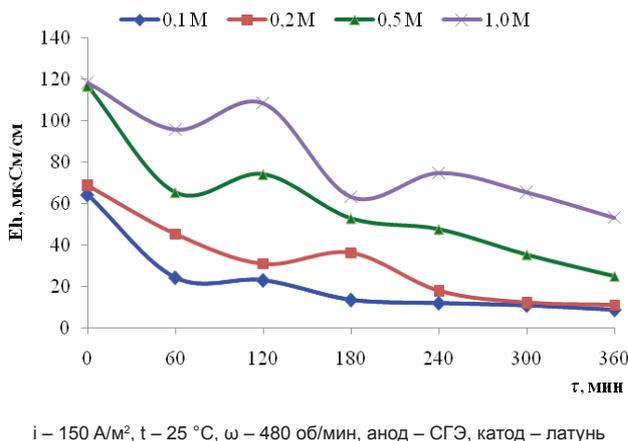


Рисунок 6 – Изменение электропроводности растворов

ИК-спектры растворов щелочи до и после выщелачивания латуни представлены на рисунках 7 и 8. В спектре раствора, полученного после выщелачивания латуни раствором $C_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ M}$,

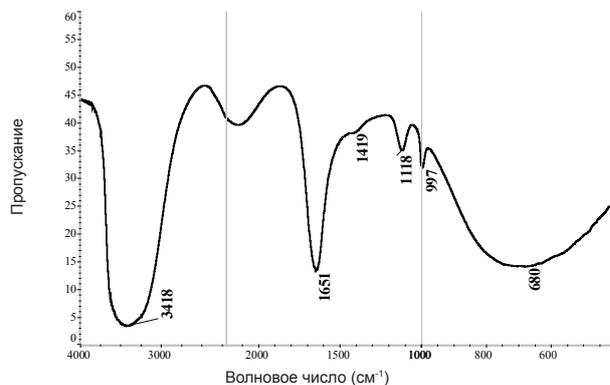


Рисунок 7 – Инфракрасный спектр раствора щелочи

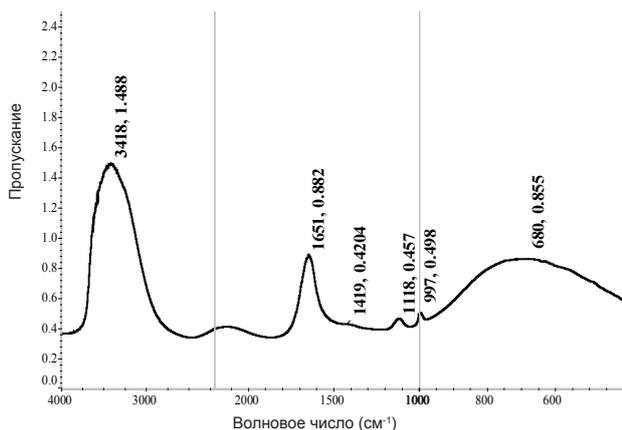


Рисунок 8 – Инфракрасный спектр раствора после выщелачивания латуни

при плотности тока $i - 150 \text{ A/m}^2$ зафиксированы полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{OH}) - 3418 \text{ см}^{-1}$, деформационных $-\delta(\text{HOH}) - 1651 \text{ см}^{-1}$ и либрационных $\nu_L (\text{H}_2\text{O}) - 680 \text{ см}^{-1}$ колебаний молекулярной воды [11]; группы $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-} - 1118, 997 \text{ см}^{-1}$ [11], группы $[\text{CO}_3]^{2-} - 1419 \text{ см}^{-1}$ [11].

Произведены замеры оптической плотности в максимуме полос поглощения, характеризующих колебания $\nu \text{ OH}$, $\delta \text{ HOH}$, $\nu_L \text{ H}_2\text{O}$, $\nu_4 (\text{E})$ тиосульфат-иона, $\nu_1 (\text{A}_1)$ тиосульфат-иона, ν_3 группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ (рисунок 8). Оптическая плотность в максимумах полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям воды $\nu \text{ OH}$ составила 1,488; деформационным колебаниям воды $\delta \text{ HOH} - 0,882$; либрационным колебаниям воды $\nu_L \text{ H}_2\text{O} - 0,855$. В максимуме полосы поглощения, характеризующей колебание $\nu_4 (\text{E})$ тиосульфат-иона, при волновом числе 1118 см^{-1} оптическая плотность составила 0,457. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения при волновом числе 997 см^{-1} , характеризующей колебание $\nu_1 (\text{A}_1)$ тиосульфат-иона составила 0,498. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения колебания ν_3 группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ при волновом числе 1419 см^{-1} составила 0,4204.

Показано, что изменение полярности электродов из латуни несколько изменяет показатели выщелачивания. Установлено, что изменение полярности как электрода из латуни, так и серографитового электрода приводит к аналогичному результату – образованию серосодержащих соединений натрия, что способствует переводу металлов в раствор. Показано, что и в данном случае изменение основных параметров раствора носит периодический характер и не зависит от количества серы, перешедшей в раствор. Нерегулярные изменения электропроводности раствора при повышении концентрации серосодержащих соединений натрия говорят о зависимости элек-

тропроводности раствора от его микроструктуры.

Выводы. Показано, что выщелачивание латуни в системе серографитовый анод – раствор щелочи (или тиосульфата натрия и смешанный раствор) – катод (латунь) имеет свои особенности и может происходить с достаточно высокой скоростью.

Изменения значений параметров раствора затруднительно пояснить с точки зрения самопроизвольной электролитической диссоциации компонентов микроструктуры растворов.

Установлено, что изменением потенциала электрода можно регулировать переход металлов в раствор, что важно для организации селективного извлечения металлов из вторичного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 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.
- 2 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.
- 3 Кенжалиев Б.К., Борцов В.Д., Амирова М.Д. О технологии переработки метаморфизированных руд Макеевского месторождения // Комплексное использование минерального сырья – 2004. – № 6. – С. 28-31.
- 4 Kenzhaliyev B.K., Lozhnikov S.S., Chanturiya V.A., Zhabasbaev 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..
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. – 296 с.
- 10 Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Шарипов Р.Х., Сулейменов Э.Н. Изменение параметров водных растворов в процессе электрохимического выщелачивания вторичного сырья с применением серографитового электрода // Комплексное использование минерального сырья – 2016. – № 1. – С. 66-70.

11 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М.: Мир, 1966. – 412 с.

REFERENCES

1 *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.)

2 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.)

3 Kenzhaliyev B.K., Bortsov V.D., Amirova M.D. О технологии переработки метаморфизированных руд Макеевское месторождения (About technology of Makeevskoe deposit ores processing) // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resource*. 2004. 6, 28-31 (in Russ.).

4 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.)

5 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.)

6 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.)

7 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.)

8 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.)

9 Mel'nikov P.S. *Spravochnik po gal'vanopokrytiyam v mashinostroenii* (Handbook on galvanocoatings in machine building) Moscow: Mashinostroenie. 1979. 296 (in Russ.).

10 Kenzhaliyev B.K., Berkinbaeva A.N., Dosymbaeva Z.D., Sharipov R.H., Suleimenov E.N. *Izmenenie parametrov vodnykh rastvorov v processe ehlektrokhimicheskogo vyshchelachivaniya vtorichnogo syr'ya s primeneniem serografitovogo elektroda* (нет на англ.). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resource*. 2016. 1, 66-70 (in Russ.).

11 Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij* (IR-spectrum of inorganic and coordination compounds) Moscow: Mir, 1966. 412 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Қайталама шикізаттан (жез қалдықтарынан) түсті металдарды Қазақ-Британ техникалық университетінде жасалған күкіртті графитті электродты пайдалана отырып бірлескен электрохимиялық реакциялар әдісімен бөліп алу процесінің зерттеулері жүргізілді. Күкіртті графитті электродты анод ретінде, ал (жез) катод ретінде пайдаланып жезден металды электрохимиялық сілтілеу кезінде алынған сілтілі сулы ерітіндінің параметрлерінің (рН, электрөткізгіштік, оттегі концентрациясы) өзгеруі зерттелді. Зерттелетін қайталама шикізаттың электрохимиялық шаймалауын термостаттық ұяшықта жүргіздік. Күкіртграфитті электродтың құрамы 65% күкірт және 35% графитті құрайды. Салыстырмалы электрод-хлорлықүміс электроды болса, көмекші электрод-жез болып табылады. Шаймалау барысында реакциялық ыдыстағы сілтінің көлемі 0,15дм³ гидроксид натрийі, тоқ тығыздығы 100А/м², ара-ластырудың жылдамдығы 480 айн/мин, шаймалау уақыты 5 сағат. Шаймалау ерітіндісіндегі сілтілердің бастапқы концентрациясы 0,1М, 0,2М, 0,5М, 1,0 М болып табылады. Алынған мәліметтер ұсынылған әдісті түрлі қайталама металдық қалдықтарды өңдеуге пайдалануға мүмкіндік береді. Металдық қорытпадан металды электрохимиялық сілтілеу арқылы алынған бейорганикалық сулы ерітіндінің физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Бейорганикалық сулы ерітінділердің микроқұрылымның қалыптасу қағидасында эксперименттердің нәтижелерін теориялық көзқарас тұрғысынан түсіндіруге қиын екені көрсетілген. Шаймалау ерітінділерінің зерттеу бойынша деректері келтірілген. Жезді күкірттіграфитті анод - сілті ерітіндісі (немесе натрий тиосульфаты және аралас ерітінді) - катод - жез жүйесінде сілтілеудің өз ерекшеліктері бар және жоғары жылдамдықта жүруі мүмкін.

Түйінді сөздер: электрохимиялық шаймалау, жез, күкіртграфитті электрод, оттегі концентрациясы, ерітіндінің электрөткізгіштігі.

SUMMARY

The research of process of non-ferrous metals extract from secondary raw materials (in particular waste brass) by combined electrochemical reactions using sulfur-graphite electrode developed at the Kazakh-British Technical University was carried out. An investigation was conducted to research the changes in the parameters (pH, conductivity, oxygen concentration) of an alkaline aqueous solution during an extraction of metal from brass during electrochemical leaching with using sulfur-graphite electrode as an anode and brass - as a cathode. The electrochemical leaching of test secondary raw material was performed in a temperature-controlled cell. Sulfur-graphite electrode composition contains 65 % sulfur and 35 % graphite. Silver chloride electrode was used as a reference electrode, as an auxiliary – brass. During the leaching the volume of the alkaline solution in the reaction vessel was 0.15 dm³ of sodium hydroxide, the current density – 100 A/m², mixing speed – 480 rev/min., the leaching time – 5 hours. Initial alkali concentration in the leaching solution was 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M, 1.0 M. Obtained data showed the possibility to use the developed method for processing various secondary metallic wastes. Physicochemical characteristics of an inorganic aqueous solutions obtained by the electrochemical leaching of metals from the metal alloy were identified. It was shown that experimental results difficult to explain in terms of existing theoretical views of the principle of inorganic aqueous solutions microstructure formation. It has been shown that leaching of brass in the system of sulfur-graphite anode - alkali solution (or sodium thiosulfate and the mixed solution) - brass cathode has its own characteristics, and can occur at a sufficiently high speed.

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

Поступила 21.01.2016