

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

УЩАПОВСЬКИЙ ДМИТРО ЮРІЙОВИЧ



УДК 621.357.2

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ МІДІ В
КОМПЛЕКСНІЙ ПЕРЕРОБЦІ ОКСИДНОЇ РУДИ З ОТРИМАННЯМ
ВИСОКОЛІКВІДНИХ ПРОДУКТІВ**

05.17.03 – технічна електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Лінючева Ольга Володимирівна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
завідувач кафедри технології
електрохімічних виробництв

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Нефедов Володимир Георгійович
Український державний хіміко-технологічний університет,
завідувач кафедри електрохімічних та природоохоронних
технологій

доктор технічних наук, професор
Тульський Геннадій Георгійович
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри технічної електрохімії

Захист відбудеться “_____” _____ 2017 р. о _____ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37, корпус № 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий “_____” _____ 2017 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук, доцент



Т.І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Широке застосування міді в промисловості зумовлено, головним чином, її низьким електричним опором та великою теплопровідністю. При виробництві електротехнічних виробів, мікроелектронних та радіоелектронних приладів необхідно застосовувати високочисту мідь без шкідливих домішок, зокрема сульфур, який спричиняє крихкість міді та підвищує її корозійну активність, арсену (наявність 0,02 % якого знижує електропровідність міді на 15 %).

Одним із способів отримання високочистої міді є гідроелектрометалургійний, в основу якого покладена електрохімічна екстракція міді переважно з сульфатних розчинів вилуговування оксидних руд чи іншої мідьвмісної сировини. Відомості з практики гідроелектрометалургійних виробництв свідчать про відносно малу продуктивність процесу електрохімічної екстракції – густини струму осадження міді не перевищують 2,5 – 3,5 А/дм². Існуючі заходи з прискорення процесу електроосадження (барботування повітрям, інтенсивне прокачування електроліту) у промислових масштабах потребують значних матеріальних витрат на додаткове обладнання і не завжди є виправданими.

Крім того, існуючі технології гідроелектрометалургійного отримання міді часто не передбачають глибокого вилучення металу з розчинів та повної утилізації продуктів переробки рудного матеріалу, що підвищує екологічну небезпеку такого типу виробництв.

Останнім часом постає також проблема скидання міді в навколишнє середовище у вигляді: брухту – фрагментів зламаних електронних приладів; оксидних мідьвмісних сполук – різноманітних фунгіцидів, що втратили термін придатності; відпрацьованих розчинів обробки деталей з міді та її сплавів. По-перше, це призводить до необоротних втрат міді, по-друге, сприяє погіршенню екологічної ситуації, оскільки іони міді є токсичними.

Враховуючи вищенаведене, створення високопродуктивного комплексного гідроелектрометалургійного способу переробки оксидної мідьвмісної сировини та мідьвмісних відходів виробництва є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках госпдоговірної тематики: договору № 25 «Дослідження можливостей переробки мідної руди та розробка технології отримання з рудного матеріалу порошкової і електролітичної міді та інших високоліквідних продуктів» (2011 р.), договору № 180 «Випробування лабораторних зразків електрохімічних сенсорів амперометричного типу для моніторингу повітряного середовища» (2009 – 2015 рр.); в рамках держбюджетної теми № 2920 ф «Наукові основи та закономірності електрохімічних процесів формування упорядкованих нанорозмірних та мікрорівневих матеріалів хемотроніки» (номер державної реєстрації 0116U003761).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є теоретичне обґрунтування і створення високопродуктивного та енергозберігаючого гідрометалургійного способу переробки багатих на мідь оксидних руд з отриманням

високочистої міді. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- визначити якісний хімічний та мінералогічний склад досліджуваної руди, обґрунтувати та обрати економічно вигідний спосіб її переробки з урахуванням мінімізації потрапляння в розчин вилуговування шкідливих домішок;

- встановити та дати математичний опис сумісного впливу концентрації іонів міді та сульфатної кислоти на граничну (i_L) і залежну від неї максимально допустиму робочу (i_p) густини струму електроосадження компактної міді; запропонувати методику прогнозування величини i_p в ході електроекстракції міді;

- розробити оптимальний високопродуктивний струмовий режим електроекстракції міді у вигляді компактного металу прийнятної товарної якості з урахуванням зміни в часі складу гідрометалургійного розчину; розробити заходи з підвищення рівномірності розподілу осаджуваного металу по поверхні катода в електролізерах промислових розмірів;

- встановити вплив домішок та цільових добавок на катодний та анодний процеси електроекстракції міді та запропонувати доцільну композицію добавок;

- обґрунтувати способи отримання дисперсної міді, як вторинного високоліквідного продукту, із збіднених за міддю розчинів після електроекстракції компактної міді та з промивних вод;

- розробити гнучку технологічну схему безвідходної комплексної переробки оксидних руд з урахуванням можливої зміни напрямку виробництва кінцевих товарних продуктів в залежності від кон'юнктури ринку.

Об'єкт дослідження – процеси гідроелектрометалургійної переробки оксидних мідних руд.

Предмет дослідження – електрохімічні способи отримання компактної та дисперсної міді з утилізацією вторинних продуктів, закономірності електрохімічної екстракції міді в присутності домішок та цільових добавок.

Методи досліджень. У роботі використані методи: порошкова рентгенівська дифрактометрія (аналіз хімічного складу досліджуваної руди); рентгенофлюоресцентний аналіз (встановлення кількісного складу руди та ступеня чистоти катодних осадів міді); комплексонометричне титрування (визначення концентрації міді в розчинах); потенціометричне титрування (визначення концентрації хлорид іонів в розчинах); вольтамперометрія; хронопотенціометрія; масометрія; електронна мікроскопія. Концентрацію хлору у повітрі над коміркою вимірювали за допомогою амперометричного сенсору хлору серії НТУУ «КПІ».

Вплив геометричних параметрів основних конструктивних елементів комірки електрохімічної екстракції міді на рівномірність вторинного розподілу густини струму досліджували за допомогою мультифізичного комп'ютерного моделювання з використанням «COMSOL MULTIPHYSICS 4.3».

Наукова новизна отриманих результатів. Удосконалено та вперше використано для процесу електроекстракції компактної міді методику визначення максимально допустимих робочих густин струму i_p на основі знаходження мінімуму залежностей електрохімічного опору ($r_i = dE/di$) від густини струму за умови елімінування міграційної складової масопереносу.

Обґрунтовано і експериментально перевірено режим оптимального регулювання робочої густини струму в часі відповідно до зміни складу розчину в процесі електроекстракції міді, який дозволяє підвищити середню швидкість отримання компактної міді зі збереженням високого виходу за струмом.

Досліджено побічні катодні реакції в процесі електроекстракції міді за різних концентрацій іонів Cu^{2+} і Fe^{3+} з урахуванням впливу виділення кисню на аноді; рекомендовано верхню межу концентрації іонів Fe^{3+} ($0,5 \text{ г/дм}^3$), за якої зберігається високий вихід за струмом міді.

Виявлено адитивну деполяризуючу дію суміші іонів Fe^{3+} та Co^{2+} на виділення кисню на свинцевому аноді, що обумовлює зниження напруги на електролізері і відповідних витрат електроенергії.

Здійснено моделювання вторинного розподілу густини струму та розроблено спосіб інтенсифікації процесу електрохімічної екстракції міді за рахунок підвищення рівномірності вертикального розподілу металу по поверхні катода шляхом удосконалення конструкції анода та регулювання геометричних параметрів конструктивних елементів електролізера.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено спосіб керованого вилуговування оксидної мідної руди, який дозволяє отримувати концентрований за міддю розчин з мінімальним допустимим вмістом домішок іонів заліза (III) без залучення рідинної екстракції міді.

Запропоновано високопродуктивний спосіб отримання металевої міді з мідьвмісних сульфатних розчинів методом електроекстракції з цілеспрямованим регулюванням робочої густини струму по мірі вилучення міді з розчину із врахуванням впливу домішок на перебіг процесів як на аноді, так і на катоді.

Удосконалено конструкцію анода електролізера для електрохімічної екстракції компактної міді, яка обумовлює підвищення рівномірності розподілу струму та металу по поверхні катода. Використання удосконаленої конструкції анода в промисловорозмірних електролізерах з плоско паралельними електродами та розробленого режиму електролізу дозволило досягти майже двократного збільшення робочої густини струму у порівнянні з такою, що використовується в промисловості.

На основі моніторингу викидів хлору, що можуть відбуватись при електроекстракції міді з розчинів вилуговування досліджуваної руди, підтверджена необхідність відведення та утилізації хлорвмісної газової суміші з метою створення екологічно-безпечного безвідходного виробництва.

Запропоновано гнучку технологічну схему процесу безвідходної переробки оксидної руди, яка дає змогу змінювати напрям виробництва кінцевих товарних продуктів в залежності від потреб ринку. Розроблена схема передбачає повне послідовне вилучення міді у компактному та дисперсному вигляді та утилізацію відходів виробництва.

Розроблено комплексну технологію переробки оксидних руд та мідьвмісних відходів впроваджено на виробничих потужностях ТОВ «ДжіЕфТі».

Створено установку для виконання лабораторних робіт студентами з напряму підготовки «Хімічні технології та інженерія». Суть роботи полягає у дослідженні

впливу конструктивних параметрів електроекстракційної комірки на рівномірність розподілу густини струму по поверхні катода.

Особистий внесок здобувача полягав у проведенні експериментальної роботи, обробці та аналізі літературних джерел та результатів досліджень, формулюванні висновків та підготовці матеріалів до публікацій, апробації результатів роботи на наукових конференціях. Постановка мети і формулювання завдань дослідження, обговорення результатів та висновків проводились спільно з науковим керівником д.т.н., професором О.В. Лінючевою.

Розробку та конструювання напівпромислової установки для електроекстракції міді здійснено спільно к.т.н., доцентом Биком М.В. Здобувачем особисто запропоновано нову конструкцію анода промисловорозмірного електролізера електрохімічної екстракції компактної міді.

Здобувач висловлює глибоку вдячність д.т.н. Донченко М.І. за цінні поради та консультування при виконанні роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у тезах доповідей та виступах на: Міжнародних науково-технічних конференціях «Технологія-2012» та «Технологія-2013», м. Сєверодонецьк; IV, V, VI Міжнародних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 2012, 2014 та 2016 рр.; VI, VII Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», м. Дніпропетровськ, 2013, 2015 рр.; VII Всеукраїнському електрохімічному з'їзді, м. Харків, 2015 р.; Міжнародній науковій конференції молодих вчених, аспірантів та студентів "ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine", м. Київ, 2016 р.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано: п'ять статей у наукових фахових виданнях України (дві з яких у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз), дві статті у інших виданнях, сім тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та отримано два патенти України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг 179 сторінок, основний текст займає 156 сторінок, у тому числі 10 таблиць, 66 ілюстрацій і 5 додатків. Список використаних джерел включає 164 посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено об'єкт та предмет дослідження, показано наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

У **першому розділі** надано аналітичний огляд літературних джерел, присвячених гідроелектрометалургійному отриманню міді з оксидних руд, зокрема процесам електрохімічної екстракції міді з розчинів вилуговування.

Обґрунтовано доцільність вибору сульфатно-кислого способу вилуговування досліджуваної оксидної руди.

Розглянуто відомі заходи з інтенсифікації процесів електрохімічної екстракції металів та проаналізовано їх недоліки. Показано, що перспективним шляхом

інтенсифікації процесу електрохімічної екстракції міді в компактному вигляді є оптимізація струмових режимів та подолання нерівномірності розподілу густини струму по поверхні катода і концентрації компонентів у міжелектродному просторі.

Визначено основні напрями утилізації вторинних продуктів переробки рудних матеріалів з метою створення безвідходної технології.

У висновках до розділу сформульовано основні завдання роботи.

У другому розділі наведено методики експериментальних досліджень та комп'ютерного моделювання вторинного розподілу густини струму.

Якісний хімічний склад досліджуваної руди встановлювали на основі рентгеноструктурного аналізу з використанням рентгенівського дифрактометра Ultima-IV, ф. Rigaku, Японія. Кількісний хімічний склад досліджуваної руди та катодних осадів міді визначали рентгенофлюоресцентним аналізом з використанням портативного аналізатора Expert 3L.

Концентрацію міді в розчинах встановлювали комплексонометричним методом титрування розчином трилону Б у присутності індикатору мурексиду. Концентрацію іонів заліза (II) та (III) в розчинах визначали на основі калібрувальних графіків – залежностей граничних струмів відновлення іонів заліза (III) та окислення заліза (II) від концентрації відповідних іонів, які були отримані з потенціодинамічних поляризаційних кривих на платиновому електроді. Концентрацію хлорид іонів в розчинах знаходили потенціометричним титруванням розчином нітрату срібла. Визначення концентрації хлору у потоці повітря над коміркою здійснювали за допомогою амперометричного сенсору хлору серії НТУУ «КПІ» з діапазоном вимірюваних концентрацій 0 – 5 ppm (0 – 14 мг/м³).

Дослідження впливу основних компонентів та домішок на анодні і катодні процеси електроекстракції міді здійснювали на основі поляризаційних (гальваностатичних, потенціодинамічних, гальванодинамічних, хронопотенціометричних) вимірювань, які виконували з використанням потенціостата ПИ-50-1.1, програматора ПР-8, двокоординатного самописця ПДА-1. Величини потенціалів наведені в роботі відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння. Електроосадження міді у напівпромисловому електролізері проводилося із застосуванням випрямляча FlexKraft фірми KraftPowerkon.

Експериментальне визначення максимально допустимих густин струму утворення щільних компактних осадів міді здійснювали на основі їх мікрофотографій, отриманих цифровою фотокамерою SIGETA 8,0 MPx з використанням металографічного мікроскопа МИМ-7 і спеціального програмного забезпечення «Tour View», що дозволяло фіксувати масштаб зображення.

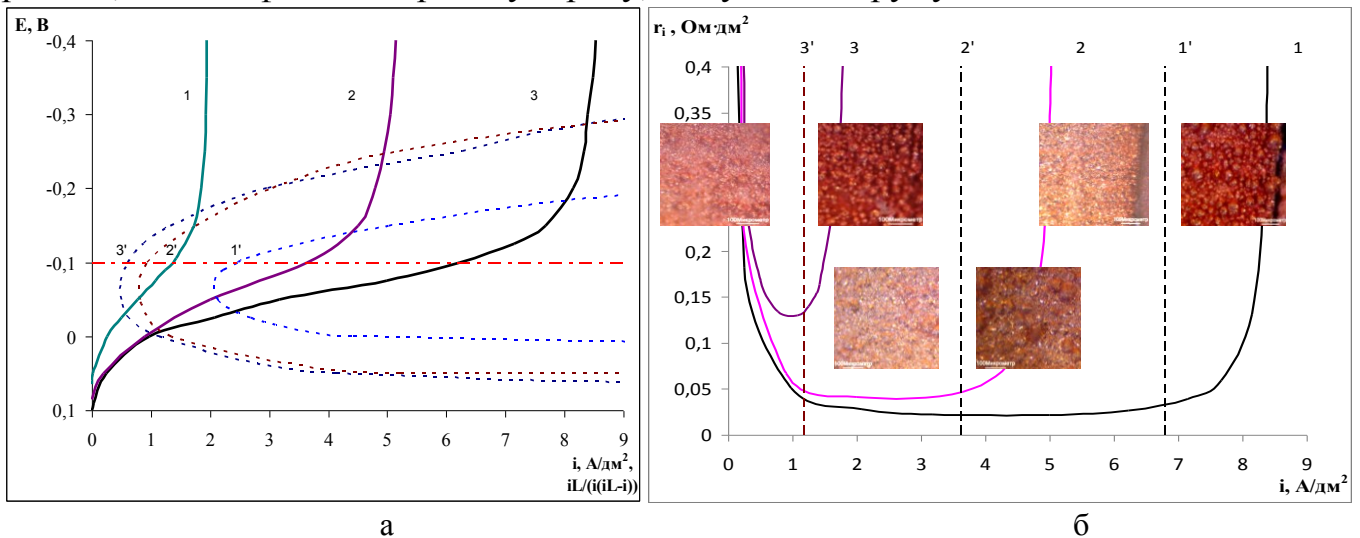
Вплив геометричних параметрів основних конструктивних елементів комірки електрохімічної екстракції міді на рівномірність вторинного розподілу густини струму досліджували за допомогою мультифізичного комп'ютерного моделювання з використанням програми «COMSOL MULTIPHYSICS 4.3».

Третій розділ відображає результати досліджень сумісного впливу концентрації міді та сульфатної кислоти на величини граничної (i_L) і максимальної допустимої робочої (i_p) густин струму осадження компактних осадів міді та методику прогнозування i_p в ході електроекстракції міді.

За величину i_p була прийнята максимальна густина струму, вище якої спостерігається різке зростання кількості сферолітів та (або) дендритів. Запропоновано метод прогнозування i_p для процесу електроекстракції компактної міді з сульфатно-кислих розчинів на основі залежності електрохімічного опору r_i процесу електроосадження від густини струму, мінімум якої знаходиться в області змішаної кінетики. Для змішаної дифузійно-електрохімічної кінетики r_i розраховували за рівнянням:

$$r_i = \frac{dE}{di} = -\frac{RT}{\alpha nF} \left(\frac{i_L}{i(i_L - i)} \right), \quad (1)$$

де E – потенціал катода під струмом; n – кількість електронів, що беруть участь у реакції, α – коефіцієнт переносу заряду, i – густина струму.



Склад розчинів : 1, 1' – 0,8 М CuSO_4 + 0,3 М H_2SO_4 ; 2, 2' – 0,48 М CuSO_4 + 0,63 М H_2SO_4 ; 3, 3' – 0,16 М CuSO_4 + 0,96 М H_2SO_4 .

Рисунок 1 – а) поляризаційні криві (1 – 3) та залежності $E - \frac{i_L}{i(i_L - i)}$ (1' – 3'); б) залежності

електрохімічного опору від густини струму (1 – 3) та експериментально визначені максимально допустимі густини струму формування компактних осадів міді (1' – 3').

Мінімум цієї залежності, як виходить з рівняння (1), відповідає співвідношенню $i / i_L = 0,5$. Вважається, що таке співвідношення обумовлює утворення найменш шорстких гладеньких дрібнокристалічних покриттів в гальванотехніці. В гідрометалургії не висувають настільки високих вимог морфології компактних осадів металів, як у гальванотехніці, достатньо, щоб осад був компактным, без значної кількості дендритів та наростів (ДСТУ ГОСТ 546:2004; ГОСТ 546 : 2001). Тому можна прогнозувати, що максимально допустима робоча густина струму є більшою, ніж $0,5 i_L$, та відповідає не мінімуму, а початку різкого зростання величин $\frac{i_L}{i(i_L - i)}$ та r_i на поляризаційних кривих в координатах $E - \frac{i_L}{i(i_L - i)}$ або $r_i - i$ (рис. 1).

На рис.1 наведені поляризаційні криві в розчинах, які за складом відповідають електролітам в процесах електроекстракції міді із врахуванням зниження вмісту міді та пропорційного зростання вмісту сульфатної кислоти. З рис.1 а, видно, що область мінімуму залежностей $E - \frac{i_L}{i(i_L - i)}$ звужується зі зменшенням концентрації міді та

збільшенням кислоти, однак її верхня межа майже не змінюється і відповідає потенціалу $-0,1$ В відносно насиченого хлор-срібного електрода. Тобто, під час отримання якісних компактних осадів міді катодний потенціал не має суттєво перевищувати саме такого значення.

З метою підтвердження адекватності вищенаведених положень, були проведені дослідження морфології катодних осадів міді отриманих при густинах струму, які обиралися з певним кроком поблизу підйому кривої $r_i - i$ (рис. 1б, табл. 1). Експеримент показав, що величина i_p , дійсно, знаходиться на початку зростання залежності $r_i - i$, і відповідає значенню r_i , яке більше за мінімум відповідної залежності на величину на $\Delta r_i = 0,007 \dots 0,015$ Ом·дм². Винятком є розчини з порівняно малим вмістом кислоти (до 0,3 М), у яких відбувається зростання граничного струму у порівнянні з його дифузійною складовою (i_D) через появу міграційної складової масопереносу при малому вмісті фонового електроліту, що узгоджується зі збільшенням питомого опору розчину електроліту.

Таблиця 1 – Питомий опір сульфатних електролітів та густини струму осадження міді

Вміст компонентів в розчині, М		Питомий опір, Ом·см	i_L , А/дм ²	i_p , А/дм ²	Максимально допустиме співвідношення i_p / i_L	Максимально допустиме співвідношення i_p / i_D
CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄					
0,8	0,10	20,0	11,37	6,25	0,55	0,78
	0,31	12,9	8,50	6,80	0,80	0,84
	0,96	3,1	8,06	6,40	0,80	0,80
0,48	0,10	37,0	6,20	3,72	0,60	0,72
	0,63	3,5	5,17	3,61	0,70	0,70
0,16	0,96	2,6	1,95	1,17	0,60	0,60

Співвідношення i_p / i_L в цілому перевищує 0,5 і не є постійним. На відміну від цього, частка i_p від дифузійної складової граничної густини струму i_D при сталій концентрації іонів міді (C) набуває приблизно однакових значень незалежно від концентрації кислоти: $i_p / i_D \approx \text{const}$. Тому, з метою коректного прогнозування величини i_p за допомогою рівняння (1), слід використовувати розчини з певним надлишковим вмістом фонового електроліту, за якого відбувається майже повне елімінування міграційної складової граничної густини струму.

На основі узагальнення розрахункових та експериментальних даних з впливу складу розчину на величину i_p було визначено залежність максимально допустимої густини струму від концентрації іонів міді:

$$i_p = 2,2536 \cdot C^2 + 6,2895 \cdot C \quad (2)$$

Отримане рівняння (2) є основним для створення оптимального найбільш високопродуктивного струмового режиму електрохімічної екстракції компактною міді, оскільки може використовуватися для розрахунку зміни робочої густини струму по мірі вилучення міді з розчину.

У **четвертому розділі** наведені результати встановлення якісного та кількісного хімічного складу досліджуваної руди. Рентгеноструктурним аналізом

ідентифіковані такі індивідуальних сполук міді: CuCO_3 , CuSiO_3 , CuCl . Крім того, виявлені піки, які відповідають комплексним мінералам: $\text{CuSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuCl}_2 + \text{CuCO}_3$; $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$. Кількісний рентгенофлюоресцентний аналіз виявив, що досліджувана руда є багатою на мідь (в середньому 15 – 25 мас.% Cu). Зважаючи на значний вміст міді у руді, запропоновано використання агітаційного способу вилуговування сульфатною кислотою без попереднього збагачення руди. Обґрунтовано доцільність відмови від стадії рідинної екстракції з метою спрощення технологічного процесу переробки досліджуваної руди.

Основними домішками, які потраплятимуть у гідрометалургійний розчин на стадії вилуговування сульфатною кислотою будуть іони заліза (III) та хлорид іони, оскільки в руді присутні Fe_2O_3 , CuCl_2 , CuCl . Негативна дія іонів заліза (III) пов'язана, головним чином, зі зменшенням катодного виходу за струмом міді (Вс). Підвищення концентрації іонів Fe^{3+} призводить до зменшення, а збільшення робочої густини струму – до зростання величини Вс (рис.2). Це свідчить про те, що при збільшенні сумарного катодного струму частка реакції відновлення Fe^{3+} , яка перебігає з граничною швидкістю, знижується на фоні зростання швидкості основного процесу осадження міді.

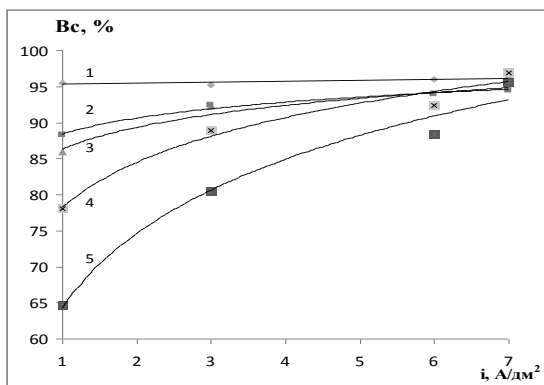


Рисунок 2 – Залежність виходу за струмом від густини струму в розчині $0,8 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pH – 0,8; вміст Fe^{3+} (г/дм³): 1 – 0 ÷ 0,5; 2 – 1,25; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 10.

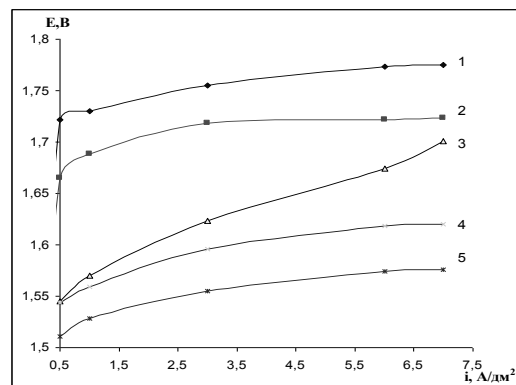


Рисунок 3 – Гальваностатичні анодні поляризаційні криві в розчинах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $0,8 \text{ M}$, pH – 0,8 з добавками, г/дм³: 1 – 0; 2 – 0,5 Fe^{3+} ; 3 – 0,5 Co^{2+} ; 4 – 0,5 $\text{Fe}^{3+} + 0,5 \text{Co}^{2+}$; 5 – 2,5 Co^{2+} .

Показано, що високе значення Вс зберігається при вмісті іонів Fe^{3+} у розчині до $0,5 \text{ г/дм}^3$ (рис. 2). Виявлено, що у розчині з малим вмістом міді та значним вмістом кислоти ($0,16 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $0,75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), склад якого відповідає приблизному складу відпрацьованих розчинів після електроекстракції компактної міді, $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ так само не знижує вихід за струмом міді. З огляду на це, розроблено спосіб сульфатно-кислого вилуговування досліджуваної руди, який дозволяє отримувати концентровані за міддю ($0,7 - 0,8 \text{ M}$) розчини з допустимим вмістом іонів Fe^{3+} ($0,4 - 0,8 \text{ г/дм}^3$), що є перспективним для електрохімічного вилучення міді з високою струмовою ефективністю. Спосіб полягає у двохстадійній обробці руди 9 % розчином H_2SO_4 при співвідношенні маси твердої фази до рідкої (1:4) та тривалості етапу вилуговування 2 – 3 год.

На основі потенціометричного титрування розчинів, отриманих за розробленим способом вилуговування руди, виявлено, що хлорид іони переходять у розчин в кількості до $0,5 \text{ г/дм}^3$, яка є пропорційною до вмісту хлоридів у руді. При такій концентрації іони Cl^- не викликають зменшення виходу за струмом та

сприяють утворенню більш дрібнокристалічних осадів у процесі електроекстракції компактної міді, ніж за їх відсутності.

Аналогічний вплив на морфологію осаду мають іони заліза (III), які переходитимуть у розчин при вилуговуванні, та цільова добавка Co^{2+} , яку вводять у розчини для електроекстракції з метою подовження терміну експлуатації анодів. Суміш катіонів Fe^{3+} та Co^{2+} призводить до суттєвого подрібнення структури осаду міді, що може бути спричинене переважним відновленням іонів Fe^{3+} на активних центрах, адсорбцією гідратних сполук кобальту і блокуванням росту окремих кристалів. Поляризація процесу електроосадження міді при цьому зростає. Більш значну поляризацію катодного процесу та утворення напівблискучих осадів викликає желатин, який додають до гідрометалургійних розчинів для запобігання росту окремих дендритів та зменшення крайових ефектів. Тому в розчини, отримані вилуговуванням, що містили іони хлору (до $0,5 \text{ г/дм}^3$) та заліза (до $0,5 \text{ г/дм}^3$), додатково вводили до $0,5 \text{ г/дм}^3$ іонів Co^{2+} та $0,015 \text{ г/дм}^3$ желатину.

Дослідження впливу добавок та домішок на анодні процеси показало наступне. Присутність в розчині іонів заліза (III) викликає деполаризацію анодного виділення кисню (рис. 3), що може сприяти зменшенню напруги на електролізері та економії електроенергії. Ще більший ефект деполаризації анодної реакції на свинцевому електроді викликають іони кобальту (рис. 3), які зазвичай додають в розчини для електроекстракції міді в кількості до 1 г/дм^3 саме з цією метою. Виявлено адитивний деполаризуючий вплив суміші катіонів Fe^{3+} та Co^{2+} (рис. 3), що дозволить частково заміщувати дорогі та токсичні сполуки кобальту (II) на сполуки заліза (III), які лишаються в розчині після вилуговування.

П'ятий розділ присвячено розробці оптимального струмового режиму електроекстракції міді з сульфатних розчинів у вигляді компактного осаду та підвищенню рівномірності розподілу металу по поверхні катода. Зокрема, запропоновано режим поетапного ступінчатого зниження в часі робочої густини струму, принцип розрахунку якого полягає в наступному. Щоб осад на катоді був щільним з мінімальними шорсткістю та кількістю дендритів, максимальну робочу густину струму на n -ному етапі ($i_{p\ n}$) доцільно розраховувати для концентрації іонів міді C_{n+1} , що буде досягатись в кінці n -ного, тобто на початку наступного етапу (періоду). Для певного ступеня вилучення металу γ_n на кожному етапі, тривалість $\Delta\tau$ може бути розрахована за рівнянням:

$$\Delta\tau = \frac{\gamma_n \cdot C_n \cdot V}{k \cdot S \cdot i_{p\ n+1}} = \frac{(C_n - C_{n+1}) \cdot V}{k \cdot S \cdot i_{p\ n+1}}, \quad (3)$$

де $\gamma_n = (C_n - C_{n+1})/C_n$; k – електрохімічний еквівалент міді; C_n, C_{n+1} – концентрації іонів міді на початку та в кінці періоду осаження; V – об'єм розчину, S – площа катода.

Розрахунки струмових режимів з використанням рівнянь (2, 3) показали, що чим меншим є ступінь вилучення міді на кожному етапі γ_n , тим більшою буде середня густина струму. При використанні струмових режимів зі ступінчастим зниженням робочої густини струму ($\gamma_n = 0,1 \dots 0,2$) можна досягти скорочення тривалості електроосадження на 30 – 35 % у порівнянні з електроекстракцією на постійному струмі (табл. 2 приклади 1 – 3). У випадку, коли $\gamma_n \rightarrow 0$ отримаємо графік

оптимального плавного зниження в часі робочої густини струму, який забезпечує найбільш продуктивне електроосадження.

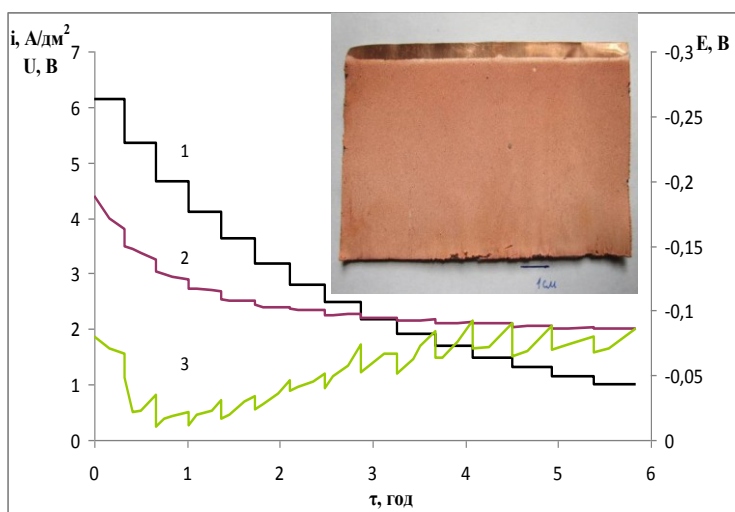


Рисунок 4 – Графіки зниження робочої густини струму за ступінчастим ($\gamma_n = 0,1$) режимом (1) та відповідна зміна напруги (2) та потенціалу катода (3) в часі; макрофотографія катодного осаду міді, отриманого при зниженні концентрації міді від 0,8 до 0,16 М.

Апробація розрахованого струмового режиму (рис.4, табл.2 приклади 3, 5) зі ступінчастим зниженням робочої густини струму була виконана в лабораторній комірці з рівномірним розподілом густини струму по поверхні мідного катода. Встановлено, що електроосадження міді за розробленим режимом відбувається за потенціалів, що відповідають області змішаної кінетики та не перевищують -0,1 В. Підтверджено, що за оптимізованим режимом гладку абсолютно компактну мідь можна отримати навіть при глибокому виснаженні робочого розчину від 0,8 до 0,16 М за міддю.

Таблиця 2 – Параметри оптимізованих режимів електроосадження

№	Початкова С, М	Кінцева С, М	γ_n	Початкова густина струму, А/дм ²	Середня густина струму, А/дм ²	Тривалість електро- осадження (S/V=2,17), год	Середня напруга U _c , В	Wп, кВт·год/кг
1*	0,8	0,47	0,41	3,00	3,00	2,71	-	-
2			0,2	5,00	4,24	1,84	-	-
3			0,1	6,15	4,75	1,73	3,2	2,84
4			$\gamma_n \rightarrow 0$	6,47	4,79	1,69	-	-
5	0,8	0,16	0,1	6,15	2,73	5,83	2,48	2,21

* - електроекстракція за постійної густини струму

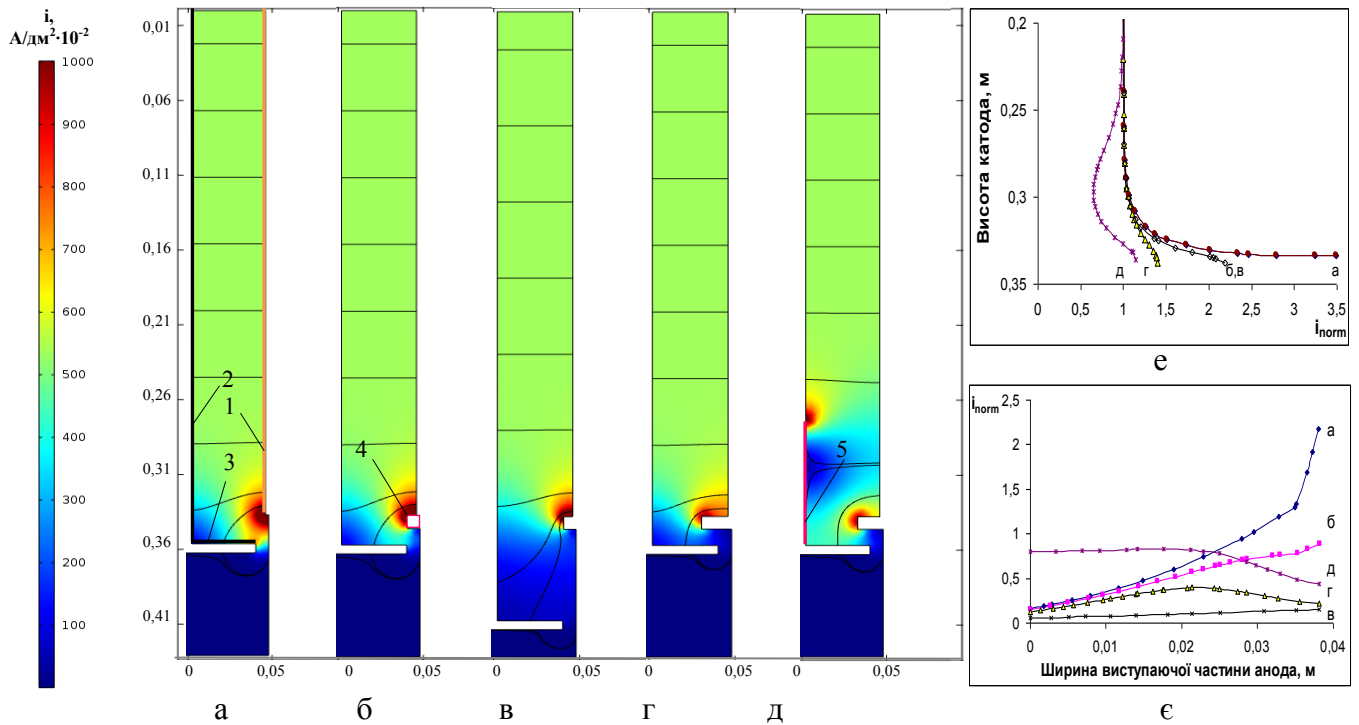
Отже, без залучення спеціальних додаткових заходів (протоку електроліту, барботування повітрям) інтенсифікація процесу може досягатися за рахунок реалізації рівномірного розподілу густини струму по поверхні катода та оптимізації струмового режиму.

При переході до промислово розмірного електролізера з катодом із нержавіючої сталі виявлено дві основні проблеми, які необхідно вирішити з метою отримання якісних компактних осадів металу: 1 – осадження суцільного підшару міді на катодний бланк; 2 – подолання нерівномірності вертикального розподілу густини струму та металу по поверхні катода.

Проблема нарощування якісного первинного шару міді на катодний бланк з нержавіючої сталі була вирішена шляхом зменшення робочої густини струму до 0,5 А/дм² та вмісту сульфатної кислоти у розчині до 0,2 – 0,3 М. Було запропоновано здійснювати процес нарощування первинного шару міді (і далі основний процес

електроекстракції) безпосередньо у розчинах, отриманих вилуговуванням досліджуваної руди з доведенням вмісту кислоти до відповідного рівня.

З метою досягнення рівномірності вертикального розподілу густини струму по поверхні катода було здійснено «автобарботування» – перемішування розчину киснем, що виділяється на нижній частині анода, яка загнута та підведена під катод (рис.5, 6 а).



1 – робоча поверхня катода; 2,3 – робочі поверхні анода; 4, 5 – катодний та анодний струмонепровідні екрани. Розміри конструктивних елементів (мм): товщина катодного екрану – екран відсутній (а), 5 (б-в), 20 (г), 10 (д); відстань від краю катодного екрану (катода) до виступаючої частини анода – 10 (а, б, г, д), 60 (в); висота анодного екрану – 60 (д).

Рисунок 5 – Двовірні графіки вторинного розподілу густини струму в міжелектродному просторі(а – д) та графіки розподілу унормованої густини струму (i_{norm})^{*} на нижній частині катода (е) та на виступаючій поверхні анода (є)

^{*} i_{norm} – відношення локальної до середньої (розрахункової) густини струму.

На основі комп'ютерного моделювання вторинного розподілу густини струму в середовищі «COMSOL MULTIPHYSICS 4.3» визначено напрям оптимізації геометричних параметрів конструктивних елементів електролізера із запропонованою конструкцією анода. В результаті моделювання і експериментальної перевірки отриманих результатів знайдені параметри, що забезпечили підвищення рівномірності розподілу металу по поверхні катода, та виявлені наступні закономірності:

- збільшення товщини екрану на нижньому краю катода (рис.5 а, б, г) зменшує інтенсивність крайового ефекту (рис.5 е), але перевищення знайденої оптимальної товщини (5 – 10 мм) зменшує локальну густину струму на виступаючому фрагменті анода (рис.5 є), обумовлює віддалення потоку бульбашок кисню від поверхні катода і знижує інтенсивність газовиділення та перемішування розчину;

- зменшення відстані між краєм катода та виступаючим фрагментом анода (рис.5 в, б) сприяє збільшенню на краю останнього анодної густини струму (рис.5 є),

що призводитиме до інтенсифікації газовиділення і, відповідно, перемішування розчину біля поверхні катода;

- майже повне подолання крайового ефекту на нижній частині катода є можливим за рахунок екранування нижньої частини анода (рис.5 д, е);

- з метою забезпечення рівномірності горизонтального розподілу густини струму, за умови наявності захисних струмонепровідних екранів на краях катода, ширина робочої площі катода має на 10 – 20 мм перевищувати ширину анода;

- для додаткової інтенсифікації виділення кисню запропоновано виконання нижньої частини анода (рис. 6 а) у вигляді зубців прямокутної форми (захищено патентом України на корисну модель), що призводить до значного поліпшення рівномірності вертикального розподілу густини струму по поверхні катода.

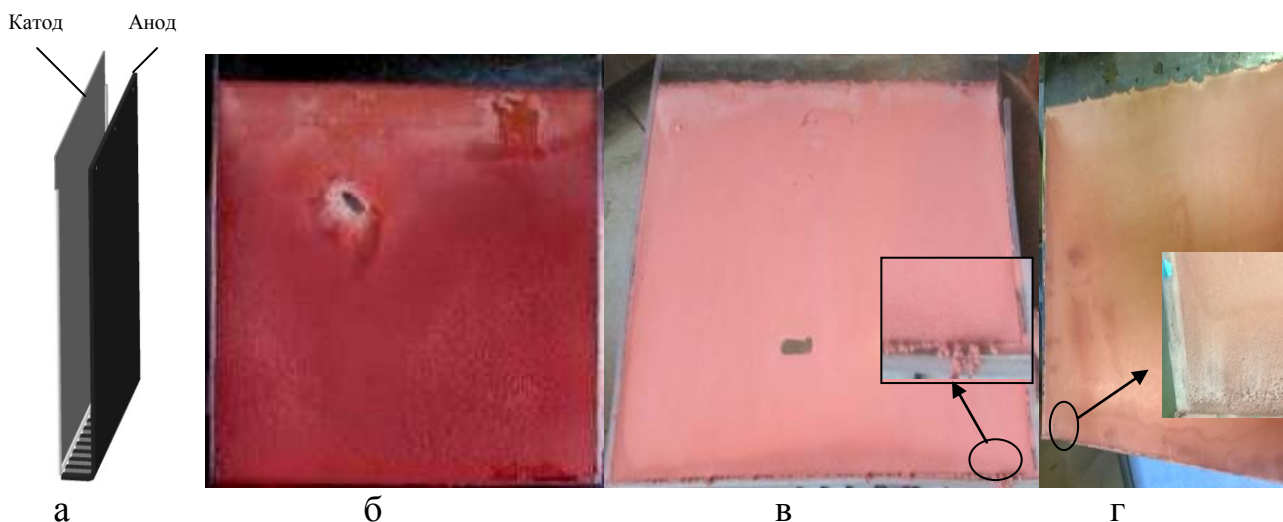


Рисунок 6 – Взаємне розміщення катода та анода удосконаленої конструкції (а), загальний вигляд катодних осадів міді, отриманих електроекстракцією: б) – у невідосконалому електролізері (осад напівдисперсний губчастий); в,г) – за вдосконалим способом електроекстракції в модельному розчині без добавок (в) та у розчині вилуговування руди з домішками Fe^{3+} , Cl^- і добавками $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{Co}^{2+}$ та $0,015 \text{ г/дм}^3$ желатину

За розробленими рекомендаціями були проведені випробування процесу електроекстракції міді в електролізері промислових розмірів з використанням розрахованого високопродуктивного струмового режиму та удосконаленої конструкції анода. Використання удосконаленої конструкції анода дало змогу суттєво поліпшити якість катодного осаду міді через поліпшення рівномірності розподілу густини струму та металу по поверхні катода (рис.6 б, в). Майже повне подолання негативної дії крайового ефекту (рис.6. в) у нижній частині катода було досягнуто шляхом підбору оптимальної товщини екрану та введенням у гідрометалургійний розчин запропонованої суміші катіонів Fe^{3+} , Co^{2+} і желатину (рис.6. в).

При виснаженні розчину за міддю від 0,8 до 0,5 М якісний компактний осад міді отримано при таких основних технологічних параметрах процесу електрохімічної екстракції: максимальна густина струму на першому етапі (за умови $\gamma_n = 0,1$) $i_p = 5,7 \text{ А/дм}^2$; вихід за струмом $\text{Вс} \sim 95 \%$; середня густина струму $4,74 \text{ А/дм}^2$; середня напруга на комірці $3,66 \text{ В}$; питомі витрати електроенергії $2,98 \text{ кВт} \cdot \text{год/кг}$. Чистота отриманої мідь становила $99,96 - 99,98 \%$.

Проведено порівняння основних технологічних параметрів розробленого способу електроекстракції міді, який включає удосконалення конструкції анода та струмового режиму, з відомими, представленими в науково-технічній літературі (табл. 3). З таблиці 3 видно, що розроблений спосіб дозволяє інтенсифікувати процес електроекстракції майже в два рази у порівнянні з класичною технологією. Питомі витрати електроенергії при цьому не перевищують відповідних для класичного способу. Використання псевдозрідженого киплячого шару дозволяє прискорити процес, але при цьому значно зростають витрати електроенергії. Крім того, як і в інших відомих способах, ускладнюється конструкція електролізера, з'являється необхідність в додаткових апаратах та пристроях, виникають додаткові витрати енергії на барботування повітрям, пришвидшення руху електроліту або електродів, тощо. Це призводить до ускладнення та подорожчання технології у порівнянні із запропонованою в рамках даної роботи.

Таблиця 3 – Основні технологічні параметри способів електроекстракції міді

Найменування способу	Початкова $C(Cu^{2+})$, М	$C(H_2SO_4)$, М	Робоча густина струму, $A/дм^2$	Аноди	Питомі витрати електроенергії, кВт·год/кг
Класична електроекстракція	0,8 – 0,7	0,1 – 2	2,2 – 3,5	Pb, (5 %Sb)	4,85 – 2,2
Електроекстракція в комірках з псевдо зрідженим киплячим катодним шаром	0,4	1,0	14	OPTA	7,8
Електроекстракція в циліндричних комірках з посиленням протоком електроліту «ЕМВЕ»*	0,52	2,0	4	OPTA	2,2
Електроекстракція у комірці з удосконаленою конструкцією анода (КПІ ім. Ігоря Сікорського, кафедра ТЕХВ)	0,9 – 0,8	0,2 – 0,3	5,75 – 6,2	Pb х.ч.	2,6 – 3

* – швидкість прокачування електроліту $9 м^3/год$

У шостому розділі досліджено процеси отримання дисперсної міді та запропоновано схему комплексної переробки досліджуваної руди. Дисперсну мідь вилучали з розчинів методами електроекстракції та цементації. Електроекстракцію міді здійснювали з розбавлених розчинів з початковою концентрацією іонів міді 0,02 – 0,16 М за густин струму, що перевищують граничні, а саме 1 – 20 $A/дм^2$. При формуванні дисперсних осадів істинна площа катодної поверхні зростає в часі, що зумовлює необхідність збільшення густини струму, але зменшення в часі концентрації іонів міді вимагає, навпаки, зниження робочої густини струму. Оптимальним з точки зору продуктивності процесу, економії електроенергії та отримання рівно-дисперсних осадів виявився режим з постійною густиною струму, яка у 3 – 4 рази перевищує граничну для початкового вмісту міді в розчині (C_0), зокрема $6 A/дм^2$ при $C_0 = 0,16 М$.

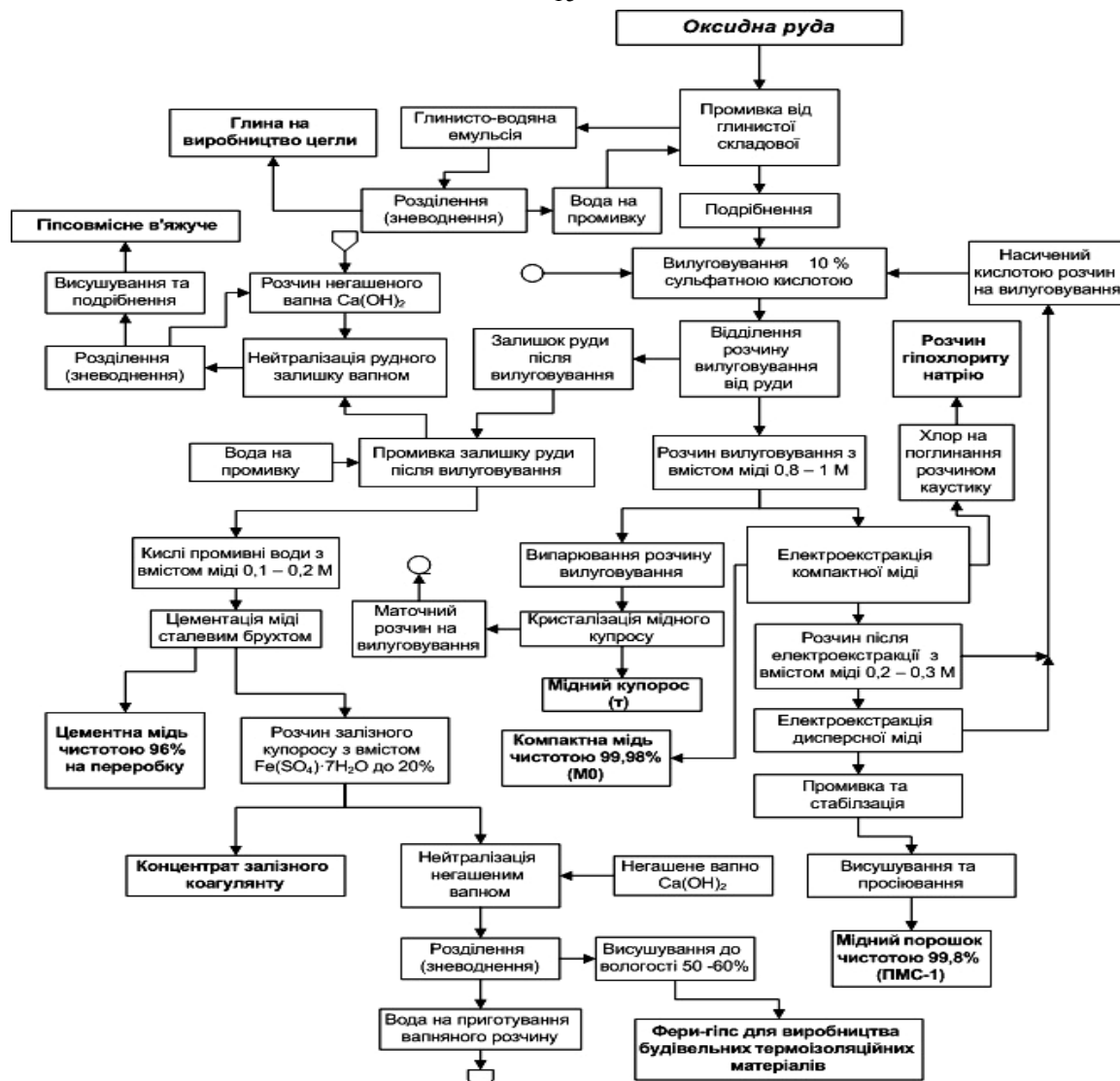


Рисунок 7 – Принципова технологічна схема комплексного способу переробки досліджуваної оксидної руди

Процес електроекстракції міді у дисперсному вигляді супроводжується інтенсивним виділенням водню, тому вихід за струмом міді знижується по мірі вилучення її з розчину. В разі необхідності повного вилучення міді з розбавлених розчинів, отриманих, наприклад, після промивки руди, більш доцільним є процес цементатії міді сталевим брухтом. Показано, що швидкість цементатії визначається стадією транспортування іонів міді до реакційної поверхні, що дозволяє інтенсифікувати процес перемішування розчину. Перевагою цементатії є не тільки відсутність зовнішнього струму, а отже, витрат електроенергії, а й відсутність виділення токсичного хлору, як це відбувається при електроекстракції.

Здійснений моніторинг викидів хлору в процесі електрохімічної екстракції міді з розчинів вилуговування руди свідчить про можливість чотирикратного перевищення ГДК хлору у повітряному потоці над коміркою. Оцінювання обсягів викидів хлору ($4,7 \text{ кг Cl}_2 / 1 \text{ т Cu}$) свідчить про доцільність їх утилізації, зокрема, шляхом поглинання розчинами гідроксидів натрію або кальцію з отриманням ліквідних продуктів розчинів гіпохлоритів відповідних металів.

На основі узагальнення експериментальних даних розроблено принципову технологічну схему способу комплексної переробки досліджуваної карбонатно-

силікатної руди (рис.7), яка дає змогу практично повністю переробляти рудний матеріал та в залежності від потреб ринку змінювати напрям виробництва і одержувати наступні цінні продукти: компактну та порошкову катодну мідь, мідний купорос, цементацийну мідь, фери-гіпс, концентрат залізного коагулянту, фунгіцид – 40% розчин залізного купоросу, гіпсовмісне в'язуче, гіпохлорити кальцію або натрію.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-прикладна проблема: розроблено високопродуктивний спосіб електрохімічної екстракції компактної міді з сульфатних розчинів вилуговування оксидних руд, на основі якого запропоновано принципову технологічну схему комплексної переробки оксидної руди з утилізацією відходів, що дає змогу змінювати напрям виробництва кінцевих продуктів в залежності від потреб ринку.

1. Вперше для процесу електроекстракції компактної міді з сульфатних гідрометалургійних розчинів запропоновано методику прогнозування максимально допустимих робочих густин струму i_p , яка базується на розрахунку електрохімічного опору r_i в залежності від густини струму за умови елімінування міграційної складової. Показано, що i_p відповідає значенню r_i , більшому за мінімум функції $r_i = f(i)$ на $\Delta r_i = 0,007 \dots 0,015 \text{ Ом} \cdot \text{дм}^2$.

2. На основі виявленого сумісного впливу концентрації іонів міді та сульфатної кислоти на граничну та максимально допустиму робочу густини струму i_p розроблено режими поетапного ступінчастого та плавного зниження в часі максимально допустимої робочої густини струму у відповідності із зміною складу розчину в процесі електроекстракції, що дозволяє скоротити на 25 – 30 % тривалість електроосадження.

3. Дослідження впливу домішок іонів Fe^{3+} на процес електроекстракції міді показало, що їх позитивна дія полягає у покращенні якості катодних осадів та деполяризації анодного процесу виділення кисню, а негативна – у суттєвому зниженні виходу за струмом міді, яке проявляється при концентрації Fe^{3+} більше за $0,5 \text{ г/дм}^3$.

4. Розроблено спосіб керованого вилуговування оксидної мідної руди, який дозволяє отримувати концентрований за міддю гідрометалургійний розчин з максимально-допустимим встановленим вмістом іонів заліза (III), без залучення рідинної екстракції міді.

5. Запропоновано композицію добавок, що складається з іонів заліза і кобальту та желатину, яка забезпечує пригнічення утворення наростів, дендритів на електродах та запобігає виникненню крайових ефектів при електроекстракції міді. Виявлено, що суміш іонів Fe^{3+} та Co^{2+} є ефективним деполяризатором анодного виділення кисню.

6. Встановлено, що хлорид іони, які переходять у розчин вилуговування руди у концентрації до $0,5 \text{ г/дм}^3$, сприяють подрібненню кристалічної структури катодної міді та окислюються на свинцевому аноді паралельно виділенню кисню з утворенням близько 4,7 кг хлору на одну тонну міді. Утилізація хлору шляхом

поглинання розчинами гідроксидів натрію або кальцію дозволить отримати додаткові ліквідні продукти – гіпохлорити відповідних металів.

7. На основі комп'ютерного моделювання вторинного розподілу густини струму визначені співвідношення між розмірами електродів, їх розташування в електролізері які дозволяють зменшити крайові ефекти. Удосконалено конструкцію анода, яка за рахунок наявності у нижній частині виступаючих зубців прямокутної форми, що підводяться під катод, забезпечує ефективне перемішування розчину бульбашками кисню та суттєво поліпшує розподіл густини струму та металу по поверхні катода.

8. Апробація розробленого ступінчастого режиму електроосадження міді у промислово розмірному електролізері з удосконаленою конструкцією показала можливість формування компактної високочистої міді при максимальній густині струму 6 А/дм^2 , що майже вдвічі більше, ніж в промисловому виробництві; при виснаженні розчину від 0,8 до 0,47 М середня густина струму становить $4,75 \text{ А/дм}^2$ при питомих витратах електроенергії $2,6 - 3 \text{ кВт·год/кг}$.

9. Встановлено, що оптимальним режимом електроекстракції міді в дисперсному вигляді, який враховує морфологію порошку, вихід міді за струмом, витрати електроенергії, швидкість процесу, є стаціонарний електроліз за густини струму, яка у 3 – 4 рази перевищує граничну для початкового вмісту міді в розчині.

10. Запропонована технологічна схема комплексної переробки оксидних руд та певних відходів виробництва дозволяє отримувати компактну та дисперсну мідь, мідний та залізний купорос або їх розчини, продукти для будівельної промисловості, знезаражуючі розчини гіпохлориту. Показано, що більш економічно вигідним способом повного вилучення міді зі збіднених за металом розчинів у порівнянні з електроекстракцією є цементация сталевим брухтом.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ущаповский Д.Ю. Разработка высокопродуктивных токовых режимов процесса электроэкстракции меди в виде компактного металла [Текст] / Д.Ю. Ущаповский, О.В. Линючева, М.И. Донченко, М.В. Бик, Д.Н. Складанный // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №6. – Вип. – 72. – С.48 – 55. (входить до Index Copernicus, Directory of Open Access Journals (DOAJ), EBSCO) *Особистий внесок здобувача полягав у дослідженні впливу концентрації міді та сульфатної кислоти на величину граничної та максимальної робочої густини струму осадження міді, написанні тексту статті.*
2. Ущаповський Д. Ю. Спосіб керування морфологією катодного осаду на основі визначення електрохімічного опору процесу електроосадження міді [Текст] / Д. Ю. Ущаповський, О. В. Лінючева, М. І. Донченко, М. В. Бик, А. С. Цимбалюк // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2016. – № 2 – С.114 – 121. (входить до WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, RSCI, EBSCO) *Особистий внесок здобувача полягав у проведенні експериментальних досліджень з визначення області густини струму, яка відповідає мінімальним значенням електрохімічного опору процесу електроосадження міді та написанні тексту статті.*
3. Донченко М.І. Ступеневий гальваностатичний режим електроекстракції міді з сульфатних розчинів вилуговування природної руди [Текст] / М.І. Донченко, М.В.

Бик, О.В. Лінючева, Д.Ю. Ущাপовський // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2012. – № 2 – С. 137 – 142. *Особистий внесок здобувача полягав у здійсненні експериментальних досліджень електроекстракційного вилучення з розчинів вилуговування карбонатно-силікатних руд.*

4. Донченко М.І. Одержання мідного порошку електролізом розчинів вилуговування природної руди [Текст] / М.І. Донченко, О.В. Лінючева, Ущাপовський Д.Ю. // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №4. – С. 188 – 191. *Особистий внесок здобувача полягав у здійсненні експериментальних досліджень та отриманні математичних закономірностей процесу електрохімічної екстракції дисперсної міді.*

5. Донченко М.І. Отримання компактної міді з карбонатної руди електрохімічним способом [Текст] / М.І. Донченко, О.В. Лінючева, Д.Ю. Ущাপовський, М.В. Бик, Р.М. Редько // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2013. – № 6 – С. 103 – 110. *Особистий внесок здобувача полягав у визначенні основних енергетичних показників процесу електрохімічної екстракції компактної міді.*

6. Патент на корисну модель 104298 Україна, МПК C22B3/08, C22B15. Спосіб комплексної переробки багатих на мідь окислених та карбонатних руд. / Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Донченко М.І., Бик М.В.; заявник та власник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». – и 201506280, заяв. 25.06.2015; опубл.25.01.2016, Бюл. №2. *Особистий внесок здобувача полягав в узагальненні експериментальних даних та розробці принципової технологічної схеми процесу комплексної переробки руди.*

7. Патент на корисну модель 112934 Україна, МПК C25C1/12, C25C 7/00. Спосіб електрохімічної екстракції компактної міді / Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Донченко М.І., Бик М.В., Цимбалюк А.С.; заявник та власник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». – и 201605210, заяв. 13.05.2016; опубл.10.01.2017, Бюл. №1 *Особистий внесок здобувача полягав у вдосконаленні конструкції анода, використання якої дозволило досягти значної рівномірності розподілу густини струму по поверхні катода та інтенсифікувати процес електрохімічної екстракції міді.*

8. Ущাপовський Д.Ю. Комплексна переробка багатих на мідь окислених та карбонатних руд [Текст] / Д.Ю. Ущাপовський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко, М.В. Бик // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 192 – 193. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

9. Ущাপовський Д. Ю. Моніторинг викидів хлору при електроекстракційному отриманні міді з розчинів вилуговування карбонатних руд / Д.Ю. Ущাপовський, О.Г. Лінючев, А.С. Цимбалюк // Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії: [колективна монографія], Київ, 2016. – С.171 – 176. *Особистий внесок здобувача полягав у розробці конструкції експериментальної установки.*

10. Ущাপовський Д.Ю. Вилучення компактної міді з сульфатних розчинів електролізом із ступінчастим зниженням струму / Д.Ю. Ущাপовський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко, М.В. Бик, Р.М. Редько // Міжнародна науково-технічна конференція "Технологія-2012", Тези (Частина II), Северодонецьк 6-7 квітня, С.127

– 129. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

11. Ущাপовський Д.Ю. Вихід за струмом при електроекстракції дисперсної міді з гідроелектрометалургійних розчинів / Д.Ю. Ущাপовський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Технологія-2013», Тези (Частина І), Северодонецьк, 26-27 квітня 2013. С.134 – 135. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

12. Ущাপовський Д.Ю. Електрохімічне вилучення міді з розбавлених розчинів у вигляді дисперсного осаду / Д.Ю. Ущাপовський, М.І. Донченко, Р.М. Редько // IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, 4-6 квітня 2012. С. 164. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

13. Ущাপовський Д.Ю. Алгоритм моделювання електроекстракційного способу отримання металів в компактному вигляді / Д.Ю. Ущাপовський, та ін. // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, 9-11 квітня 2014. С.115. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

14. Ущাপовський Д.Ю. Визначення граничного струму електроосадження металу на основі квазістаціонарних гальванодинамічних кривих / Д.Ю. Ущাপовський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015. С. 21 – 22. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

15. Ущাপовський Д.Ю. Оптимізація розподілу струму в процесах електроекстракції металів з використанням програмного середовища «Comsol multiphysics» / Д.Ю. Ущাপовський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко, М.В. Бик, А.С. Цимбалюк // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, 20-22 квітня 2016. С.117. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

16. Ущাপовський Д.Ю. Дослідження впливу іонів заліза на процес електроекстракції міді / Д.Ю. Ущাপовський, А.С. Цимбалюк, О.В. Лінючева, М.І. Донченко // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, 20-22 квітня 2016. С.116. *Особистий внесок здобувача полягав у постановці завдання та обробленні результатів дослідження.*

АНОТАЦІЯ

Ущাপовський Д.Ю. Інтенсифікація процесу електроекстракції міді в комплексній переробці оксидної руди з отриманням високоліквідних продуктів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена розробці: високопродуктивних та енергозберігаючих способів електрохімічної екстракції міді в компактному та

дисперсному вигляді; гнучкої технології безвідходної переробки оксидних руд з отриманням широкого спектру ліквідних продуктів. Досліджено закономірності формування компактних осадів міді в умовах зміни складу розчину та отримана математична залежність максимально допустимої густини струму формування компактних осадів міді від концентрації металу в розчині. Розроблено спосіб стадійного вилуговування досліджуваної руди, що дозволяє отримувати гідрометалургійні розчини із оптимальним вмістом іонів Fe^{3+} , який забезпечує високий вихід за струмом міді. Виявлено адитивну деполяризуючу дію суміші катіонів Fe^{3+} та Co^{2+} на процес анодного виділення кисню. Розроблено спосіб електроекстракції міді, який включає удосконалення конструкції анода та струмового режиму і дає змогу вдвічі збільшити продуктивність процесу. Запропонована комплексна схема переробки мідьвмісних руд та певних відходів виробництва дозволяє змінювати напрям виробництва та отримувати широкий спектр товарних продуктів.

Ключові слова: вилуговування, електроекстракція міді, струмовий режим, рівномірність розподілу густини струму, анод.

АННОТАЦІЯ

Ущатовский Д.Ю. Интенсификация процесса электроэкстракции меди в комплексной переработке оксидной руды с получением высоколиквидных продуктов. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Киев, 2017.

Диссертационная работа посвящена разработке: высокопродуктивных и энергосберегающих способов электрохимической экстракции меди в компактном и дисперсном виде; гибкой технологии безотходной переработки оксидных руд с получением широкого спектра ликвидных продуктов.

Предложена методика определения и получена математическая зависимость максимальной плотности тока осаждения компактных осадков от концентрации меди в гидрометаллургическом растворе. Адекватность полученной зависимости подтверждена путем экспериментальных исследований. Разработаны режимы оптимального регулирования рабочей плотности тока в соответствии с изменением состава рабочего раствора, которые позволяют почти вдвое увеличить продуктивность электроэкстракции. Выведено положительное действие основных примесей – ионов железа (III) и хлорид ионов – на процесс электроосаждения компактной меди, которое заключается в способствовании формированию более мелкозернистых осадков, чем при их отсутствии. Разработан способ сульфатно-кислого выщелачивания исследуемой оксидной руды, который обеспечивает получение сульфатных растворов с максимально-допустимым содержанием ионов Fe^{3+} (не более $0,5 \text{ г/дм}^3$), обеспечивающим высокую токовую эффективность электроэкстракции.

Установлено, что смесь ионов Fe^{3+} и Co^{2+} является эффективным деполяризатором анодного выделения кислорода в процессе электроэкстракции. Разработано новую конструкцию анода, которая улучшает равномерность

вертикального распределения плотности тока на катоде путем реализации перемешивания кислородом, выделяемым на нижней части анода, загнутой и подведенной под катод. Использование усовершенствованной конструкции анода позволило использовать разработанный высокопродуктивный токовый режим в промышленно-размерном электролизере. С целью полного извлечения меди из гидрометаллургических растворов и получения альтернативного медьсодержащего продукта – порошковой меди, предложено осуществление электроэкстракции на постоянном токе и цементации с использованием стальных отходов. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки оксидных руд, которая позволяет получать компактную и порошковую медь, медный и железный купорос или их растворы, продукты для строительной промышленности, обеззараживающие растворы гипохлоритов.

Ключевые слова: выщелачивание, электроэкстракции меди, токовый режим, равномерность распределения плотности тока, анод.

ABSTRACT

Ushchapovskiy D.Yu. The copper electrowinning process intensification in complex processing of oxide ore with obtaining high profitable products. – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical Sciences, specialty 05.17.03 – Technical electrochemistry. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2017.

Dissertation work is devoted to engineering of: highly productive and energy-saving processes of compact and disperse copper electrowinning; flexible waste-free technology of oxide ores processing with obtaining a wide range of liquid products. The regularities of compact copper deposits formation in electrowinning process was observed. The mathematical dependence of maximum current density of compact copper deposits formation on the metal concentration in sulfate solution was obtained. The process of step sulfate leaching of observing ore which allows obtaining copper pregnant leach solution with optimum Fe^{3+} ions concentration and maintain high current efficiency of copper electrodeposition was developed. The additive depolarizing effect of Fe^{3+} and Co^{2+} ions mixture on anode oxygen emission process was found. The process of compact copper electrowinning which include improving of anode construction and current mode and allows increasing almost in two times working current density was designed. The complex technological scheme of copper oxide ores and certain industrial wastes processing which allows changing of production line and obtain wide range of commodity products was proposed.

Key words: leaching, copper electrowinning, current mode, uniformity of current distribution, anode.