

Казахстанско-Британский Технический Университет

УДК 669.05:544.6.

На правах рукописи

ШАРИПОВ РУСТАМ ХАСАНОВИЧ

**Исследование электровыщелачивания цветных металлов из
многокомпонентного сырья с помощью сера-графитового электрода**

6D070900 – Metallurgia

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Кенжалиев Б.К.

докт. техн. наук, профессор, КазНИТУ
им. К.И. Сатпаева,

Республика Казахстан

Колесников А.В.,

канд. техн. наук.,

РХТУ имени Д.И. Менделеева,

Российская Федерация

Республика Казахстан
Алматы, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБАТЫВАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЛОЖНОГО СЫРЬЯ.....	12
1.1 Современное состояние технологии извлечения цветных металлов из упорного и сложного минерального сырья.....	12
1.2 Особенности современных сырьевых источников цветных металлов.....	15
1.3 Гидрометаллургические методы извлечения цветных металлов.....	18
1.4 Электрохимические методы, применяемые в гидрометаллургии.....	23
Выводы по 1 разделу.....	24
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ТРУДНОПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ	25
2.1 Методы исследования и применяемая аппаратура.....	25
2.2 Определение содержания тиосульфат ионов в водных растворах	27
2.3 Определение физико-химических характеристик концентрата.....	30
2.4 Полуколичественный рентгенофазовый анализ концентрата	31
2.4 Выводы по 2 разделу.....	34
3 ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ ТРУДНОПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ	35
3.1 Электровыщелачивание медно-цинкового концентрата	35
3.2 Определение оптимальных параметров электровыщелачивания медно-цинкового концентрата	36
3.2.1 Влияние концентрации щелочи.....	36
3.3 Анализ раствора электролита после электровыщелачивания концентрата методом ИК - спектроскопии	44
3.4 Исследование влияние плотности тока на извлечение меди и цинка при электрохимическом выщелачивании концентрата	48
3.5 Анализ раствора электролита после электровыщелачивания концентрата методом ИК - спектроскопии	59

3.6	Исследование влияния отношения жидкой фазы к твердой при электрохимическом выщелачивании концентрата	63
3.7	Анализ кека после электровыщелачивания концентрата методом ИК – спектроскопии	67
3.8	Изучение кинетики процесса выщелачивания	67
	Выводы по 3 разделу	73
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	74
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	76
	ПРИЛОЖЕНИЕ - А Список публикаций по теме исследований	84
	ПРИЛОЖЕНИЕ - Б Сертификат об участии в международной научно-практической конференции	85
	ПРИЛОЖЕНИЕ - В Электрохимическое выщелачивание меди и цинка из вторичного сырья	88
	ПРИЛОЖЕНИЕ - Г Применение электрохимического метода для извлечения цветных и благородных металлов из упорных сульфидных руд с применением сера-графитового электрода	90

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ Р 15.011-96 – Патентные исследования. Содержания и порядок проведения

ГОСТ 8.134-98 - Шкала рН водных растворов

ГОСТ 4328–77– Реактивы. Гидроксид натрия. Технические условия

ГОСТ 6709–72 - Вода дистиллированная. Технические условия

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применено следующие обозначения и сокращения:

ИКС – инфракрасная спектроскопия;

T: Ж – соотношение твердой фазы к жидкой при выщелачивании;

i - плотность тока, А/м²

v - скорость развертки потенциала, В/с

C- концентрация вещества, моль/дм³, М

pH – водородный показатель

t- температура, °С

τ - время, ч, мин, с

СГЭ – сера-графитовый электрод

DO - концентрация растворенного кислорода, мг/л

E_H - электропроводность, См/см

ω - скорость оборотов мешалки перемешивания, об. /мин

E_{Me} – степень извлечения металлов, %

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи). Одним из актуальных научных направлений становится исследование гидromеталлургических процессов, проводимых с использованием электрической энергии. Как известно, процессы электрохимического растворения и восстановления металлов широко используются в гидromеталлургических технологиях. [1]. В ряде исследований показано, что данный метод успешно используется в гидromеталлургии [2-5]. Основная трудность, возникающая при разработке гидromеталлургических технологий с использованием электрохимических методов, заключается в отсутствии фундаментальных данных о совместном воздействии химических реагентов и электрического тока на сложные структуры, как минеральные, так и металлические. В последнее время их широко применяют для изготовления изделий с целенаправленным формированием физико-технических свойств. Создается оборудование, позволяющее реализовать эти технологии с высокой эффективностью и наименьшими потерями ценных компонентов сырья, не говоря уже о снижении энергозатрат. Однако проблема использования электрохимических технологий для эффективной переработки сложного и тугоплавкого минерального сырья остается актуальной и привлекает повышенное внимание исследователей. [6-7].

В современной науке отсутствует ряд фундаментальных данных о структурных особенностях твердых и жидких фаз (минерального сырья, растворителей и твердых фаз после растворения, и др.), которые необходимы для прогнозирования поведения металлов, минералов и других химических соединений в ходе химических реакций, используемых в гидromеталлургии. Эти данные необходимы и при разработке эффективных технологий извлечения ценных компонентов из многокомпонентного сырья. Это обстоятельство существенно сдерживает создание эффективных гидromеталлургических технологий переработки бедных, сложных и низкосортных источников минерального сырья.

В настоящее время, несмотря на серьезные недостатки пирометаллургических методов и значительные преимущества гидromеталлургии [8-9], в производстве цветных металлов преобладают первые. По мере роста цен на энергоносители, истощения богатых или легкообогащаемых руд и повышения требований по охране окружающей среды в последние 20-30 лет значительно возрос интерес к процессам выщелачивания [10].

Анализ научно-технической литературы показал возросший уровень технологических разработок в области гидromеталлургии. Также повысилась роль фундаментальных работ в области гидromеталлургии для создания научной базы инновационных технологий. Литературные источники содержания, которые следует учитывать из основных имеющихся гидromеталлургических процессов, позволяют подобрать конкретный реагент для каждого вида рудного

материала в соответствии с его химическим и минералогическим составом. Например, большое развитие получает технология извлечения цветных металлов с помощью аммиачно-карбонатного выщелачивания [11-12]. Не снижается объем исследований по развитию и совершенствованию кислотного или окислительного выщелачивания [13-14]. При этом среди гидрометаллургических методов особое место занимает сернокислотное выщелачивание; давно и широко применяется для извлечения цветных металлов в различных схемах и вариантах [15-16]. В настоящее время кислотное выщелачивание с использованием термофильных бактерий широко применяется в Чили (рудники Чукикамата и Манса Мина), Бразилии, Южной Африке, Тасмании и Австралии [17]. Одним из направлений разработок является создание технологий, не требующих энергоемких стадий рудоподготовки.

Оценка современного состояния решаемой научно-технической задачи, исходя из вышеизложенного, такова: современные способы извлечения металлов в раствор из упорных руд основаны на сочетании традиционных технологических приемов, которые в настоящее время уже не удовлетворяют предъявляемым требованиям промышленного производства. Такие методы не обеспечивают эффективности извлечения металлов из сырья, снижения энергозатрат на тонну произведенного металла и уменьшения количества техногенных отходов.

Прохождение химических процессов на электродах вызвало интерес в силу ряда фактов. Например, известно, что соединения, полученные электроосаждением на катоде, могут отличаться необычностью физических свойств и/или атомно-кристаллическим строением, что часто сопровождается образованием метастабильных модификаций [18-19]. Это, в частности, приводит к стабилизации некоторых фаз, отсутствующих на соответствующих Р-Т (давление-температура) диаграммах состояния. Такой вывод предопределяет необходимость исследований катодных процессов, особенно в условиях, обеспечивающих прохождение сопряженной химической реакции. Однако, индуцированное электрическим током проведение сопряженных химических реакций недостаточно изучено. Особенно в части сопряженных химических реакции, протекающие только совместно при наличии единого реагента фактора, в качестве которого выступает элементарная сера. В нашем случае сера вступает в реакцию образования тиосоединений, которые участвуют в реакции растворения металлов из твердой фазы. При этом сера обеспечивает образование промежуточных соединений, значительно ускоряющих ход реакции растворения металлов.

Авторами работ [18-20] были проведены ряд экспериментов по электрохимическому извлечению цветных металлов с помощью совмещенных электрохимических реакций, в ходе которых одновременно проводилось получение выщелачивающего реагента и реакций перевода металлов в раствор. Электровыщелачивание цветных металлов проводилось в растворе гидроксида натрия, в котором получали выщелачивающие реагенты с помощью сераграфитового электрода.

Для новых событий качественного развития гидрометаллургии, химической промышленности это понимание будет играть решающую роль в признаках конкурентных сегментов рынка в 21 исследовании. Из краткого, приведенного выше рассуждения, достаточно очевидна сложность проблемы с использованием неорганических водных растворов в инновационных технологиях выщелачивания. Однако, трудности нашей задачи не ограничиваются этой проблематикой. Большую сложность представляет и выяснение механизма химических процессов на электродах, особенно на композитных. Эта задача в последнее время стала актуальной для прикладной науки.

Основание и исходные данные для разработки темы. Предпосылкой для данного исследования послужило отсутствие эффективной, экологически безопасной технологии переработки многокомпонентных упорных минералов.

Исходными данными послужили аналоги, представленные в исследованиях по применению композитных, сера-графитовых электродов [21-23], по разработке технологии электрохимического вскрытия многокомпонентного сырья с целью извлечения цветных металлов; и исследования по поведению сера-графитового электрода при электролизе [24-27].

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы. Состояние минерально-сырьевой базы металлургической промышленности Республики Казахстан в настоящее время не адаптировано к существующим металлургическим технологиям. Основу минерально-сырьевой базы Республики составляют полиметаллические, трудноперерабатываемые, низкосортные руды и наличие большого количества техногенных отходов. В Республике Казахстан практически отсутствует масштабная переработка металлических отходов, отходов бытовой и промышленной электроники, богатых по металлу отходов металлургической промышленности и машиностроения.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. Уровень планируемых научных исследований обеспечивается решениями задачи получения выщелачивающего агента параллельно с проведением реакции извлечения металлов в раствор. Уровень проведенных исследований подтвержден научными публикациями по теме диссертации.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что имеющиеся в науке сведения по таким исследованиям носят эпизодический и противоречивый характер. Эта проблема остается открытой и актуальной.

Анализ патентных поисков показывает, что в этой области имеются авторские свидетельства и многочисленные патентные работы. Способ получения ди-(β-цианэтил) сульфида / Авторское свидетельство SU 1657542, С 25 В 3/02. С 323/25 1991 [21]; Состав для изготовления серосодержащего электропроводного композиционного электрода / Инновационный патент № 21327 РК 2009 [22]; Способ изготовления серо-графитового электрода /

Инновационный патент №21223 РК 2009 [23]; Способ электрохимического извлечения цветных металлов из упорных сульфидных руд / Патент РК 27337 С25В, 1/100, С25С 1/00 2013 [24].

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. Метрологическое обеспечение выполненной работы определялось наличием современных методов физико-химического анализа, выполненных с использованием аттестованных методик, калиброванных приборов и средств измерений и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Лаборатория «Перспективные материалы и технологии» АО «КБТУ» по приоритетному направлению прошла процедуру аккредитации в системе аккредитации Республики Казахстан: лаборатория аккредитована на техническую компетентность и независимость и соответствует требованиям СТ РК ИСО/МЭК 17025-2007 "Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий" (Аттестат аккредитации №KZ.И.02.1380 от "25" апреля 2013 года).

Актуальность работы. Республика Казахстан располагает крупнейшими запасами руд, содержащих цветные и благородные металлы, однако с каждым годом испытывает возрастающие трудности, связанные с ухудшением качества добываемых и перерабатываемых руд и концентратов. Возрастает количество вторичного и техногенного сырья. Адаптация существующих технических приемов в гидрометаллургии к этому виду сырья не приводит к положительным результатам. Для повышения эффективности производства металлов в настоящее время требуются специфические нетрадиционные методы их переработки. Создание и разработка таких методов требует расширения и интенсификации исследований, которые должны служить базой для разработки принципиально новых, инновационных технологий.

Новизна темы заключается в разработке новой схемы электрохимической генерации выщелачивающего агента и установлении закономерностей протекания электрохимического выщелачивания сложного сырья, цветных металлов электролизом с сера-графитовым электродом в гетерогенной системе.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Перспективные материалы и технологии», АО «Казахстанско-Британский технический университет» в рамках грантового финансирования КН МОН РК по теме: «Разработка фундаментальных предпосылок развития гидрометаллургических процессов извлечения цветных металлов из металлосодержащего сырья с целью создания основ инновационных технологий», 2012-2014 гг., и «Развитие фундаментальных основ гидрометаллургических процессов с целью повышения эффективности извлечения металлов из комплексного и низкосортного сырья» (НИР № 0269/ ГФ4 от 12.02.2015г. на 2015-2017 годы), в рамках подпрограммы по приоритету «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции» на 2015-2017 гг.

Целью диссертационной работы является изучение условий использования процесса генерации реагентов на сера-графитовом электроде для

увеличения эффективности извлечения меди и цинка из многокомпонентного сырья в водный раствор.

Объект исследования – многокомпонентное сырье на основе меди и цинка месторождения Риддер-Сокольный.

Предмет исследований – Электрохимическое выщелачивание при помощи сера-графитового электрода для изменения физико-химических параметров водного раствора и реализации совмещенных электрохимических реакций для извлечения металлов в раствор при переработке многокомпонентного сырья.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом. Основные задачи диссертации:

К числу основных задач исследований относятся:

- информационно-патентный поиск по извлечению метода электрохимического выщелачивания цветных металлов из сложного многокомпонентного сырья;
- исследование закономерностей электровыщелачивания многокомпонентного сырья при электролизе со щелочными растворами;
- определение особенностей электровыщелачивания многокомпонентного сырья для цинковых и медных руд;
- определение концентрации вещества, определение влияния плотности тока, соотношение твердой фазы к жидкой и рН на извлечение металлов при выщелачивании;

Каждая решаемая задача логически связана с остальными и направлена на достижение общей цели, которой посвящена диссертационная работа.

Методологическая база. При выполнении диссертационной исследований были использованы физико-химические методы исследования растворов, твердых продуктов экспериментов и следующие типы приборов, оборудования и анализаторов:

- рентгеновский анализ конденсированных систем проведен на анализаторе D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА;
- ИК-спектроскопический метод исследования исходных твердых образцов, растворов до и после выщелачивания осуществляли на ИК-Фурье спектрометрах «BRUKER Alpha» и «Avatar 370»;
- рентгенофлуоресцентный анализ металлосодержащих образцов проводили на портативном анализаторе марки Alpha InnovX Systems;
- анализ металлов выполнен на атомно-абсорбционном спектрометре «ContrAA 300» “Analytic Jena”;
- для подготовки образцов использовалась многофункциональная модульная система Anton Paar Multiwave 3000;
- рН и электропроводность растворов после электровыщелачивания определялись на комбинированном модуле Metrohm 856.
- концентрация кислорода в растворе определялась на мультипараметровом измерителе SensIon 156

Положения, выносимые на защиту:

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- использования продуктов электролиза СГЭ для перевода металлов в растворимые состояние при электрохимическом выщелачивании металлов из сырьевого концентрата;
- результаты исследования по влиянию условий электрохимической генерации серосодержащих выщелачивающих компонентов на кинетику процесса выщелачивания металлов из многокомпонентного сырья;
- определение оптимальных условий извлечения меди и цинка из сырьевого концентрата месторождения Риддер – Сокольный.

1 ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБАТЫВАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЛОЖНОГО СЫРЬЯ

Применение существующих технологий в гидрометаллургии к сложному виду сырья приводит к усложнению технологических схем, снижению эффективности технологического оборудования и возникновению необходимости использования новых типов техногенных отходов. Возникла необходимость разработки инновационных технических приемов для сокращения технологических схем, использования существующих отходов различных промышленных производств и сокращения расходов энергии.

Указанные выше обстоятельства обосновали выбор направления исследований: изучение некоторых параметров и закономерностей электровыщелачивания металлосодержащего и вторичного сырья щелочными растворами при одновременной генерации выщелачивающего агента и извлечения металлов в раствор.

В качестве метода решения поставленной задачи выбран способ использования сера-графитового электрода под воздействием электрического сигнала для одновременного генерирования выщелачивающего агента и извлечения металлов в раствор в объеме одного агрегата.

Сопряженные химические реакции в мировой науке изучались только в ходе исследований коррозии. Для технологических нужд методы их использования в доступной нам литературе не обнаружено, что не позволило проводить сравнительную оценку.

Общая методика проведения исследовательской работы заключалась в обзоре методов электрохимического выщелачивания цветных металлов из сложного многокомпонентного сырья; исследование закономерностей электровыщелачивания металлосодержащего и вторичного сырья щелочными растворами при использовании сера-графитового электрода; определении особенностей электровыщелачивания металлосодержащего сырья, при изменении концентрации реагентов в растворе, изменении плотности тока, температуры, pH и др.

1.1 Современное состояние технологии извлечения цветных металлов из упорного и сложного минерального сырья

Как хорошо известно, из литературных данных по электрохимическим исследованиям, электрохимическая природа процесса определяется характером твердого вещества и жидкости (кристаллические образования, твердые растворы, однокомпонентные растворы, растворы сложной структуры и др.). Например, большинство сульфидов, которые представляют собой первичные источники для многих металлов (например, халькопирит, халькозин, и ковеллин для меди; галенит для свинца; сфалерит для цинка и т.п.), являются полупроводниками. Поэтому в научно – технической литературе существует ряд исследований, которые ставят во главу угла при осуществлении

электрохимических реакций транспорт электронов, а не ионов. Однако в [28] было показано, что постоянный ток в процессах прямого электролиза может быть объяснен ионной проводимостью жидкости. Однако во многих процессах, связанных с полупроводимостью выщелоченных минералов, электрохимические реакции были описаны многими авторами в терминах переноса электронов и влияния электронов на химические системы. Такую точку зрения на электрохимические процессы экспериментально обосновал М. Фарадей в своей работе [29].

Развитие взглядов М. Фарадея в современной науке имеет решающее значение для оценки современного состояния технологии извлечения цветных металлов из упорного и сложного минерального сырья. Это обстоятельство имеет важное значение еще и потому, что интенсивная разработка полезных ископаемых в XX веке привела к кардинальному изменению минерально-сырьевой базы металлургии Республики Казахстан. Практически исчерпаны все источники минерального сырья, адаптированного к существующим металлургическим, да и химическим технологиям, которые были созданы на базе теоретических взглядов на неорганические водные растворы, как на континуальные химические системы. Возникла необходимость диверсификации производства в горно-металлургическом комплексе. Требуется разработка новых технологий, которые обеспечат не только эффективную переработку существующего минерального сырья (высокое извлечение металлов из руд, повышение производительности основных переделов металлургической технологии, сокращение расхода энергии на тонну извлекаемого металла), но и охрану окружающей среды (значительно снижение отходов производства в виде выбросов газов, шлакоотвалов и других твердых отходов). Только на основе более реалистичного понимания структуры и структурных изменений конденсированных систем (твердых тел и жидкостей) возникает ситуация, когда можно разрабатывать инновационные технологические решения. В конце XX и начале XXI веках были созданы экспериментальные предпосылки для расширения фундаментальных исследований в этом актуальном научном направлении. Однако, поиск путей рационального использования невозобновляемых минеральных ресурсов и охране окружающей среды (которые тесно связаны между собой) остается насущно необходимым. Сочетание решений этих двух проблем диктуется канонами в естественнонаучных дисциплинах и состоянием металлургической науки. На международных научно - практических конференциях последних лет неоднократно высказывалось мнение, что объективной причиной недостатков в использовании минеральных ресурсов является, в частности, плохая проработка, как основных технологий, так и способов утилизации отходов металлургического производства из-за отсутствия научно-технического обоснования рациональных методов их переработки. Подчеркивалось, что усовершенствование технологических процессов переработки минерального сырья создаются на основе устоявшихся научных представлений, используемых в научно-техническом обосновании металлургических технологий. Например, в

производстве металлического алюминия, показатели эффективности металлургического производства оставляют желать лучшего. Выпуск 1 тонны алюминия приводит к образованию 2 тонн красного (отвального) шлама, 10 тонн пылевидных отходов, 21 тонны CO_2 (1,5 тонны CO_2 расхода углерода на тонну алюминия, 1,5 тонны при работе электролизеров, 18,0 тонн при производстве электроэнергии, от затрачиваемой на 1 тонну алюминия). Всего: 24 тонны отходов на одну тонну алюминия. Однако, вредные выбросы, связанные с производством электроэнергии, реагентов, флюсов и т. п., не всегда учитываются в подсчете выбросов на тонну металла. Не лучше ситуация и в других отраслях промышленности.

Понимание ситуации, которая сложилась в области минеральных ресурсов, необходимо усилить фундаментальные исследования для создания новых и эффективных способов эффективной переработки сложного полиметаллического сырья.

Анализ научной, технической и патентной литературы показывает, что исследования, как фундаментальные, так и технологические, направлены на решение задач, относящихся к отдельным типам сырья и специальным реагентным режимам технологических процессов. Очевидно, что при изучении технологии извлечения цветных металлов в процессах выщелачивания, сорбции и электролиза из сульфидного, окисленного, смешанного минерального сырья и концентратов, вторичного и техногенного сырья, как правило, не учитывается минералогическая особенность рудных проявлений. Особенно в части одноименных минералов, которые могут отличаться по своей химической активности в отношении химических реагентов и проявлять физические свойства, которые ведут к неполному их использованию в технологическом процессе. Не уделяется достаточно внимания взаимосвязи, взаимовлиянию в многокомпонентных системах, как в твердом виде при тонком взаимопроращении различных минералов, так и при выщелачивании, сорбции и электролизе. Из-за отсутствия комплексного подхода при исследовании термодинамики, кинетики и механизма реакций в сложных системах до сих пор не создан универсальный подход к решению проблем переработки современного минерального, техногенного и вторичного сырья в добывающей промышленности Казахстана.

Рассмотрение огромного количества имеющегося экспериментального материала показывает, что существует необходимость пересмотра существующих подходов для дальнейшего развития фундаментальных исследований в области химико-металлургического оборудования и технологии с целью создания инновационных технологических решений, позволяющих перерабатывать химически сложные и упорные минералы с высокой степенью экономичности и комплексности.

В научно-технической литературе отмечается масштабное и быстрое расширение круга систем, характерных для современной металлургической и химической технологий, находящих практическое применение (например, использование многокомпонентных растворов, сложных электролитов,

наноструктурированных электродов, композиционных электродов и т. п.). Отмечается развитие техники экстремальных параметров, что позволяет резко повысить эффективность инновационных технических решений. Актуальность проводимых нами исследований диктуется необходимостью интенсификации технологий на основании использования экспериментальных данных о структуре растворов и транспортных свойств в системе твердое - жидкость.

1.2 Особенности современных сырьевых источников цветных металлов

Анализ научной литературы, как за рубежом, так и в Республике Казахстан показывает, что в фундаментальных исследованиях и текущих публикациях по исследованиям, направленным на создание новых технологий переработки минерального сырья [30-32] в качестве научной базы новых технических решений и технологий используются традиционные фундаментальные данные о микроструктуре конденсированных систем.

Реализация обогатительных и металлургических технологий становится особенно затруднительной при вовлечении в переработку сложного и упорного в химическом отношении минерального сырья. Металлургия Казахстана столкнулась с этой проблемой уже к концу XX века. Это привело к неоправданному росту количества отходов металлургического производства (твердых, газообразных и жидких). Привело к неоправданному росту количества перерабатываемой руды на тонну выпускаемого металла, к неоправданному росту количества потребляемой энергии на производство одной тонны металла. В частности, при обогащении руд трудности вызываются отсутствием технических приемов для переработки сырья, где одноименные минералы имеют различные электрофизические свойства. Такие руды характерны, например, для большинства месторождений Восточного Казахстана.

Не лучше обстоит дело с комплексным использованием минерального сырья и в других районах Казахстана. Так, например, в Центральном Казахстане по данным ТОО «ФМЛ Казахстан», г. Астана на душу населения добывается и перерабатывается более 100г минерального сырья в год, из них 95 % идет в отходы. Это самые высокие техногенные нагрузки в Казахстане. Ежегодно образуется около 1 миллиарда тонн промышленных отходов, из которых 400 миллионов тонн образуется в Центральном Казахстане (Карагандинская, Акмолинская и Павлодарская области). Содержание одной тонны отходов обходится стране в 0,85\$ на тонну отходов. Ущерб от промышленных отходов только для Центрального Казахстана ориентировочно оценивается в 0,4 млрд \$. Отсутствие инновационных технологий утилизации техногенных отходов обусловлены затруднениями при переработке подавляющего количества типов техногенных месторождений минерального сырья. Это вызвано недостаточной фундаментальной проработкой аспектов минералогического строения минералов, образованных в ходе технологической переработки или продуктов, устойчивых к технологическому воздействию [33]. Большие затраты и недостаточная эффективность технических решений в гидрометаллургии

вызваны устаревшими фундаментальными представлениями о микроструктуре неорганических водных растворов и недостаточной проработкой вопросов, связанных с влиянием на микроструктуру водных растворов различных энергетических воздействий [34-37].

Снижение количества запасов высокочистых руд приводит к развитию технологий извлечения цветных, благородных и редких металлов из упорных руд. В научно-технической литературе упорными рудами называются руды, из которых традиционными выщелачивающими реагентами невозможно получить высокие выходы ценных металлов, что также вызывается отсутствием должного анализа микроструктуры и субмикроструктуры исходного сырья.

В последние годы возникла острая необходимость в разработке технологий эффективного и экономичного извлечения металлов из вторичного сырья. Электрическое и электронное оборудование занимает большую долю рынка. Амортизация оборудования и увеличение замены устаревшего электронного оборудования в объеме очень значительны. В результате такой замены образуется большое количество отходов электрического и электронного оборудования. В глобальном масштабе наибольшая доля отходов с таких рынков приходится на бытовую технику (43 %), далее следуют ИТ и телекоммуникационное оборудование (40 %), потребительское оборудование (например, телевизоры, радиоприемники, видеокамеры) (8 %), мелкая бытовая техника (3 %) и электрические и электронные инструменты (3 %) [38]. В Европейском Союзе (ЕС) ежегодно образуется около 8 млн тонн таких отходов, причем прирост составляет 3–5 % [39]. Во всем мире ежегодно образуется около 20–50 миллионов тонн электрических и электронных отходов. Это количество является значительным с точки зрения содержания опасных веществ, таких как тяжелые металлы и пластмассы. Однако этот вид отходов является источником ценных компонентов, включая 0,1 % Au, 0,2 % Ag, 20 % Cu и 4 % Sn. В отличие от этого, содержание золота в первичном материале составляет 2–5 г/т. Поэтому отходы следует рассматривать как ценное вторичное сырье [40].

В настоящее время большинство исследовательских работ [41 - 45] посвящено переработке печатных плат из использованных компьютеров. Основная причина заключается в том, что эти платы рассматриваются как "высококласное вторсырье". Печатные платы широко используются не только в компьютерах, но и почти во всех электронных устройствах, таких как телевизоры, мониторы и радиоприемники. В результате растет внимание к переработке печатных плат от используемых компьютеров. В то же время содержание металлов в "низкосортном" сырье остается намного выше, чем в основном сырье (руде). Это убеждает в необходимости использования данного вторичного сырья.

Анализ состояния исследований в области разработки инновационных технологий для использования в промышленности сложных, упорных и некондиционных источников металлов показывает, что исследования в этой области металлургии становятся все более актуальными. Выполняемые в мире разработки новых приемов для извлечения металлов из многокомпонентного и

сложного сырья до сих пор имеют в качестве научной базы фундаментальные представления о конденсированных системах, заложенные в науку в конце XIX и начале XX века. Когда для преодоления трудностей в получении многих металлов (алюминия, титана, платины и др.) были задействованы специалисты в естественнонаучных дисциплинах, которые своими фундаментальными исследованиями внесли решающий вклад, в частности, в гидрометаллургию легких и редких металлов.

Громадный рост промышленного производства металлов различного назначения и свойств привел к росту исследований в области металлургии. Это породило узкую специализацию работников металлургической науки, что привело к уменьшению внимания к фундаментальным исследованиям, призванным создать научную базу для технологий по переработке сложного минерального сырья.

На современном этапе фундаментальные исследования в области строения и свойств конденсированных систем играют преобладающую роль в создании новых научных основ металлургического производства.

Создание экологически безопасных производств, разработка и внедрение малоотходных и безотходных процессов, обеспечивающих комплексное использование сырья, является в технологии цветной металлургии одной из важнейших задач и приобрело в последние годы приоритетное значение. В настоящее время большинство научных разработок, которые опубликованы за последнее время, в области обогащения и металлургической переработки руд так или иначе связаны с проблемами извлечения металлов из упорных руд.

Многие технологии, применяемые в производстве цветных металлов, уже не отвечают требованиям современной экологии, экономики и комплексного использования минерального сырья. Известные методы сухой плавки на действующих металлургических предприятиях характеризуются большими выбросами вредных газов и отходов, которые загрязняют окружающую среду.

Повышение эффективности извлечения цветных металлов из минерального сырья и последующего получения малорастворимых соединений (гидроксидов, сульфидов, солей неорганических и органических кислот) или металлических фаз может быть достигнуто путем комбинации процессов, характерных для различных стадий гидрометаллургических технологий. Совмещение позволяет, помимо прочего, снизить затраты на энергию и материалы, эффективно использовать сырье, повысить выход целевого продукта и, в некоторых случаях, упростить производственное оборудование и конструкцию процесса [46].

При разработке технологий для переработки вторичного металлического сырья также необходимо учитывать строение на микроуровне сплавов, которые составляют основную часть металлических отходов. Отдельные сплавы, например латунь, отличаются большой химической стойкостью к внешним воздействиям и не вступают в химическое взаимодействие с другими веществами без предварительной активации. Т. е., исследование микроструктуры исходных материалов является необходимой предпосылкой для

повышения экономических показателей технологии утилизации вторичных источников металлов.

1.3 Гидрометаллургические методы извлечения цветных металлов

Металлургическая минерально-сырьевая база в Республике Казахстан состоит из комплексных низкосортных руд. Такое положение складывается и в других странах с развитой горнодобывающей промышленностью. Однако, как показывает анализ мировой научно-технической литературы, все усилия исследователей направлены на поиски рационального использования источников металлов с помощью традиционных подходов к анализу вещественного состава сырья, с традиционным комбинированием технических приемов для повышения извлечения металлов из сырья и снижения энергозатрат на производство тонны металла [47 - 61]. Ниже приведены примеры создания инновационных технических решений в гидрометаллургии.

В предложенном методе [62] способ включает предварительную обработку азотной кислотой сульфидных медных руд и концентратов, содержащих значительные количества меди и железа, для извлечения меди, серебра и золота, содержащихся в руде. В работе [63] механизм нарушения химической стабильности основных сульфидных минералов медно-цинковых руд под влиянием электрохимической обработки хвостовых вод, основана изучении скорости растворения минералов, их поверхностного химического состава и структуры, удельной поверхности минералов, продуктов их растворения и их последующей кристаллизации (новообразованных фаз) из полученного раствора. В результате опытов установлено увеличение скорости растворения халькопирита, сфалерита и пирита при использовании продукта электролиза отвальной воды в 2,8-7,3 раза, по сравнению с раствором серной кислоты. Установлен механизм действия электрохимически очищенных сточных вод, характеризующихся высокой концентрацией кислорода и активного хлора.

В работе [64] предложен способ извлечения цинка из пылевидных отходов металлургического шлака, полученного при производстве латуни. Определены условия проведения процессов выщелачивания и электролиза, с возможностью возврата раствора выщелачивания в голову процесса. Метод [65] представляет собой метод анодирования сплавов в кислом электролите с помощью электрического тока. Анодное окисление сплавов проводится в кислых электролитах, содержащих 150 г/л H_2SO_4 +50 г/л HCl . Процесс осуществляется при плотности постоянного тока 250 - 300 mA/cm^2 и температуре 20 - 40°C. Технический результат заключается в значительном увеличении скорости анодного окисления до 250 - 315 $mg/cm^2/ч$. Относительно низкая стоимость переработки сырья и возможность получения высококачественной продукции со значительно более высокой рыночной стоимостью являются привлекательными особенностями разрабатываемого процесса. По сравнению с традиционными методами, эта технология позволяет перерабатывать низкосортное сырье и решает проблему утилизации. В целом, предложенный гидрометаллургический

метод позволяет более экономно использовать природные и энергетические ресурсы [66].

Современные научные данные и изменение отношения ко многим электрохимическим процессам в различных химических системах позволили решить некоторые предпосылки для разработки гидрометаллургических процессов извлечения металлов из различных минералов и вторичного сырья. В основу исследований было положено использование сопряженных электрохимических реакций в процессе растворения цветных металлов из металлосодержащего сырья. Это обусловило необходимость выяснения ряда особенностей преобразований в ходе процесса выщелачивания, которые могут происходить как в твердых, так и жидких фазах; выяснение особенностей взаимодействия металлов и их соединений с раствором при наложении разности потенциалов; влияние параметров процесса выщелачивания на взаимодействие компонентов раствора и т.д. Поскольку в данном исследовании используются сопряженные химические реакции при электрохимическом растворении соединений цветных металлов из сырья, практическая задача заключается в установлении взаимосвязи между макроскопическими свойствами сложных растворов и структурой твердой системы, участвующей в реакции растворения. К сожалению, физико-химические свойства концентрированных и многокомпонентных растворов изучены недостаточно хорошо. Кинетика химических реакций классифицирует химические реакции в зависимости от того, какие частицы (молекулы, ионы, атомы и свободные радикалы) участвуют в элементарных действиях реакции. Выделяют три основных типа реакций: 1) молекулярная (протекает между насыщенными молекулами), 2) цепная (включает промежуточное образование свободных радикалов или атомов) и 3) ионная (протекает с участием ионов). Свою лепту в усложнение изучаемых реакций вносит и способность серы к образованию сложных структур, например, тиосульфатов различного химического состава.

В связи с этим необходимо расширение наших знаний о природе электрохимических процессов, происходящих в сложных системах, характерных для гидрометаллургических способов извлечения цветных, благородных и редких металлов из минерального сырья. Однако для этого необходимо обеспечить знание процессов, происходящих на границе минерал – электролит, обеспечить понимание структуры исследуемых неорганических водных растворов; определить структурные изменения в твердых системах после обработки выщелачивающим агентом и влияние физико-химических факторов на изменение структуры исследуемых систем.

В мировой научной практике создания инновационных технологических решений в металлургии доминируют подходы, основанные на традиционных физико-химических представлениях о микроструктуре неорганических водных растворов. В то же время стало ясно, что традиционных подходов, усиливающих миграцию металлов из фазы в фазу в технологических процессах, недостаточно. Поэтому широкое развитие начали получать исследования, связанные с воздействием различных физических факторов на реакционную способность

составляющих минерального сырья и на активацию перевода металлов в раствор (расплав) для дальнейшего извлечения в компактный металл.

Исследователи, работающие в области создания инновационных металлургических технологий, используют широкий спектр физических воздействий на перерабатываемое минеральное сырье или выщелачивающие агенты для повышения эффективности металлургических процессов – от механохимических до фотоэлектрических. При этом могут быть получены неоднозначные результаты энергетического воздействия. Например, утверждается, что воздействие ультразвука проявляется в увеличении общей скорости реакции и не изменяет механизм выщелачивания. Ультразвуковая обработка способствует повышению содержания растворенного кислорода, что влияет на ход химического процесса. Например, в работах [67 - 70] высказано мнение, что фотоэлектрохимическая обработка растворов приводит к образованию кластеров, которые влияют на механизм реакции растворения. Это может происходить и при обработке растворов контактной неравновесной низкотемпературной плазмой,

В частности, широко изучались электрохимические процессы с использованием токов с различными параметрами и формами электрических волн. При этом проводят не только электрохимические процессы в общепринятом понимании этих технологий, но и ведут активацию исходного материала электровоздействием в отдельной активационной камере с помощью электроимпульсов различной частоты и амплитуды. Варьируется и катодная, и анодная плотности токов. Анодная плотность тока была в 10 раз выше катодной для уменьшения выделения H_2 и предотвращения образования на аноде полисульфидов. Продолжаются исследования по применению постоянного тока, причем с повышением плотности тока до $1000-2000 A/m^2$ и выше. Продолжаются исследования и по применению электромембранных процессов, которые в некоторых случаях демонстрируют высокую эффективность. Отмечается, что в ряду электрохимических процессов особое место занимают электромембранные процессы (электродиализ и мембранный электролиз) как процессы, отличающиеся высокой селективностью и обеспечивающие избирательное выделение ионов определенного типа и получение новых химических соединений». Мембранная технология, несомненно, обладает большим потенциалом, поскольку уменьшает количество технических растворов, повышает селективность извлечения металлов из раствора, исключает использование токсичных веществ, регенерирует многие реагенты, и, самое главное, позволяет обеспечить высокую чистоту получаемых соединений [71].

Исследования закономерностей протекания химических процессов в различных растворах и электролитных системах до сегодняшнего дня остаются актуальнейшей проблемой. Следует отметить изменение взглядов на химические взаимодействия не только в жидких, но и твердых системах. На основании экспериментальных данных и физико-математического анализа в [72] делается примечательный вывод: Природа и механизм образования "ионных" кристаллов делают их молекулярными кристаллами. Модель молекулярной структуры

ионных кристаллов основана на гипотезе о том, что структурной единицей материи является примитивная двухатомная молекула. Молекулы являются строительными блоками "ионного" кристалла. Ионная структура представляет собой кристаллическую решетку с молекулами в качестве узлов, а двухэлектронные орбитали молекул точно соответствуют центрам узлов решетки. Формирование кристаллической структуры происходит за счет электростатической направленной силы между зарядом атомов, образующих молекулу, с одной стороны, и зарядом электронов на молекулярных орбиталях - с другой.

Приводятся данные о том, что проводимость всех твердых тел обуславливается движением электронов, направление которого совпадает с направлением внешнего электрического поля. Т.е., при разработке электрохимических технологических процессов необходимо учитывать и особенности электропроводности твердых тел – различных химических соединений, содержащихся в твердом теле.

Большое значение начинают приобретать и более реальные представления о структуре металлов и сплавов, их взаимодействие с жидкими системами и поведение при фазовых переходах первого рода. Например, в работе [73] профессора В.С. Крапошина показано, насколько важно знать структуру твердых сплавов и металлических расплавов, включая монометаллические расплавы. Без таких фундаментальных исследований было бы практически невозможно создать инновационные технологии гидрометаллургии или применить нанотехнологии для производства широкого спектра неорганических и органических материалов.

Современные данные научно-исследовательской литературы и наши экспериментальные [74-76] по исследованию структурных особенностей конденсированных систем послужили исходными позициями в работе по данной теме. В качестве основы для инновационной технологии извлечения металлов из металлосодержащего сырья мы использовали процесс, в котором в одном реакторе одновременно протекают реакции образования раствора выщелачивания и растворения металлов из исходных продуктов. При этом показано, что выщелачивание (на примере Cu) ускоряется с повышением плотности тока и температуры. В изучении электрохимических процессов особое место занимает перенос металлов электрическим током в растворы различного химического состава, или электрохимическое выщелачивание. В основном эти исследования относятся к рассмотрению химических процессов, которые происходят под действием электрического тока различных параметров и в различном аппаратном оформлении. Большое количество исследований проведено [77] по применению электрохимических процессов на переменном токе. Можно утверждать, что сегодня экспериментально продемонстрирована возможность эффективного использования электрических токов различных параметров в качестве своеобразного «химического агента» для смещения стехиометрии в нужном направлении. Кроме того, применение переменного тока меняет структуру растворов и осадков, обеспечивая, например, асимметрию

гидратных оболочек, способствующую извлечению элементов в жидкую фазу. Имеется достаточное количество работ, которые экспериментально демонстрируют полезность применения нестационарных воздействий на систему электрод-раствор [78]. Аналогичное положение отмечается в работе [79] для технологического применения нестационарных воздействий: «...фундаментальные исследования влияния пульсации и вибрации на основные процессы химической технологии (кроме экстракции жидкость-жидкость) пока не многочисленны. Изучение влияния электромагнитных полей носит в настоящее время в основном качественный характер...». Существует достаточно большое количество исследований по выяснению механизма воздействия электрического тока на системы с поверхностно активными веществами [80 - 82].

Обзор широкодоступной экспериментальной литературы свидетельствует о необходимости пересмотра существующих подходов для дальнейшего развития фундаментальных исследований по химико-металлургической тематике и технологиям с целью создания производств инновационных технических решений, позволяющих перерабатывать химически стойкое сырье и минералы с высокой экономической эффективностью и сложностью. Наличие большого экспериментального материала по физическим методам интенсификации гидрометаллургических процессов дает основание к проведению исследований в области структурных преобразований в конденсированных системах под влиянием физических факторов, что неизбежно приведет к пересмотру ряда фундаментальных положений в естественно – научных дисциплинах.

В настоящее время конкурентоспособность и рентабельность производства цветных металлов в основном базируется на сочетании традиционных методов добычи с новыми технологиями: кучным и электролитическим выщелачиванием, электрохимической экстракцией и гидрометаллургической обработкой растворов, в связи с чем необходим поиск другого инновационного решения.

В силу специфики состава исходного сырья производство цветных и черных металлов обычно сопровождается образованием больших количеств высокотоксичных отходов производства, причем в таких отходах, как правило, происходит концентрирование сопутствующих металлов. В настоящее время в мире наблюдается истощение запасов многих металлических полезных ископаемых, ухудшение условий добычи и геологического развития, а также ухудшение экономических и географических условий развития. Примерно половина разведанных месторождений с разведанными запасами условно нерентабельны в условиях рыночной экономики или нерентабельны даже в случае их разработки. Такая ситуация указывает на необходимость комплексной разработки рентабельных месторождений и вовлечения в оборот отработанных полезных ископаемых.

Нами проводятся исследования по применению совмещенных электрохимических реакций для повышения эффективности извлечения металлов из сложного и упорного многокомпонентного сырья, для сокращения

технологического цикла в цепи минерал – металл, для снижения затрат на производство дорогих химических реагентов и для утилизации больших отходов нефтедобывающей промышленности [83-85].

Несмотря на все более усиливающиеся работы по совершенствованию гидрометаллургических процессов, исследования продолжают испытывать нехватку фундаментальных представлений: плохо исследуются микроструктура неорганических водных растворов и ее изменение под воздействием различных физических и физико-химических факторов, недостаточно полно исследованы особенности влияния физических и физико-химических факторов на поведение металлов на границе минерал – раствор, недостаточно полно исследовано влияния генезиса химически одинаковых минералов при фазовых переходах твердое – жидкость.

1.4 Электрохимические методы, применяемые в гидрометаллургии

Проблема извлечения металлов из различных минералов с помощью электрической энергии становится все более актуальной, поскольку в научном сообществе накоплен большой экспериментальный материал, демонстрирующий технологический потенциал электрохимических процессов. С другой стороны, фундаментальные вопросы остаются нерешенными и сдерживают развитие в плане повышения эффективности электрохимической технологии и снижения энергозатрат на извлечение металлов. Она особенно подходит для переработки сложных, тугоплавких минералов, техногенного и вторичного сырья. Безусловно, все эти проблемы относятся к естественнонаучным дисциплинам, однако некоторые из них было нужно решать в ходе выполнения поставленной научно-технической задачи: применение совмещенных электрохимических реакций в гидрометаллургических процессах переработки сложного и упорного сырья. [1]. Это обусловлено параллельно идущими в объеме одного агрегата реакциями получения выщелачивающего реагента и извлечения различных металлов в раствор. Наличие ряда цветных и благородных металлов в исходном сырье также требует учета особенностей извлечения отдельных металлов в раствор. [6, 7].

В научно-технической литературе мало информации о механизме химических превращений в таких условиях. Известно также, что минеральные слои одного и того же химического состава имеют различные электрофизические свойства, что оказывает существенное влияние на реализацию технологического процесса [86, 87]. Также известно, что в минеральных образованиях могут находиться ассоциации различных металлов, которые могут образовываться в результате ретроградного распада химических систем при формировании рудных образований. Исследование поведения этих ассоциаций при выщелачивании минерального сырья с применением электрохимических методов также представляет практический интерес (особенно, если учесть сложность структуры этих ассоциаций даже в бинарных металлических системах, где на диаграмме состояния присутствуют эвтектики, перитектики, твердые растворы, интерметаллические соединения и т.п.). Известно, что

электрические сигналы различных параметров и форм могут быть использованы для усиления электрохимических процессов с участием металлических систем, в частности, переменные токи могут повысить эффективность анодного растворения металлов [88, 89] и привести к растворению металлов, которые обычно устойчивы к реагентам в неорганических водных растворах [90, 91].

Выводы по 1 разделу

1. Анализ существующих научно-технических данных свидетельствует о том, что металлургическая минерально-сырьевая база Казахстана принципиально изменилась, так как основу составляют химически сложные и трудноперерабатываемые полиметаллические руды, а недостаточное знание их свойств, включая физико-химические взаимодействия между различными формами химических соединений в минералах, затрудняет разработку инновационных решений по извлечению металлов.

2. Одним из актуальных научных направлений становится исследование гидрOMETаллургических процессов, проводимых с использованием электрической энергии для выщелачивания.

3. На основании анализа научной и патентной литературы и сделанных в ней выводов было определено, что исследование восстановления металлов путем электрохимической генерации является оправданным.

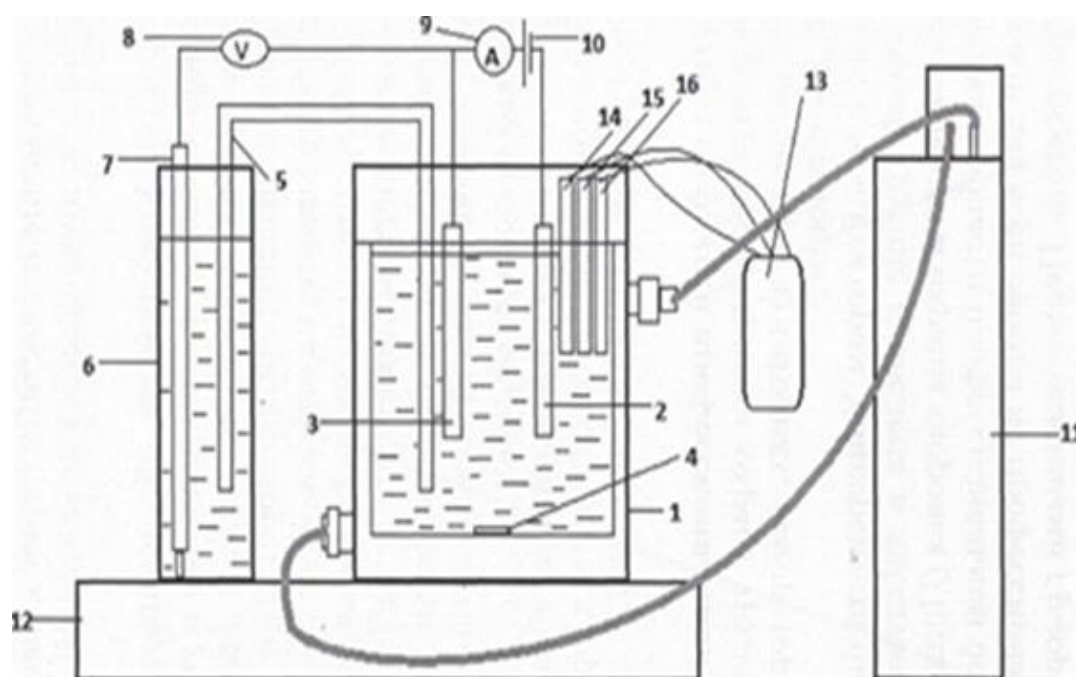
4. Предложенная методика совмещенных электрохимических процессов на разных электродах позволяет по новому подойти к проблеме переработки сырья различного состава и сложности.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ТРУДНОПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ

2.1 Методы исследования и применяемая аппаратура

Эксперименты проводили в реакционной ячейке (рисунок 1) [92]. Ячейка имеет систему из трех электродов, состоящую из рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода. В качестве рабочего электрода использовали сера-графитовый электрод, в котором соотношение серы и графита 65:35 %. Электродом сравнения был хлорсеребряный электрод, а вспомогательным электродом - графитовый электрод. Объем гидроксида натрия в реакционном сосуде составил 150 мл. Масса навески 15 г, Соотношение Т:Ж варьировали в диапазоне от 1:6 до 1:12. Плотность тока от $i - 50 - 250 \text{ А/м}^2$, скорость перемешивания 480 об/мин., время электровыщелачивания 6 часов.

Пробы для анализа отбирали каждый час и измеряли рН, потенциал катода (сера-графитового электрода) - E^0_k , проводимость раствора-Eh, концентрацию растворенного кислорода (DO) с помощью модуля проводимости 856, модуля рН 867 "Metrohm" (Швейцария), портативного анализатора SensIon 156 фирмы "НАСН"(США). Количество меди и цинка, перешедших в раствор определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра «contrAA 300» Analytik jena.



- 1 – ячейка; 2 – анод графитовый электрод; 3 – катод сера-графитовый электрод; 4 – магнит к магнитной мешалке; 5 – стеклянный мостик; 6 – стакан с раствором гидроксида натрия; 7 - хлорсеребряный электрод; 8 – иономер; 9 – амперметр; 10 – источник тока; 11 – термостат; 12 – магнитная мешалка; 13 – мультипараметровый измеритель (SensIon 156); 14 – электрод для измерения рН среды; 15 - электрод для измерения концентрацию растворенного кислорода; 16 - электрод для измерения электропроводности.

Рисунок 1 - Схема лабораторной установки для электрохимического выщелачивания.

Сера-графитовый электрод готовили по схеме, приведенной ниже [93].

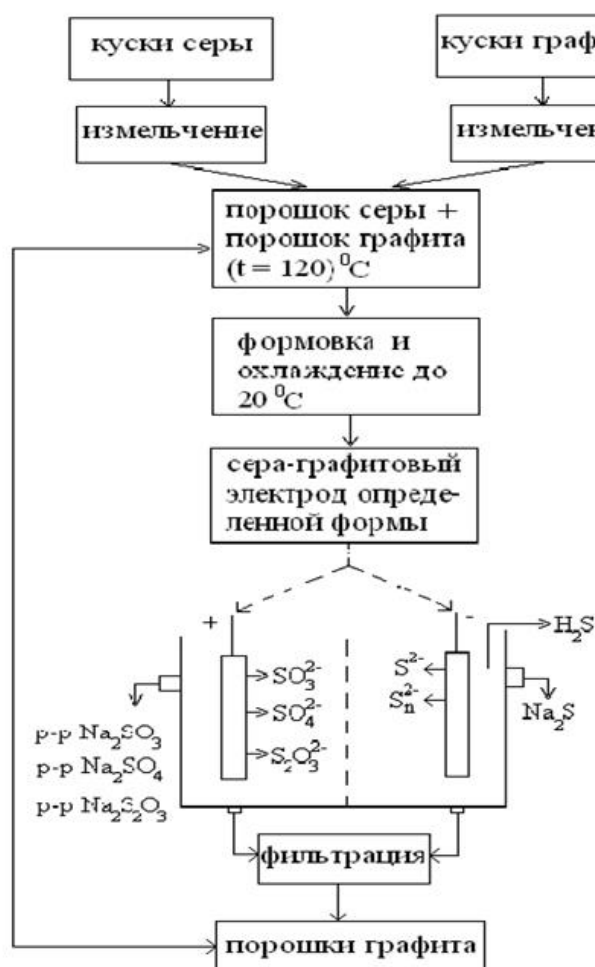


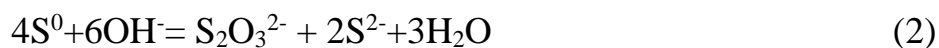
Рисунок 2 - Принципиальная технологическая схема изготовления сера-графитового электрода

Неорганический водный раствор натриевой щелочи для перевода металлов из сырья в раствор был выбран из-за особенностей поведения соединений металлов с продуктами окисления серы, среди которых основу составляет тиосульфат. В работе [4, стр.12] отмечено, что к области существования элементарной серы примыкает довольно широкая область почти во всем диапазоне рН тиосульфатных соединений с формальной степенью окисления серы +2.

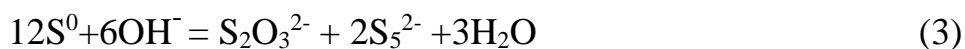
Так, в кислых растворах тиосульфат разлагается:



а в щелочных растворах, напротив, возможно его образование при определенных условиях и высокой температуре:



Помимо тиосульфата на диаграмме кружком выделена область существования (рисунок 3) пентасульфид-иона, который может образовываться при растворении серы в слабощелочных растворах:



Другие сульфиды образуются в специальных условиях и менее стабильны, чем пентасульфид-ион.

Таким образом, последовательный окислительно-восстановительный ряд для соединений серы следующий:

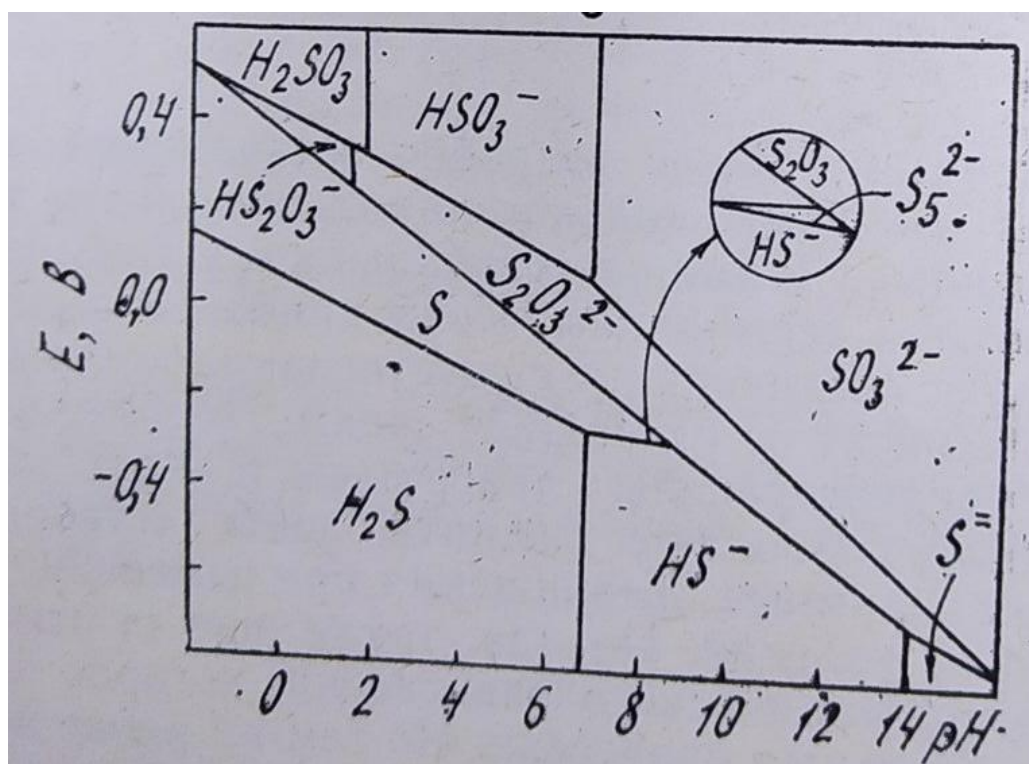
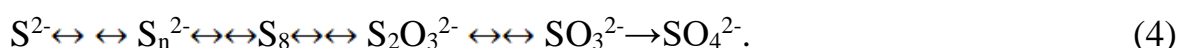


Рисунок 3 - Диаграмма E-pH системы S-H₂O t=25 °C, для метастабильных состояний

2.2 Определение содержания тиосульфат ионов в водных растворах

Тиосульфат натрия в присутствии в водных растворах определялись методами прибавления к водному раствору глицерина в количестве 5% (по объему), осадок отфильтровывали и промывали.

Из фильтрата отбиралась аликвота в объеме 10 мл в коническую колбу; далее прибавлялось 5 мл раствора формалина, 10 мл уксусной кислоты, 1–2 мл раствора крахмала. Содержимое колбы титровалось раствором йода до постоянного синего окрашивания. Количество израсходованного раствора йода

на титрование соответствует содержанию ионов $S_2O_3^{2-}$.

Реакция окисления ионов $S_2O_3^{2-}$ идет по уравнению:



Содержание тиосульфат-ионов (x) в мг/л вычисляли по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K_1 \cdot 200 \cdot 1000 \cdot 1,121}{V \cdot V_1} \quad (6)$$

где a – объем 0,01 н раствора йода, израсходованного на титрование, мл; K_1 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к 0,01 н; V – объем анализируемого раствора, мл; V_1 – объем части фильтрата, отобранной для этого определения, мл; 1,121 – количество $S_2O_3^{2-}$, эквивалентное к 1 мл 0,01 н раствора йода, мг.

Ниже приведены результаты анализов образования тиосульфата натрия в водном растворе после электровыщелачивания.

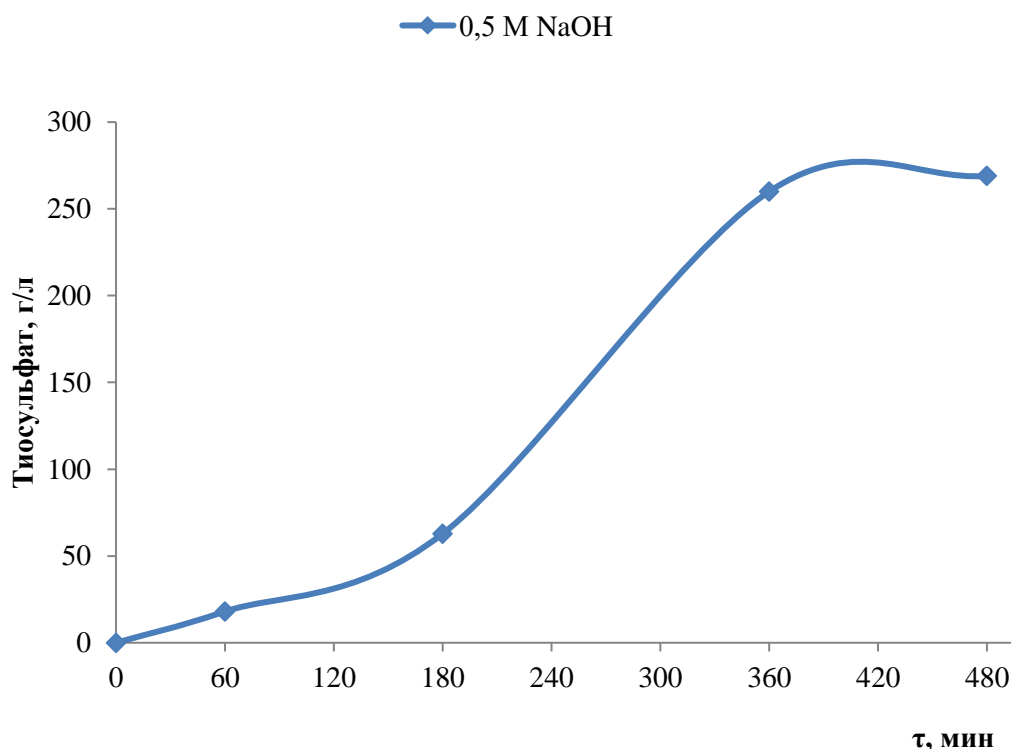


Рисунок 4 – Образование тиосульфата в зависимости от времени при концентрации 0,5 М гидроксида натрия

На рисунке 4 показано количество образования тиосульфата натрия в зависимости от времени. Содержание в растворе тиосульфата возрастет от 18 г/л до 269 г/л в течение 480 минут.

На рисунках 5–7 показаны результаты изменения рН раствора и зависимость образования тиосульфата натрия от количества пропущенного электричества через водный раствор.

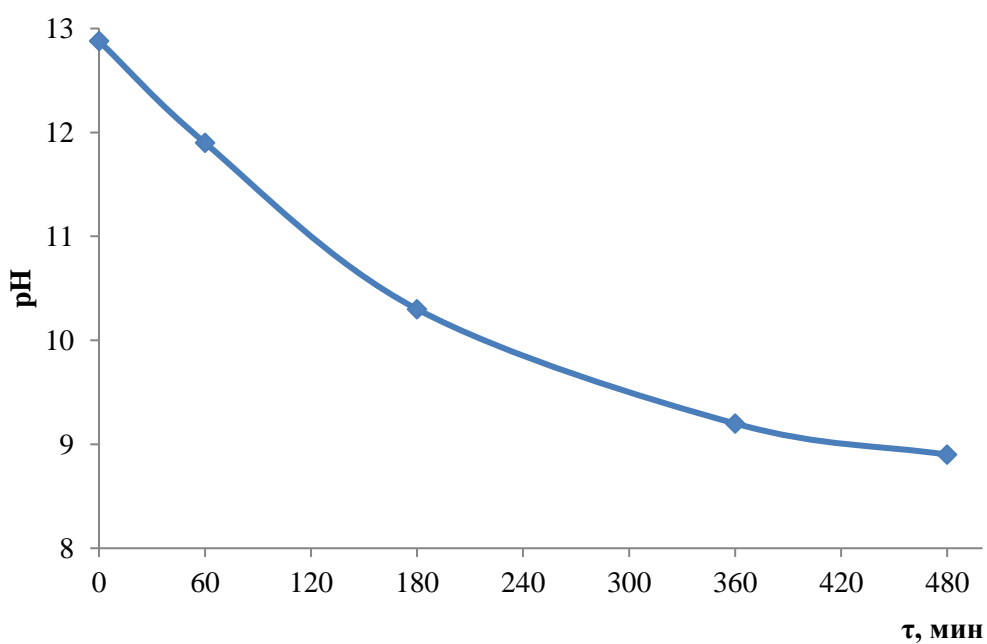


Рисунок 5 - Изменение рН раствора в зависимости от времени при концентрации 0,5 М гидроксида натрия

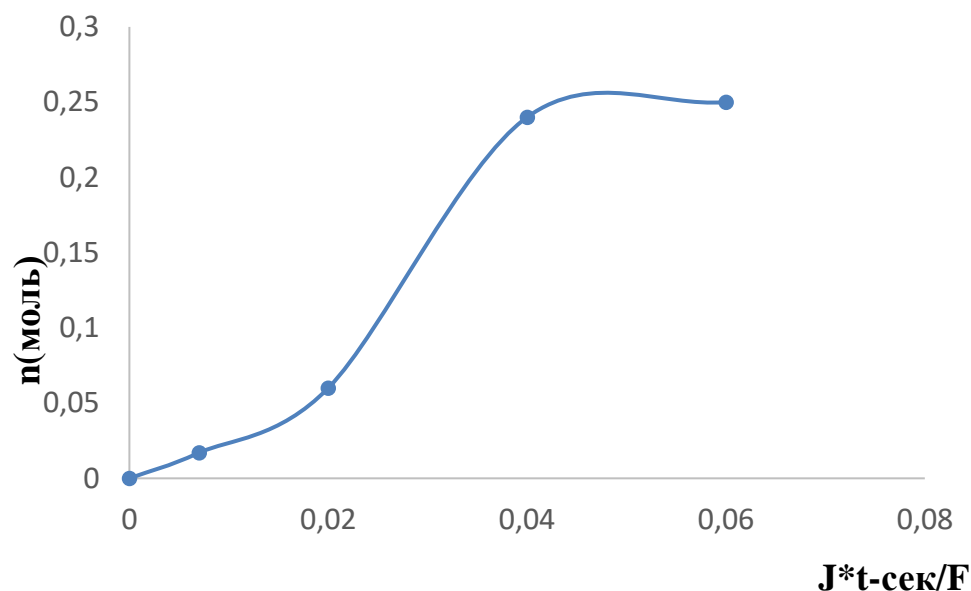


Рисунок 6 - Количество тиосульфата в зависимости от количества электричества, пропущенного через раствор

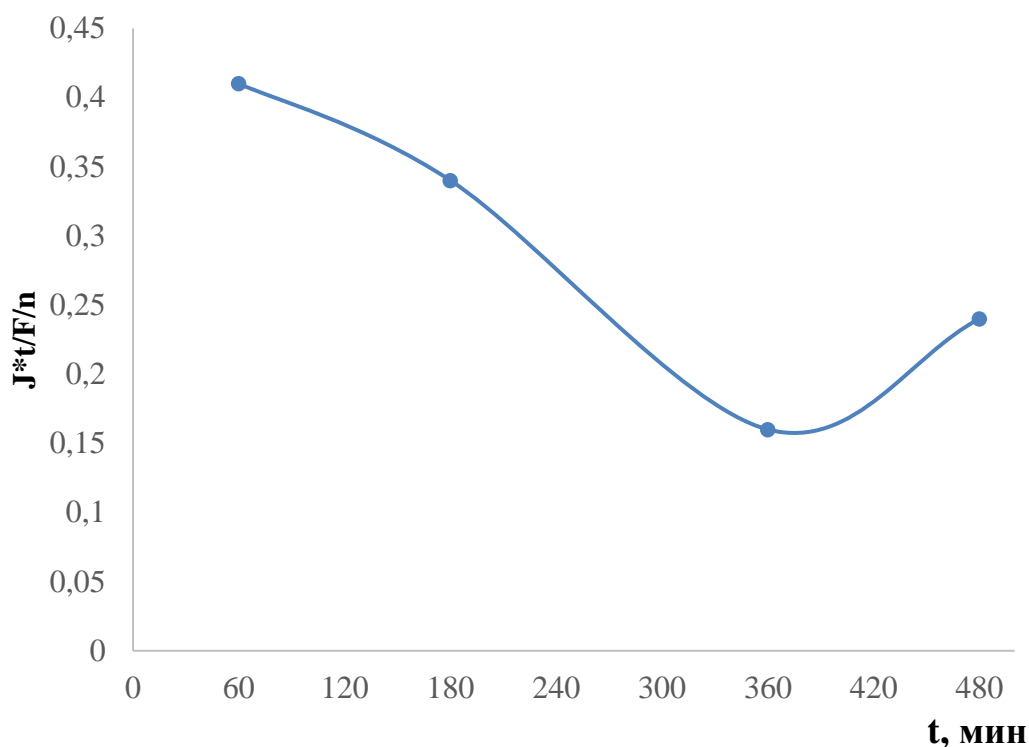


Рисунок 7 - Количество пропущенного тока через раствор тиосульфата в зависимости от времени

Таким образом данные, которые были получены в результате исследований, можно прийти к выводу, что образуемое количество тиосульфата натрия имеет прямую зависимость от количества пропускаемого через раствор электричества.

2.3 Определение физико-химических характеристик концентрата

Медно-цинковый концентрат получали из месторождения Риддер-Сокольный, имеющего химический состав, масс. %: Cu – 13,99; Fe – 28,21; Pb – 11,28; Zn – 4,33, который был предоставлен недропользователем этого месторождения ТОО «Казцинк», Риддер горный-обоганительный комплекс.

Перед экспериментами по выщелачиванию металлов был проведен анализ исходного концентрата. Спектры твердых образцов были получены на ИК-Фурье спектрометре Avatar 370 в спектральном диапазоне $4000-250 \text{ см}^{-1}$ от препарата, суспендированного в вазелиновом масле в окне KRS-5, а в качестве спектра сравнения был взят спектр вазелинового масла. Приставка для эксперимента: Transmission E.S.P. На рисунке 8 представлен спектр исходного концентрата.

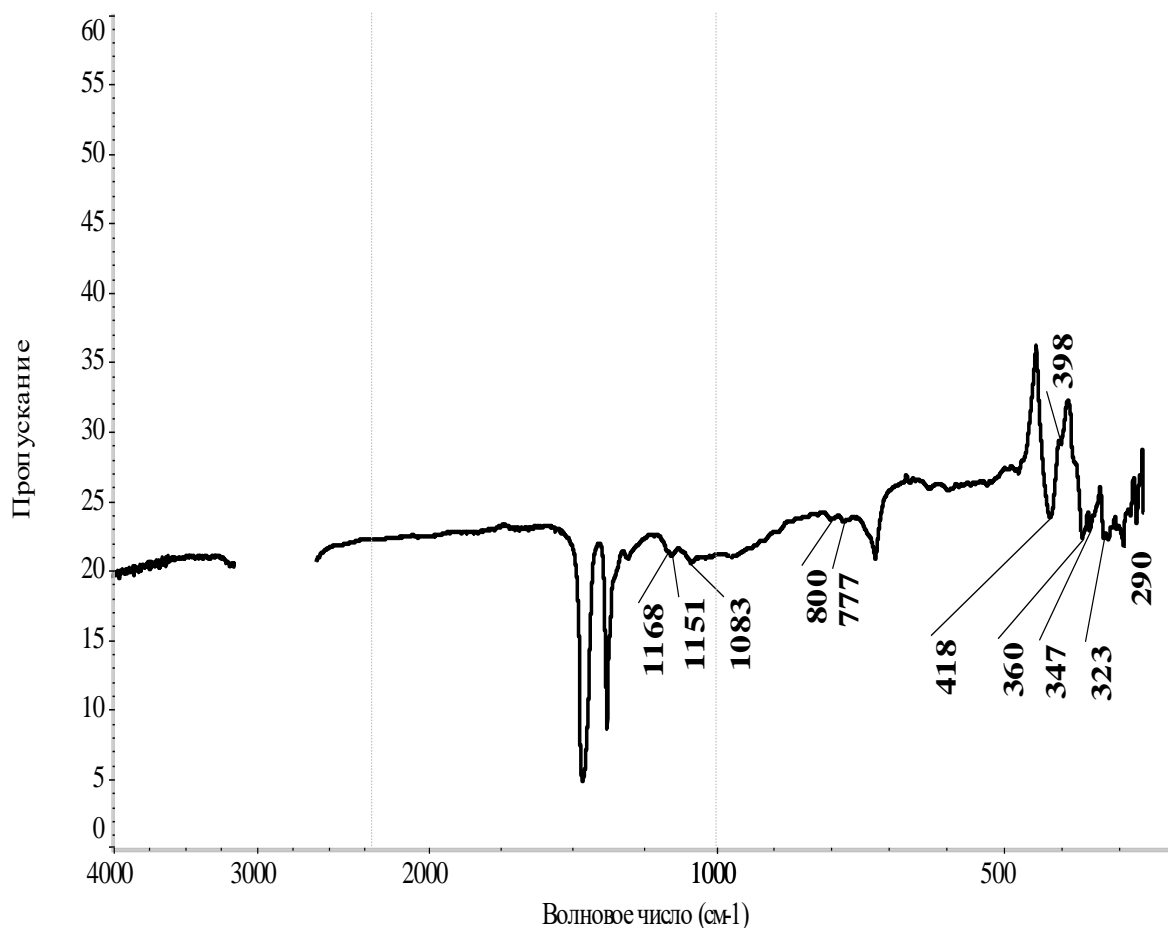


Рисунок 8 - Инфракрасный спектр исходного концентрата

Основное содержание: пирит FeS_2 – 418, 347 см^{-1} [94]; сфалерит ZnS – 290 см^{-1} [95]; кварц $\alpha\text{-SiO}_2$ – 1168, 1083, 800, 777, 398 см^{-1} [96-98]. Возможно, присутствуют: халькопирит CuFeS_2 – 360, 323 см^{-1} ; ортоклаз – KAlSi_3O_8 - 1151 см^{-1} .

2.4 Полуколичественный рентгенофазовый анализ концентрата

Перед выщелачиванием был проведен полуколичественный рентгенофазовый анализ концентрата. Изображения были получены на приборе D8 Advance (Bruker), $\alpha\text{-Cu}$, напряжение трубки 40 кВ, ток 40 ма. Обработка полученных данных дифракционных изображений и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Интерпретация образцов и поиск фаз проводились с помощью программы Search/match с использованием базы данных порошковых дифрактометров PDF-2 (ICDD). Погрешность полуколичественного анализа составляет $\pm 20\%$ (относительные значения).

Фазовый состав исходного концентрата представлен в таблице 1, а дифракционная диаграмма - на рисунке 5.

Таблица 1 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа концентрата до и после выщелачивания

Минерал	Формула	Содержание, мас. %	
		До выщелачивания	После выщелачивания
Халькопирит	CuFeS_2	40,0	36,0
Пирит	FeS_2	21,0	18,0
Галенит	PbS	18,0	15,0
Сфалерит	ZnS	14,0	13,0
Сульфат свинца	PbSO_4	5,0	-
Оксид железа	Fe_2O_3	2,0	-
Моихукит	$\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$	1,0	-
Сульфид кремния	SiS_2	-	6
Оксид кремния	SiO_2	-	2,0
Гематит	Fe_2O_3	-	2,0
Оксид железа	Fe_2O_3	-	2,0
Талнахит	$\text{Cu}_{18}(\text{Fe},\text{Ni})_{18}\text{S}_{32}$	-	1
Оксид свинца	PbO	-	1,0

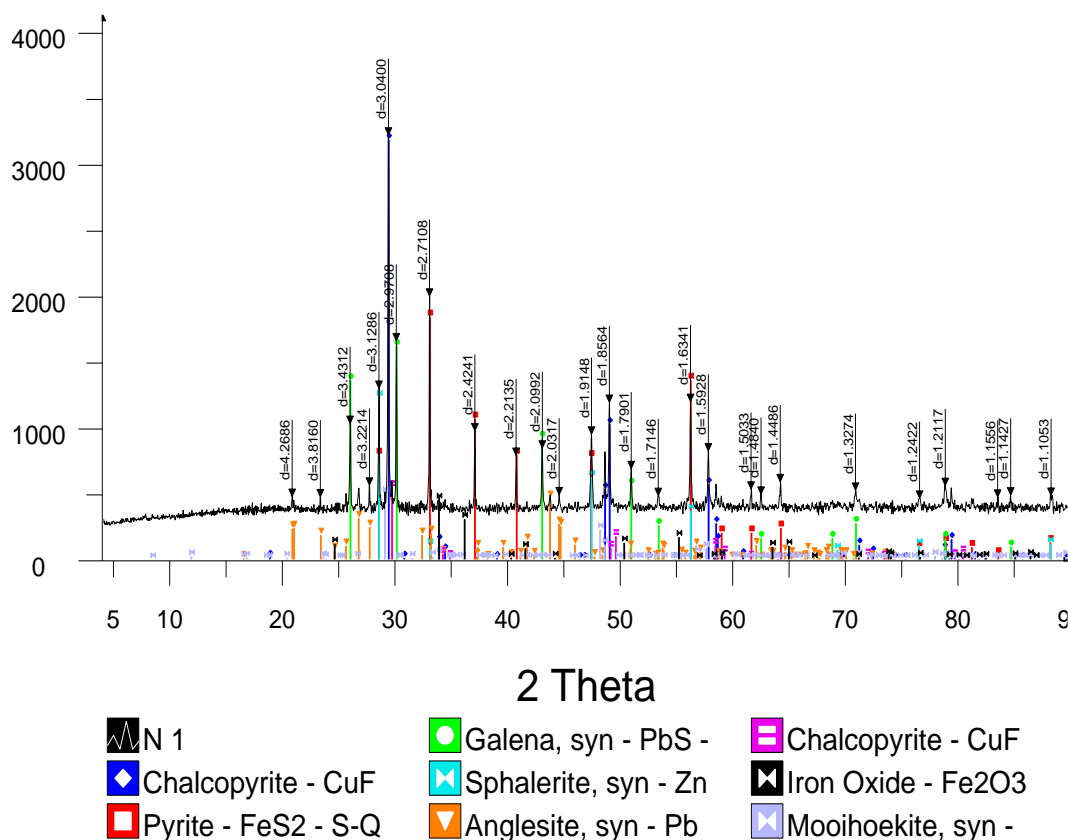


Рисунок 9 - Дифрактограмма исходного концентрата

Сравнительный анализ данных таблиц 1 (до электровыщелачивания концентрата рисунок 9) и (после электровыщелачивания концентрата рисунок 10) показал, что в ходе электровыщелачивания возможно образование сложных сульфидов металлов.

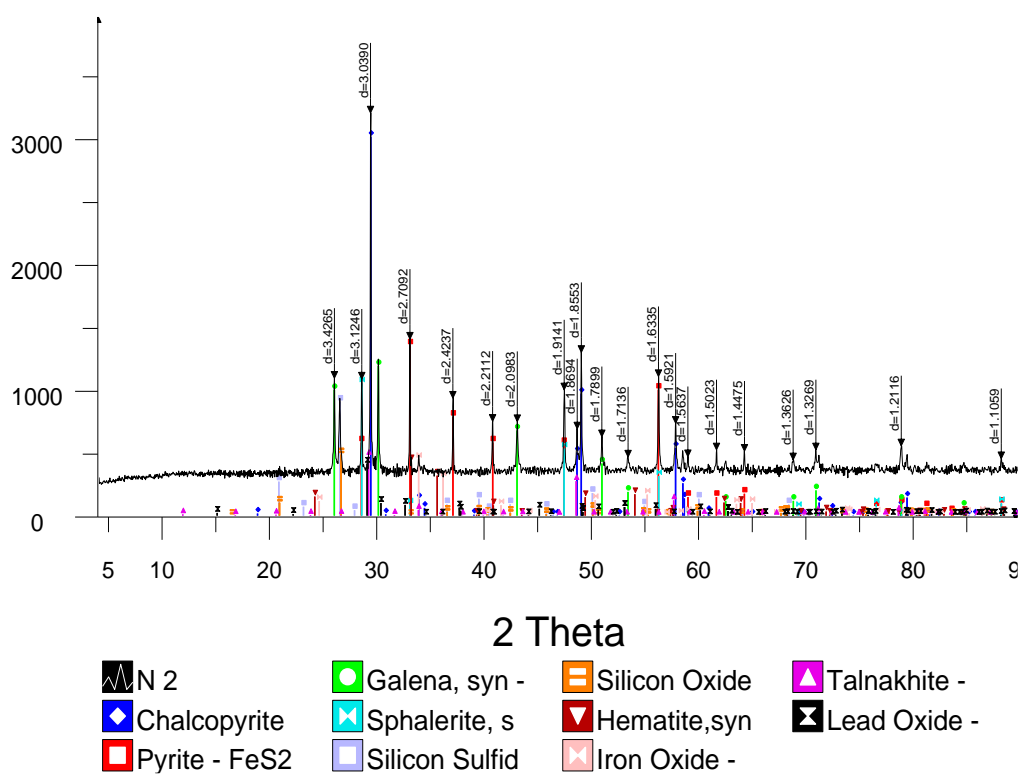


Рисунок 10 - Дифрактограмма концентрата после выщелачивания

Из рисунка 9 следует, что исходный концентрат имеет сложный состав, о чем свидетельствуют рентгенограммы микроструктур образцов. По данным анализа можно судить, что концентрат состоит из различных сульфидных структур переходных металлов и оксидных соединений. Наличие оксидосульфидных соединений требует подбора условия выщелачивания для перевода целевых металлов в раствор. В этой связи нами использована электрохимическая активация суспензии этих веществ с электрохимической генерацией выщелачивающего реагента на электродах.

Все детали закономерности механизма процесса, протекающего при выщелачивании и участие в этом электродных процессов будут представлены по мере обсуждения результатов работы, а основополагающая идея, из которой мы подходили при начале работы, заключалась в том, что сам процесс выщелачивания определяется прежде всего электрохимическими процессами, происходящими на электродах [99].

Естественно, уже в процессе электролиза на аноде одним из основных процессов будет процесс выделения кислорода и возможно также при использовании концентрированной суспензии что окислению будут подвергаться определенное количество частиц минерала. Это будет давать свой вклад. То, что касается сера-графитового катода, то очевидно, что на нем два

основных процесса которые будут происходить — это процесс выделения водорода и если брать более низкий потенциал, то процесс восстановления серы до сульфидов и образования полисульфидов. Процесс восстановления взвешенных частиц при использовании суспензии в данном случае, не должен быть сильно выраженным, поскольку восстановление в данном случае должно быть в следовых количествах. Соединение, которое должно получаться при таком восстановлении, должно быть с менее низкой степенью окисления металла, а это в данном случае затруднительно для цинка. Для меди это в принципе возможно, но лишь с поверхности ввиду плохой проводимости фазы минерала. В итоге на катоде будет генерироваться один реагент полисульфид, который может участвовать каким-то образом в реакциях выщелачивания, но скорее всего в дело вступает не он, а тиосульфат после того, как по известной схеме происходит окисление сульфида и полисульфида на аноде, а выщелачивающим реагентом при этом является генерирующийся тиосульфат. В дальнейшем процесс этот будет разобран более подробно.

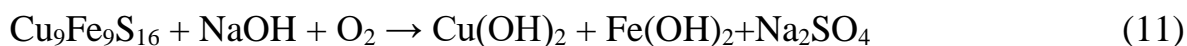
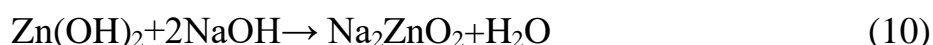
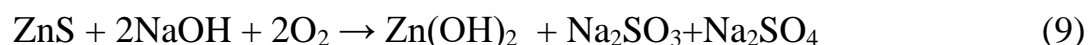
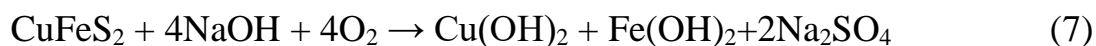
Выводы по 2 разделу

1. Выбран метод исследования и аппаратура для исследования физико-химических параметров исходного сырья.
2. Определен оптимальный состав серы и графита для получения компактного сера-графитового электрода.
3. Установлено, что при электролизе сера-графитового электрода со щелочью возможно образования тиосульфата натрия.
4. ИК-спектроскопическим методом определен минералогический состав исходного сырья.
5. Спектры дифрактограммы исходного сырья до и после электровыщелачивания показывает, что концентрат состоит из различных сульфидных структур переходных металлов и оксидных соединений.
6. Изучены физико-химические свойства многокомпонентного сырья при электрохимическом выщелачивании различных минералов методом комбинированной электрохимической реакции.

3 ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ ТРУДНОПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ

3.1 Электровыщелачивание медно-цинкового концентрата

Ниже приведены возможные электрохимические реакции для халькопирита, сфалерита и моихукита в щелочном растворе при электролизе:



Приведенные реакции характеризуют возможные превращения минералов при электролизе на аноде, когда происходит выделение кислорода на графитовом аноде, и этот кислород служит окислителем для разрушения сульфидной формы с переводом минерала в другое состояние, а именно гидроокиси для меди и растворимый соль цинката для цинка. При этом никакой роли сера-графитового электрода здесь не предусматривается, поскольку главная причина перевода в другое состояние металла из минерала, это окислительная его трансформация. Это окисление его сульфидной формы. В нашем случае как будет показано, далее мы имеем растворимые формы, поэтому из представленных уравнений это может соответствовать только переводу цинка в раствор в виде цинката. Для выявления роли именно сера-графитового электрода необходимо проанализировать реакции, происходящие с серой именно на этом электроде и их влияние на выщелачивание минералов, как это было показано в работах [22 стр. 3 – 9, 23 стр. 2–3]. Окисление серы на сера-графитовом электроде происходит с образованием сульфитов и образование тиосульфата. Основная масса экспериментов была проведена при поляризации этого электрода как катода, при катодной поляризации на сера-графитовом электроде образуется согласно исследованием тех же авторов, сульфиды и полисульфиды, которые в щелочных растворах хорошо растворяются в электролите и в этом, собственно говоря, и заключается катодный процесс [100–103]. Для растворения минералов влияние сульфидов и полисульфидов вероятнее всего не выражено, поскольку представить реакции, приводящие к растворению металлов через эти соединения достаточно сложно. Поэтому следует проследить вторую часть этого процесса, когда восстановленные формы серы, сульфиды и полисульфиды попадают на анод, где происходит выделение кислорода и в том числе будет происходить окисление серы до соединений с

более высокой степенью окисления что и было рассмотрено в вышеприведенной работе.

Как показано в работе [99] окисление полисульфидных ионов происходит до элементарной серы, а затем свежееобразованная сера окисляется до сульфит-ионов по следующей реакции.



Об образовании сульфит-ионов свидетельствуют результаты химического анализа продуктов электролиза, полученных после анодной поляризации сера-графитового электрода. Окисление свежееобразованной серы до сульфит-ионов происходит при высоких перенапряжениях. Также наблюдается, что в присутствии сульфит-ионов потенциал выделения кислорода смещается в более положительную область электрода.

Следует отметить, что на анодной ветви вольтамперограммы, ток образования сульфат-ионов не фиксируется, по-видимому, окисление сульфит-ионов с образованием сульфат-ионов имеет место при высоких потенциалах совместно с выделением кислорода.

В то же время в продуктах электролиза мы четко фиксируем тиосульфат, образующийся наряду с сульфитом при окислении.

3.2 Определение оптимальных параметров электровыщелачивания медно-цинкового концентрата

3.2.1 Влияние концентрации щелочи

Результаты исследования показали, что в щелочных растворах при катодной поляризации наблюдалось интенсивное растворение серного электрода. В то же время в условиях данного эксперимента не наблюдалось выделения водорода. В процессе электролиза катодное пространство приобретало желтоватый цвет, и в зависимости от условий электролиза длинная гомо-цепь молекул серы $-S-S-.... -S$, достигая более насыщенного оранжево-красноватого цвета из-за тенденции к образованию S . Анализ ИК-спектров растворов, полученных после катодной обработки, сера-графитового электрода, показал образование связей $n-S-S-$ (рисунок 10) [93, стр.27]. Интенсивность цвета раствора зависит от содержания атомов серы в полисульфиде, т. е. чем выше содержание атомов серы в полисульфиде, тем ярче цвет раствора.

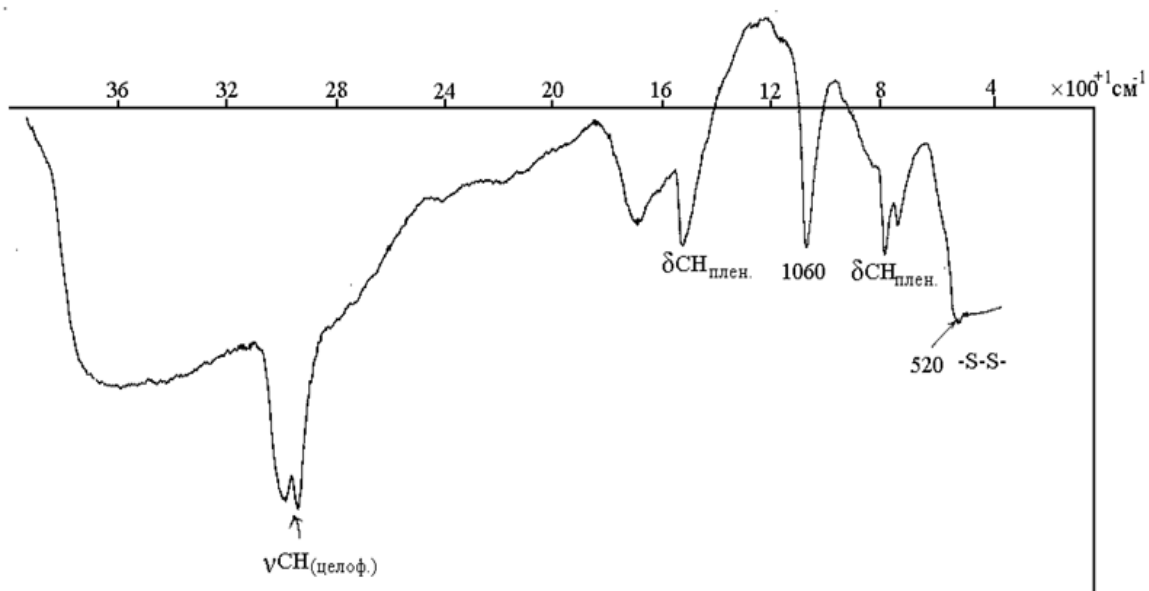
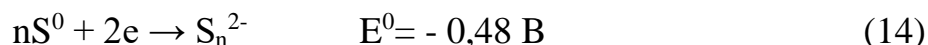


Рисунок 10 - ИК-спектр щелочного раствора после катодной поляризации сера - графитового электрода

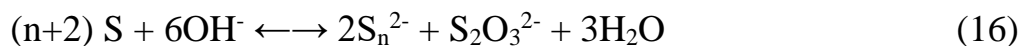
При электролизе элементарная сера восстанавливается в результате реакции с образованием полисульфидных ионов:



Далее полисульфид-ионы могут восстанавливаться до моносульфида:



Тиосульфат-ион ($S_2O_3^{2-}$) также присутствует в тестовом растворе, и его образование может быть связано со смещением равновесия вправо из-за его взаимодействия с гидроксил-ионом после реакции диспропорционирования серы:



Для подбора оптимальных параметров извлечения меди и цинка из концентрата было изучено влияние концентрации гидроксида натрия в растворе. *Условия эксперимента:* Концентрация гидроксида натрия в растворах составляла, моль/дм³: 0,1 М; 0,2 М; 0,5 М; 1,0 М; время выщелачивания, ч: 1 – 6 с интервалом 1 ч; T - 25 °С; плотность тока i – 100 А/м²; ω - 480 об/мин; анод – графит; катод – сера-графитовый электрод. Результаты извлечения меди и цинка представлены на рисунках 11–14.

Степень извлечения меди при электровыщелачивании за 6 часов повышается при концентрации гидроксида натрия моль/дм³: до 21,5 % (0,1 М), до 30,04 % (0,2 М), до 43,1 % (0,5 М), до 46,3 % (1,0 М) (рисунок 11).

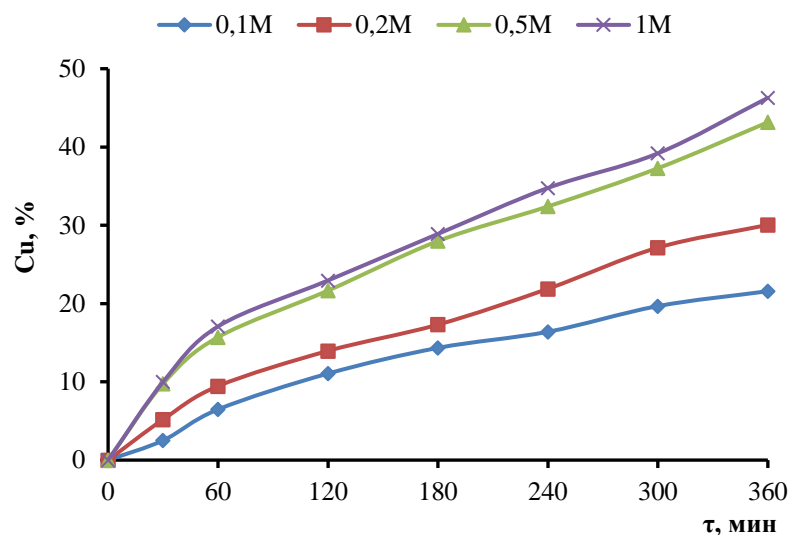


Рисунок 11 - Степень извлечения меди при электровыщелачивании концентрата в зависимости от времени при разных концентрациях NaOH

На рисунке 12 представлены зависимости извлечения меди при разных временах реакции от концентрации щелочи. Здесь видно, что при концентрациях выше 0,5 моль/л щелочи изменения становятся незначительными во время электролиза.

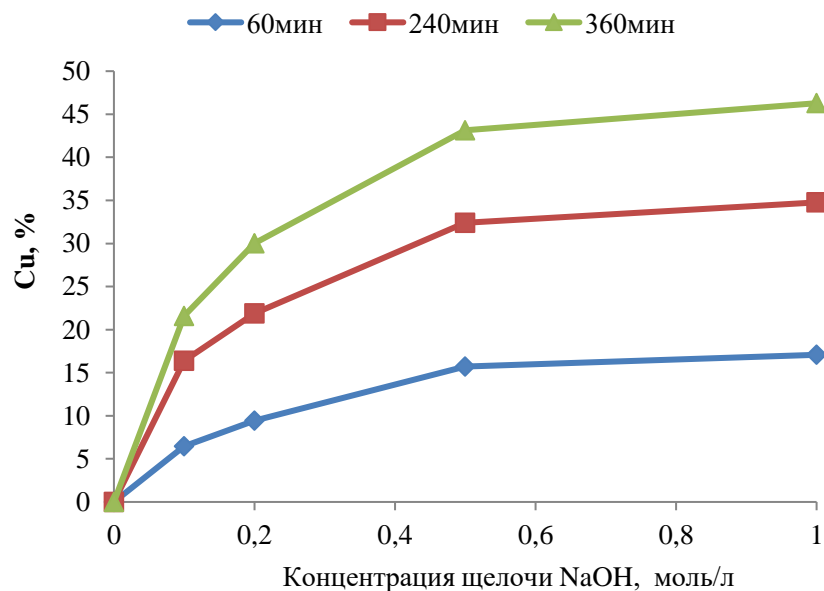


Рисунок 12 - Зависимость извлечение меди при разных временах реакции от концентрации щелочи NaOH

Для цинка эти значения составили: 3,7 % (0,1 М), 5,3 % (0,2 М), 8,67 % (0,5 М), 10,88 % (1,0 М) (рисунок 13). для концентрации гидроксида натрия моль/дм³ соответственно.

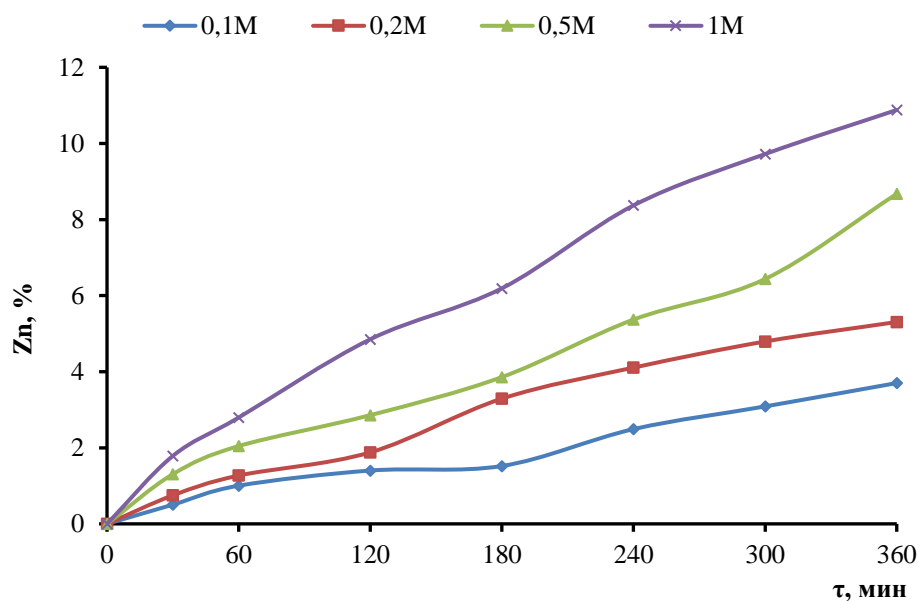


Рисунок 13 - Степень извлечения цинка при электровыщелачивании концентрата в зависимости от времени при разных концентрациях NaOH

Как видно из рисунка 14 для цинка насыщение менее выражено и влияние концентрации щелочи значительней.

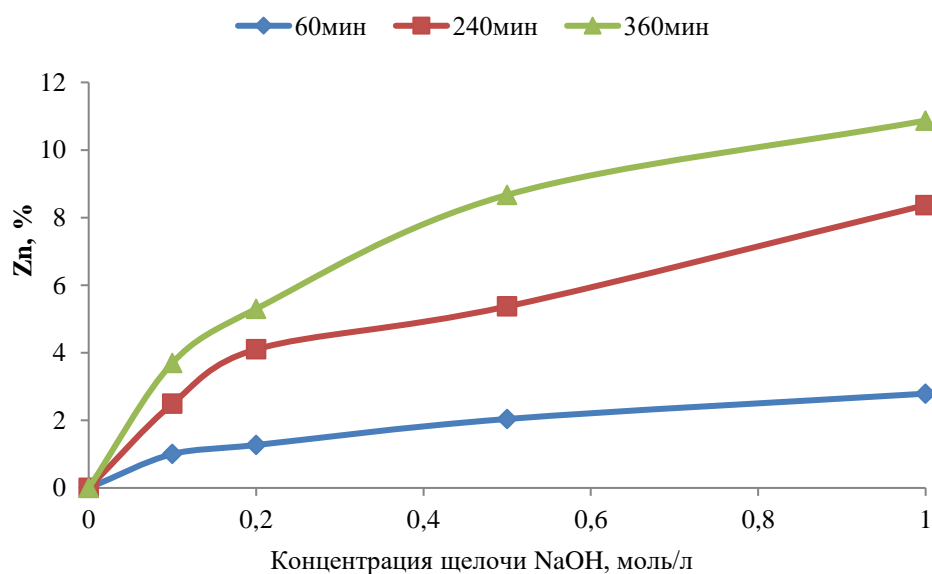


Рисунок 14 - Зависимость извлечение меди при разных временах реакции от концентрации щелочи NaOH

Результаты изменения рН по влиянию концентрации гидроксида натрия представлены на рисунке 15.

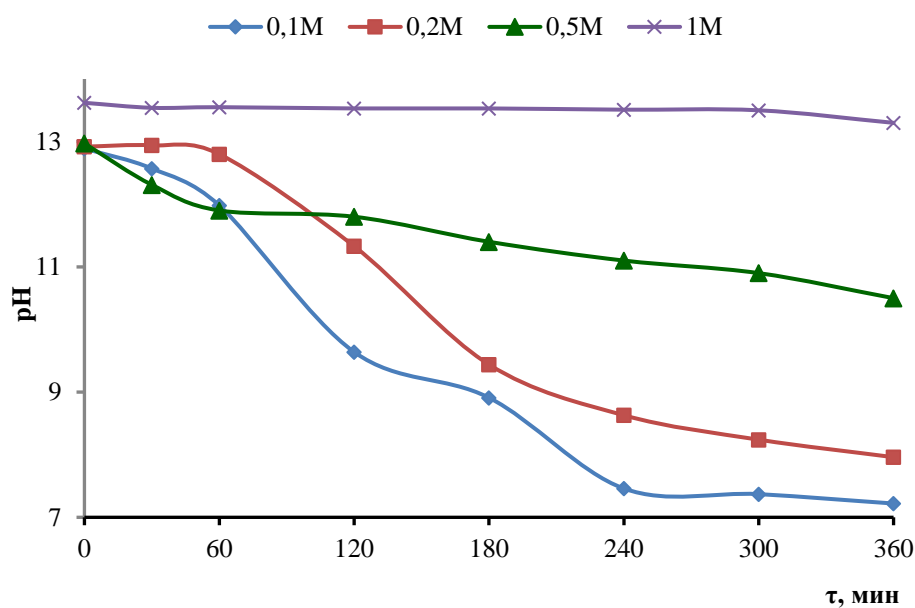


Рисунок 15 - Изменение pH растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от времени при разных концентрациях NaOH

Как видно из рисунка 15, pH раствора при концентрациях гидроксида натрия 0,5 М и 1,0 М показывает небольшое снижение при сохранении исходного значения в процессе выщелачивания. Однако, когда концентрации щелочи составляют 0,1 М и 0,2 М, pH раствора снижается с 12,89 до 7,22 и с 12,92 до 7,96, соответственно.

Снижение значения pH означает снижение концентрации щелочи в растворе. Это может быть вызвано подкислением раствора при выделении кислорода.

Далее было рассчитано по количеству электричества количество генерируемой в электрохимической реакции кислоты и пересчитано в концентрацию:



$$n = 0,2\text{А} \cdot 360 \cdot 60\text{с} / 96500 = 0,044\text{моль.}$$

$$V_{\text{яч.}} = 150\text{ мл} / 1000 = 0,15\text{л.}$$

$$C = 0,044 / 0,15\text{л} = 0,29\text{ моль/л.}$$

0,29 моль/л, — это теоретическая концентрация протонов, генерированных во время электролиза на аноде по реакции 17.

0,29 моль/л – 0,078 моль/л = 0,21 моль/л, это разница между теоретической концентрацией протонов, генерированной во время электролиза на аноде по реакции 17 и их практическим изменением.

Эта разница свидетельствует о наличии дополнительных реакций в растворе, идущих с выделением протона.

В рисунке 15 исходная концентрация раствора для 0,2М NaOH составляет рН = 12,92:

Начальный $[OH] = 10^{-14} \cdot 10^{12,92} = 10^{-1,08} = 1/10^{-1,08} \approx 1/12,02 \approx 0,083$ моль/л.

Если концентрация гидроксида натрия снизилась от рН 12,92 до рН 7,96, то конечный $[OH] = 10^{-14} \cdot 10^{7,96} = 10^{-6,04} = 1/10^{-6,04} \approx 1/1096478 \approx 9,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

$\Delta[OH] = 0,083$ моль/л практическое изменения во время электролиза количество щелочи.

Ниже на рисунках 16–19 представлена зависимость рН раствора во время электролиза от теоретического значения рН при подкислении на аноде.

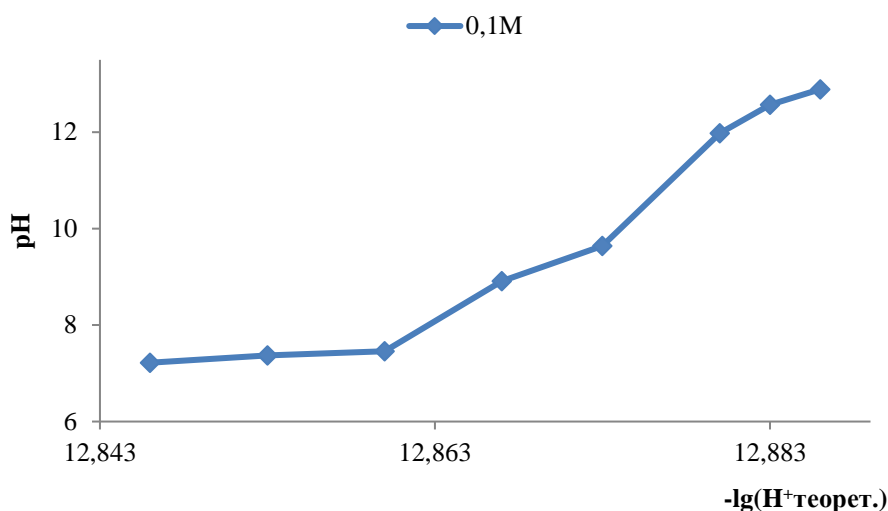


Рисунок 16 – Зависимость рН раствора во время электролиза от теоретического значения рН в электролите с начальной концентрацией щелочи 0,1М

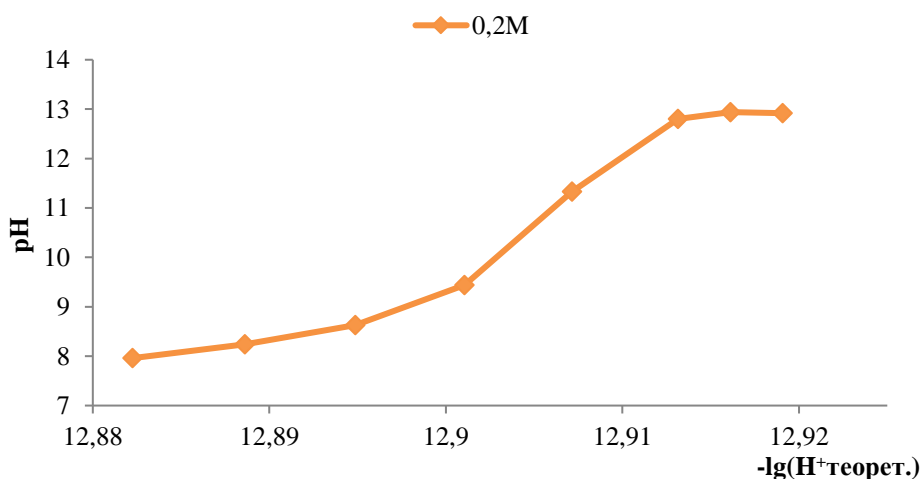


Рисунок 17 - Зависимость рН раствора во время электролиза от теоретического значения рН в электролите с начальной концентрацией щелочи 0,2М

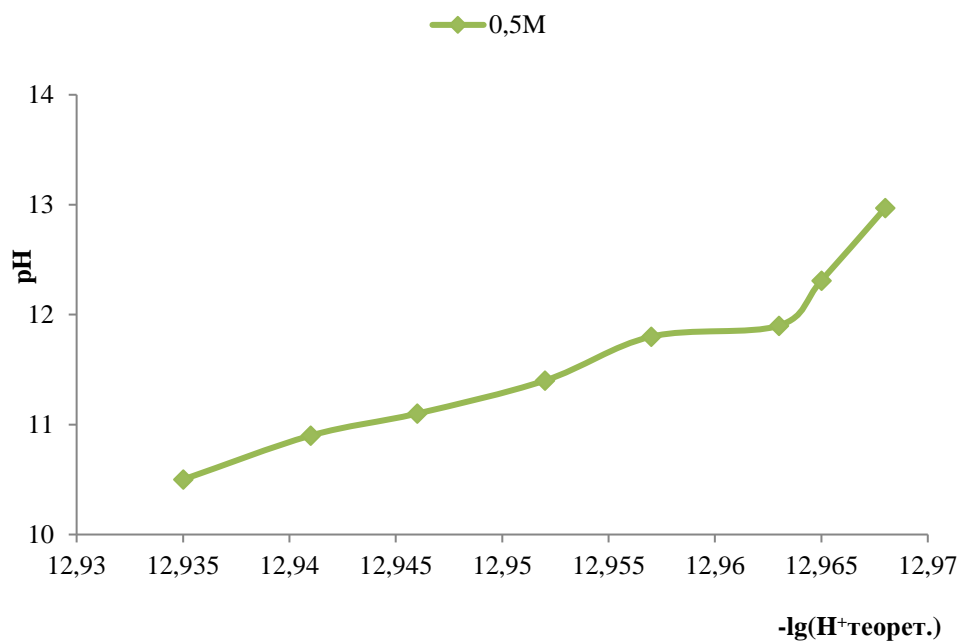


Рисунок 18 - Зависимость pH раствора во время электролиза от теоретического значения pH в электролите с начальной концентрацией щелочи 0,5М

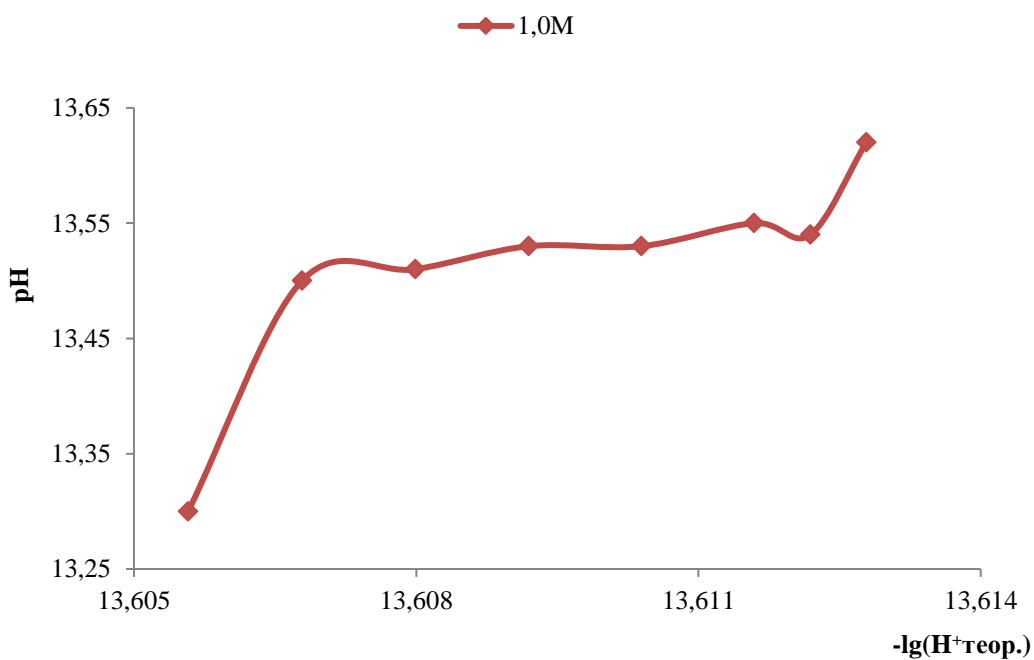


Рисунок 19 - Зависимость pH раствора во время электролиза от теоретического значения pH в электролите с начальной концентрацией щелочи 1,0 М

Изменение концентрации кислорода в растворе (Рисунок 20) В процессе выщелачивания наблюдается монотонное снижение концентрации кислорода

при всех концентрациях щелочи. Концентрация кислорода изменялась от 3,9 мг/дм³ до 1,5 мг/дм³ при 0,1 М концентрации кислорода, от 4,85 мг/дм³ до 2,1 мг/дм³ при 0,2 М концентрации кислорода, от 5,9 мг/дм³ до 2,9 мг/дм³ при 0,5 М концентрации кислорода, от 7,5 мг/дм³ до 3,8 мг/дм³ при 1,0 М концентрации кислорода. Концентрация кислорода при 1,0 М составила 3,8 мг/дм³. Снижение концентрации кислорода во времени, несмотря на постоянную генерацию его на аноде свидетельствует об увеличении скорости его превращения, вероятно связанное с окислением образующихся на катоде полисульфидов.

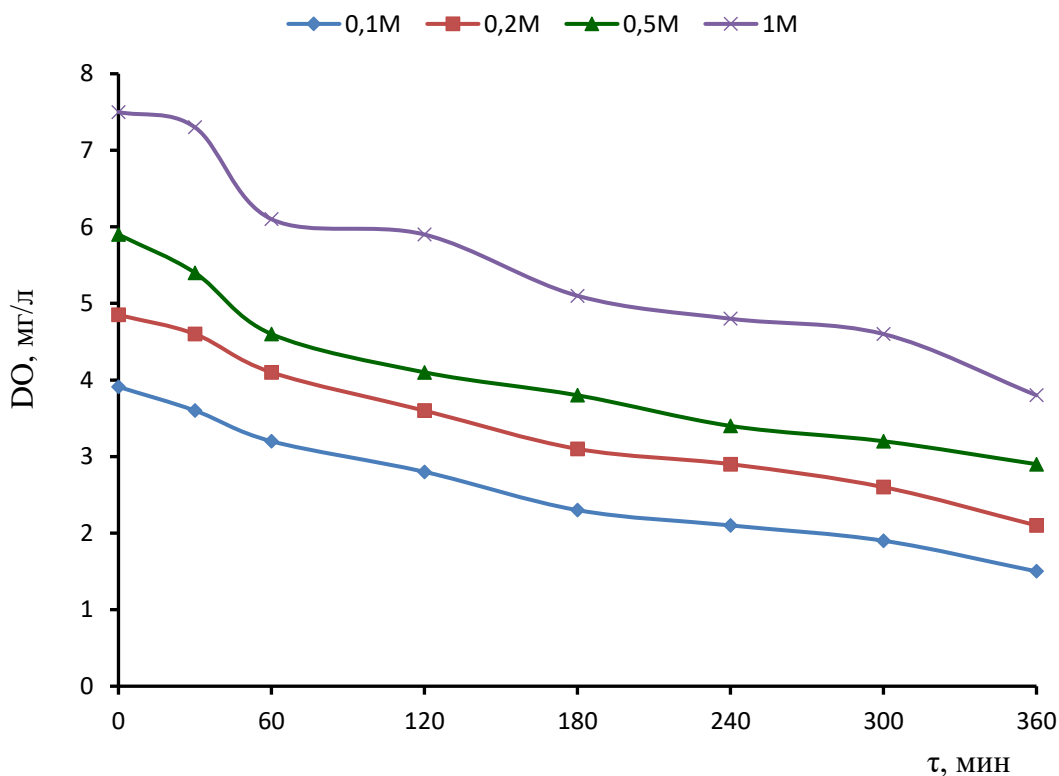


Рисунок 20 - Изменение концентрации кислорода растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от времени при разных концентрациях NaOH

Электропроводность раствора (рисунок 21) заметно снижается, что скорее всего связано с уменьшением концентрации щелочи по вышеописанному механизму.

Если учесть это изменение концентрации щелочи по изменению рН раствора, то, зная зависимость электропроводности щелочи от концентрации, можно получить кривую изменения проводимости раствора во время электролиза.

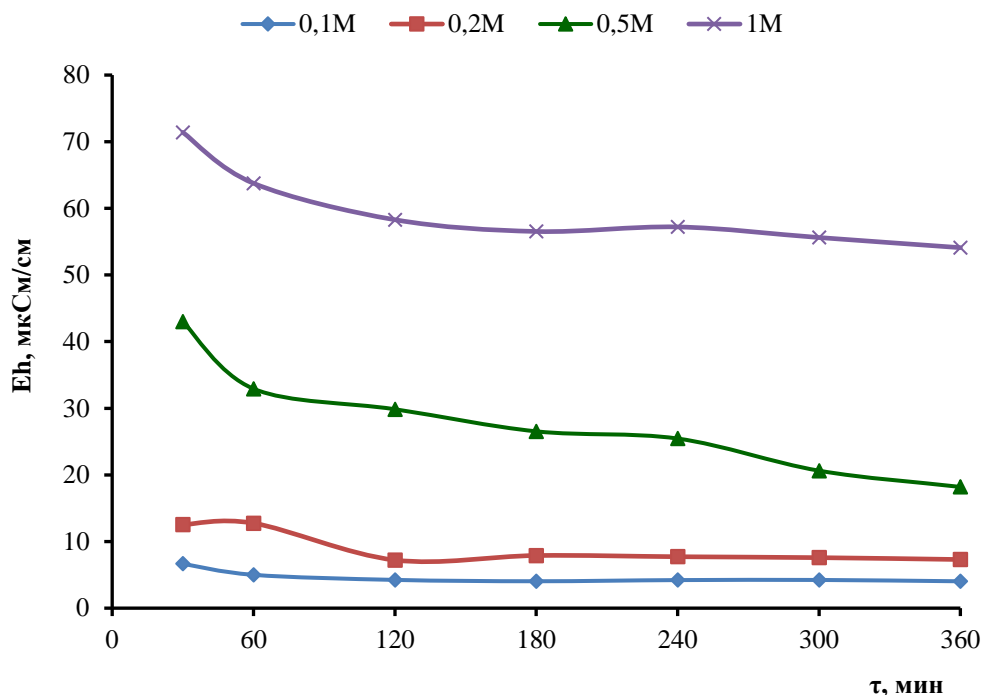


Рисунок 21 - Изменение электропроводности растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от времени при разных концентрациях NaOH

3.3 Анализ раствора электролита после электровыщелачивания концентрата методом ИК - спектроскопии

Были проанализированы ИК-спектры аналогичных растворов после электролиза концентрата. На рисунке 22 показан ИК-спектр раствора после электроосаждения концентрата 0,1 М раствором NaOH при плотности тока 100 А/м². В спектре раствора зарегистрирована полоса поглощения с валентностью $\nu(\text{OH})$ - 3214,63 см⁻¹ и деформацией $\delta\text{НОН}$ - 1647,12 см⁻¹ колебаний молекулы воды. Полоса $[\text{SO}_4]^{2-}$ составляет 1101,80 см⁻¹.

Были измерены оптические плотности в максимумах полос поглощения, характеризующих колебания νOH , $\delta \text{НОН}$ и $\nu_1(\text{A}_1)$ тиосульфат-иона. Оптическая плотность максимума полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию воды νOH , составила 0,032, а деформационному колебанию воды $\delta \text{НОН}$ - 0,043. Оптическая плотность составляла 0,014 в максимуме волны 1101,80 см⁻¹ полосы поглощения, характеризующей колебания сульфат-иона $\nu_4(\text{E})$.

На рисунке 23 показаны результаты ИК-спектроскопического анализа раствора после электролиза концентрата 0,2 М раствором NaOH при плотности тока 100 А/м². В спектре раствора зарегистрированы полосы поглощения с валентностью $\nu(\text{OH})$ - 3227,90 см⁻¹ и искажением колебаний молекулярной воды $\delta\text{НОНН}$ - 1627,01 см⁻¹. Группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ - 1106,02 см⁻¹. группа $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ - 996,48 см⁻¹.

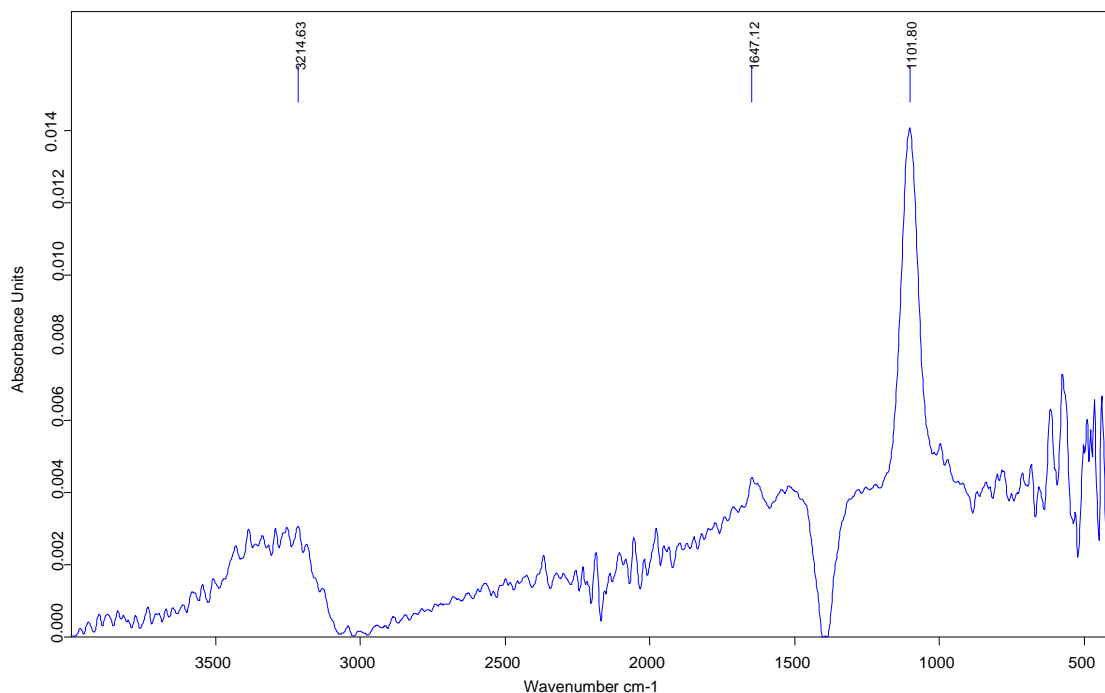


Рисунок 22 – ИК - спектр раствора после электровыщелачивания концентрата раствором 0,1 М NaOH

Были измерены оптические концентрации в максимумах полос поглощения, характеризующих колебания ν OH, δ HOH, $\nu_4(E)$ сульфат-иона и $\nu_1(A_1)$ тиосульфат-иона. Оптическая плотность пика полосы поглощения, соответствующего валентному колебанию ν OH воды, составила 0,052, а деформационному колебанию δ HOH воды - 0,004. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения, характеризующей колебания сульфат-иона $\nu_4(E)$ при волновом числе 1106,02 см^{-1} , составила 0,014. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения при волновом числе 996,48 см^{-1} , характеризующей колебания тиосульфат-иона $\nu_1(A_1)$, составила 0,053.

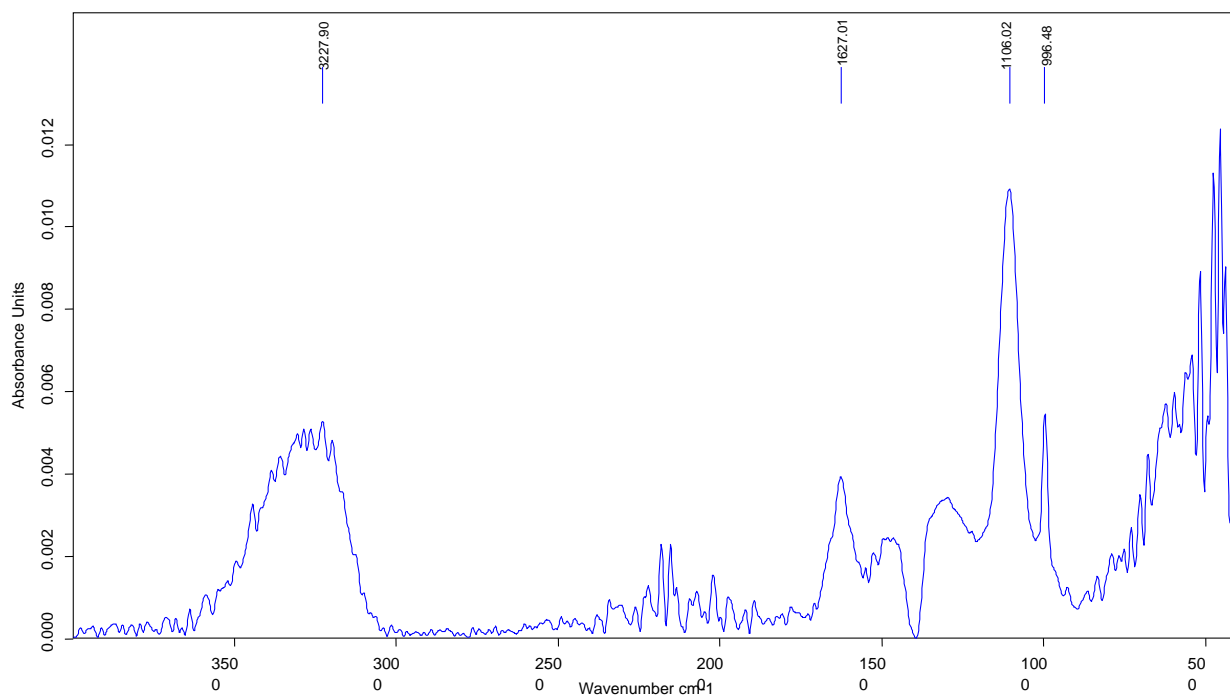


Рисунок 23 - ИК-спектр раствора после электровыщелачивания концентрата 0,2 М раствором NaOH

На рисунке 24 показаны результаты ИК-спектрального анализа раствора после электровыщелачивания концентрата 0,5 М раствором гидроксида натрия при плотности тока 100 A/m^2 . В спектре раствора зарегистрирована полоса поглощения с валентностью $\nu(\text{OH})$ - $3247,62 \text{ cm}^{-1}$ и деформацией молекулярной воды δHOH - $1629,18 \text{ cm}^{-1}$. Группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ - $1112,96 \text{ cm}^{-1}$. Группа $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ - $996,50 \text{ cm}^{-1}$.

Были измерены оптические концентрации в максимумах полос поглощения, характеризующих колебания $\nu \text{ OH}$, $\delta \text{ HOH}$, $\nu_4(\text{E})$ сульфат-иона и $\nu_1(\text{A}_1)$ тиосульфат-иона. Оптическая плотность пика полосы поглощения, соответствующего валентному колебанию νOH воды, составила 0,017, а деформационному колебанию δHOH воды - 0,007. В максимуме полосы поглощения, характеризующей колебания сульфат-иона $\nu_4(\text{E})$ при волновом числе $1112,96 \text{ cm}^{-1}$, оптическая плотность составила 0,021. В максимуме полосы поглощения при волновом числе $996,48 \text{ cm}^{-1}$, характеризующем колебания тиосульфат-иона $\nu_1(\text{A}_1)$, оптическая плотность составила 0,018.

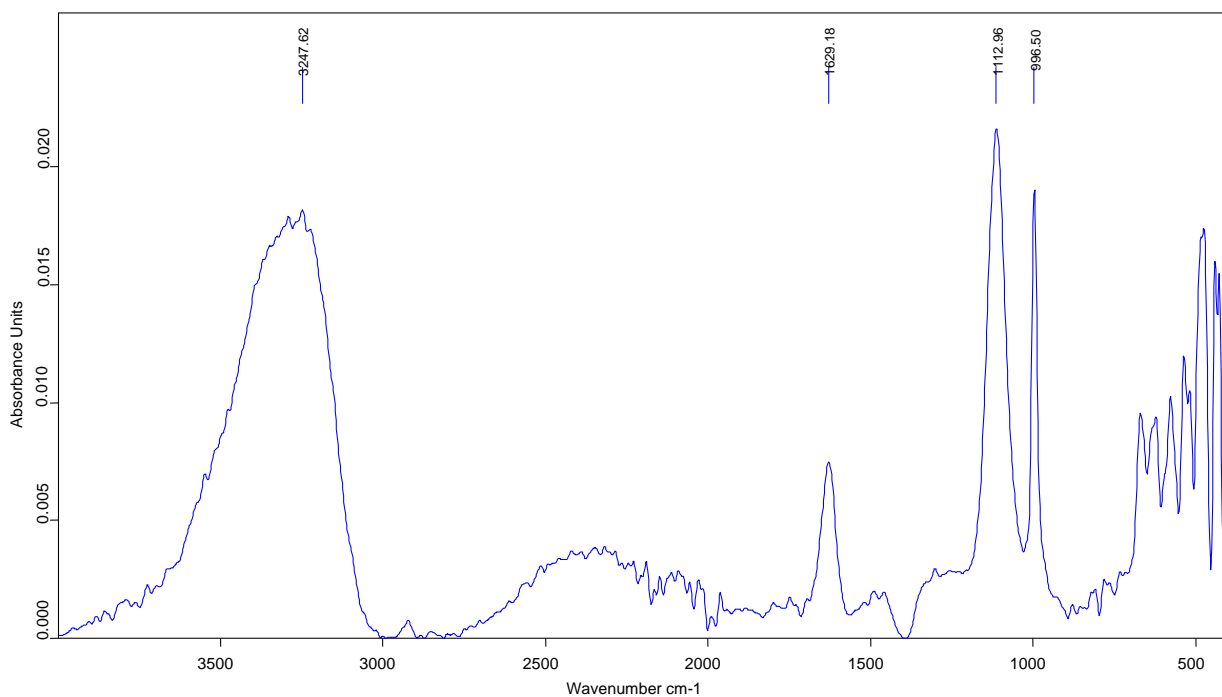


Рисунок 24 - ИК-спектр раствора после электровыщелачивания концентрата 0,5 М раствором NaOH

На рисунке 25 показаны результаты ИК-спектроскопического анализа раствора после электровыщелачивания концентрата 1,0 М раствором NaOH при плотности тока 100 А/м². В спектре раствора были зарегистрированы полосы поглощения для валентного $\nu(\text{OH})$ - 3272,38 см⁻¹ и деформационного $\delta\text{НОН}$ - 1629,04 см⁻¹ для колебаний молекулы воды. Группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ - 1113,03 см⁻¹. Группа $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ - 996,34 см⁻¹.

Были измерены оптические плотности в максимумах полос поглощения, характеризующих колебания ν ОН, δ НОН, $\nu_4(\text{E})$ сульфат-иона и $\nu_1(\text{A}_1)$ тиосульфат-иона. Оптическая плотность пика полосы поглощения, соответствующего валентному колебанию $\nu\text{ОН}$ воды, составила 0,027, а деформационному колебанию $\delta\text{НОН}$ воды - 0,007. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения, характеризующей колебания сульфат-иона $\nu_4(\text{E})$ при волновом числе 1113,03 см⁻¹, составила 0,027. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения при волновом числе 996,34 см⁻¹, характеризующей колебания тиосульфат-иона $\nu_1(\text{A}_1)$, составила 0,026.

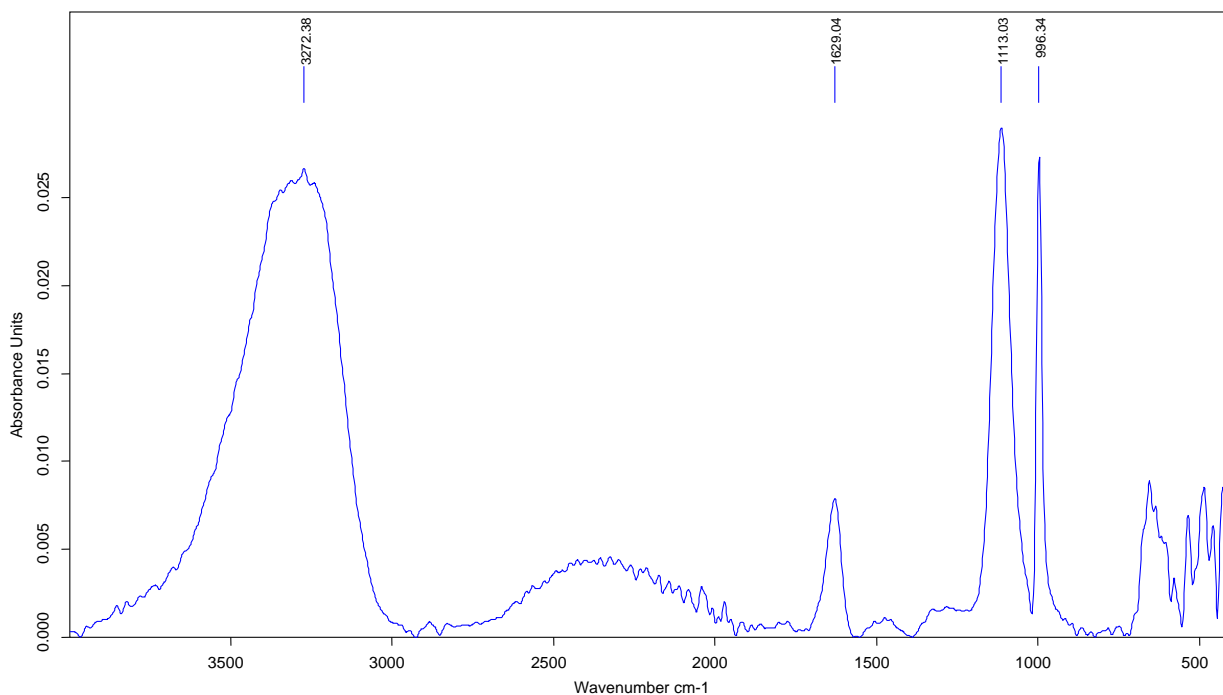


Рисунок 25 - ИК-спектр раствора после электровыщелачивания концентрата 1,0 М раствором NaOH

Результаты ИК – спектроскопического анализа всех исследованных растворов имеют сходный характер. Как следует из приведенных данных, увеличение концентрации гидроксида натрия с 0,1 М до 1,0 М приводит к незначительному изменению спектра, что характеризует незначительные изменения в составе растворов.

3.4 Исследование влияние плотности тока на извлечение меди и цинка при электрохимическом выщелачивании концентрата

На этом этапе было изучено влияние плотности тока на растворение меди и цинка из концентрата. Условия эксперимента: концентрация гидроксида натрия 0,5 моль/дм³, плотность тока от 50 до 150 А/м², температура 25 °С. Согласно исследованию электрохимического выщелачивания медных концентратов, самая низкая концентрация меди 21,6% была обнаружена после 6 часов при плотности тока 50 А/м², а по мере увеличения плотности тока от 50 до 100 А/м² степень извлечения меди увеличилась до 43,1% и достигла 46,8% при 150 А/м² (рисунок 26).

На рисунке 26 представлены графики, характеризующие извлечение меди при разных плотностях тока и которых видно, что увеличение плотности тока существенно сказывается на возрастании степени извлечение.

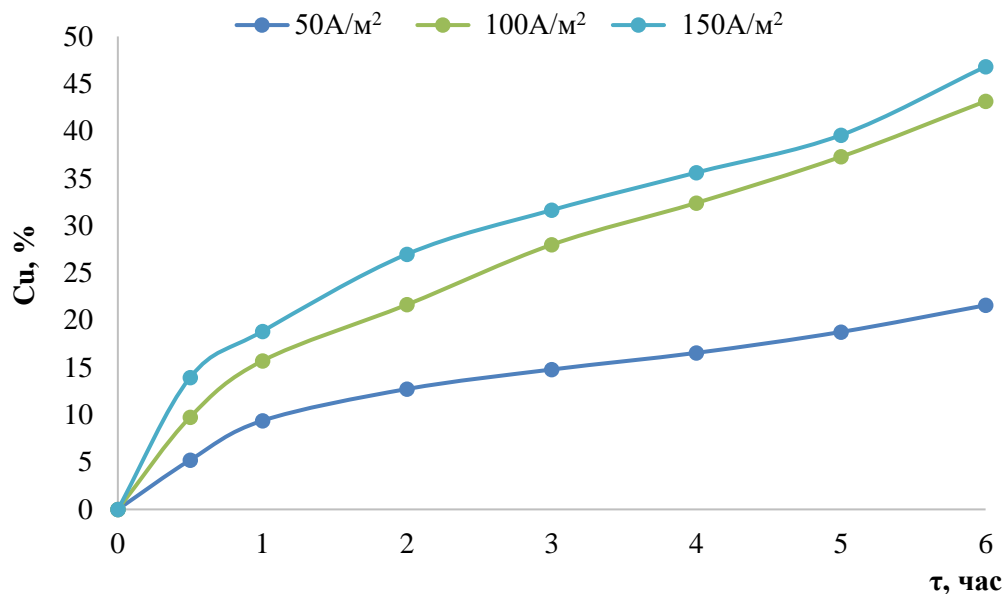


Рисунок 26 - Извлечение меди в зависимости от времени при разных плотностях тока

Однако, из этих данных следует и то, что увеличение плотности тока не вызывает пропорциональности от степени извлечения, поскольку увеличение плотности тока в два раза, а последующие в полтора, то соответствующие пропорциональности, мы не наблюдаем на значениях степени извлечения. Иначе говоря, это свидетельство того, что количество электричества, проходящего через раствор, не совсем пропорционально количеству выщелоченного соединения за это время.

Для выяснения влияния плотности тока на эту зависимость и более наглядного представления о процессе перестроено зависимость степени извлечение от времени в зависимости степени извлечения от количества электричества, затраченного на электролиз (рисунок 27). Поскольку, электролиз является причиной извлечения, то пропорциональность между степенью извлечение и количеством электричества должна быть очевидной.

На рисунке 27 представлены такие кривые, из которых мы видим, что на самом начальном отрезке в начале электролиза степень извлечение действительно не зависит от плотности тока и определяется исключительно количеством электричества которое было пропущено через раствор. Такое поведение может быть связано с тем, что для выщелачивания с поверхности в начальные периоды времени достаточно небольших концентраций раствора для того чтобы это извлечение реализовалось. Причем плотность тока 100А/м² можно считать предельно целесообразной, поскольку при увеличении до 150А/м² видно падение эффективности выщелачивании при затрате одного и того же количество электричества примерно до 25 %.

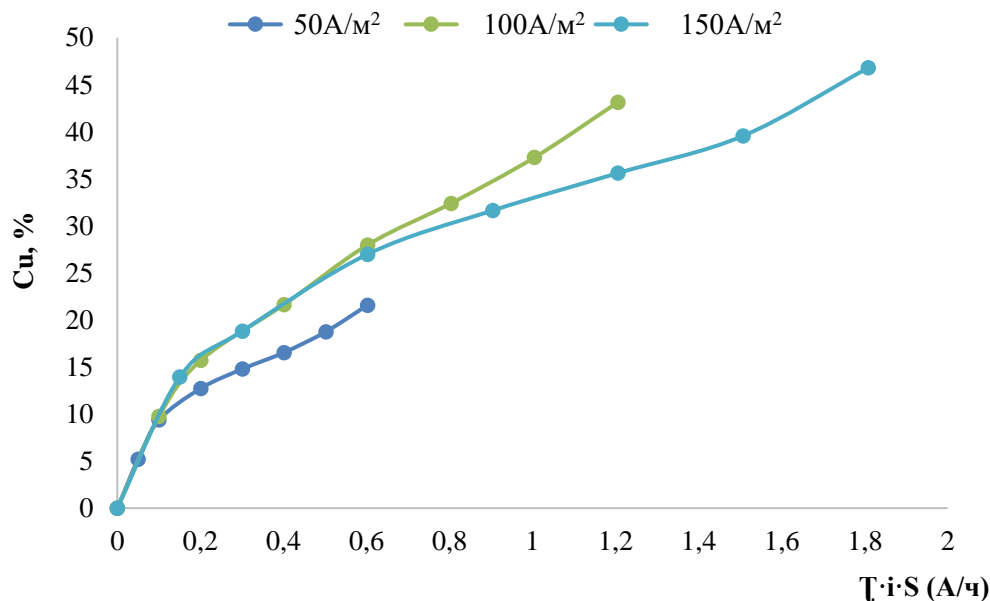


Рисунок 27 - Извлечение меди в зависимости от количества пропущенного через ячейку электричества при разных плотностях тока

Отсюда могут следовать два важных вывода. Первое, о том что желательная плотность тока для оптимальной степени извлечения является 100 А/м^2 , а с другой стороны, количество электричества, которое затрачивается для выщелачивания, определяется при этой плотности тока степенью превращения начиная с которой происходит уменьшения эффективности.

Если иметь в виду, что при этом захватывается некоторая поверхностная глубина, на которую прорабатывается минерал, то размер частиц минерала должен быть уменьшен соответствующим образом, чтобы эта глубина, на которую проникает реакция, должна составлять радиус частицы, которую следует подвергать полному разложению. Эти же кривые легко можно представить в виде кривых зависимости концентрации вещества в растворе, если исходить из предположении что возможно ограничение скорости процесса при накоплении достаточно большого количества продукта в растворе. Еще одним фактором который обращает на себя внимание, это наличие двух линейных участков на кривых, а именно общий начальный участок и второй также линейный участок, которые отражают другое ограничение в данной кинетике. А отклонение от линейности при высоких плотностях тока 150 А/м^2 свидетельствуют о том, что здесь наблюдается еще и дополнительное влияние этого фактора (рисунок 28).

Для цинка эти показатели составляют, соответственно: при плотности тока 50 А/м^2 - 2,6 %, 100 А/м^2 - 8,7 %, 150 А/м^2 - 9,3 % (рисунок 29).

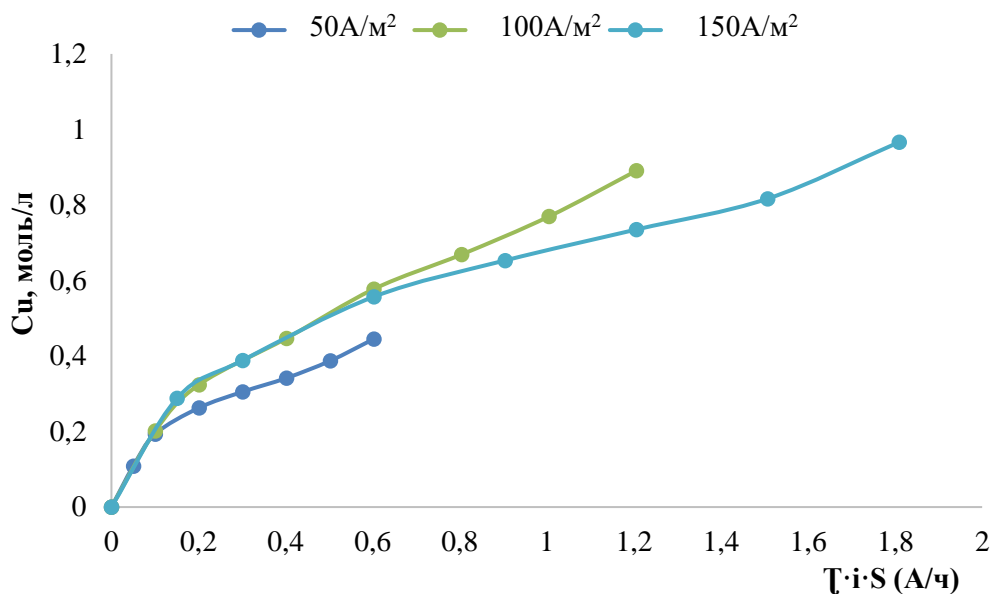


Рисунок 28 - Концентрация меди в зависимости от количества пропущенного через ячейку электричества при разных плотностях тока

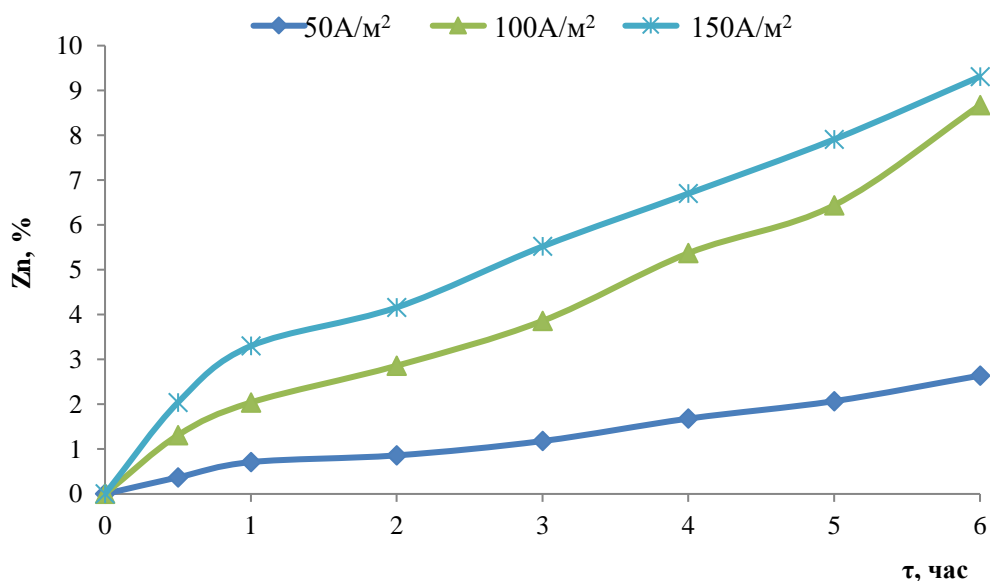


Рисунок 29 - Извлечение цинка в зависимости от времени при разных плотностях тока

Зависимость извлечения цинка от времени менее выражено и за то же самое время здесь максимально получено почти в два раза меньшее значение степени извлечения, в то же время закономерность самого процесса извлечения в зависимости от плотности тока является приблизительно такой же.

Единственное, что можно здесь отметить более точную пропорциональность между плотностью тока и величиной степени извлечения на каждой из кривой на рисунке 29.

Приведение кривой к зависимости степени извлечения от количества электричества так же как для меди демонстрирует наличие кривой для каждой плотности тока с двумя линейными участками, первой из которых близок к наклону для всех трёх случаев, а наклоны второго участка также приблизительно одинаковы за исключением кривой для $100\text{A}/\text{m}^2$, что может быть связано с отклонением в ходе эксперимента (рисунок 30).

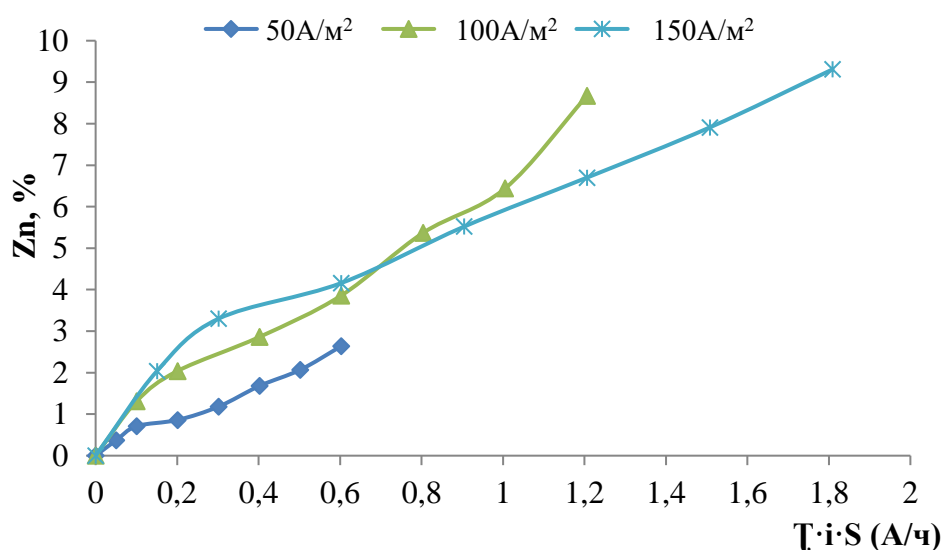


Рисунок 30 - Извлечение цинка в зависимости от количества пропущенного через ячейку электричества при разных плотностях тока

Соответственно зависимость концентрации выщелоченного металла от количества электричества выглядит аналогично, с более четким прописанными прямыми линиями для второго участка, а индивидуальный наклон для $100\text{A}/\text{m}^2$ все таки скорее всего связан с нарушениями которые происходили во время этого эксперимента (рисунок 31).

Во время электровыщелачивания металлов из концентратов физико-химические свойства раствора (рН раствора, концентрация кислорода и электропроводность) также измерялись в зависимости от плотности тока. Из рисунка 32 видно, что плотность тока оказывает значительное влияние на кислотность раствора во время выщелачивания. Это влияние особенно выражено при увеличении количества металла, извлекаемого из раствора.

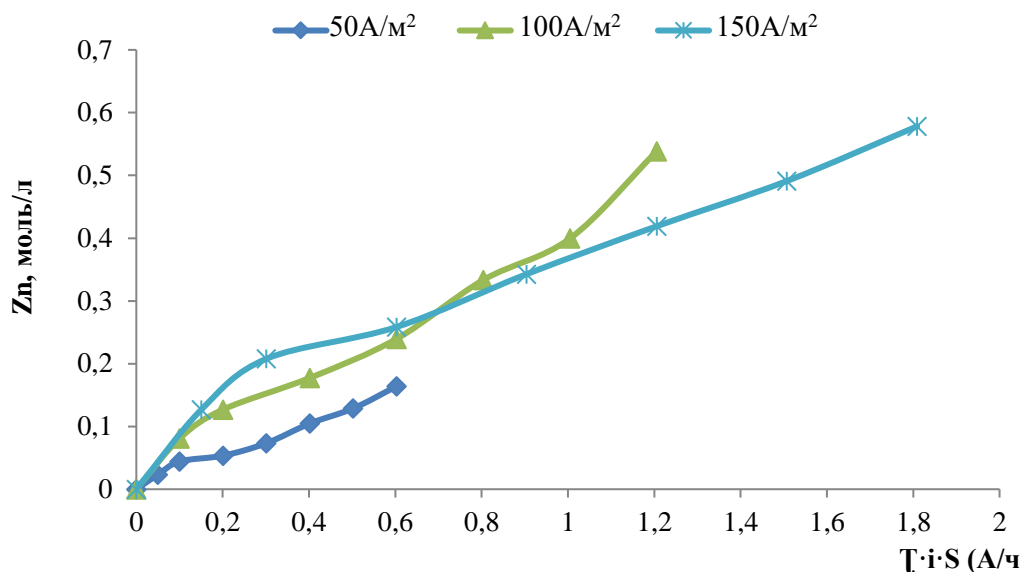


Рисунок 31 - Концентрация цинка в зависимости от количества пропущенного через ячейку электричества при разных плотностях тока

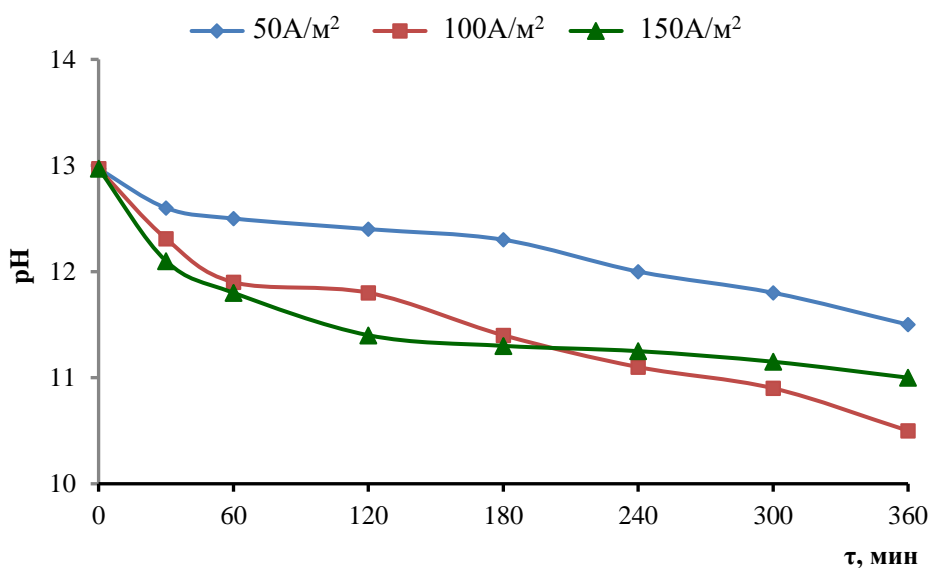


Рисунок 32 - Изменение pH растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от времени при разных плотностях тока

Поскольку при электролизе раствора, содержащего щелочь, с инертными электродами, в качестве анодного процесса будут продукты разложения воды, то есть выделение на аноде кислорода, то в целом возможно изменение значение pH и исследование этой характеристики представляется весьма нужной, поскольку на инертном серном электроде вместо восстановления водорода происходит восстановление серы, а восстановление серы должно происходить до сульфид иона и соответственно образование сульфидов, которые в

присутствие серы будут давать в том числе и полисульфиды и увеличивать тем самым перевод серы в раствор, насыщая раствор серой, сульфидом и полисульфидами.

При этом на аноде будет происходить окисление этих образовавшихся сульфидов и полисульфидов, с образованием уже более сложных соединений в виде сульфитов и тиосульфатов как было это указано в начале работы при анализе продуктов электролиза с сера-графитовым электродом, и в этом случае баланс между выделяющимся кислородом с соответствующим подкислением раствора, что при перемешивании дает нейтрализацию и при этом остается не нейтрализованная часть кислоты или щелочи, что должно приводить к изменению значения pH. Судя по тому, что, значения pH как показано на рисунке 29 существенно уменьшается, то есть раствор достаточно сильно подкисляется, это заставляет принимать схему процесса, в которой в конечном итоге при электролизе образуются продукты с соответствующим уменьшением значения pH то есть с образованием протона в результате электрохимической реакции. Соответственно, в связи с этим все рассуждения которые были сделаны для анализа процесса выщелачивания при разных плотностях тока будут также и применимы в данном случае, в частности основным фактором, приводящим к изменению pH будет в лучшем случае не время электролиза, а количество электричества, которое было затрачено во время этого электролиза, что позволяет свести данные при разных плотностях тока к одной единой шкале (рисунок 33).

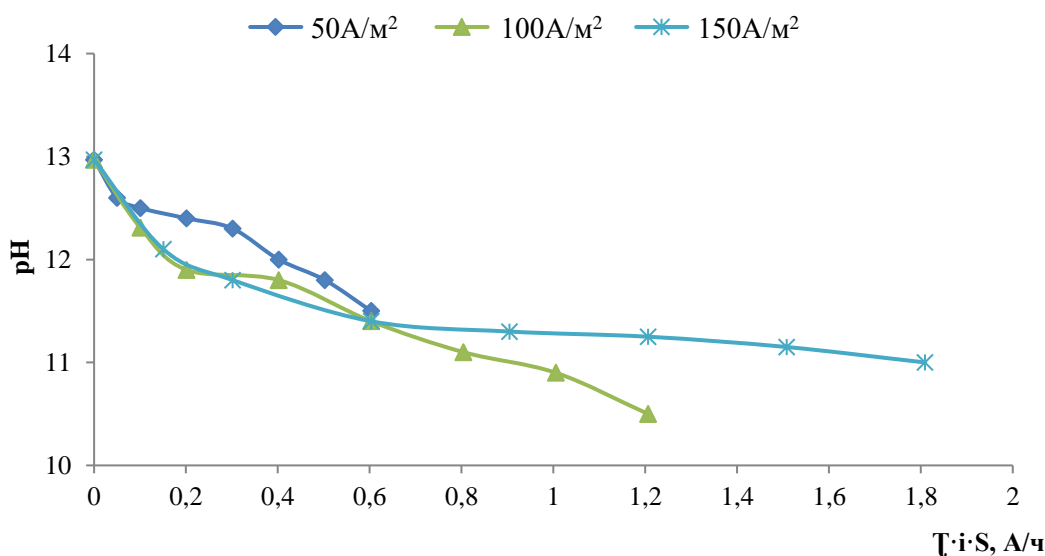


Рисунок 33 - Изменение pH растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от количества пропущенного через ячейку электричества при разных плотностях тока

На рисунке 32 показано график зависимости, из которого видно, что изменение рН ведет себя примерно так же, как и степень выщелачивания, эти данные полностью коррелируют, если построить зависимость изменения рН от количества электричества (Рисунок 33). Можно сказать, что кривые изменения рН для плотности тока $50\text{A}/\text{m}^2$ и $100\text{A}/\text{m}^2$ примерно совпадают, при этом при электролизе током $150\text{A}/\text{m}^2$ так же, как и в случаях с выщелачиванием наблюдается отклонение значения рН от предполагаемых таких же для меньших плотностей тока. Это позволяет сделать такой же вывод как в предыдущем случае, что повышение плотности тока выше $100\text{A}/\text{m}^2$ приводит к ухудшению эффективности процесса формирования новых реагентов, которые участвуют в выщелачивании. Особенно наглядно это видно, после рассмотрения зависимости рН от теоретического значения рН при учете подкисления при выделении кислорода, из которых видно, что при более низких плотностях тока эти кривые примерно укладываются в одну кривую генерации ионов водорода (рисунок 34). Кроме основной реакции электрохимического подкисления при выделении кислорода:



Возможна и последующая реакция окисления серы:



Причем здесь также выделяются 4 протона, и они также подкисляют раствор. То есть реально надо при расчете теоретического подкисления учитывать образование в 2 раза большего количества протонов при условии полного использования кислорода на реакции в растворе.

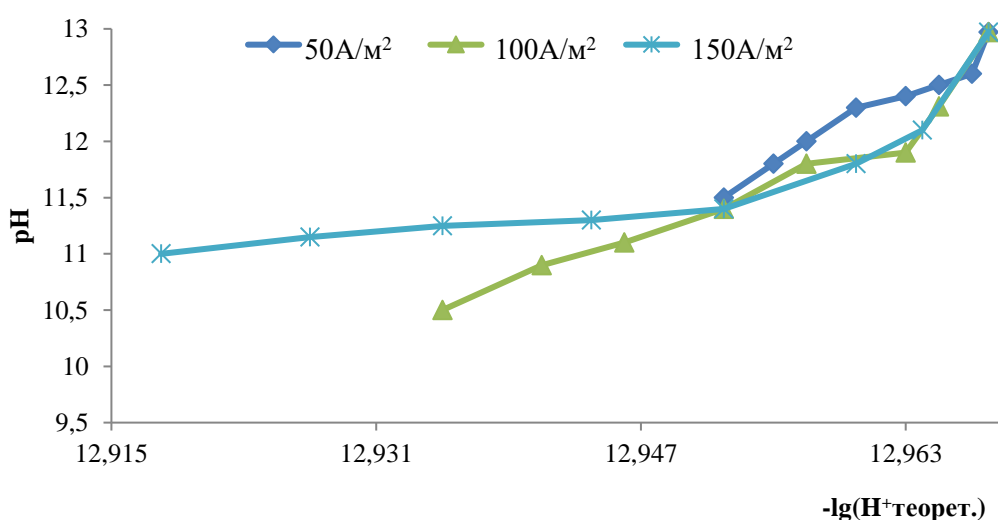


Рисунок 34 - Концентрация ионов водорода при разных плотностях тока в зависимости от расчетной концентрации ионов водорода в предположении генерации его на аноде

На рисунке 35 приведены концентрация кислорода влияние плотности тока в зависимости от времени. Концентрация кислорода в растворе определяется двумя разнонаправленными процессами с одной стороны генерации кислорода на аноде, с другой стороны расходование этого кислорода в химических реакциях окисления, но скорее всего это окисление в первую очередь касается полисульфидов и сульфитов, которые были генерированы на серном катоде. Кроме этого, ранее приводилось уравнение непосредственного окисление самого минерала, такой процесс тоже возможен, его нельзя исключить, в этом случае кислород еще может расходоваться за счет взаимодействия с сульфидной частью минерала.

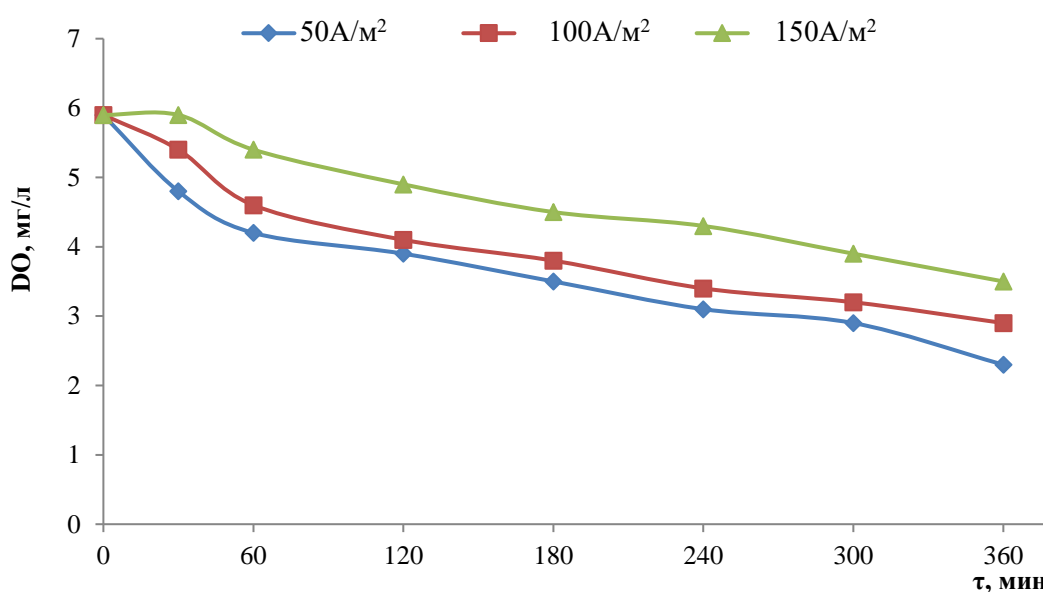


Рисунок 35 - Концентрация кислорода в зависимости от времени при разных плотностях тока

То, что при больших плотностях тока как видно на рисунке 36 при одном и том же количестве электричества, пропущенного через раствор все-таки большие плотности тока, дает большие содержание кислорода в растворе, что свидетельствуют о том, что скорость генерации кислорода в этом случае опережает скорость его расходования.

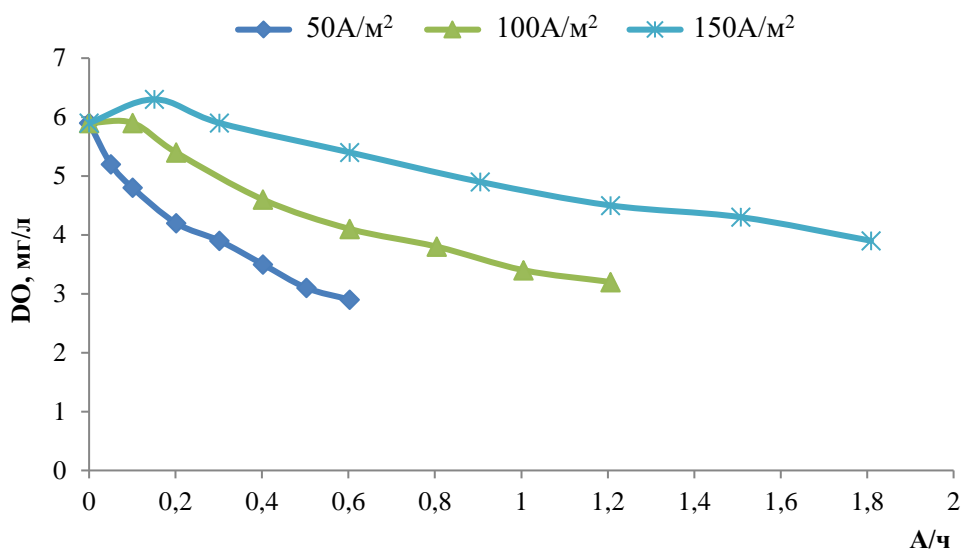


Рисунок 36 - Изменение концентрации кислорода растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от количества пропущенного через ячейку электричества при разных плотностях тока

Соответственно напрашивается вывод, что скорость расходования кислорода связана с химической реакцией и отстает от электрохимической реакции, это может быть замедленное превращения сульфидов и полисульфидов в растворе генерируемых на серном катоде, а также и участие в окислительном процессе самого минерала.

Далее получены данные по изменению электропроводности в растворах, зависящие от времени, количества электричества и от разных плотностей тока (рисунок 37, 38 и 39).

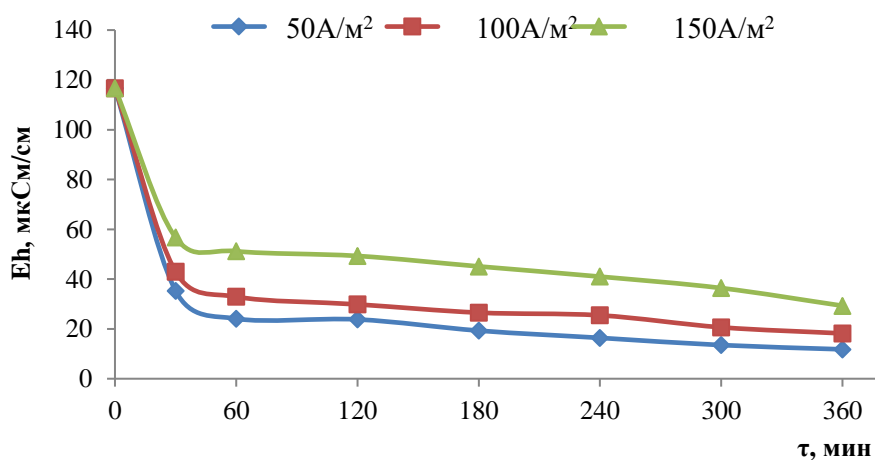


Рисунок 37 - Электропроводность раствора в зависимости от времени при разных плотностях тока

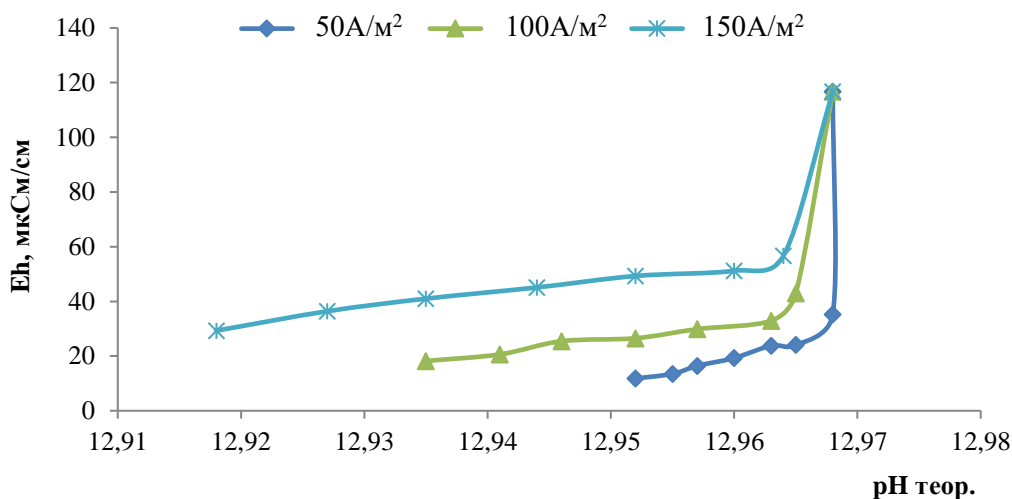


Рисунок 38 - Электропроводность раствора в зависимости от pH теоретического при разных плотностях тока

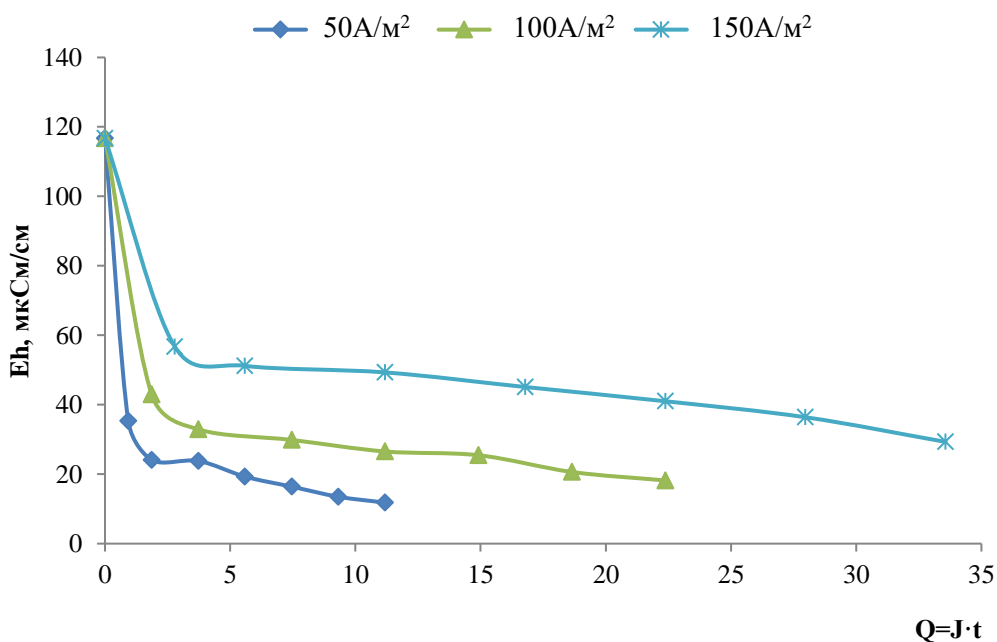


Рисунок 39 - Изменение электропроводности растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от количества пропущенного через ячейку электричества при разных плотностях тока

Поскольку, как было показано выше электропроводность скорее всего определяется концентрацией щелочи, правильнее будет рассматривать зависимость электропроводности от pH или концентрации щелочи рисунок 40.

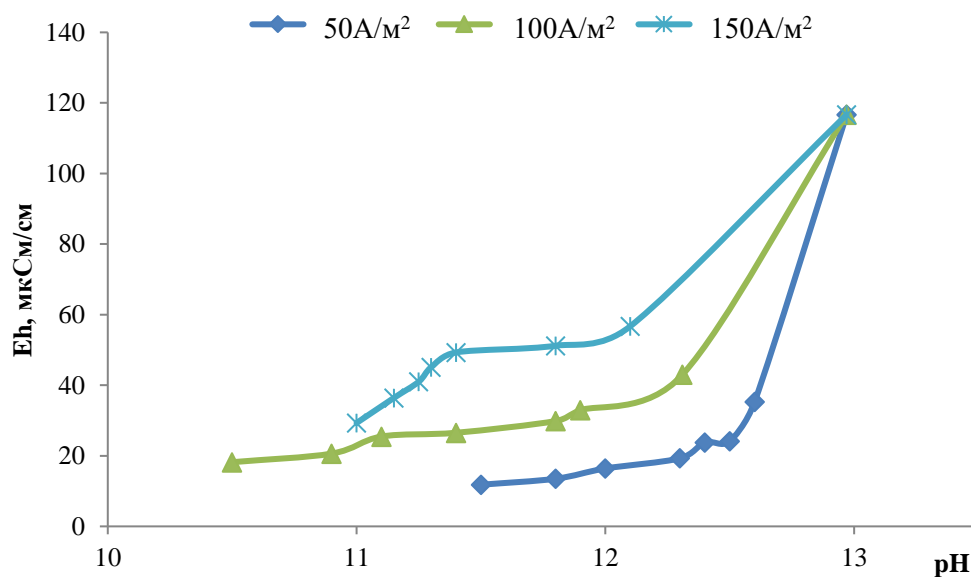


Рисунок 40 - Электропроводность раствора в зависимости от рН при разных плотностях тока

3.5 Анализ раствора электролита после электровыщелачивания концентрата методом ИК – спектроскопии

На рисунке 41 показан ИК-спектр раствора после электровыщелачивания концентрата (0,5 М раствор NaOH) при плотности тока 50 А/м². В спектре раствора зарегистрированы полосы поглощения колебаний молекулы воды с валентностью $\nu(\text{OH})$ - 3221,94 см⁻¹ и деформацией $\delta\text{НОНН}$ - 1628,64 см⁻¹; группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ находится при 1109,28 см⁻¹. Группа $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ - 996,60 см⁻¹.

Были измерены оптические плотности в максимумах полос поглощения, характеризующих колебания ν ОН, δ НОН и $\nu_1(\text{A}_1)$ тиосульфат-иона. Оптическая плотность максимума полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию воды $\nu\text{ОН}$, составила 0,013, а деформационному колебанию воды δ НОН - 0,007. В максимуме полосы поглощения $\nu_4(\text{E})$, характеризующей колебания сульфат-иона при волновом числе 1109,28 см⁻¹, оптическая плотность составила 0,014.

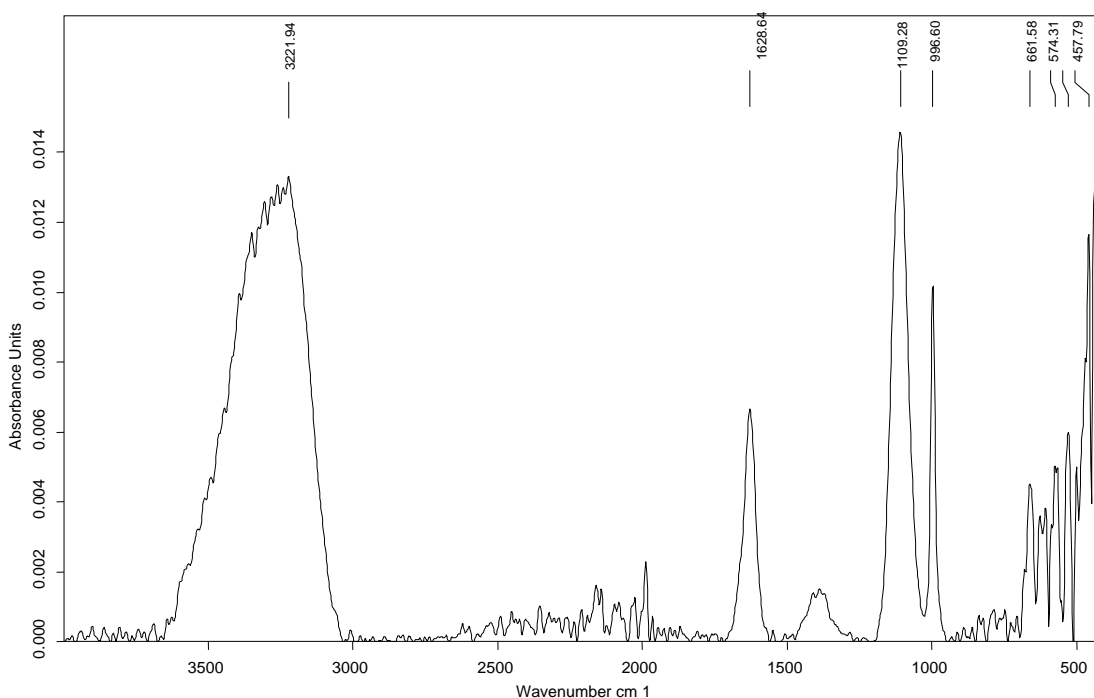


Рисунок 41 - ИК-спектр раствора после электровыщелачивания концентрата при плотности тока i - 50 А/м²

На рисунке 42 показан ИК-спектр раствора после выщелачивания концентрата (0,5 М NaOH) при плотности тока 150 А/м². В спектре раствора регистрируются полосы поглощения с колебательной валентностью молекулы воды $\nu(\text{OH})$ - 3245,12 см⁻¹ и деформацией $\delta\text{НОН}$ - 1625,89 см⁻¹; группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ находится при 1108,78 см⁻¹. Группа $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ - 996,61 см⁻¹.

Были измерены оптические плотности в максимумах полос поглощения, характеризующих колебания ν ОН, δ НОН и $\nu_1(\text{A}_1)$ тиосульфат-ионов. Оптическая плотность пика полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию воды $\nu\text{ОН}$, составила 0,016, а деформационному колебанию воды δ НОН - 0,007. Оптическая плотность составляла 0,014 при максимальном волновом числе 1108,78 см⁻¹ полосы поглощения, характеризующей колебания сульфат-иона $\nu_4(\text{E})$.

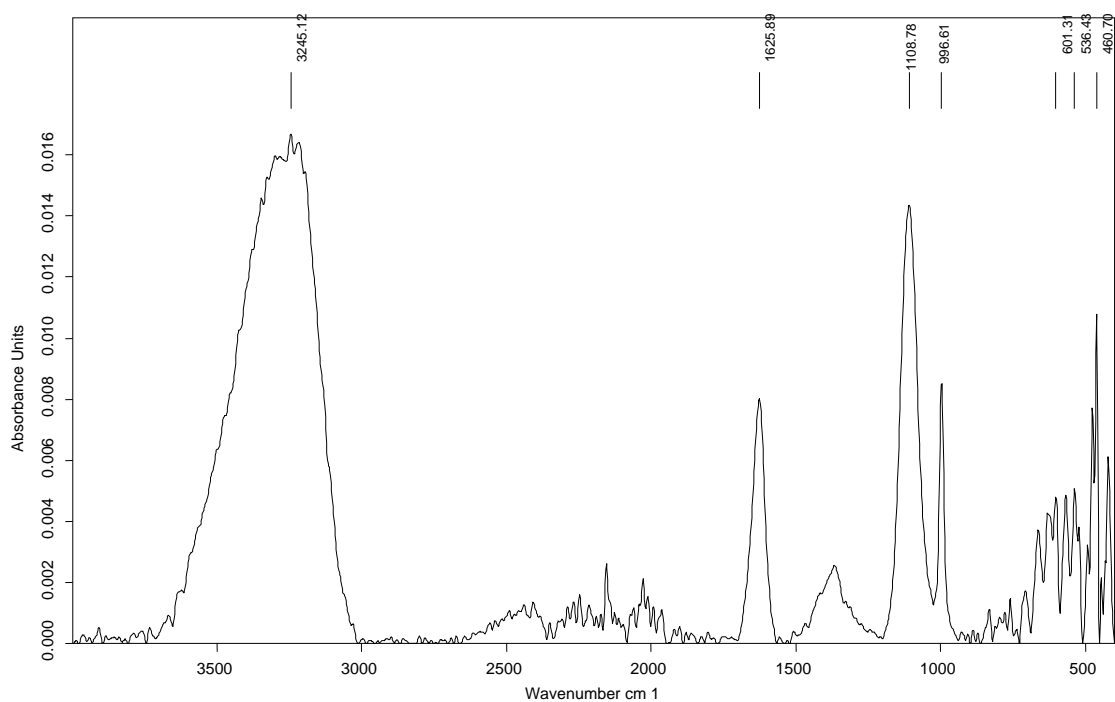


Рисунок 42 - ИК-спектр раствора после электровыщелачивания концентрата при плотности тока i - 150 А/м²

На рисунке 43 показан ИК-спектр раствора (плотность тока 150 А/м², 0,5 М NaOH,) после электровыщелачивания концентрата при соотношении Т:Ж 1:8. В спектре раствора зарегистрирована полоса поглощения с валентностью колебаний молекулы воды $\nu(\text{OH})$ - 3245,73 см⁻¹ и деформацией $\delta\text{НОН}$ - 1627,62 см⁻¹; группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ составляет 1109,73 см⁻¹. Группа $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ - 996,42 см⁻¹.

Измерена оптическая плотность в максимуме полос поглощения, характеризующих колебания ν ОН, δ НОН и $\nu_1(\text{A}_1)$ тиосульфат-иона. Оптическая плотность максимума полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям воды $\nu\text{ОН}$, составила 0,015, а деформационным колебаниям воды δ НОН - 0,007. Оптическая плотность составила 0,013 при волновом числе 1109,73 см⁻¹ максимума полосы поглощения $\nu_4(\text{E})$, которая характеризует колебания сульфат-иона.

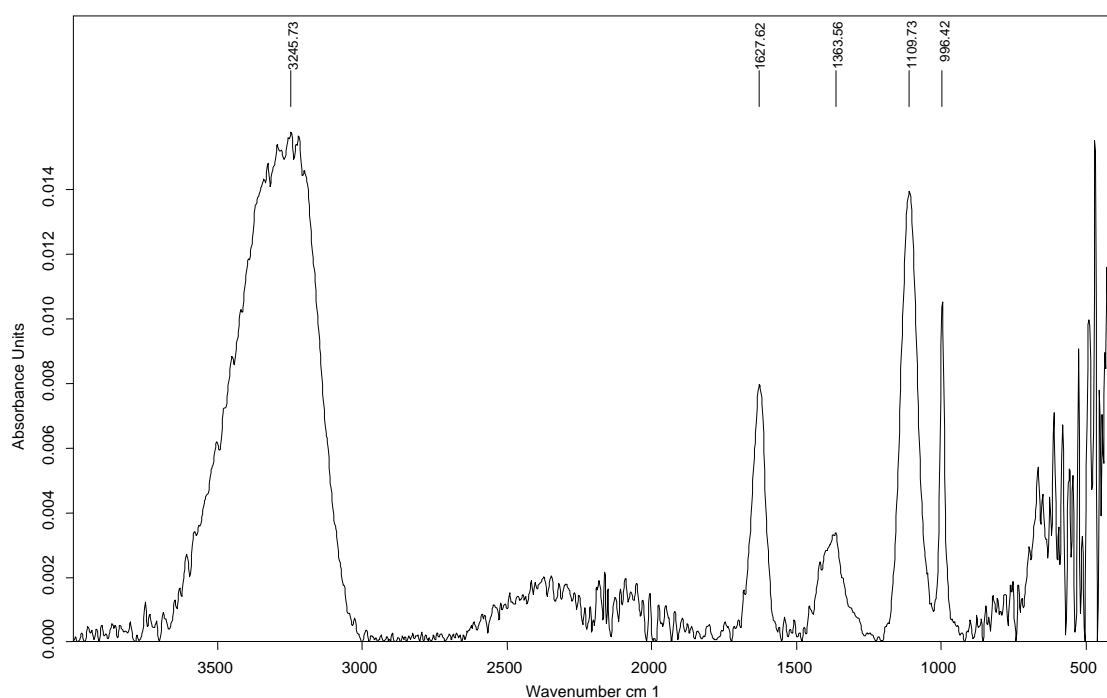


Рисунок 43 - ИК спектр раствора после электровыщелачивания концентрата при соотношении Т:Ж=1:8

На рисунке 44 представлен ИК-спектр раствора, полученного после электровыщелачивания концентрата ($C_{\text{NaOH}} = 1,0\text{M}$) при Т:Ж = 1:12 и плотности тока 100 A/m^2 . В спектре раствора зарегистрированы полосы поглощения валентности молекулярной воды $\nu(\text{OH}) - 3221.40 \text{ cm}^{-1}$ и деформации $\delta\text{HOH} - 1626.77 \text{ cm}^{-1}$. Группы $[\text{SO}_4]^{2-} - 1110.71 \text{ cm}^{-1}$. Группа $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-} - 996,51 \text{ cm}^{-1}$.

Была измерена оптическая плотность в максимуме полос поглощения, характеризующих колебания $\nu \text{ OH}$, $\delta \text{ HOH}$ и $\nu_1(\text{A}_1)$ тиосульфат-иона. Оптическая плотность максимума полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию воды νOH , составила 0,015, а деформационному колебанию воды $\delta \text{ HOH} - 0,007$. В максимуме полосы поглощения, характеризующей колебания сульфат-иона $\nu_4(\text{E})$ при волновом числе $1110,71 \text{ cm}^{-1}$, оптическая плотность составила 0,016.

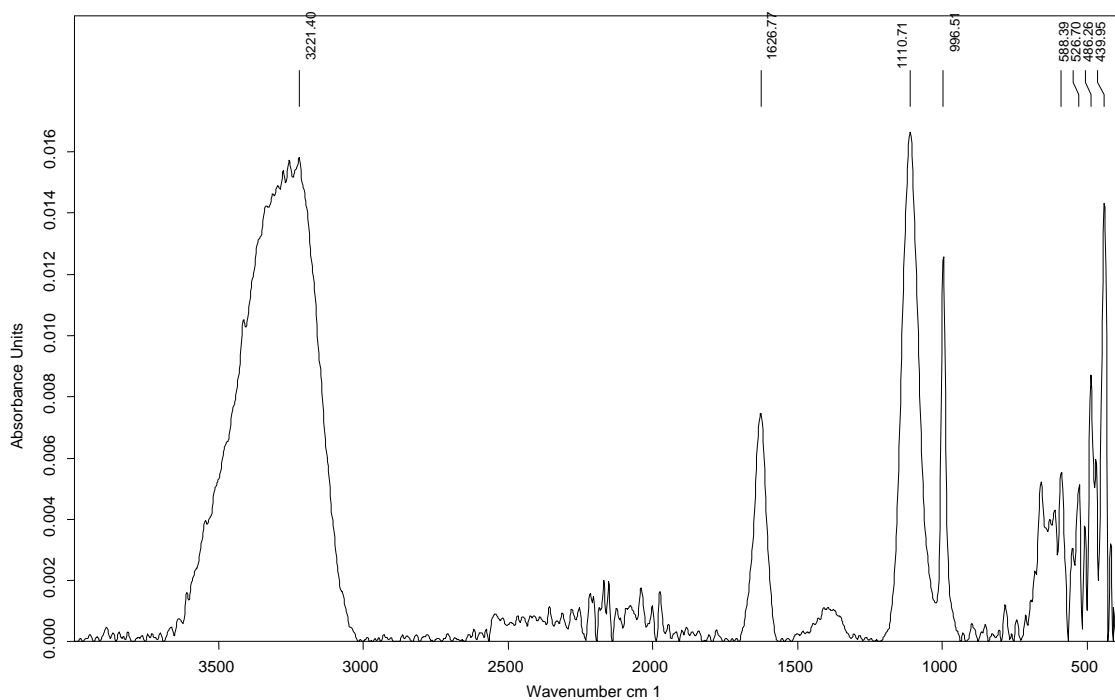


Рисунок 44 – ИК - спектроскопия раствора после электровыщелачивания концентрата при соотношении при Т:Ж=1:12

На рисунках с 41 по 44 четко видно, что молекулярный состав неорганических водных растворов значительно изменяется при переносе в раствор химических веществ различных типов и составов.

По данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии можно сделать вывод о сложности химических процессов, протекающих в системе при одновременном образовании выщелачивающего агента и перевода металлов в раствор в ходе совмещенных электрохимических реакций. Например, при электровыщелачивания концентрата в кеках содержится SiS_2 в количестве 6 %. Количество халькопирита (CuFeS_2) в концентрате меняется с 36,0 % до 39,7 %, что соответствует литературным данным о поведении халькопирита в условиях гидрометаллургических процессов.

3.6 Исследование влияния отношения жидкой фазы к твердой при электрохимическом выщелачивании концентрата

На этом этапе было изучено влияние соотношения твердой и жидкой фазы при выщелачивании пульпы на извлечение меди и цинка. Показано, что при исходной концентрации гидроксида натрия и увеличении Т:Ж, в сторону жидкого, в растворе повышается извлечение металлов. Установлено, что при Т:Ж=1:6 за 6 часов электровыщелачивания извлечение меди составляет 8,16 %, при Т:Ж=1:8 извлечение меди составляет 21,7 %, при Т:Ж=1:10 извлечение меди имеет максимальное значение - 43,1 %, а при Т:Ж=1:12 извлечение меди до 44,76 % не существенны после продолжительности эксперимента в 5 часов. Поэтому дальнейшее увеличение соотношения Т:Ж нежелательно, так как при этом

расходуется больше реагентов и электроэнергии. Учитывая вышесказанное, оптимальным соотношением фаз было принято Т:Ж=1:10 (рисунок 45).

Для цинка эти показатели составляют: при соотношении Т:Ж=1:6 – 2,64 %, Т:Ж=1:8 – 5,31 %, Т:Ж=1:10 – 8,67 %, Т:Ж=1:12 – 10,88 %, (рисунок 46).

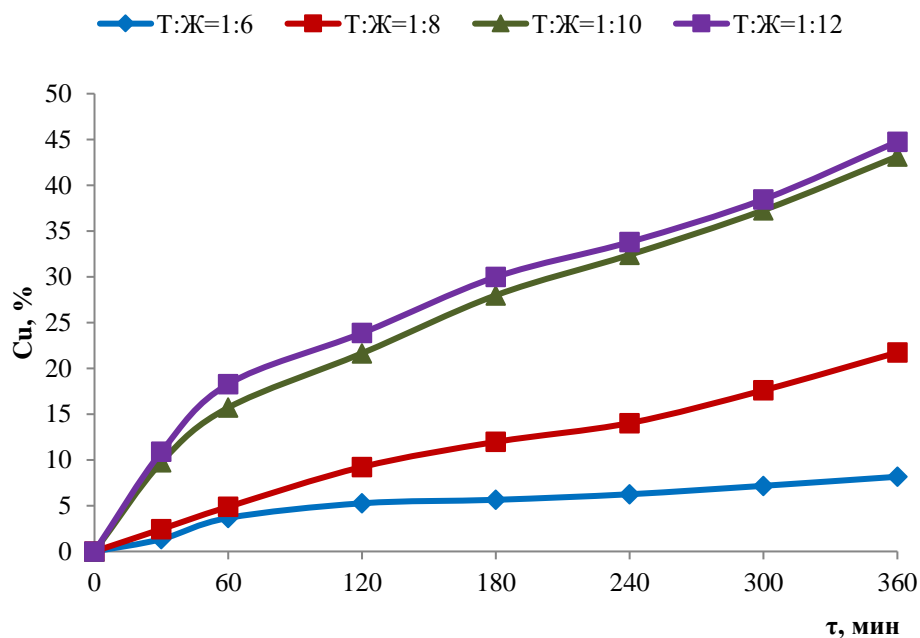


Рисунок 45 – Степень извлечения меди при электровыщелачивании концентрата в зависимости от Т:Ж

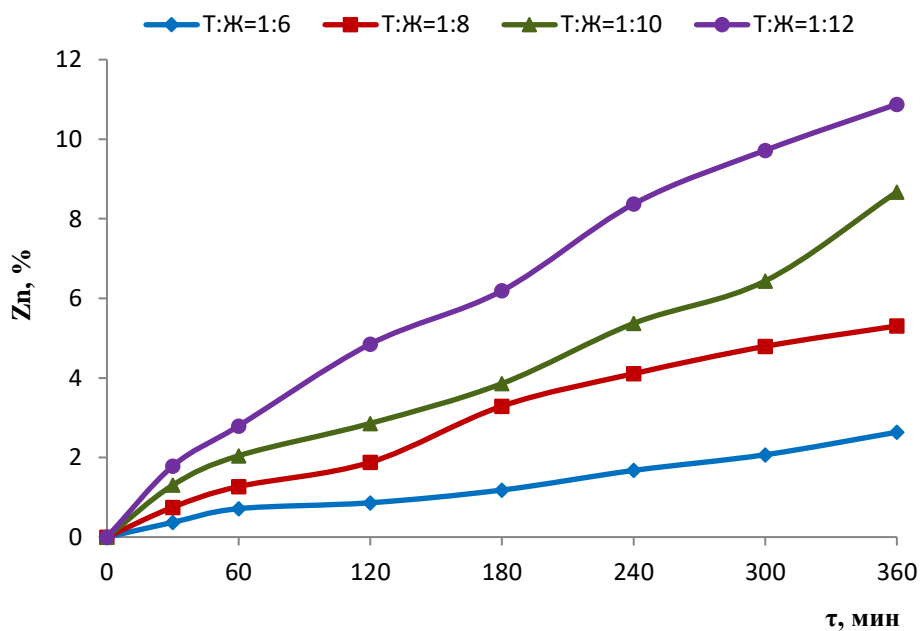


Рисунок 46 - Степень извлечения цинка при электровыщелачивании концентрата в зависимости от Т:Ж

В процессе электрохимического выщелачивания концентрата в зависимости от соотношения фаз (при плотности тока $i=100\text{А/м}^2$, катод сераграфитовый электрод, анод - графит) при Т:Ж=1:6, Т:Ж=1:8, Т:Ж=1:10, Т:Ж=1:12 значения рН растворов снижаются (рисунок 47).

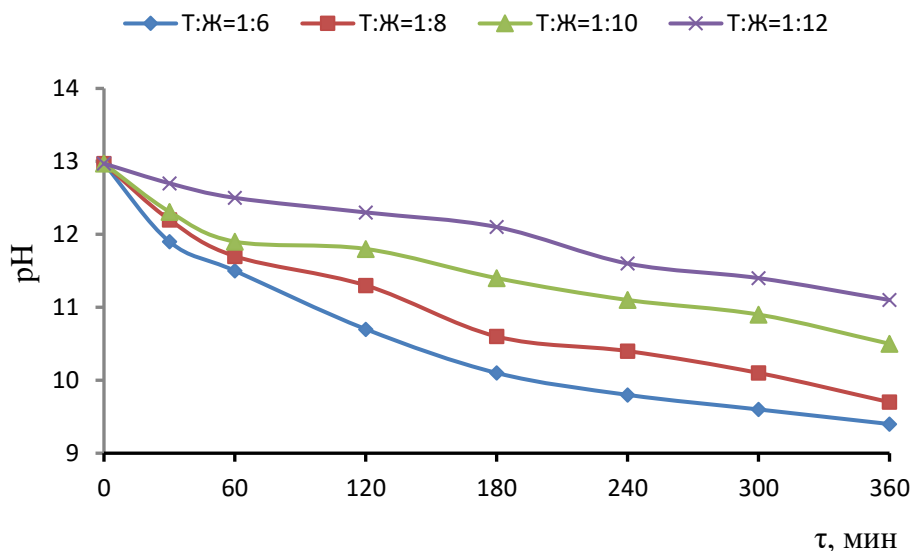


Рисунок 47 - Изменение рН растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от времени при разных Т:Ж

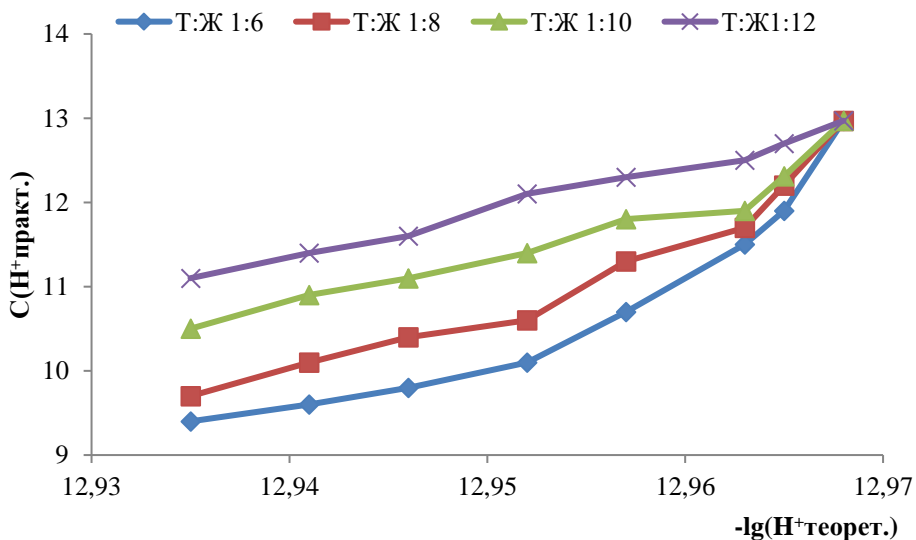


Рисунок 48 -Изменение рН раствора в процессе электровыщелачивания концентрата при разных Т:Ж в зависимости от $-\lg$ иона водорода к практическому иона водорода

Здесь совершенно очевидно, что происходит нехватка запаса щелочи при малых соотношениях Т:Ж, что уменьшает резко скорость выщелачивания.

Изменение концентрации кислорода в растворе в зависимости от соотношения фаз очень ярко выражено (Рисунок 49) и согласуется с

существующим представлением о том, что для растворения металлов необходим процесс окисления. Данные по изменению концентрации кислорода в растворе выщелачивания в целом согласуются с миграцией металлов в раствор.

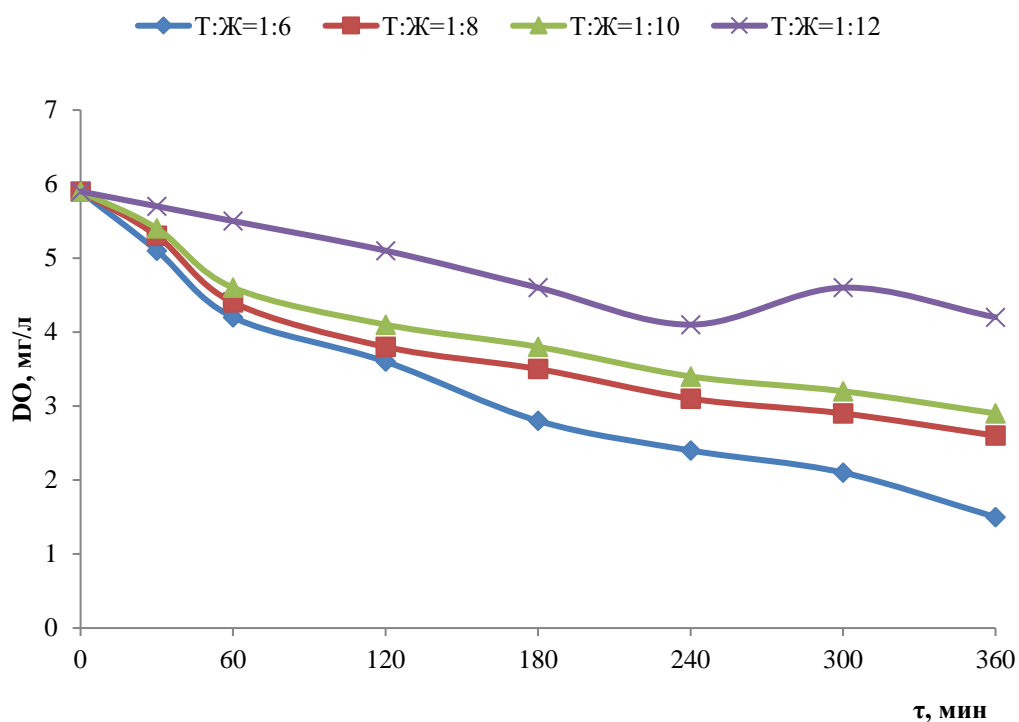


Рисунок 49 - Изменение концентрации кислорода в растворе в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от времени при разных Т:Ж

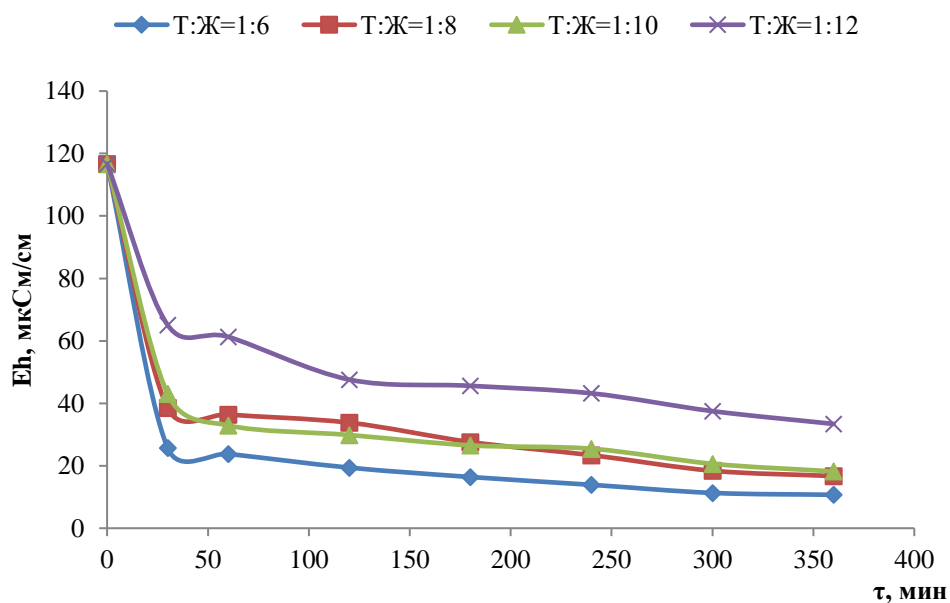


Рисунок 50 - Изменение электропроводности растворов в процессе электровыщелачивания концентрата в зависимости от времени при разных Т:Ж

Характер изменения проводимости раствора в процессе выщелачивания (рисунок 50) не соответствует количеству металла, перешедшего в раствор, что не согласуется с общепринятой концепцией механизма проводимости для неорганических водных растворов.

3.7 Анализ кека после электровыщелачивания концентрата методом ИК - спектроскопии

На рисунке 51 представлен спектр концентрата после выщелачивания при условии ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 480 об/мин, Т:Ж = 1:10, $C_{\text{NaOH}} = 0,5\text{ M}$, $i = 100\text{ A/m}^2$). Основное содержание: кварц $\alpha\text{-SiO}_2$ – 1165, 1082, 797, 777, 694, 513, 465, 397, 371 cm^{-1} ; доломит $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ – 1426, 880, 729 cm^{-1} , сфалерит ZnS – 290 cm^{-1} ; Возможно, присутствуют: Пирит FeS_2 – 422 cm^{-1} ; кальцит CaCO_3 – 1426, 716 cm^{-1} [96, стр.394, 98, стр. 304].

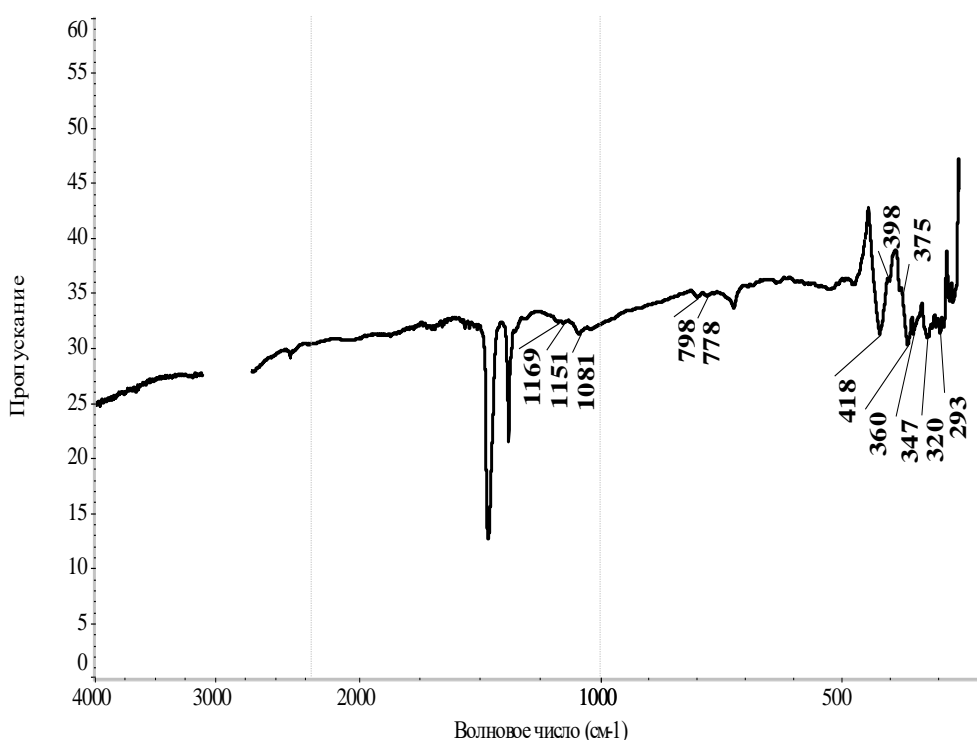


Рисунок 51 – ИК – спектр кека после выщелачивания

В длинноволновой области, где наблюдается проявление связей $\text{Me} - \text{O}$, $\text{Me} - \text{S}$, зафиксированы полосы поглощения при волновых числах 307, 278 cm^{-1} . Полоса при 307 cm^{-1} , вероятно, соответствует валентным колебаниям связей $\text{Ca}-\text{O}$ и $\text{Mg}-\text{O}$ в доломите [94-95. стр., 30-46].

3.8 Изучение кинетики процесса выщелачивания

На основании проведенных исследований показано, что процесс выщелачивания частиц минералов идет с образованием растворимой фазы самого продукта. При этом растворимость обеспечивается комплексом реагентов с тиосульфатом, а самоокисление идет с участием кислорода, выделяемого на

аноде, так же, как и процессы выщелачивания обеспечены реагентом, генерируемым на катоде. Это сульфиды, полисульфиды, сульфиты и тиосульфаты. Общая схема процессов, составленная на основе проведенных представлена ниже:

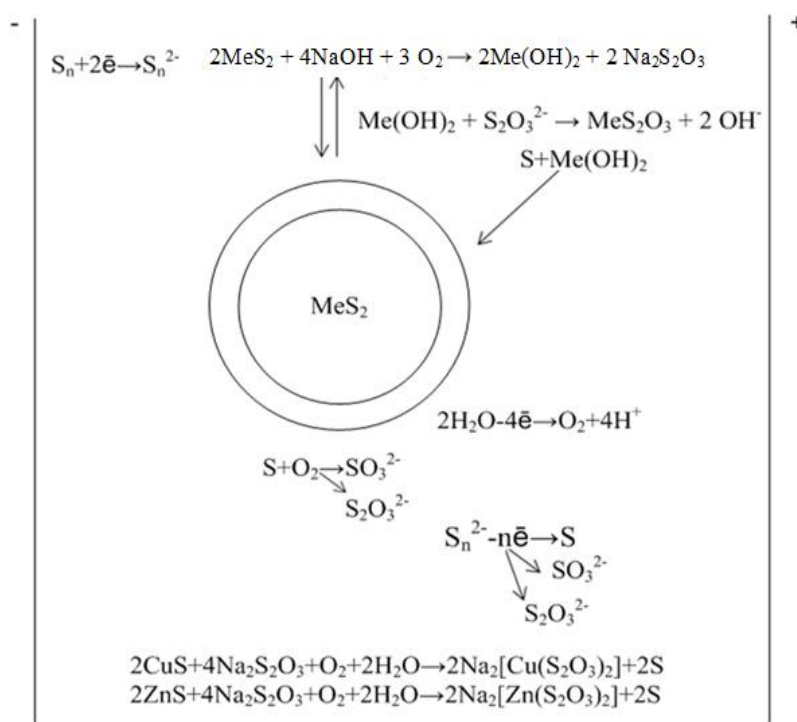


Рисунок 52 - Обобщенная схема электровыщелачивания

В соответствии с этой схемой возможно наличие затруднения транспорта комплексов, и лимитировать этот процесс может диффузия реагента через поверхностный слой появляющихся продуктов на поверхности каждой частицы. С другой стороны возможно кинетическое ограничение, связанное с простой реакцией на границе раздела, например окисление или образование растворимого комплекса. В любом случае имеется вероятность реализации топохимических процессов, и в этой главе используется имеющиеся представления о топохимических реакциях применительно к данным по степени превращения и ее зависимости от времени. Одним из наиболее распространенных подходов здесь является подход, основанный на уравнении Колмогорова - Ерофеева, который включает рассмотрение, как диффузионной стадии, так и кинетику процесса превращения или учитывает кристаллизационный процесс превращения одной фазы в другую, который может происходить в соответствии с приведенными в схеме уравнениями образования гидроксидов металлов, а также элементарной серы при окислении исходных сульфидов.

Основа - уравнение Ерофеева – Колмогорова:

$$(-\ln(1-x))^{1/n} = kt, \quad n = a + b \quad (20)$$

x - степень превращения

k - константа скорости

t - время

a – количество стадий формирования зародыша новой фазы,

b – количество измерений роста зародыша фазы по направлениям

3 - сферический, 2 – плоский, 1 – одномерный

Другим вариантом, также широко распространённым, является рассмотрение чисто диффузионного процесса, когда выщелачивание частицы определяется скоростью диффузии реагентов через слой продукта, предложенном в уравнении Яндера сферической частицы. Скорость здесь определяется именно диффузионным переносом. В данной главе излагается результаты этих кинетических исследований.

Для расчетов использовалось также формула диффузионного уравнения Яндера:

$$1-(1-x)^{1/3}=kt^{0,5}+b \quad (21)$$

Полученные кинетические кривые выщелачивания были обработаны в соответствующих координатах для получения кинетических параметров процесса и определения выполнения предполагаемых топохимических закономерностей.

Полученные результаты представлены на рисунках 53–57. Наилучшая линейаризация наблюдается для представления зависимости в координатах Яндера, указывающую на выполнение диффузионной кинетики (рисунок 53), однако это не универсально для всех температур и материалов.

Как видно из рисунков 53–55 наилучшая линейаризация диффузионной зависимости Яндера наблюдается при температурах эксперимента 25–40 градусов, а при более высоких начинается серьезное отклонение от линейной зависимости. Это можно принимать за свидетельство о диффузионном контроле процесса, обусловленного затрудненным переносом через фазу образующегося на поверхности частицы продукта.

Зависимость логарифма скорости от температуры, и энергия активации при расчете по разным кинетическим уравнениям таблица 2 и 3.

Таблица 2 – Константа скорости K_c , для меди

t, °C	T, K	1/T	Колм-Ер мин ⁻ⁿ	Яндера l мин ^{-0,5}
25	298	0,003356	0,005207	0,006995
35	308	0,003247	0,007654	0,009432
45	318	0,003145	0,007236	0,011824
55	328	0,003049	0,00727	0,012603

Таблица 3 – Энергия активации

Энергия активации E, кДж/моль	7,9	16,3
$E = 0,019144 * A$	411,4	851,6

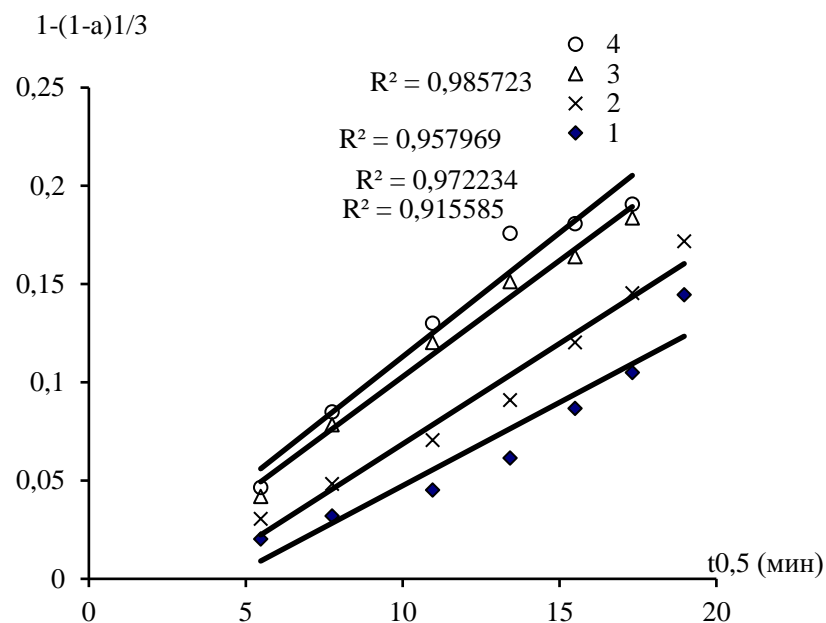


Рисунок 53 - Обработка данных по диффузионному уравнению Яндера извлечения меди в раствор $1-(1-a)^{1/3}=kt^{0,5}+b$ при температуре, °С: 1- 25°С, 2- 35°С, 3-45°С, 4-55°С.

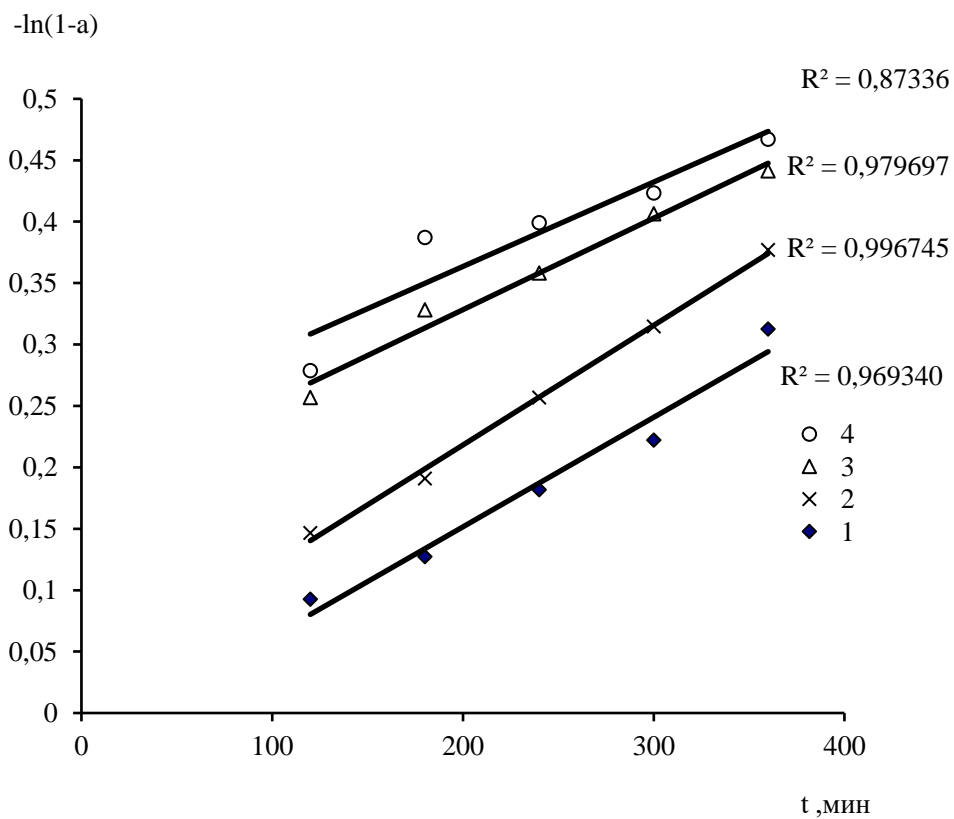


Рисунок 54 - Обработка данных по уравнению первого порядка $-\ln(1-a)=kt+b$ при температуре, °С: 1- 25°С, 2-35°С, 3-45°С, 4-55°С.

Зависимость логарифма скорости от температуры, и энергия активации при расчете по разным кинетическим уравнениям для цинка таблица 4 и 5.

Таблица 4 – Константа скорости K_c , для цинка

t, °C	T, К	1/T	Колм-Ер мин ⁻ⁿ	Яндера1 мин ^{-0,5}
25	298	0,003356	0,001742	0,002164
35	308	0,003247	0,002349	0,002647
45	318	0,003145	0,003186	0,002841
55	328	0,003049	0,00494	0,002833

Таблица 5 – Энергия активации

Энергия активации E,кДж/моль	27,8	7,2
$E = 0,019144 * A$	1452,3	378,3

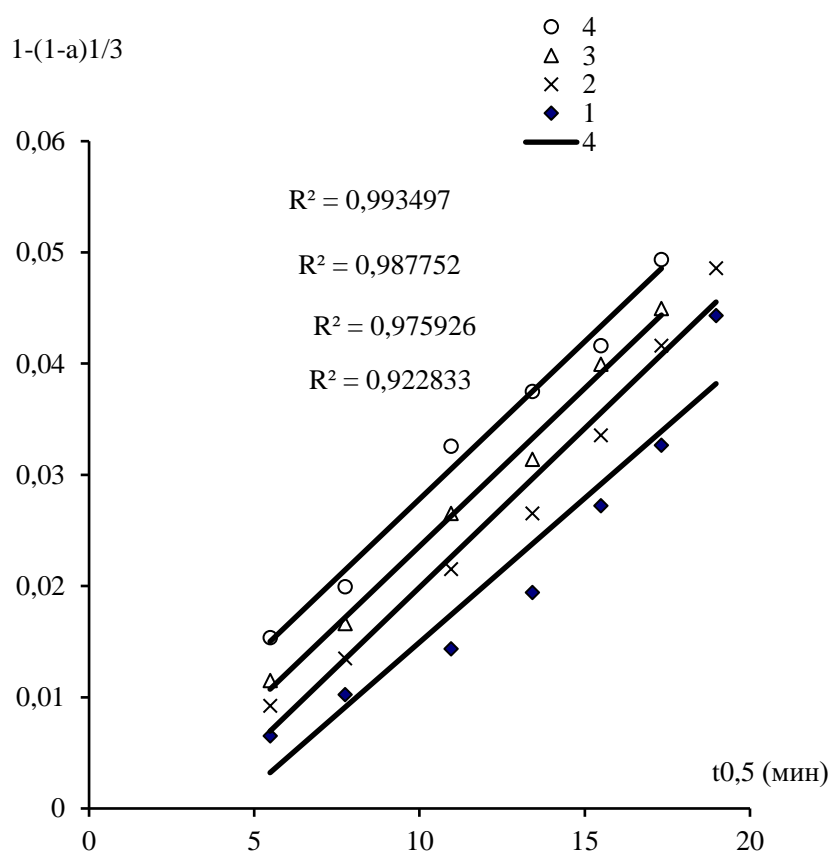


Рисунок 55 - Обработка данных по диффузионному уравнению $1-(1-a)^{1/3}=kt^{0,5}+b$ при температуре, °C: 1- 25°C, 2-35°C, 3-45°C, 4-55°C.

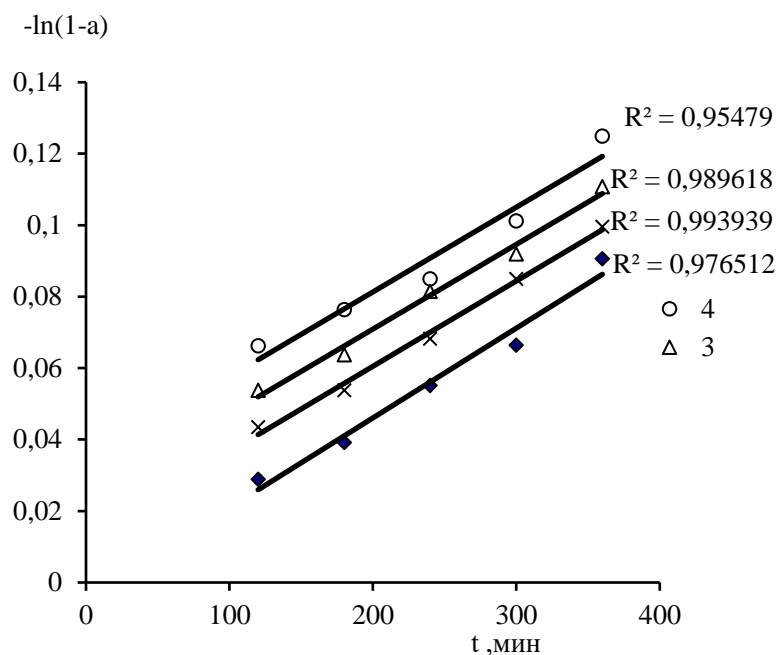


Рисунок 56 - Обработка данных по уравнению первого порядка $-\ln(1-a)=kt+b$ при температуре, °С: 1- 25°С, 2-35°С, 3-45°С, 4-55°С.

На основании полученных данных был построен график $\lg K - 1/T$, из которого была получена энергия активации (рисунок 57).

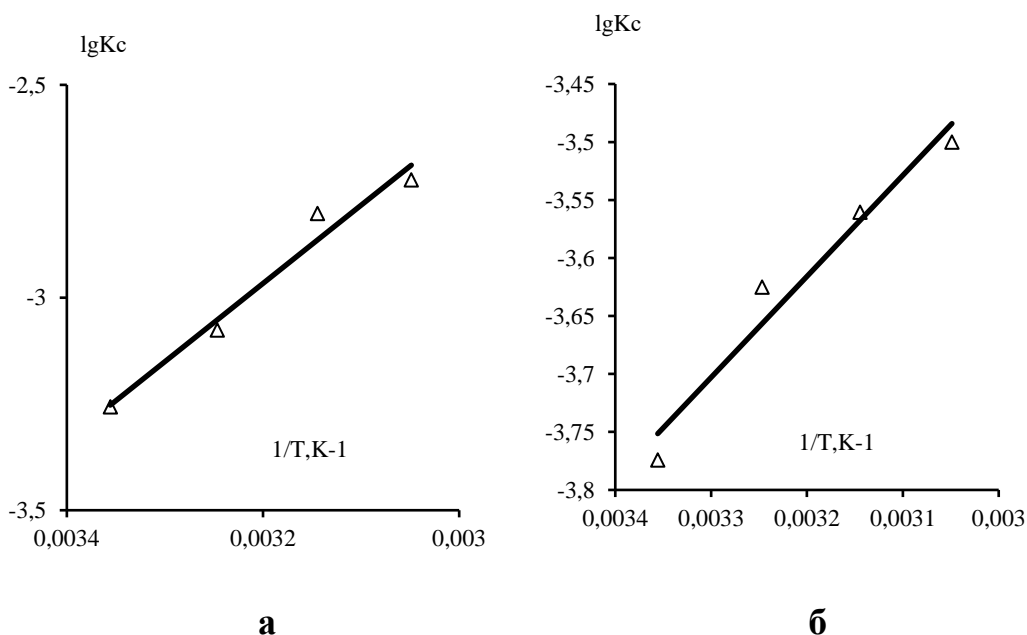


Рисунок 57 – Зависимости $\lg K$ от $1/T$; а) медь, б) цинк

Кажущаяся энергия активации была рассчитана по формуле Аррениуса. $E_{акт} = 16,3$ кДж/моль для меди; $E_{акт} = 7,2$ кДж/моль для цинка.

Кажущаяся энергия активации растворения основных примесей в щелочном растворе составляет $16,3$ кДж/моль для меди и $7,2$ кДж/моль для

цинка, что указывает на то, что реакция протекает в зоне диффузии. Можно сделать вывод, что процесс растворения ограничен скоростью внутренней диффузии.

Кинетический анализ растворения меди и цинка показывают, что особое внимание следует уделить выбору условий электровыщелачивания, времени и температуры, которые позволяют извлечь наиболее полный продукт в раствор.

Выводы по 3 разделу

1. Извлечение меди при электровыщелачивании концентрата за 6 часов увеличивается при концентрации NaOH моль/дм³: 0,1 М до 21,5 %, 0,2 М до 30,04 %, 0,5 М до 43,1 %, 1,0 М до 46,3 %. Для цинка эти значения составляют: при концентрации NaOH моль/дм³: 0,1 М – 3,7 %, 0,2 М – 5,3 %, 0,5 М – 8,67 %, 1,0 М – 10,88 %.

2. Показано, что при плотности тока 50 А/м² за 6 часов во время электровыщелачивания, максимальное извлечение меди составляет (21,6 %), с увеличением плотности тока с 50 до 100 А/м² степень извлечения меди увеличивается до 43,1 %, при 150 А/м² она достигает 46,8 %. Для цинка эти значения составляют: при плотности тока 50 А/м² - 2,6 %, 100 А/м² - 8,7 %, 150 А/м² - 9,3 %. Установлено, что влияние плотности тока существенным образом сказывается на кислотности растворов в процессе выщелачивания. В качестве оптимального отношения фаз было принято Т:Ж=1:10. Для цинка эти показатели соответственно составляют: при соотношении Т:Ж=1:6 – 2,64 %, Т:Ж=1:8 – 5,31 %, Т:Ж=1:10 – 8,67 %, Т:Ж=1:12 – 10,88 %.

3. По данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии можно сделать вывод о сложности химических процессов, протекающих в системе при одновременном образовании выщелачивающего агента и перевода металлов в раствор в ходе совмещенных электрохимических реакций.

4. Полученные результаты кинетических исследований показали, что наилучшая линейаризация наблюдается для представления зависимости в координатах Яндера, указывающую на выполнение диффузионной зависимости при температурах эксперимента 25–40 °С, а при более высоких начинается серьезное отклонение от линейной зависимости. Это можно принимать за свидетельство о диффузионном контроле процесса, обусловленного затрудненным переносом через фазу образующегося на поверхности частицы продукта.

Кинетический анализ растворения меди и цинка показали, что особое внимание необходимо уделять выбору условий электролиза, времени и температуры для обеспечения наиболее полного извлечения продуктов в раствор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Традиционные методы переработки сульфидного концентрата месторождения Риддер-Сокольный, основанный на высокотемпературном окислительном обжиге с последующей кислотной обработкой является многозатратной технологией.

Предлагаемый метод электрохимического выщелачивания СГЭ позволяет экономить энергию и дорогостоящие реагенты при организации технологического процесса. В основу выполнения данных исследований заложена инновационная идея использования совмещенных электрохимических реакций – проведение параллельно двух химических процессов в объеме одного реактора: 1) получение реагентов для выщелачивания ценных компонентов в раствор, и 2) перевод ценных компонентов в раствор с помощью химических реакций, промотированных электрическим током.

Ниже представлены краткие выводы по результатам проведенных исследований:

1. При электрохимической активации происходит взаимодействие компонента серы сера-графитового электрода на гетерогенной поверхности с образованием сульфосодержащих соединений. Процесс протекает при комнатной температуре, в слабощелочном растворе (0,5 М NaOH) и относительно низкой плотности тока (100–150 А/м²).

2. Установлены условия извлечения меди и цинка из сырьевого концентрата: температура проведения процесса 25 °С при атмосферном давлении; массовое отношение твердого сырья в суспензионном сырье: жидкость (Т:Ж) составляет 1:10; рН среды 13,6-13,3, концентрация кислорода в растворе от 7,5 мг/дм³ до 3,8 мг/дм³ и электропроводности суспензий от 71,4 мкСм/см до 54,1 мкСм/см. Максимальное извлечение меди и цинка за 6 часов достигает 46,3-46,8 % по сравнению с 10-15% без наложения электрического тока.

3. На примере вторичного сырья показана возможность применения данного метода для переработки отходов сплавов, отличающихся большой химической стойкостью. При этом исследование микроструктуры исходных материалов является необходимой предпосылкой для повышения экономических показателей технологии утилизации вторичных источников металлов (некоторые данные приведены в приложении - В).

5. Показана возможность применения данного способа выщелачивания к извлечению цинка и свинца из руды месторождения Шалкия. При электровыщелачивании извлечение цинка повышается для цинка до 42,15 %, при концентрации гидроксида натрия 0,1 М в течение до 3 часов, затем из-за достижения равновесия идет обратное осаждение цинка. Для свинца эти показатели составляют 61,65%, при концентрации гидроксида натрия 0,1 М в течение 2 часа соответственно и далее происходит незначительное осаждение (некоторые данные приведены в приложении - Г).

Оценка полноты решений поставленных задач

Из диссертационной работы очевидно, что все задачи, поставленные в работе, полностью выполнены:

В результате научно-исследовательской работы решены поставленные задачи по созданию научных предпосылок для разработки инновационной технологии извлечения металлов, разработана принципиальная основа технологии извлечения цветных металлов из сложного, многокомпонентного и вторичного сырья методом электрохимического выщелачивания с применением сера-графитового электрода.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

На основании выполненных исследований:

1. Для извлечения цветных металлов показана возможность электрохимического выщелачивания с использованием комбинированного сера-графитового электрода в растворе гидроксида натрия.

2. Для максимального извлечения цветных металлов рекомендовано использовать сера-графитовый электрод в качестве катода при оптимальных изученных параметрах 0,5 М гидроксида натрия, соотношение Т:Ж 1:10, Т=25 °С, плотность тока 100 А/м².

3. Для селективного извлечения золота (Приложение Г) рекомендовано использовать сера-графитовый электрод в качестве анода и сократить извлечение цветных металлов в раствор.

Оценка технико-экономической эффективности технологии

Данная технология позволяет совместить производство получение выщелачивающего реагента и извлечение цветных металлов из руд в одном объеме реактора. Предложенная технология позволяет экономить электроэнергию и дорогостоящие реагенты, составляющие технологический процесс.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

На основании анализа выбранных литературных источников и результатов теоретических и прикладных исследований, представленных в данной диссертации, можно сделать вывод, что данная диссертация соответствует современным научным и технологическим стандартам. Все полученные результаты коррелируют с литературными источниками и существенно дополняют известные данные в области гидрометаллургии.

Приведенные результаты достоверны и представляют научную ценность в качестве развития взглядов на строение неорганических водных растворов и влияния параметров электрического тока на физико-химические системы. Основные научные результаты опубликованы в журналах входящих в базу данных Скопус, КОКСОН и обсуждены на международных конференциях различного уровня.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Deutsch J.L., Dreisinger D.B. Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives. Copper-ammonia leaching // Hydrometallurgy. – 2013. №137. – P. 156–164.
- 2 Osypenko V., Plakhotnyi O. and Timchenko O. Principles of the express method for controlling interelectrode space condition during wire electrochemical processing // J. Electrochem. Sci. Eng. – Vol. 9, N4. – 2019. – P. 269–280.
- 3 Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. – М.: Металлургия, 1975, т. 1 и 2.
- 4 Понамарева Е.И., Огородников Ю.И. – В кн.: Гидрометаллургия халькогенидных материалов. – Алма-Ата: Наука, 1978, – 3–16 с.
- 5 Чантурия В.А., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительных гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1976. – 202–211 с.
- 6 Suleimenov. E.N. Influence of the electrochemical reaction between the components of the gas phase and the oxide melt on the structure of oxide systems // 15th. Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry in Niagara Falls, – Canada, 27 - 30 April 2014. – P. 161.
- 7 Kenzhaliyev B. K., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Sharipov R.H., Suleimenov E.N. Study of the Possibility of application of Combined electrochemical reactions for Extraction of Metals from Waste // Znanstvena misel, Slovenia, №3, – 2017. – P. 13-20.
- 8 Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка: учебное пособие – М.: Металлургия, 1972. – 352 с.
- 9 Золотов Ю.А., Холькин А.И., Пашков Г.Л. и др. Гидрометаллургические процессы переработки нетрадиционного сырья редких и цветных металлов — М. «НТЦ» ФОРУМ» 2006г. – 180 с.
- 10 Снурников, А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии – М.: Металлургия, 1975. – 203–223 с.
- 11 Rhamdhani M.A., Chen J., Hidayat T., Jak E., Hayes P. Advances in research on nickel production through the Caron process // Proceedings of EMC: – Melbourne, Australia. 2009. – P. 899-913.
- 12 Pinon, J. R. Cuba Nickel // Cuba Insights, – Vol.1, №1. – 2010. – P. 1- 4.
- 13 Mc Connell J. The trouble with zinc // Steel Times Intern., – 1991. – Vol. 219, № 5. – P. 268 - 270.
- 14 Yahorava V., Kotze M.H. Rip pilot plant for the recovery of copper and cobalt from tailings // 6th. Southern African Base Metals Conference: Proceed. - Phalaborwa, South Africa, 2011. – P. 149-167.
- 15 Dreisinger D. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper // Hydrometallurgy. – Vol. 72, №1. – 2006. – P. 10 – 20.
- 16 Xavier F.M., Ciminelli V.S. Development of a model for the assessment of technical and economic parameters affecting process selection to treat nickel laterite

ores // Hydrometallurgy: Proc. Sixth Intern. Symp.: - Phoenix, USA. – 2008. – P. 532-540.

17 Robertson S.W., Vercuil A., Van Staden P.J., P. Bacterial heap leaching approach for the treatment of low-grade primary copper sulfide ore // Craven 3-rd S. African Conf. on Base Metals, SAIMM Symp. Series S39: Johannesburg. 2005. – P. 471 - 473.

18 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Sharipov R.H., Suleimenov E.N. The use of composite sulfur-graphite electrode to manage the combined electrochemical reactions in order for extracting the metals from various raw materials // Book of abstracts, 26th EURCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, July 3-8, 2016. Vienna/Austria. Contribution Number: 80.

19 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Sharipov R.H., Suleimenov E.N. Recycling multicomponent metallic domestic wastes using of the combined electrochemical reactions // BOOK OF ABSTRACTS, SOLID URBAN WASTE MANAGEMENT, XXI IUPAC CHEMRAWN CONFERENCE, – Rome, Italy: April 6-8, 2016. – P. 10.

20 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Sharipov R.H., Chukmanova M.T., Suleimenov E.N. Using the composite electrode for the organization of aligned electrochemical reactions during the extraction of metals from raw materials // “48th International October Conference on Mining and Metallurgy, September 28 to October 01, 2016, at Hotel Albo, – Bor Serbia. – P. 33-36.

21 А.с. SU 1657542. С 25 В 3/02. С 323/25. Способ получения ди-(β-цианэтил) сульфида / Мамедов Э.Ш., Ахмедов А.М., Салахова Р.С. Ашурова Ш.Р., Атамов М.М и Шахтактинский Т.Н. Институт теоретических проблем и химической технологии АН АзССР; опубл. 23.06.1991, Бюл. №23.

22 Инновационный патент № 21327 РК, Состав для изготовления серосодержащего электропроводного композиционного электрода / Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А.; опубл. 27.05.08., Бюл. №6, 2009. – 11 с.

23 Инновационный патент №21223 РК, Способ изготовления серографитового электрода. Нагуман П.Н. Оп. 15.05.2009, Бюл.№5.

24 Патент РК 27337 С25В, 1/100, С25С 1/00. Способ электрохимического извлечения цветных металлов из упорных сульфидных руд / Бейсембетов И.К., Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н. Калыкбердиев М. К., Сулейменов Э.Н., Утелбаев Б. Т. Опубл. 16.09.2013. Бюл. №9.

25 Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Шарипов Р.Х. Исследование процесса взаимодействия сплавов на основе меди с растворами выщелачивания под влиянием различных физико-химических факторов // «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья», Международная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию Букетова Е.А. – Караганда. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. 25–26 июня, 2015. – С. 439–443.

26 Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Исхакова Р.Р., Шарипов Р.Х., Сулейменов Э.Н. Исследование влияния параметров выщелачивания на извлечение цветных металлов с применением совмещенных электрохимических

реакций // The European Scientific and Practical Congress “SCIENTIFIC ACHIEVEMENTS 2015”. – Vienna (Austria). – Vol. 2, – 2015. – P. 155–162.

27 Шарипов Р.Х., Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д. «Выщелачивания цветных и редких металлов с применением совмещенных электрохимических реакций» // Теоретические и практические аспекты развития современной науки. Международная заочная научно-практическая конференция. – Москва: 2015. – С. 52–53.

28 Paramguru R.K. Electrochemical aspects in some of the hydrometallurgical processes // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. №23. – Vol. 2, 2002. – P. 65–100. DOI:10.1080/08827500214519.

29 Фарадей М. Силы материи и их взаимоотношения. М.: ГАИЗ, 1940. – 113 с.

30 Michael L. Hydrometallurgy fundamentals and applications // The Minerals, Metals & Materials Society, – Hoboken, New Jersey, 2013. – P. 342

31 Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.

32 Баяшов А.Б, Сарсембаев Б.Ш. Исследование анодного растворения меди в фосфорной кислоте при поляризации переменным током // КИМС. – 1992. – № 9. – С. 33–36.

33 National Seminar on Environmental Management in Metallurgical Industries // (EMMI-2010), Institute of Technology, Banaras Hindu University, Varanasi, India. 15-16 March 2010.

34 Friedman H.L., Altenberger A.R. Theory of conductance and related isothermal transport coefficients in electrolytes // J. Chem. Phys. - Vol. 78, – №6, Part II. – 1983. – P. 4162–4173.

35 Friedman H.L., F.O. Raineri, B-C Perng. Molecular theory of solvation processes in dipolar and non-dipolar solvents // J. Mol. Liq. – Vol.65, – 1995. – P. 7-14.

36 Tokiwano K. О модели структуры жидкой воды // Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ, № 153. 1990. – P. 127-131.

37 Martghov G.A. Fundamental Theory of liquids. Bristol, –1992. – P. 278

38 Onwughara N.I., Nnorom I.C., Kanno O.C., Chukwuma R.C. Disposal Methods and Heavy Metals Released from Certain Electrical and Electronic Equipment Wastes in Nigeria: Adoption of Environmental Sound Recycling System // Int. J. Environ. Sci. Dev., – 2010. – Vol.1, №4. – P. 290–297.

39 Drechse CH. Mechanical processes for recycling waste electric and electronic equipment with the rotor shredder and rotor impact mill // Aufbereitungs Technik, – 2006. – P.47.

40 Orac D., Kukurugya F., Havlik T. Treatment possibilities of waste from electric and electronic equipments // Modern Trends in Secondary Raw Materials Treatment of Non-ferrous Metals, Herlany, Slovakia, – 2008, ISBN 978-80-8073-966-9. – P. 92–95.

- 41 Патент 2479652 Россия, МПК С22В 34/36, С25С 1/06, С22В 7/00. Способ электрохимической переработки металлических отходов сплавов вольфрам-медь / Палант А.А., Левин А.М., Палант Л.А. опубл. 20.04.2013.
- 42 Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Цыбин О.И., Парецкий В.М. Электрохимическое окисление карбидных отходов твердых сплавов // Электротехнология. – 2013. – №3. – С. 25–27.
- 43 Потапова А.А. Природа и механизм проводимости полупроводников // Путь науки. – 2014. – №1. – С. 85–88.
- 44 Никовская Г.И., Годинчук Н.В., Самненко Ю.М. Очистка водных растворов от тяжелых металлов гидрогелями // Химия и технология воды. – 2011. – № 6. – С. 612–621.
- 45 Strong A. Foundation for the Future: 2013 Annual Report of The Minerals, Metals & Materials Society. – Warrendale, United States. 2013. – 12 p.
- 46 Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник для студентов высших учебных заведений / В.Г. Айнштейн. - М.: Логос. Высшая школа, 2002. Кн. 2. – 762 с.
- 47 Li J., Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D., LeVier M.K., Dietrich M., Rong Y.W. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. The leaching kinetics // Hydrometallurgy. - Part II. –Vol.113-114, – 2012. – P. 10–18.
- 48 Senanayake G., Zhang X.M. Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Effect of residual Cu (II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold // Hydrometallurgy. – Part II. – 2012. – P. 21–29.
- 49 Puente-Siller D.M., Fuentes-Aceituno J.C., Nava-Alonso F. A kinetic–thermodynamic study of silver leaching in thiosulfate–copper–ammonia–EDTA solutions // Hydrometallurgy. –Vol. 134-135, – 2013. – P. 124 - 131.
- 50 Lu J., Dreisinger D. Copper leaching from chalcopyrite concentrate in Cu (II)/Fe (III) chloride system // Miner. Eng. – 2013.– P. 185-190.
- 51 Nkulu G., Gaydardzhiev S., Mwema E. Statistical analysis of bioleaching copper, cobalt, and nickel from polymetallic concentrate originating from Kamoya deposit in the Democratic Republic of Congo // Miner. Eng. – 2013. – P. 77–85.
- 52 Колобов Г.А., Елютин А.В. Новые технологии извлечения редких металлов из вторичного сырья // Металлург. – 2012. № 28. – С. 69–78.
- 53 Muir D.M., Aylmore M.G. Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores // Developments in mineral processing. Elsevier. – 2005. –Vol. 15, – P. 541-560.
- 54 Wu B., Liu X., Chen B., Wen J. // J. Rare Metals. General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing, China. – 2010, № 6. – P. 893-897.
- 55 Kim E., Kim M., etc. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution // Hydrometallurgy. – 2011, № 3–4. – P. 124-132.
- 56 Feng D., Van Deventer J. S. J. Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold // Hydrometallurgy. – 2010. №1-2. – P. 120-126.

57 Vafaeian S., Ahmadian M., Rezaei B. Sulphuric acid leaching of mechanically activated copper sulphidic concentrate // Miner. Eng. – 2011. № 15. – P. 1713-1716.

58 Liu W., Xu H., Yang X., etc. Extraction of molybdenum from low-grade Ni-Mo ore in sodium hypochlorite solution under mechanical activation // Miner. Eng. – 2011. № 14. – P. 1580-1585.

59 Koleini J.S. Aghazadeh V.M., Sandstrom A. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite // Miner. Eng. – 2011. № 5. – P. 381-386.

60 Sasaki K., Takatsugi K., Hirajima T. Effects of initial Fe^{2+} concentration and pulp density on the bioleaching of Cu from enargite by *Acidianus brierleyi* // Hydrometallurgy. – 2011. – № 1–2. – P. 153 – 160.

61 Li J., Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D., LeVier M.K., Dietrich M., Rong Y.W. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold // Hydrometallurgy. – Pt I–VI. – 2012. – P. 51-56.

62 Бочаров В.А., Абрютин Д.В. Технология золотосодержащих руд – М.: МИСиС, 2011. – 420 с.

63 Самусев А.Л., Миненко В.Г., Копорулина Е.В., Чантурия Е.Л. Исследование устойчивости, структуры и химического состава поверхности сульфидных минералов медно-цинковой руды при взаимодействии с различными растворителями // Материалы Международного совещания Плаксинские чтения - 2012. Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья. – Петрозаводск, 2012. – С. 121–125.

64 Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А., Кисиленко П.Н., Ильин В.И. Электрохимическое извлечение цинка из твердых отходов металлургического предприятия // Хим. промышленность сегодня. – 2013. № 1. – С. 35–39.

65 Патент 2484159 Россия, МПК С22В 23/00, С22В 61/00. Способ электрохимической переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал и другие ценные металлы / Левин А.М., Палант А.А., Брюквин В.А., Лебедев А.Д., Палант Л.А., Левчук О.М.; ИМиМ РАН. – № 2012114252/02. опубл. 10.06.2013.

66 Рогожников Д. А. Комплексное селективное извлечение цветных металлов из многокомпонентного электронного лома // (ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург). Металлургия: технологии, управление, инновации, качество: Труды Всероссийской научно-практической конференции, Новокузнецк, 26–28 окт., 2010. Новокузнецк: СибГИУ. – 2010, – С. 111-113.

67 Xue J., Lu X., Du Y., Mao W., Wang Y., Li J. Ultrasonic-assisted oxidation leaching of nickel sulfide concentrate // Chin. J. Chem. Eng. – 2010. № 6. – P. 948–953.

68 Стрижко Л.С., Бобоев И.Р., Гурин К.К., Рабиев Ф.Б. Разработка гидрометаллургической технологии переработки окисленной золотосодержащей руды Тарорского месторождения // Цветные металлы. – 2013. № 4. – С. 46–49.

69 Секисов А.Г., Рубцов Ю.И., Лавров А.Ю. Кучное и кучно-кюветное выщелачивание золота с использованием фотоэлектроактивированных растворов // Золотодобывающая промышленность. – 2013. № 1. – С. 28–34.

70 Воробьева М.И., Пивоваров А.А. Влияние гидроксида аммония на эффективность переработки рудных концентратов плазмохимически активированными растворами // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. № 1. – С. 20–26.

71 Истрашкина М.В., Почтарев А.Н., Калимулин В.С., Горбачева Н.С. Получение высокочистых соединений рения с использованием мембранных технологий // Цветная металлургия. – 2013. № 3. – С. 42–47.

72 Потапов А.А. Молекулярное строение ионных кристаллов // Путь науки, – 2014. – С. 8–14.

73 Крапошин В.С., Талис А.Л., Сильченков А.Д. Квазикристаллы и эвтектики-свидетели ближнего и дальнего порядка в расплавах // XII Российская конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. ИМЕТ УрО РАН, 22–26 сентября 2008 г. Екатеринбург, Россия.

74 Кенжалиев Б. К., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З. Д., Шарипов Р.Х., Колесников А. В., Сулейменов Э. Н. Возможность переработки металлических отходов электрохимическим методом // «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», V Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов», - Екатеринбург: УрО РАН, 2017. ТЕХНОГЕН-2017. – С. 403–406.

75 Kenzhaliev B.K., Berkinbayeva A.N., Suleimenov E.N. Using Sulfur Graphite Electrode for Extracting Metals from Refractory Materials // Proceedings of the 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry Ubiquitous Electrochemistry 31 August-5 September 2014, Lausanne, Switzerland.

76 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, – 2012. – P. 104

77 Beata P. Separation of silver (I) and copper (II) from aqueous solutions by transport through polymer inclusion membranes with Cyanex 471 X // Separation Science and Technology. – 2012. – Vol.47, № 9, – P. 1413-1419.

78 Сергеев В.А., Сергеева Ю.Ф., Мамяченков С.В. Анисимова О.С., Карелов С.В. Переработка техногенных свинецсодержащих промпродуктов с использованием растворов комплексообразователей // Металлургия. – 2013, № 1. – С. 83–85.

79 Паничкин А.В., Сулейменов Э.Н. Исследование внедрения атомов кислорода в стабильную структуру при нестационарных воздействиях // Журнал «Физико-химическая механика материалов», Специальный выпуск №7, Львов, Украина, 2008 г., Доклады Международной конференции «Коррозия 2008»,

раздел «Фундаментальные проблемы коррозии и коррозионно-механического разрушения», – С.71-75.

80 Кафаров В.В., Кулов Н.Н., Дорохов И.Н. Перспективы развития научных основ химической технологии // Теоретические основы химической технологии. – 1990. № 1. – С. 3–11.

81 Левитский М.В. Об использовании некоторых свойств пленок, образованных растворами электролитов и поверхностно-активными веществами // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1961, № 5. – С. 74–78.

82 Kolesnikov V.A., Brodsky V.A., Perfileva A.V., Kolesnikov A.V. Electroflotation extraction of sparingly soluble compounds of non-ferrous and rare-earth metals from liquid technological waste // Pure and Applied Chemistry. – 2017. № 10. – P. 1535-1545.

83 Kenzhaliev B.K., Berkinbayeva A.N., Suleimenov E.N. Use of conjoint reactions for extraction of metals from mineral raw materials // European Scientific Journal. – Vol.10, № 6. – 2014. – P. 147-155.

84 Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Сулейменов Э.Н. Извлечение металлов из сложного сырья электрохимическим методом // International scientific journal Science and World. № 2(6). – Vol. I, – Volgograd. – 2014. ISSN 2308-4804. – P. 94-98.

85 Kenzhaliev B.K., Suleimenov E.N. Effects of Electric Current Parameters on Metals Solubility in Inorganic Water Solutions // 11th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. USA. – 2012. – P. 105.

86 Чантурия В.А., Кенжалиев Б.К., Ложников С.С. и др. О технологии переработки метаморфизированных руд Малеевского месторождения // Комплексное использование минерального сырья, – 2004, № 6, – С. 11–15.

87 Kenzhaliev B.K., Lozhnikov S.S., Chanturiya V.A., Zhabasbaev U.K., Suleimenov E.N. Development of combined technology for rebellions metamorphized polymetallic ores // Proceedings of the XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010). NML Jamshedpur, – 2010. – P.186-191.

88 Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе / Л.П. Шульгин. – Л.: Наука, 1974. – 74 с.

89 Каданер Л.И., Загребенная Т.Н., Владимирова И.П. Разрушение платины при наложении переменного тока // Журн. прикладной химии. 1967. – № 6. – С. 118–121.

90 Кукоз Ф.И. и др. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. Влияние природы щелочи и плотности тока // Электрохимия. –1971. № 7.– С. 990–994.

91 Шарипов Р.Х., Утелбаева А.Б., Мырзаханов М.М., Кыстаубаева Н.У., Сулейменов Э.Н. О возможности применения нестационарного электрического тока для проведения реакции на границе сталь/щелочной раствор // «Вестник КБТУ». – 2018. - №4. – С. 42–48.

92 Sharipov R.H. Application of combined electrochemical reactions for extraction of metals from various raw materials // (International Conference on Recent

Advances In Metallurgy For Sustainable Development (IC-RAMSD 2018) 2018 February 1st - 3rd). – P. 103-104.

93 Отчет о научно-исследовательской работе по проекту «Технология получения флотореагентов из серосодержащих отходов электрохимическим методом для обогащения цветных и благородных металлов», № госрегистрации 0110РК00254. УДК 541.13; 546.22; 546.221; 621.2.035.2.

94 Спектры минералов и продуктов технологической переработки, полученные в ЛФМА АО «ИМиО».

95 Солнцева Л.С., Сидоренко Г.А., Солнцев Б.П. «Применение ИК-спектроскопии к изучению характера связи и координации катионов по кислороду и галогенам в минералах» // Конституция и свойства минералов №6, – 1972 г., – С. 30-46.

96 Moenke H., Mineral spektren, Acad. Verlag, Berlin, – 1962. – P. 394.

97 IR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. – 2008.

98 Власов А.Г., Флоринская В.А. и др. «Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов», Издательство «Химия», – Л., 1972, – С. 304.

99 Мамырбекова А., Баешов А.Б., Мамырбекова А. Исследование кинетики и механизма электроокисления-восстановления серы в щелочных растворах // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан, №5, – 2016. – С. 164–171.

100 Шарипов Р.Х., Беркинбаева А.Н., Кенжалиев Б.К., Досымбаева З.Д., Сулейменов Э.Н. «Влияние динамики образования выщелачивающего агента на параметры водных щелочных растворов при использовании совмещенных электрохимических реакций для выщелачивания латуни» // Журнал «Комплексное использование минерального сырья» – №2. – 2016. – С. 83–87.

101 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» // Журнал «Комплексное использование минерального сырья» – №1. – 2016. – С. 66-70.

102 Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Sharipov R.H., Zheksembiyeva V.T. Electrochemical leaching of refractory sulfide ore with an application of the sulphur-graphite electrode // Complex use of mineral Resources, №2, – 2017. – P. 53-57.

103 Yessengaziyev A.M., Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Sharipov R.H., Suleimenov E.N. Electrochemical extraction of Pb and Zn from a collective concentrate using a sulfur-graphite electrode as a cathode // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, – Vol.52, №5, – 2017. – P. 975-980.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме исследований

1. Yessengaziyev A., Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., **Sharipov R.H.**, Suleimenov E.N. Electrochemical extraction of Pb and Zn from a collective concentrate using a sulfur-graphite electrode as a cathode // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, – Vol.52, № 5, – 2017, – P. 975-980.

2. 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» // Журнал «Комплексное использование минерального сырья» – №1. – 2016. – С. 66–70

3. Шарипов Р.Х., Беркинбаева А.Н., Кенжалиев Б.К., Досымбаева З.Д., Сулейменов Э.Н. «Влияние динамики образования выщелачивающего агента на параметры водных щелочных растворов при использовании совмещенных электрохимических реакций для выщелачивания латуни» // Журнал «Комплексное использование минерального сырья» – №2. – 2016. – С. 83-87.

4. Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Sharipov R.H., Zheksembiyeva B.T. Electrochemical leaching of refractory sulfide ore with an application of the sulphur-graphite electrode // *Complex use of mineral Resources*, – № 2. – 2017. – P. 53-57.

5. Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Sharipov R.H., Chukmanova M.T., Suleimenov E.N. “Using the composite electrode for the organization of aligned electrochemical reactions during the extraction of metals from raw materials”. “48th International October Conference on Mining and Metallurgy, September 28 to October 01, 2016, at Hotel Albo, – Bor, Serbia. – P. 33-36.

6. Кенжалиев Б. К., Беркинбаева А. Н., Досымбаева З. Д., Шарипов Р. Х., Колесников А. В., Сулейменов Э. Н. Возможность переработки металлических отходов электрохимическим методом. Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», V Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов», - Екатеринбург: УрО РАН, 2017. ТЕХНОГЕН-2017. – С. 403–406.

7. Sharipov R.H., Application of combined electrochemical reactions for extraction of metals from various raw materials. (International Conference on Recent Advances in Metallurgy for Sustainable Development (IC-RAMSD 2018) – 2018, February 1st - 3rd) – Vadodara, India. – P.176-179.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Сертификат об участии в международной научно-практической конференции



 **INTERNATIONAL CONFERENCE**
ON
RECENT ADVANCES IN METALLURGY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT
(IC-RAMSD 2018)
FEBRUARY 1-3, 2018

This is to certify that Dr./Mr./Ms.
RUSTAM SHARIPOV

from KAZAKH - BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY, REPUBLIC OF KAZAKHSTAN has presented Plenary/Key-Note/Special/Technical paper titled APPLICATION OF COMBINED ELECTROCHEMICAL REACTIONS FOR EXTRACTION OF METALS FROM VARIOUS RAW MATERIALS

in the International Conference on RECENT ADVANCES IN METALLURGY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (IC-RAMSD 2018) organized by the Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology and Engineering, The M.S. University of Baroda under the patronage of Ministry of Steel, Government of India, New Delhi on February 1-3, 2018 held at Faculty of Technology & Engineering, The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Vadodara.


(Prof. S.N. Soman)
Chairman and Head


(Dr. Ashok Kr. Vaish)
Organizing Secretary
Ministry of Steel Chair Professor


(Dr. Vandana J. Rao)
Joint Organizing Secretary

conferenceseries.com

47 Churchfield Road, London, W3 6AY, UK

*Physical Chemistry 2018
Young Researchers Forum*

Prof/Dr/Mr/Ms. Sharipov Rustam Hasanovich

Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan

for presenting the oral entitled

*"Application of combined electrochemical reactions for extraction of
metals from metal-containing waste"*

*at the "5th International Conference on Physical and Theoretical Chemistry"
held during October 11- 13, 2018 in Edinburgh, Scotland*

The award has been attributed in recognition of research paper quality, novelty and significance.

R.P. Tuckett

Richard Tuckett
University of Birmingham, UK

Pavel Hobza

Pavel Hobza
Institute of Organic Chemistry and
Biochemistry – CAS, Czech Republic

Certificate OF RECOGNITION

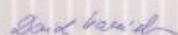
EuroSciCon and the Editors of Journal of Organic & Inorganic Chemistry,
Journal of Chemical Biology & Pharmaceutical Chemistry and
Insights in Analytical Electrochemistry wish to thank

Prof/Dr. Sharipov Rustam Hasanovich

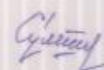
Kazakh-British Technical University, Kazakhstan

for his phenomenal oral presentation on
"Organization of unusual and combined chemical
reactions to extract metals from refractory ores"
at the "2nd European Congress on Advanced Chemistry"
held during May 09-10, 2019 in Stockholm, Sweden

The award has been attributed in recognition of research paper quality, novelty and significance.



DAVID KARASEK
UNIVERSITY HOSPITAL OLOMOUC,
CZECH REPUBLIC



ESSEN N. SULEIMENOV
KAZAKH-BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY,
KAZAKHSTAN

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Электрохимическое выщелачивание меди и цинка из вторичного сырья

Изучена электрохимическая переработка отработанного вторичного сырья на основе меди и цинка в комбинированном процессе получения раствора выщелачивания и перевода металла в раствор. В качестве отработанных сплавов использовалось вторичное сырье, состоящее в основном из меди и цинка.

Характеристика исходного сырья

Химический состав вторичного сырья определялся с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Содержание металлов вторичного сырья, мас. %: Cu - 58,65, Zn - 39,79, Pb - 1,34, Cr - 0,06, Ni - 0,05, Nb - 0,11.

Был проведен полуколичественный рентгенофазовый анализ медно-цинкового сплава до электрохимического выщелачивания.

Таблица В.1 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа медно-цинкового сплава до выщелачивания

Название	Формула	Содержание, мас. %
Медно-цинковый сплав	$Cu_{0.64}Zn_{0.36}$	63,0
Чжанхенит	$CuZn$	27,0
Оксид свинца	Pb_2O	4,0
Сульфат цинка	$Zn(SO_4)$	6,0

Методика исследования

В качестве рабочего электрода использовали серо-графитовый электрод, в котором соотношение серы и графита 65:35 %. Электродом сравнения был хлорсеребряный электрод, а вспомогательным электродом – медно-цинковый сплав. Объем гидроксида натрия в реакционном сосуде составлял 150 см³. Плотность тока i - 50–250 А/м², скорость перемешивания - 480 об/мин, время выщелачивания - 6 ч.

Растворение вторсырья проводилось при различных концентрациях гидроксида натрия, различных температурах, плотностях тока, при этом медно-цинковый сплав использовалась в качестве анода, противозлектродом служил сера-графитовый электрод.

Условия эксперимента: T-25 °C; плотность тока i - 150 А/м²; ω - 480 об/мин; анод – латунь; катод – сера-графитовый электрод.

Были проведены эксперименты, в которых вторичное сырье применялась в качестве катода, а сера-графитовый электрод в качестве анода. Эти эксперименты были поставлены с целью проверки данных, которые были

получены предыдущими работами по электровыщелачиванию сложного минерального сырья, в которых была показана возможность применения сераграфитового электрода, как в качестве анода, так и в качестве катода с обнадеживающими результатами.

Были сняты ИК - спектры растворов электровыщелачивания вторичного сырья при различных исходных концентрациях NaOH (0,1 М, 0,2 М, 1,0 М).

Из экспериментальных данных, очевидно, что на растворимость вторичного сырья на основе меди влияет большое количество факторов: температура растворов, концентрация растворов, характеристики электрического тока, микроструктура сплавов и др.

Фазовый состав образца, полученного после выщелачивания приведен в таблице В.2.

Таблица В.2 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа медно-цинкового сплава после электровыщелачивания 0,5 М раствором NaOH

Минерал	Формула	Полуколичественный состав
Ковеллин	CuS	20.9
Сульфат цинка гидроксид 4-водный	Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·4H ₂ O	15.7
Сульфат цинка гидроксид 3-водный	Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·3H ₂ O	16.8
Сера	S	23.4
Оксид меди	Cu ₂ O	3.9
Графит	C	19.3

Экспериментальные данные позволяют проследить высокую сложность химического процесса, приводящего к изменению микроструктуры вторсырья при электровыщелачивании. Медно-цинковый сплав выщелачивали 0,5М раствором NaOH при плотности тока $i=150\text{A}/\text{m}^2$ в твердых продуктах выщелачивания обнаруживаются оксид меди, сульфид меди, сульфат цинка.

При электрохимическом растворении вторичного сырья увеличение концентрации гидроксида натрия в исходном растворе неоднозначно сказывается на удельной скорости растворения меди и цинка. Различия в процессах выщелачивания отходов сплавов и полиметаллических минералов обусловлены как структурой вторичных материалов, так и механизмом растворения металлов в неорганических водных растворах.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Применение электрохимического метода для извлечения цветных и благородных металлов из упорных сульфидных руд с использованием сера-графитового электрода

При исследовании электровыщелачивания цветных и благородных металлов с применением сера-графитового электрода использовали упорную сульфидную руду. Химический состав %: Au (г/т) - 1,12; Ag (г/т) - 33,61; Pb - 2,08; Fe - 5,1; Cu - 0,2; Zn - 0,34; S_{общ.} - 15,05; S_{сульфид.} - 14,45; Ca - 1,08; C_{общ.} - 6,9; C_{карб.} - 4,7; SiO₂ - 30,22; Al₂O₃ - 1,4; BaSO₄ - 27,8; Sb - 0,007; Mn - 0,08.

Продолжительность выщелачивания 8 часов при концентрациях гидроксида натрия в исходном растворе от 0,1 М до 2,0 М NaOH при использовании сера-графитового электрода в качестве анода и в качестве катода. В первой серии экспериментов сера-графитовый электрод использовался в качестве анода, а катодом служил графитовый электрод. Выщелачивание проводилось при различных концентрациях гидроксида натрия: 0,1 М, 0,5 М, 1,0 М и 2,0 М. Наибольшая степень извлечения золота в раствор происходит при концентрации 2,0 М. Показано, что за 8 часов выщелачивания при повышении концентрации гидроксида натрия в растворе от 0,1 М до 2,0 М извлечение золота повышается, от 32 до 74 %, а степень извлечения меди, марганца, хрома, цинка не превышает 1,5–2,0 %. Т.е. при анодной поляризации сера-графитового электрода упорная сульфидная руда хорошо вскрывается с селективным извлечением золота. Результаты исследования электрохимического выщелачивания с применением сера-графитового электрода, показали, что этот метод является достаточно быстрым и эффективным способом извлечения многих ценных металлов из упорных сульфидных руд.

Проведены исследования по выщелачиванию свинца и цинка электрохимическим методом из коллективного концентрата, полученных при обогащении руд месторождения Шалкия. В качестве объекта исследований применялся коллективный концентрат следующего химического состава: % (массовая доля.): Si-14,94; Pb-5,68; Zn-14,57; Fe-6,26; S-14,96; C-6,94; Ca-2,11.

Электрохимическое выщелачивание металлов изучалось с помощью термостатической реакционной ячейки. В качестве анода в экспериментах использовался графит, а в качестве катода - сера-графитовый электрод (СГЭ).

Условие эксперимента: Объем гидроксида натрия в реакционном сосуде составил 150 мл а масса навески 15 г. Остальные параметры исследования были выбраны оптимальные по влиянию плотности тока 100 А/м², соотношение Т:Ж (1:10). Концентрат выщелачивался в течение 300 минут при концентрациях гидроксида натрия в исходном растворе 0,1М и 0,5М NaOH. Параллельно по ходу эксперимента определялись физико – химические характеристики растворов, которые изменялись по мере прохождения реакций образования выщелачивающего реагента и образования соединений металлов в водном растворе.

Исследования по извлечению цветных и благородных металлов с использованием сера-графитового электрода показали, что упорные сульфидные руды хорошо вскрываются, а золото извлекается до 73% при анодной поляризации сера-графитового электрода.

При катодной поляризации сера-графитового электрода извлечение золота в раствор составляет 53 %, меди – 34 %, марганца – 28 %, хрома – 17,2 % и цинк – 15, %.

Степень извлечения цинка при электровыщелачивании до 3 часов повышается при концентрации гидроксида натрия 0,1М NaOH до 42,15 %, затем идет обратное осаждение цинка до 5 часов 3,47 %, при 0,5М NaOH максимальное извлечение - 2,15%. Для свинца эти показатели составляют, соответственно: при концентрации гидроксида натрия 0,1 М – 61,65% за 2 часа. Далее происходит процесс осаждения в осадок, а при 0,5М NaOH – максимальное извлечение свинца составляет 0,33 % за 5 часов.