

А. А. ДЖАМБЕК, О. И. ДЖАМБЕК, И. А. БЛАЙДА,
Т. В. ВАСИЛЬЕВА, Л. И. СЛЮСАРЕНКО*

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
Одесса, Украина, *odzhambek@gmail.com*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛА УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ¹

В статье приведены результаты электрохимического исследования процесса выщелачивания металлов из отвала углеобогащения растворами минеральных компонентов. Объектом исследований являлся красный образец отвала углеобогащения с длительным сроком накопления, в котором возможно присутствие аборигенных бактерий. В составе красного образца отвала содержится значительное количество соединений Fe разной степени окисления в сравнении с соединениями других металлов. Поэтому ионы железа являются потенциал-определяющими. Изменение концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе будет определять скорость процесса выщелачивания. Для определения концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при совместном присутствии использовали метод циклической вольтамперометрии. Основой методики определения является зависимость величины тока I от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исследуемом растворе. На основании полученных данных установлена зависимость концентраций Fe^{2+} , Fe^{3+} и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) системы от времени выщелачивания. Исследования показали, что изменение потенциала системы при выщелачивании металлов из твердого субстрата минеральными растворами обусловлено изменением соотношения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} . Время установления равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ характеризует скорость протекания окислительно-восстановительной реакции, т. е. скорость выщелачивания. Согласно данным зависимости окислительно-восстановительного потенциала системы от времени выщелачивания установление равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ для питательной среды происходит на 6-е сутки, а для 0,1 н H_2SO_4 – на 12-е. Очевидно, в присутствии ионов Fe^{2+} , которые входят в состав питательной среды, скорость процесса выщелачивания железа увеличивается.

Ключевые слова: породные отвалы углеобогащения, выщелачивание, циклическая вольтамперометрия, ионы железа.

Введение. Образование и накопление промышленных отходов топливно-энергетического комплекса, с одной стороны, экологически опасно для окружающей среды, а с другой – это источник ценных редких и цветных металлов. Одним из техногенных месторождений являются породные отвалы, которые образуются в результате углеобогащения, с разным сроком накопления. При этом они содержат токсичные компоненты и тяжелые металлы, и накапливаются в огромных количествах. Породный отвал представляет собой достаточно выкристаллизованную твердую слоистую глинистую породу аргиллита алевролитистого (с преобладанием в

ней монтмориллонита), каолинита, кварцевого минерала типа песчаника, пирита. Особенность породных отвалов как минерального сырья заключается в присутствии ценных компонентов в виде микропримесей. Извлечение ценных составляющих осложняется многокомпонентностью, наличием большого количества макропримесей и балластных веществ.

В последнее время появилось много работ, посвященных этой важной социально-экономической проблеме. Для ее решения наряду с современными экологически безопасными биотехнологическими способами добычи металлов используются и традиционные химические мето-

¹Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

ды [1-7]. Биогидрометаллургические технологии основаны на применении высокоактивных специализированных групп микроорганизмов. Установлено наличие в исследуемых техногенных отходах сравнительно богатого специфического аборигенного сообщества, способного выщелачивать металлы из исследуемых отходов, с разрушением достаточно устойчивых кристаллических структур. Из твердой фазы в выщелачивающий раствор практически количественно извлекаются германий, галлий, кадмий и никель, в меньшей степени – медь, марганец, цинк и свинец.

Исследуемые горные отвалы содержат значительное количество металлов разной степени окисления, которые способны переходить в растворенное состояние. В зависимости от соотношения окисленной и восстановленной формы металлов, которые перешли в раствор, будет определяться величина окислительно-восстановительного потенциала системы, который количественно характеризует состояние среды. Скорость изменения окислительно-восстановительного потенциала будет косвенно характеризовать скорость процесса выщелачивания металлов.

Цель данной работы – электрохимическое исследование процесса выщелачивания металлов из твердого субстрата растворами минеральных компонентов, установление зависимости окислительно-восстановительного потенциала от соотношения концентраций металла в разной степени окисления.

Экспериментальная часть. Для исследований использовали красный образец горного отвала углеобогатительного комбината с длительным сроком хранения в природных условиях, в котором возможно присутствие аборигенных бактерий. Источником энергии для активизации выщелачивающей активности различных групп бактерий, обитающих в аборигенном консорциуме техногенных отходов, могут служить ионы двухвалентного железа в виде FeSO_4 . Исследования проводили в растворах минеральных компонентов: 0,1 н H_2SO_4 (I); питательная среда (II). Состав питательной среды, моль/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $2,3 \cdot 10^{-2}$; KCl – $1,3 \cdot 10^{-3}$; K_2HPO_4 – $2,9 \cdot 10^{-3}$; MgSO_4 – $4,2 \cdot 10^{-3}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $6,1 \cdot 10^{-5}$; FeSO_4 – $1,6 \cdot 10^{-2}$; 0,001 н H_2SO_4 ; $\text{pH} \leq 1,6 \div 1,7$. В составе красного образца отвала содержится значительное количество соединений Fe разной степени окисления в сравнении с соединениями других

металлов. Поэтому ионы железа являются потенциал-определяющими, поскольку и окисленная, и восстановленная формы находятся в растворе. Изменение концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе будет определять скорость процесса выщелачивания. Для установления концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при совместном присутствии использовался метод циклической вольтамперометрии. Основой методики определения является зависимость величины тока I от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исследуемом растворе.

Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате ПИ-50-1.1 в растворах I, II при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, температуре 30 °C в течение 15-16 суток. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный (Ag/AgCl) электрод. Методика испытаний включала снятие I - E кривых при развертывании потенциала от стационарного в катодную или анодную область в зависимости от определяемого иона один раз в сутки. При развертывании потенциала на I - E кривой появляется максимум, величина которого зависит от рабочей поверхности электрода, концентрации и скорости диффузии ионов железа к местам генерации тока на поверхности электрода и внутри пор [8, 9]. Так как поверхность пор значительно больше видимой поверхности электрода, а скорость диффузии в порах значительно меньше, максимум будет ярко выраженным. Площадь полувольты, которая отражает часть емкости окислительно-восстановительного процесса, пропорциональна концентрации ионов железа.

Обсуждение результатов. Предварительно был определен оптимальный режим испытаний: интервал потенциала; скорость сканирования потенциала. Выбор оптимального режима проводили на модельном растворе, содержащем по $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л Fe^{2+} и Fe^{3+} в 0,1 н растворе H_2SO_4 . Согласно I - E кривым интервал потенциала для окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ составил $-0,05 \div 1,00$ В. При изменении скорости сканирования от 5 до 50 мВ/с более ярко выраженный максимум получен при значении 20 мВ/с. На рисунке 1 представлены типичные I - E кривые при развертывании потенциала в катодную (1) и анодную (2) области для реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, протекающей в 0,1 н растворе H_2SO_4 при соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:1$.

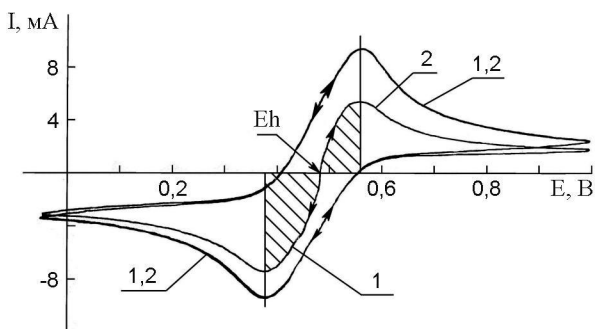


Рисунок 1 – Циклические $I-E$ кривые для реакции $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ при разворачивании потенциала в катодную (1) и анодную (2) области

Для установления зависимости емкости полувольты от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} сняты циклические $I-E$ кривые в пределах концентраций $1,8 \cdot 10^{-3} \div 1,8 \cdot 10^{-2}$ и $1,8 \cdot 10^{-2} \div 2,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л в 0,1 н растворе H_2SO_4 для каждого иона. На основании полученных кривых рассчитана емкость полувольты первого катодного и анодного максимумов, и определена зависимость емкости от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В исследованных интервалах концентраций наблюдается линейный характер зависимости емкости полувольты от концентрации каждого иона.

Согласно результатам электрохимических исследований процесса выщелачивания металлов из красного образца отвала растворами I, II установлена зависимость концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} (рисунок 2) и смешанного потенциала (рисунок 3) от времени выщелачивания.

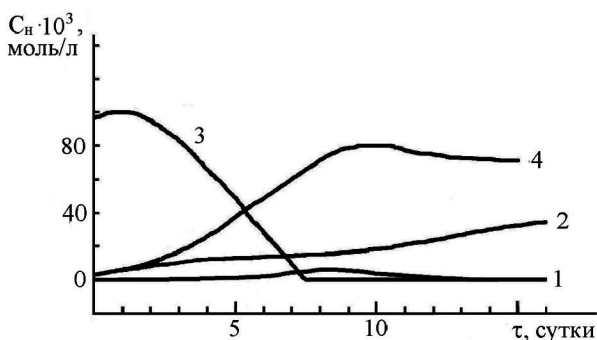


Рисунок 2 – Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} (1, 3) и Fe^{3+} (2, 4) от времени выщелачивания для растворов I (1, 2) и II (3, 4)

Анализ полученных результатов показал, что при выщелачивании раствором I кривая зависимости для Fe^{2+} (кривая 1 рисунок 2) проходит через максимум на 8-9-е сутки. Это связано, очевидно, с одновременным протеканием двух процессов: перехода ионов Fe^{2+} с поверхностных

слоев отвала в раствор и их окисления до Fe^{3+} кислородом воздуха или аборигенными бактериями. На восходящей ветви зависимости скорость перехода ионов Fe^{2+} в раствор превышает скорость их окисления до Fe^{3+} . На 8-9-е сутки обе скорости выравниваются, после чего скорость окисления превышает скорость растворения и концентрация ионов Fe^{2+} уменьшается. Для ионов Fe^{3+} кривая зависимости монотонно возрастает во всем временном интервале выщелачивания (кривая 2 рисунок 2).

Для раствора II концентрация ионов Fe^{2+} за 8 суток снижается до 0 (кривая 3 рисунок 2), а концентрация Fe^{3+} возрастает до максимального значения на 10-е сутки с последующей стабилизацией при значении $C_n = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л на 15-16-е сутки (кривая 4 рисунок 2). Снижение концентрации ионов Fe^{3+} по отношению к исходной концентрации ($C_n = 10 \cdot 10^{-3}$ моль/л) обусловлено гидролизом Fe^{3+} с образованием малодиссоциированных ионов $(FeOH)^{2+}$.

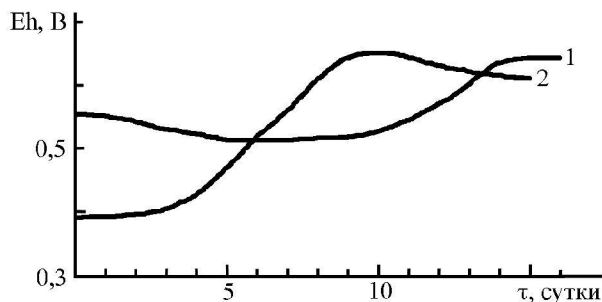


Рисунок 3 – Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от времени выщелачивания для растворов I (1) и II (2)

Начальные значения окислительно-восстановительного потенциала Eh для растворов I и II составили 0,55 и 0,4 В соответственно. В 0,1 н растворе H_2SO_4 значение Eh определяется как ионами H^+ , так и ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , перешедшими из отвала в раствор. Для питательной среды начальное значение окислительно-восстановительного потенциала определяется соотношением $Fe^{2+} : Fe^{3+}$. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от времени выщелачивания для раствора I (кривая 1 рисунок 3) проходит через минимум, что хорошо согласуется с данными рисунка 2 (кривая 1). Так как величина Eh зависит от соотношения концентрации окисленной и восстановленной формы по уравнению:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg (a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}), [10]$$

то в начале выщелачивания при возрастании концентрации Fe^{2+} величина потенциала снижается, а на 8-10-е сутки резко увеличивается с возрастанием концентрации Fe^{3+} . На 14-16-е сутки наблюдается стабилизация потенциала, что связано, очевидно, с количественным преимуществом в растворе ионов Fe^{3+} .

Для раствора II на кривой зависимости потенциала от времени выщелачивания (кривая 2 рисунок 3) наблюдаются 3 участка: незначительное изменение Eh в первые 3 суток; резкое возрастание потенциала в следующие 7 суток; незначительное снижение Eh с последующей стабилизацией в конце выщелачивания. Очевидно, на первом участке концентрация Fe^{2+} значительно выше – Fe^{3+} , и величина потенциала изменяется незначительно. Если система приближается к состоянию равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (II участок), то потенциал системы зависит от незначительного изменения концентрации каждого из ионов. И при увеличении концентрации Fe^{3+} в растворе наблюдается резкое возрастание Eh системы. На III участке, когда концентрация Fe^{3+} значительно превышает концентрацию Fe^{2+} , происходит стабилизация окислительно-восстановительного потенциала. Незначительное снижение Eh на 13-16-е сутки связано, очевидно, с уменьшением концентрации ионов Fe^{3+} вследствие гидролиза и выпадения в осадок основных солей, что хорошо согласуется с данными рисунка 2 (кривая 4).

Выводы. Полученные результаты электрохимических исследований показали, что изменение потенциала системы при выщелачивании металлов из твердого субстрата минеральными растворами обусловлено изменением соотношения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} . Время установления равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ характеризует скорость протекания окислительно-восстановительной реакции, т. е. скорость выщелачивания. Согласно данным зависимости Eh от времени выщелачивания установление равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ для раствора II происходит на 6-е сутки, а для раствора I – на 12-е. Очевидно, в присутствии ионов Fe^{2+} , которые входят в состав питательной среды, скорость процесса выщелачивания железа увеличивается. Результаты работы свидетельствуют, что при использовании в качестве источника энергии ионов Fe^{2+} , входящих в состав питательной среды, можно увеличить скорость выщелачивания металлов минеральными растворами.

ЛИТЕРАТУРА

1 Abhakumari and Natarajan K.A. Electrobioreaching of chalcopyrite // XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. – New Delhi, India, 2012. – № 3. – P. 773-783.

2 Пашков Г.Л. Зола природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 11. – С. 67-72.

3 Hansford G.S., Vargas T. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes // J. Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 59. – P. 135-145.

4 Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В. Электрохимическое исследование процессов химического и бактериального выщелачивания металлов // Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: сб. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, Украина, 2012. – С. 247-252.

5 Nemati M., Harrison, S.T.L., Hansford, G.S., Webb, C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on kinetic aspects // Biochemical Engineering Journal 1. – 1998. – P. 171-190.

6 Джамбек О.И., Джамбек А.А., Блайда И.А., Васильева Т.В. Потенциометрическое исследование процесса биовыщелачивания // Прикладная физико-неорганическая химия: матер. II Междунар. конф. – Севастополь, Украина, 2013. – С. 293-294.

7 Блайда И.А. Извлечение ценных металлов при переработке промышленных отходов биотехнологическими методами // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 39-45.

8 Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.

9 Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. – Киев: Вища школа, 1983. – 219 с.

10 Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1969. – 608 с.

REFERENCES

1 Abhakumari and Natarajan K.A. Electrobioreaching of chalcopyrite. XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. New Delhi, India. 2012, 3, 773-783 (in Eng.).

2 Pashkov G.L. Zoly prirodnykh uglej – netraditsionnyj syr'evyj istochnik redkikh ehlementov (Natural coal ash – an unconventional raw materials source of rare elements). Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal = Soros educational journal. 2001, 7(11). 67-72 (in Russ.).

3 Hansford G.S., Vargas T. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. Journal of Hydrometallurgy. 2001, 59. 135-145 (in Eng.).

4 Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. Ehlektrokhimicheskoe issledovanie protsessov khimicheskogo i bakterial'nogo vyshchela-chivaniya metallov (Electrochemical research of chemical and bacterial leaching processes of metals). Sovremennye resursosberegayushchie tekhnologii: sb. dokladov 2 Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (Modern

resource-saving technologies: proceedings of 2 Intern. scientific and practical conf.). Odessa, Ukraine. **2012**, 247-252 (in Russ.).

5 Nemati, M., Harrison, S.T.L., Hansford, G.S., Webb, C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on kinetic aspects. *Journal of Biochemical Engineering*. **1998**, 1. 171-190 (in Eng.).

6 Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. *Potentsiometricheskoe issledovanie protsessy biovyshchelachivaniya* (Potentiometric research of bioleaching process). *Prikladnaya fiziko-neorganicheskaya khimiya: mater. 2 Mezhdun. konf.* (Applied physical-inorganic chemistry: proceedings of 2-th Intern. conf.). Sevastopol, Ukraine. **2013**, 293-294 (in Russ.).

7 Blajda I.A. *Izvlechenie tsennykh metallov pri*

pererabotke promyshlennykh otkhodov biotekhnologicheskimi metodami (Extraction of precious metals in the processing of industrial waste by biotechnological methods). *Ehnergotekhnologii i resursosbezhenie = Power Technologies and resources saving*. **2010**, 6. 39-45 (in Russ.).

8 Bagotsky V.S. *Osnovy Ehlektrokhimii* (Basics of Electrochemistry). Moscow: Khimiya. **1988**. 400 (in Russ.).

9 Ksenzhek O.S., Shembel E.M., Kalinovskiy E.A., Shustov V.A. *Ehlektrokhimicheskie protsessy v sistemakh s poristymi matritsami* (Electrochemical processes in systems with porous matrixes). Kiev: Vishcha shkola. **1983**. 219 (in Russ.).

10 Skorcheletti V.V. *Teoreticheskaya ehlektrokhimiya* (Theoretical electro-chemistry). Leningrad: Khimiya. **1969**. 608 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада көмір байыту үйіндісінен металдарды минералдық компоненттер ерітінділерімен ерітінділеу үрдісін электрохимиялық зерттеудің нәтижелері келтірілген. Зерттеу нысаны ретінде құрамында аборигенді бактериялар болуы мүмкін ұзақ мерзім аралығында жиналған көмір байытудың қызыл үлгісі алынды. Үйіндінің қызыл үлгісінде тотығу дәрежесі әртүрлі Fe қосылыстары басқа металдармен салыстырғанда едәуір көп болады. Сондықтан темір иондары потенциал анықтағыш болады. Ерітіндідегі Fe^{2+} мен Fe^{3+} иондары концентрацияларының өзгеруі ерітінділеу үрдісінің жылдамдығын анықтайды. Fe^{2+} және Fe^{3+} иондары ерітіндіде бірге болғанда олардың концентрациясын анықтау үшін циклдік вольтамперометрия әдісі қолданылды. Әдістің негізі ретінде зерттеліп отырған ерітіндідегі ток шамасының Fe^{2+} және Fe^{3+} иондары концентрациясына тәуелділігі алынған. Алынған мәліметтердің негізінде Fe^{2+} және Fe^{3+} иондары концентрациясы мен жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалының (Eh) ерітінділеу уақытына тәуелділігі анықталды. Зерттеулер металдарды қатты субстраттан минералдық ерітінділермен ерітінділегенде жүйе потенциалының өзгеруі Fe^{2+} және Fe^{3+} иондары концентрациясы қатынасының өзгеруіне байланысты болатынын көрсетті. $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ тепе-теңдігінің орнау уақыты тотығу-тотықсыздану реакциясының жүру жылдамдығын, яғни ерітінділеу жылдамдығын сипаттайды. Жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалының ерітінділеу уақытына тәуелділігінің деректеріне сәйкес $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ тепе-теңдігі қоректену ортасы үшін 6-тәулікте, ал 0,1 н H_2SO_4 үшін 12-тәулікте орнайды. Сірә, қоректену ортасының құрамына кіретін Fe^{2+} иондарының қатысуында темірді ерітінділеу үрдісінің жылдамдығы артатын болуы керек.

Түйінді сөздер: көмір байытудың жыныстық үйінділері, ерітінділеу, циклдік вольтамперометрия, темір иондары.

SUMMARY

The results of electrochemical research of process of leaching of metals from coal-concentrating dump by solutions of mineral components were shown. The object of the research was a red sample of coal-concentrating dump with long term of accumulation, in which the presence of aborigine bacteria is possible. The red sample of dump contains considerable quantity of compounds of Fe with a different oxidation degree in comparison with compounds of other metals. Therefore the ions of Fe are potential-determining. The change of concentration of ions Fe^{2+} and Fe^{3+} in a solution will determine the speed of leaching process. The method of cyclic voltammetry was used for determination of concentration of ions Fe^{2+} and Fe^{3+} at their joint presence. The basis of the determination technique is the dependence of value of current I from concentration of ions Fe^{2+} and Fe^{3+} in the solution. On the basis of the obtained data the dependence of concentrations Fe^{2+} , Fe^{3+} and oxidation-reduction potential (Eh) of system on time of leaching is determined. The researches show, that the system potential change at metals leaching from solid substratum by mineral solutions is caused by change of a ratio of ions Fe^{2+} and Fe^{3+} concentrations. The time of $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ equilibrium establishing characterizes the speed of oxidation-reduction reaction, i. e. speed of leaching. According to data of dependence of oxidation-reduction potential of system on time of leaching, establishing of $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ equilibrium for nutritious environment occurs on 6th day, and for 0,1 n H_2SO_4 – on 12th. Obviously, at the presence of ions Fe^{2+} in nutritious environment, the speed of iron leaching process is increasing.

Key words: solid coal-concentrating dumps, leaching, cyclic voltammetry, metals, iron ions.

Поступила 08.10.2015