

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

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник:

Лінючева Ольга Володимирівна

доктор технічних наук, професор

Київ – 2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	13
1.1 Класифікація мідних руд та способи їх переробки в металургії.....	13
1.2 Переведення міді з оксидних руд у гідрометалургійний розчин	15
1.2.1 Вилуговування	15
1.2.2 Розчини вилуговування	17
1.2.3 Рідинна екстракція міді.....	19
1.2.4 Отримання мідного купоросу з концентрованих екстрактів.....	20
1.3 Електрохімічна екстракція міді.....	21
1.3.1 Катодні та анодні процеси при електроекстракції міді.....	21
1.3.2 Проблеми електрохімічної екстракції міді в компактному вигляді.....	25
1.3.2.1 Вплив конвекції на рівномірність розподілу катодного струму по поверхні катода в процесі електроекстракції.....	26
1.3.2.2 Вплив конструктивних параметрів складових електролізера на рівномірність розподілу струму по поверхні катода	30
1.4 Теоретичні основи процесу електроекстракції дисперсної міді.....	32
1.5 Анодні матеріали та проблеми пов'язані з їх експлуатацією.....	34
1.6 Способи інтенсифікації процесу електроекстракції міді.....	38
1.7 Проблеми утилізації відходів гідрометалургійних виробництв.....	43
Аналіз та основні завдання дослідження (висновок до розділу 1).....	44
2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	47
2.1 Об'єкти досліджень, матеріали та розчини.....	47
2.2 Визначення якісного та кількісного складу матеріалів та розчинів.....	48
2.2.1 Аналіз руди та осадів міді.....	48
2.2.2 Аналіз розчинів.....	48
2.3 Методика поляризаційних вимірювань.....	50
2.4 Визначення граничних та максимальних робочих густин струму.....	51
2.5 Вилуговування міді з руди.....	52

2.6 Моделювання вторинного розподілу густини струму.....	52
2.7 Електроекстракція міді.....	57
2.8 Моніторинг викидів хлору.....	60
3 ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ КОМПАКТНОЇ МІДІ ІЗ СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ.....	62
3.1. Визначення граничного струму відновлення іонів міді в залежності від співвідношення концентрацій сульфату міді та сульфатної кислоти.....	62
3.2. Вплив основного складу гідрометалургійних розчинів на морфологію осадів міді.....	67
Висновки до розділу 3.....	73
4 ВПЛИВ СТОРОННІХ ДОМІШОК ТА СПЕЦІАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ МІДІ.....	76
4.1 Встановлення якісного хімічного та мінералогічного складу досліджуваної руди.....	76
4.2 Дослідження впливу домішок та цільових добавок на катодний процес.....	78
4.2.1 Вплив іонів тривалентного заліза на катодний процес електроосадження міді.....	78
4.2.2. Вплив хлорид іонів на процес електроосадження міді.....	87
4.2.3 Вплив цільових добавок – іонів кобальту та желатину на катодний процес осадження міді.....	88
4.2.4 Дослідження впливу домішок та цільових добавок на морфологію катодних осадів міді.....	90
4.3 Дослідження впливу іонів феруму (III) та кобальту (II) на анодний процес.....	92
4.4 Визначення кількості іонів заліза в розчинах вилуговування руди.....	94
4.5 Розробка способу вилуговування руди.....	97
Висновки до розділу 4.....	101
5 РОЗРОБКА СПОСОБУ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ КОМПАКТНОЇ МІДІ.....	103
5.1. Розробка оптимального струмового режиму електрохімічної екстракції міді.....	103

5.2 Моделювання вторинного розподілу густини струму з метою встановлення конструкції комірки з рівномірним розподілом густини струму та металу по поверхні катода.....	107
5.3 Апробація розроблених режимів в оптимізованій лабораторній комірці.....	112
5.4 Апробація розробленого струмового режиму у напівпромисловому електролізері.....	116
5.5 Удосконалення способу електрохімічної екстракції компактної міді у напівпромисловому електролізері.....	122
5.5.1 Удосконалення способу нарощування первинного шару міді на катод з нержавіючої сталі	122
5.5.2 Удосконалення конструкції напівпромислового електролізера.....	123
Висновки до розділу 5.....	133
6 СТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНОГО СПОСОБУ ПЕРЕРОБКИ РУДНОГО МЕТЕРІАЛУ	134
6.1. Розробка способу електроекстракції дисперсної міді.....	134
6.2 Вилучення міді з промивних вод методом цементації	142
6.3 Моніторинг викидів хлору та оцінка рентабельності їх утилізації.....	146
6.4 Технологічна схема комплексного способу переробки досліджуваної руди.....	149
Висновки до розділу 6.....	152
ВИСНОВКИ.....	154
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	157
Додаток 1.....	175
Додаток 2.....	176
Додаток 3.....	177
Додаток 4.....	178
Додаток 5.....	179

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ОРТА – оксидно-рутенієві титанові аноди;

ОІТА – оксидно-іридієві титанові аноди;

ПАР – поверхнево-активні речовини;

i – густина струму (робоча), А/дм²;

i_L – гранична густина струму (сумарна), А/дм²;

i_D – гранична дифузійна густина струму, А/дм²;

i_M – міграційна складова граничної густини струму;

i_p – максимальна допустима густина струму формування компактних осадів міді;

i_k – струмовий показник корозії;

F – стала Фарадея, А·с / моль;

D – коефіцієнт дифузії іонів міді, см²/с;

δ – товщина дифузійного шару, см;

D/δ – коефіцієнт масоперенесення, см/с;

$C, C_{Cu^{2+}}$ – концентрація іонів міді, М;

K_{exh} – коефіцієнт виснаження;

pH – водневий показник кислотності;

KB, KBa, KBk – критерій Вагнера, анодний, катодний;

σ – питома електропровідність розчину;

$t_{Cu^{2+}}$ – число переносу іонів міді;

Wn – питомі витрати електроенергії, кВт·год/кг;

U – напруга на електролізері, В;

I – сила струм, А;

Δm – маса електроосадженої міді, кг;

Bc – вихід за струмом міді;

$C_{H^+}, C_{SO_4^{2-}}$ – концентрації іонів водню та сульфат-іонів;

$\lambda_{Cu^{2+}}, \lambda_{H^+}, \lambda_{SO_4^{2-}}$ – молярні електропровідності іонів міді, водню та сульфату;

α_c і α_a – катодний та анодний коефіцієнти переносу заряду;

γ_n – ступінь вилучення міді;

E – електродний потенціал, В;

$E_{1/2}$ – електродний потенціал, що відповідає половині граничної густини струму $0,5 i_L$;

E_{\max} – електродний потенціал, що відповідає максимальній допустимій густині струму формування компактних осадів міді i_p ;

ΔE – поляризація, В;

R – універсальна газова стала 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – кількість електронів, що беруть участь у реакції;

r_i – електрохімічний опір, Ом·дм²;

τ – час, год (хв.);

$\Delta\tau$ – тривалість етапу електроосадження з постійною густиною струму;

k – електрохімічний еквівалент міді: $k = 1,186$ г / (А·год);

S – площа катода, дм²;

V – об'єм, дм³;

$2\theta^\circ$ – кут повороту блоку детектування рентгенівського дифрактометра;

Δm – приріст маси міді, г;

V_c – вихід за струмом, %;

R^2 – коефіцієнт кореляції;

$C(Fe^{2+})$, $C(Fe^{3+})$, $C(Fe)$ – концентрація іонів заліза (II), заліза (III) та загальний вміст заліза в розчині, г/дм³;

$[Cl_2]$ – концентрація хлору у повітрі, мг/м³.

ВСТУП

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 гідрометалургійного 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 вилугування 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 вибуговування 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 плоскою 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.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Класифікація мідних руд та способи їх переробки в металургії.

Всі мідні руди за видом основного мінералу умовно можна розділити на: оксидні (карбонатні, силікатні), сульфідні (феросульфідні), сульфатні та хлоридні. Мінералогічна характеристика основних сполук міді, присутніх в мідьвмісній сировині, представлена в таблиці 1.1 [1]. Ці дані дають змогу класифікувати та первинно ідентифікувати певні види руд, що в свою чергу полегшує вибір оптимальної схеми переробки.

Таблиця 1.1 – Властивості основних мінералів міді

Назва мінералу	Формула	Вміст міді%	Тип кристалічної ґратки	Густина г/см ³	Колір
Оксидні сполуки					
Куприт	Cu_2O	88,82	Кубічна	5,8-6,2	Червоний з бурим відтінком
Тенорит	CuO	79,89	Моноклінна	5,8-6,4	Сіро-сталекий до чорного
Малахіт	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,4	Моноклінна	3,9-4,1	Яскраво-зелений
Азурит	$\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3	Моноклінна	3,77-3,89	Густо-синій
Діоптаз	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40,39	Ромбічна	3,28-3,35	Смарагдово-зелений
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,22	Ромбічна	2,0-2,3	Голубий до синьо-зеленого
Сульфідні сполуки					
Тенантит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$	51,57	Кубічна	4,62	Сіро-сталекий до чорного
Тетраедрит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	45,77	Кубічна	4,4-4,5	Сіро-сталекий до чорного
Борит	Cu_3FeS_4	63,33	Ромбічна	4,9-5,3	Темно-червоний
Сульфатні сполуки					
Халкоканіт	CuSO_4	39,9	Ромбічна	3,65	Голубо-зелений
Хальконтит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5	Триклінна	2,28	Темно-синій до голубого
Будит	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,16	Моноклінна	2,1	Синій
Хлоридні сполуки					
Нантокіт	CuCl	64,18	Тетраедрична	3,9-4,2	Сіро-зелений
Атакаміт	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	59,51	Ромбічна	3,76-3,78	Зелений з відтінками
Еріохальцит	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37,27	Ромбічна	2,4	Голубий до синьо-зеленого

При переробці руд важливим є врахування хімічних властивостей мідьвмісних мінералів, на основі яких здійснюється вибір способу переробки (пірометалургійний чи гідрометалургійний). Відомості про взаємодію (розчинність) основних сполук міді в неорганічних розчинниках представлені нижче в таблиці 1.2 [1].

Таблиця 1.2 – Дія неорганічних розчинників на сполуки міді

Мідь та її сполуки	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCN	H ₂ SO ₃	NH ₃ (солі амонію)	FeCl ₃
Cu	+ ¹ (в присутності O ₂)	+	+ (в присутності O ₂)	+	+ (в присутності O ₂)	+ (в присутності O ₂)	+
Cu ₂ O	+	+	+	+	+	+	+
CuO	+	+	+	+	+	+	+
CuSiO ₃ ·H ₂ O	+	+	+	± ³	±	±	-
Cu ₂ O·Fe ₂ O ₃	+ (при нагріванні)	+	+ (при нагріванні)	+	-	-	-
CuS	- ²	+	-	+	-	-	+
Cu ₂ S	-	+	-	+	-	-	+
CuFeS ₂	-	+	-	-	-	-	±
Cu ₃ FeS ₄	-	+	-	+	-	-	±

¹ – добре розчиняється; ² – не розчиняється; ³ – малорозчинний.

Як видно з таблиці 1.2, самородна мідь, сульфідні та феросульфідні компоненти нерозчинні або малорозчинні в більшості мінеральних розчинників, а оксидні та карбонатні сполуки навпаки добре в них розчиняються. На основі таких даних у промисловості здійснюється розподіл за способами переробки. Сульфідні руди переробляють переважно пірометалургійним способом, а оксидні – гідрометалургійним.

Вилучення міді пірометалургійним [1, 2] способом складається з наступних операцій: збагачення руди (зазвичай флотаційне), окиснювальне обпалювання, плавка на штейн, продувка в конверторах. При отриманні міді конверторним способом можна отримати продукт чистотою 98 – 99,6%. Для подальшого розділення компонентів чорнову мідь піддають електрохімічному рафінуванню. При цьому витрати на розділення частково окупаються вартістю

дорогоцінних металів, що вилучають з анодних шлаків. Інколи на 1 т міді припадає до 100 г золота і більше 2 кг срібла.

Гідрометалургійний спосіб [2, 3, 4] отримання міді складається з таких стадій: подрібнення, вилуговування, підготовка розчинів (фільтрація, очистка, концентрування), електрохімічна екстракція. Однією з основних первинних операцій є вилуговування – переведення міді з руди в розчин за допомогою розчинників (такий процес інколи називають також екстракцією, а отриманий розчин – екстрактом). Переробка оксидних руд цим способом є рентабельною, оскільки оксиди та карбонати міді легко розчиняються в більшості мінеральних кислот, які після стадії електроекстракції можна направляти повторно на вилуговування. При вилуговуванні оксидних руд сульфатною кислотою в розчин, крім міді, можуть переходити метали групи заліза, цинк та арсен. Срібло з руд у розчин може переходити за умови вилуговування аміачними розчинами або нітратною кислотою. Дорогоцінні метали (золото, платина, паладій, і т. ін.), як правило, в оксидних рудах відсутні.

Для успішного вилучення міді з руди необхідно враховувати не тільки хімічні властивості мідьвмісних сполук, а й їхнє місцезнаходження в гірській породі та фізичні властивості самої гірської породи. Врахування вищенаведених положень призводить до вибору способів і методів вилуговування, які приведені нижче у розділі.

1.2 Переведення міді з оксидних руд у гідрометалургійний розчин

1.2.1 Вилуговування

Вилуговування руди може здійснюватись або безпосередньо на місці знаходження руди, або на металургійному підприємстві після транспортування та подрібнення.

За місцем знаходження сировини розрізняють наземне вилуговування [1, 2] (у відвалах та купах) та підземне вилуговування або «місцеве» вилуговування. Підземному вилуговуванню піддають втрачені руди в старих

забоях чи родовищах, розробка яких нерентабельна або неможлива з гірничотехнічних та гідрогеологічних міркувань. Даний спосіб реалізується наступним чином: спочатку здійснюється буріння «сітки» свердловин, в одні з них за допомогою спеціального нагнітаючого обладнання здійснюється подача розчину, з інших розчин відбирається і може поступати або зворотно на вилуговування, або відводитись на подальшу переробку.

Наземному перкаляційному вилуговуванню піддають відвали [1, 5] старих і нових кар'єрів та загалом бідні на мідь окислені руди. Вилуговування цим способом реалізується наступним чином. Руду подрібнюють до розміру фракції 10 – 30 мм і складають на прямій поверхні в купи або на похилій поверхні у відвали. Руда складається на спеціально підготовані площадки, які обладнані канавками та обладнанням для дренажу розчину після просочування. Після цього здійснюється зрошування розчином вилуговування за допомогою спеціальних розприскувачів каркасної конструкції типу «душ».

Для вилуговування багатих оксидних, оксидно-карбонатних руд, а також залишків обпалу і концентратів на металургійних підприємствах застосовують переважно агітаційне вилуговування [4], тобто обробку розчинником в апаратах з інтенсивним перемішуванням.

Агітаційне вилуговування здійснюють у так званих агітаторах – ємностях типу чанів місткістю 20 – 200 дм^3 (Рис.1.1). Необхідний гідродинамічний режим, який би забезпечував однорідність пульпи та повноту вилуговування, реалізується за допомогою перемішування механічними мішалками або подачею стиснутого повітря.

У випадках, коли при вилуговуванні необхідно додатково окислювати мідьвмісні сполуки (наявність оксиду міді (I)), застосовують апарати з повітряним перемішуванням – аерліфтери (рис.1.1 а). Тиск повітря, що подається в апарат, складає 0,2 – 0,3 МПа. Насичуючись бульбашками повітря, пульпа в центральній трубці стає легше загальної маси пульпи, піднімається до гори по трубці і викидається через верхній отвір зворотно в апарат.

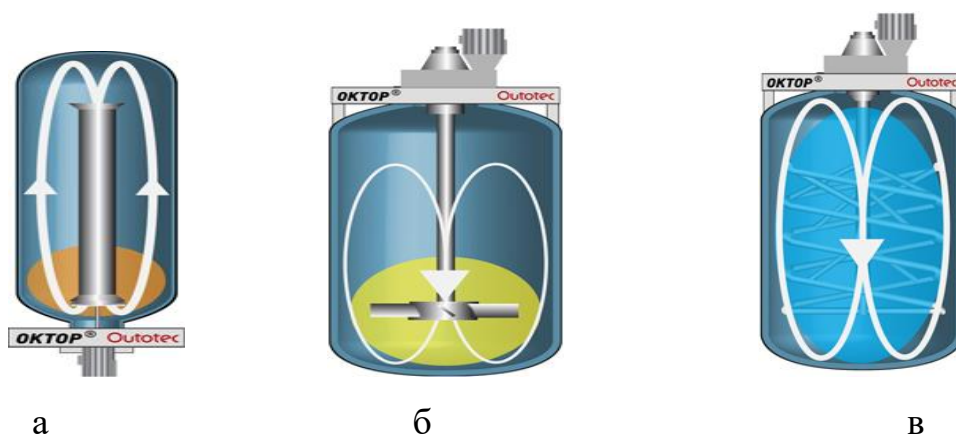


Рисунок 1.1 – Типові агітатори для вилуговування фірми Outotec: а) – з перемішуванням стиснутим киснем типу «пачук»; б) – з мішалкою пропелерного типу; в) – з мішалкою ланцюгового типу [6]

Однак найширшого застосування набули апарати для вилуговування з механічним перемішуванням за допомогою мішалок пропелерного, гребінчастого та ланцюгового типів (рис.1.1. б, в). Вони забезпечують більшу рівномірність пульпи при вилуговуванні за рахунок створення кращого розподілу гідродинамічних потоків по корпусу апарату, що в свою чергу зменшує області застійних зон і осідання в них дисперсних часток руди; як наслідок вилуговування протікає швидше та більш повно.

1.2.1.1 Розчини вилуговування

У промисловості для здійснення вилуговування набули широкого використання розчини таких сполук: аміаку та солей амонію, мінеральних кислот (сульфатної, хлористоводневої, нітратної), органічних кислот – переважно лимонної.

Аміачні розчини [1, 3, 4] застосовують для вилуговування багатих оксидних (карбонатних) мідних руд, оскільки мідь здатна утворювати міцні комплекси з аміаком. Такі розчини дозволяють селективно вилучати саме мідь з рудного матеріалу у випадку значної присутності лужноземельних металів або металів підгрупи заліза. Крім того в аміачних розчинах добре розчиняється оксид міді (I).

На практиці для запобігання втрат аміаку та підвищення селективності процесу вилуговування застосовують розчини солей амонію, зокрема, хлориду амонію [7], карбонату амонію [8], нітрату амонію [9], сульфату амонію [10], і т. ін. Концентрація за іонами амонію складає близько 100 г/дм³. Вилуговувати такими розчинами можна як руду фракцій розміром до 10 мм, так і руду тонкого подрібнення розміри частинок до 1 мм. Ступінь подрібнення визначатиме швидкість вилуговування. Вилучення міді аміачними розчинами сягає 90%. Основними недоліками аміачного вилуговування є: порівняно висока вартість солей амонію, що не є рентабельним при багатотонажному виробництві; високі втрати аміаку через гідроліз.

Для вилуговування карбонатних та оксидних руд також використовують розчини мінеральних та органічних кислот, таких як: сульфатна, хлористоводнева, нітратна та лимонна [11, 12]. Однак використання хлористоводневої та нітратної кислоти у промислових масштабах є малорентабельним через значні втрати за рахунок їх летючості, крім цього дані кислоти токсичні та мають високу агресивну дію по відношенню до обладнання.

Лимонна кислота [12] є екологічно-безпечною і з точки зору захисту довкілля є перспективною. Однак, у порівнянні з майже 100% ступенем вилучення міді при використанні мінеральних кислот, при вилуговуванні розчинами лимонної кислоти ступінь вилучення міді не перевищує 80 % при 90 °С, 90 % при 60 °С та 40% при 30°С. Крім того лимонна кислота є досить високовартісним реагентом вилуговування.

Найбільш широко вживаними для вилуговування багатих карбонатних чи оксидних руд, за умови відсутності значної кількості сполук лужноземельних металів, є розчини сульфатної кислоти через її доступність та дешевизну.

Концентрацію розчинів вилуговування та співвідношення між масою твердої та рідкої фази підбирають, виходячи з вмісту основної сполуки міді в руді та ступеня подрібнення руди. При подрібненні до розмірів частинок $n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10$ мм, яке частіше всього здійснюється на практиці, та агітаційному способі

вилуговування руди застосовують розчини сульфатної кислоти з масовою концентрацією 5 – 20 %. Для вилуговування руди з вістом міді 25 % рекомендують концентрацію сульфатної кислоти близько 10 % і співвідношення маси твердої фази до рідкої 1 : 3 [13, 14, 15, 16].

Однією з проблем, яка може виникати при вилуговуванні оксидних (карбонатних) руд – перехід заліза в розчини при вилуговуванні [16]. Відомо, що залізо є небажаною домішкою в розчинах електроекстракції міді. З метою очищення гідрометалургійних розчинів від іонів заліза може використовуватись процес рідинної екстракції міді.

1.2.2 Рідинна екстракція міді

Процес рідинної екстракції міді складається з двох основних стадій: безпосередньо екстракції міді з розчинів вилуговування органічним екстрагентом та реекстракції міді концентрованими розчинами кислоти. В основі екстракційного методу [17] лежить здатність ряду рідких органічних сполук селективно утворювати з іонами міді стійкі комплекси, які майже нерозчинні у воді і виділяються в об'єм розчину окремим шаром.

До екстрагенту висувають наступні вимоги: він повинен селективно вилучати мідь, не розчинятися у воді, мати високу ємність за металом, що екстрагується.

На практиці для екстракції міді з сульфатно-кислих розчинів набули широкого застосування розчини альдоксимних та кетоксимних органічних речовин у керосині [18].

Вибір екстрагенту для вилучення міді здійснюється на основі даних про вид заважаючого катіону (цинк, залізо, нікель, кобальт, марганець) та pH розчину вилуговування [19, 20]. Важливим є також врахування співвідношення між об'ємами розчину вилуговування та екстрагенту.

Зокрема показано [20, 21, 22], що найбільший ступінь екстракції міді досягається при кислотності розчину вилуговування рН 2 – 3 та об'ємному співвідношенні екстрагент/розчин 2 – 4 [22].

Реекстракція міді зазвичай відбувається при обробці мідьвмісної органічної фази концентрованими розчинами сульфатної кислоти, в результаті чого відбувається руйнування металоорганічних комплексів; при цьому отримують концентровані за міддю розчини солей та регенований екстрагент. Ступінь вилучення міді з екстрагенту зростає зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти та складає 99,9 % при реекстракції міді 2 М сульфатною кислотою [19].

Процес рідинної екстракції застосовується переважно для вилучення міді з розчинів з вмістом міді до 0,4 М та великою кількістю домішок, що можуть бути отримані при вилуговуванні руд з малим та середнім вмістом металу. Перевагою процесу рідинної екстракції є можливість селективного вилучення саме міді та збагачення розчинів для подальшого отримання чистого металу [23].

У випадку одержання розчинів вилуговування, багатих на мідь, (0,7 – 1,2 М Cu), процес рідинної екстракції використовувати недоцільно через значну вартість реагентів та обладнання, токсичність та пожежну небезпечність розчинів екстрагентів.

1.2.3 Отримання мідного купоросу з концентрованих екстрактів

Мідний купорос є досить цінним промисловим продуктом, який може бути отриманий з концентрованих розчинів вилуговування оксидних руд. Основною вимогою, яка ставиться до товарного мідного купоросу, є чистота. Одним з найбільш шкідливих забрудників мідного купоросу, отримуваного з розчинів вилуговування природних руд, є залізо. Первинне очищення розчинів, отриманих вилуговуванням, від іонів заліза може здійснюватися за допомогою рідинної екстракції або шляхом підвищення кислотності розчину до рН 3, за

якого відбувається осадження основної кількості заліза у вигляді малорозчинних гідроксидних сполук. Після первинного очищення здійснюють осадження мідного купоросу шляхом випарювання та кристалізації або висолюванням сульфатною кислотою [16].

Останнім часом також запропоновано осадження мідного купоросу з розчинів етиловим спиртом. Цей процес відбувається за рахунок витіснення води молекулами спирту з аквакомплексів, в результаті чого утворюється дигідратована форма сульфату міді, що є малорозчинною [16, 24]. Після осадження та висушування може бути отримано товарний продукт – технічно чистий мідний купорос, чистота якого може бути підвищена перекристалізацією.

1.3 Електрохімічна екстракція міді

1.3.1 Катодні та анодні процеси при електроекстракції міді

В основу процесу електроекстракції покладено електроосадження металів з використанням нерозчинних анодів. Мідь відноситься до групи металів, які в процесі електролізу осаджуються на катоді з малою перенапругою. В той же час перенапруга виділення водню на ній досить висока. Це обумовлює доцільність методу електроекстракції для вилучення міді з водних розчинів [25, 26]. Електрохімічна екстракція міді з утворенням компактних або дисперсних осадів широко використовують для отримання високочистої товарної міді, очистки стічних вод металообробних виробництв, вилучення міді з регенераційних розчинів після іонного обміну, тощо.

У випадку осадження міді з кислих сульфатних розчинів [27, 28, 29] найбільш часто застосовують аноди зі свинцю та його сплавів, титану вкритого з шаром оксидів рутенію (ОРТА) або іридію (ОІТА) [30, 31].

При електроекстракції міді з сульфатних розчинів на електродах перебігають наступні основні реакції:

на аноді -



на катоді -



Поляризація електроосадження компактної міді з сульфатно-кислих розчинів складає величину порядку 0,1 – 0,2 В і залежить від наявності поверхнево-активних речовин (ПАР) та вмісту кислоти [32, 33].

Сульфатна кислота в гірометалургійних розчинах є одним з основних компонентів. В результаті збільшення вмісту концентрації кислоти в розчині зростає розсіювальна здатність електроліту, крім того, відбувається подрібнення кристалічної структури міді за рахунок зростання поляризації процесу. Це явище пов'язане з так званим інгібуючим ефектом [32], який зумовлюється витісненням протонами іонів міді з подвійного електричного шару.

Поверхнево-активні речовини в процесі електроекстракції застосовуються з наступних причин: для покращення структури мідного осаду (отримання більш рівномірних та гладких осадів) [32], для запобігання утворення дендритів, які можуть призвести до короткого замикання. На практиці для процесу електроекстракції міді широкого застосування набули поверхнево-активні речовини молекулярного типу, такі як модифікований поліакриламід [34, 35], желатин, гуара [36]. Желатин та поліакриламід являють собою високомолекулярні амідовмісні сполуки. Гуара або гуарова камідь – є природним полімером галактомананом. Даного роду речовини діють при електроосадженні міді як вирівнювальні агенти. В результаті адсорбції молекул переважно на активних центрах (дендритах та інших недосконалостях) відбувається їх «блокування», за рахунок чого ріст кристалічної структури відбувається у впадинах та на незаблокованих місцях, що призводить до вирівнювання поверхні. Концентрація таких добавок не має перевищувати декількох сотих г/дм³ і обирається в залежності від гідродинамічних умов.

Тіокарбамід та його похідні, що набули широкого застосування в якості блискоутворювачів та вирівнюючих агентів при рафінуванні міді, для процесів електроекстракції не використовуються. Це пов'язано з тим, що тіосечовина легко окислюється за значної анодної поляризації анода, в результаті чого утворюється атомарна сірка, яка забруднює катодний осад міді [37].

Виділення кисню на аноді в сульфатнокислих розчинах проходить в основному за рахунок електролізу води. Перенапруга виділення кисню залежить від складу електроліту, матеріалу анода, наявності ПАР. При підвищенні температури процес виділення кисню полегшується, перенапруга виділення спадає. Величини густини струму, потенціалів та поляризацій процесів, що перебігають на електродах, з урахуванням омичних втрат напруги та виходу металу за струмом, визначатимуть затрати електроенергії на процес електроекстракції.

Питомі витрати електроенергії процесу екстракції міді визначаються в більшій мірі анодним процесом, оскільки стандартний потенціал реакції (1.1) складає близько 1,23 В, а перенапруга виділення кисню на діоксидно свинцевих електродах знаходиться в межах 0,4 – 0,6 В [38], а на титанових анодах типів ОРТА чи ОІТА 0,3 – 0,1 В [30, 31].

Процес електроекстракції необхідно проводити таким чином, щоб вплив побічних процесів та витрати електроенергії були мінімальними [39 – 41]. Необхідно також досягати високої продуктивності та максимальної чистоти отриманого металу, на що в свою чергу можуть впливати домішки, які присутні в робочих розчинах [42].

Найбільш шкідливими домішками в розчинах для електроекстракції міді [1, 43, 44] є: елементи змінної валентності, особливо ферум, через його підвищений вміст у порівнянні з іншими домішками. В результаті наявності заліза при електроекстракції перебігатимуть наступні процеси:

на аноді -



на катоді -



В результаті перемішування розчину (за рахунок виділення на аноді кисню та спричиненої ним вимушеної конвекції) відбувається інтенсифікація побічних процесів за реакціями (1.4 – 1.5), що призводитиме до зменшення виходу міді за струмом і підвищення витрат електроенергії [30]. Одночасно, тривалентне залізо є корозійно-агресивним по відношенню до обладнання і осажденої міді. Дані з впливу заліза на структуру катодного осаду є суперечливими. Одні джерела [44] свідчать про те, що присутність заліза (до 2,5 г/л) в розчині погіршує якість катодних осадів міді, роблячи їх більш грубокристалічними та дисперснішими. З іншого боку відомо, що процес відновлення іонів заліза буде відбуватись в першу чергу на активних центрах поверхні катода – дендритах, виступах, недосконалостях. Це зумовлюватиме пригнічення росту металу в даних місцях та сприятиме вирівнюванню катодних осадів міді [45, 46].

Шкідливою домішкою в розчинах електроекстракції міді є хлорид- іон. При наявності в розчині більше 0,5 г/л хлориду в прикатодному шарі утворюється малорозчинний монохлорид міді, який погіршує якість катодного осаду і викликає додаткові втрати металу [44]. Крім того, наявність свинцю пришвидшує корозійне руйнування свинцевих анодів. Негативний вплив хлорид- іонів нівелюється попередньою очисткою розчину або використанням для виготовлення анодів свинцевих сплавів, легованих сріблом (до 1%).

Інколи в розчині присутні нітрат-іони, які викликають корозію свинцевих анодів, сприяють окисненню двовалентного заліза.

Більш електронегативні метали типу нікелю, кобальту, цинку не є заважаючими домішками, оскільки практично не відновлюються на катоді. А у випадку наявності в розчині 35 ppm (0,035 г/дм³) кобальту структура осадів міді стає більш щільною та гладкою [44]. Арсен, стибій та бісмут внаслідок близькості їх потенціалів (для Me/Me³⁺ відповідно 0,247; 0,212; 0,226 В) до потенціалу виділення міді здатні осаджуватися на катоді та забруднювати осад міді [1].

Для осадження компакної міді робочу густину струму слід обирати з урахуванням зниження в часі концентрації іонів металу та умов розподілу струму по поверхні катода. Так, в роботах [38, 47] запропоновано здійснювати електроосадження компакної міді, виходячи з положення про те, що в кожний момент часу робоча густина струму (i) не має перевищувати певної частки від граничної (i_L), а саме $0,7 i_L$. Гранична густина струму, як відомо, пропорційна концентрації міді в розчині. Реалізація даного способу електроосадження запропоновано у вигляді ступінчастого зниження робочої густини струму. Загалом спосіб оптимізації струмового режиму є досить перспективним. Однак в наведених роботах не враховується вплив розподілу густини струму на максимально допустиму величину робочої густини струму у промислових комірках; не враховується вплив зростання кислотності розчину в процесі електроекстракції на величину граничної та відповідно на максимально допустиму робочу густину струму. За запропонованим графіком ступінчастого зниження густини струму [47] в кінці кожного з етапів електроосадження робоча густина струму перевищує максимально допустиму.

З метою інтенсифікації процесу електроекстракції за рахунок підвищення максимальної робочої густини струму рекомендують: організацію циркуляції електроліту та ретельне його очищення від домішок, барботування електроліту повітрям або діоксидом сірки, використання більш насичених за міддю розчинів, введення поверхнево-активних речовини і т. ін.

1.3.2 Проблеми електрохімічної екстракції міді в компактному вигляді

Одним з негативних явищ, що обмежує максимальну робочу густину струму та виникає при роботі промислових електролізерів є нерівномірність розподілу густини струму по поверхні катода. Подолання цієї нерівномірності в процесі електрохімічної екстракції металів є важливою технологічною задачею, оскільки локальне зростання густини струму може призвести до утворення грубокристалічних дендритних чи дисперсних осадів металів. Утворення таких

осадів є небажаним через зменшення загальної чистоти катодного металу, крім того, утворення дендритів може призвести до короткого замикання між катодом та анодом.

Нерівномірність розподілу густини струму по поверхні катода може бути розділена на нерівномірність розподілу густини струму по вертикалі та по горизонталі. Горизонтальна нерівномірність розподілу густини струму зумовлюється переважно недоліками конструкції електролізера. Причинами виникнення нерівномірності вертикального розподілу густини струму є: розшарування робочого розчину за концентрацією у вертикальному напрямку; неоднорідність розподілу конвективних потоків та, як наслідок, перемішування; часткове екранування поверхні киснем, що виділяється на аноді; нерівномірність розподілу потенціалу по висоті електрода через омичний опір матеріалу основи «катодного бланку».

1.3.2.1 Вплив конвекції на рівномірність розподілу катодного струму по поверхні катода в процесі електроекстракції

В роботах [48 - 50] здійснено моделювання конвективних потоків для вертикальних електролізерів з виділенням кисню на аноді (рис. 1.3).

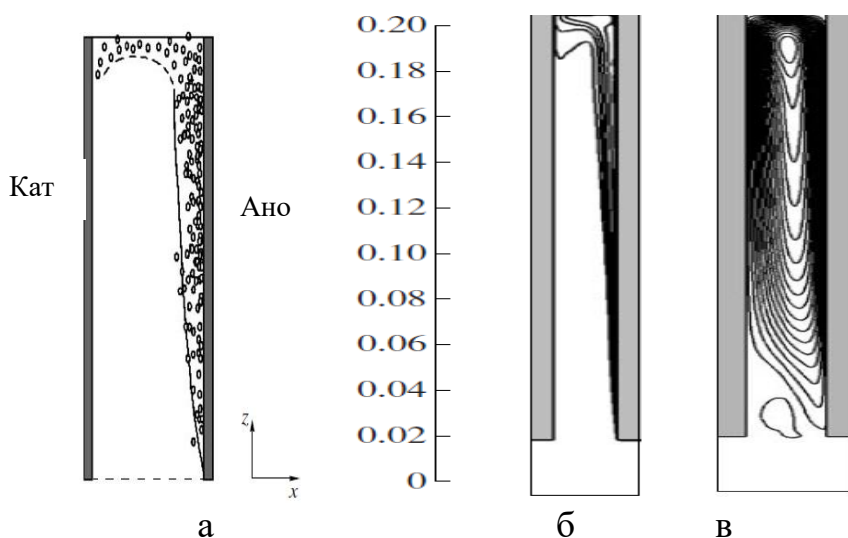


Рисунок 1.3 – Результати моделювання вертикального електролізера: а – схематичне принципове зображення газонаповнення; б – діаграма густини газонаповнення; в – діаграма інтенсивності руху електроліту [48, 49]

Як видно з рис. 1.3, для електрохімічної комірки з двома плоско паралельними електродами газонаповнення та інтенсивність руху рідини в міжелектродному просторі дійсно є неоднорідними. Зростання газонаповнення у верхній частині комірки (рис. 1. 3. а, б) призводитиме до локального зменшення електропровідності і, як наслідок, до зростання нерівномірності розподілу густини струму. Неоднорідність руху рідини (рис. 1. 3. в) може призводити до неоднорідного розподілу в об'ємі електроліту концентрації компонентів.

Значне вертикальне розшарування електроліту за концентрацією іонів металу (міді) відбувається під час проходження струму через комірку, зокрема при використанні мідних анодів [51, 52, 53, 54]. Причому, чим більша відстань між електродами, тим розшарування є більш яскраво вираженим (див. рис. 1.4).

Розшарування електроліту та нерівномірність розподілу густини струму по поверхні електрода пов'язують з природною конвекцією [54]. Встановлено, що для розчинів, які не містять сульфатної кислоти досягається більш рівномірний розподіл густини струму по вертикалі катода, ніж для розчинів зі значною кислотністю (див рис. 1.5).

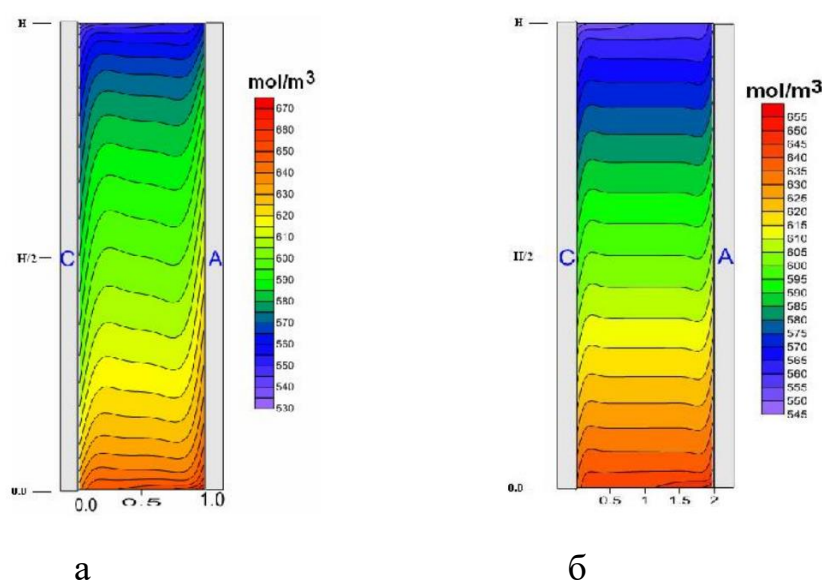


Рисунок 1.4 – Профіль розподілу концентрацій [моль/м³] після 700 с електроосадження в комірках з висотою 10 мм за густини за густини струму 20 А/м². Ширина комірки, мм: а) – 1; б) – 2 [55]

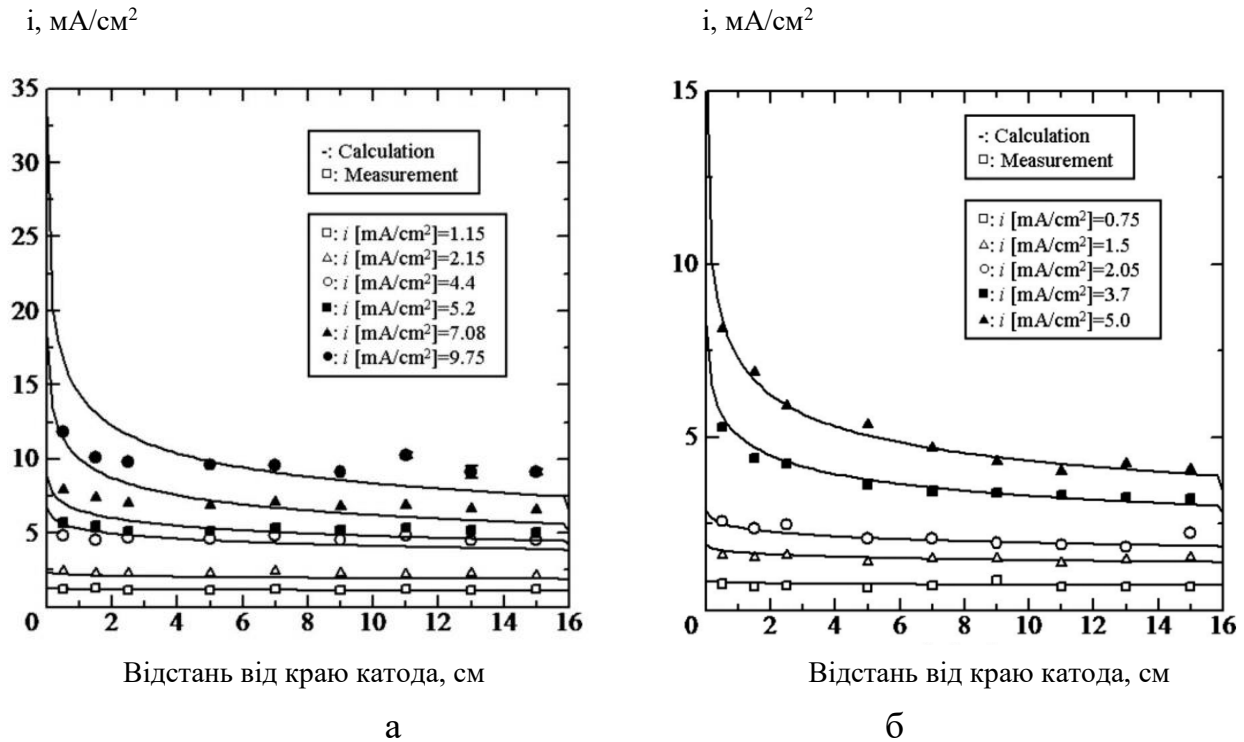


Рисунок 1.5 – Вертикальний розподіл густини струму по поверхні катода через 10 хвилин електролізу, в розчинах: а) – 0,1 М CuSO_4 ; б) – 0,1 М CuSO_4 + 1,0 М H_2SO_4 [54]

Нерівномірність розподілу швидкостей руху електроліту та складу розчину спричиняє нерівномірність розподілу швидкостей доставки катіонів міді до поверхні електрода та товщини прикатодного дифузійного шару, а отже і граничної дифузійної густини струму (i_D):

$$i_D = 2F \frac{D}{\delta} C_{\text{Cu}^{2+}},$$

де, F – стала Фарадея; D – коефіцієнт дифузії іонів міді; δ – товщина дифузійного шару; D/δ – коефіцієнт масопереносу; $C_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрація іонів міді.

Оскільки за технологічних густин струму, що використовуються в гідроелектрометалургії, осадження міді відбувається з частковим дифузійним контролем, то розподіл коефіцієнту масоперенесення впливає на розподіл граничної та, відповідно, максимально допустимої робочої густини струму [56].

Для промисловорозмірної комірки електроекстракції міді (міжелектродна відстань 50 мм, висота електродів 1 м) були отримані дані з розподілу

коефіцієнтів масопереносу та товщини граничного дифузійного шару по вертикалі катода для різних режимів руху рідини [56, 45]. Показано, що в разі виникнення конвекції через газовиділення на аноді, коефіцієнт масопереносу у верхній частині комірки складає $150 \cdot 10^{-5}$ см / с, а в нижній частині – $72 \cdot 10^{-5}$ см / с. Застосування протоку електроліту дозволяє поліпшити розподіл коефіцієнту масопереносу, який, при швидкості протоку 4,6 л / хв., у верхній частині складає близько $100 \cdot 10^{-5}$ см / с, а у нижній $150 \cdot 10^{-5}$ см / с. Майже повного вирівнювання коефіцієнту масопереносу, а отже і рівномірності розподілу струму по поверхні катода можна досягти за рахунок барботування стиснутим повітрям при об'ємній витраті повітря 5 л / хв [45].

В роботах [57, 58] досліджувався вплив перемішування киснем, який виділявся на компланарно розташованому свинцевому аноді під катодом. Показано, що за рахунок руху рідини, викликаного виділенням кисню, коефіцієнт масопереносу реакції електровідновлення міді може зростати від 2 до 5 разів у порівнянні з його величиною за умови паралельного розташування електродів. Таким чином, процес перемішування киснем, що виділяється на аноді є досить перспективним з метою інтенсифікації процесу електроекстракції. Крім того, таке перемішування по аналогії з процесом барботації дозволить досягти більш рівномірного розподілу складу розчину та густини струму у вертикальному напрямі катода [58].

Визначальним для процесу перемішування киснем, здійснюваного за рахунок барботації чи газовиділення на аноді, є розмір бульбашок. Виявлено [59, 60], що при електрохімічному виділенні кисню на горизонтальному платиновому аноді з сульфатних розчинів розмір бульбашок кисню є майже постійним в інтервалі густин струму $0,2 - 5$ А/дм² і становить близько $2,5 \cdot 10^{-3}$ см. Дослідження реального процесу електроекстракції з вертикальним розташуванням електродів показали, що розмір бульбашок кисню, які виділяються на свинцевому аноді складає близько $5 \cdot 10^{-3}$ см [61].

Чим більшою є швидкість руху бульбашок кисню, тим інтенсивніше буде відбуватись перемішування. Загалом швидкість підйому бульбашки прямо

пропорційна до квадрату її розміру та залежить від інтенсивності та у першому наближенні залежить від газоутворення на аноді або об'ємної подачі газу. Однак, у випадку масового впливання бульбашок швидкість їх підйому залежить також від величини газонаповнення та організації руху потоків рідини у електролізері [62].

Отже, аналіз літературних джерел показав, що основним напрямком поліпшення рівномірності вертикального розподілу густини струму, при електроосажденні металів в промислових умах, є здійснення протоку електроліту або барботації газом.

1.3.1.2 Вплив конструктивних параметрів складових електролізера на рівномірність розподілу густини струму по поверхні катода

В процесах електрохімічного рафінування та екстракції металів найчастіше використовують електролізери прямокутної форми з плоскопаралельними катодами та анодами (класична електроекстракція) – рис. 1.6.

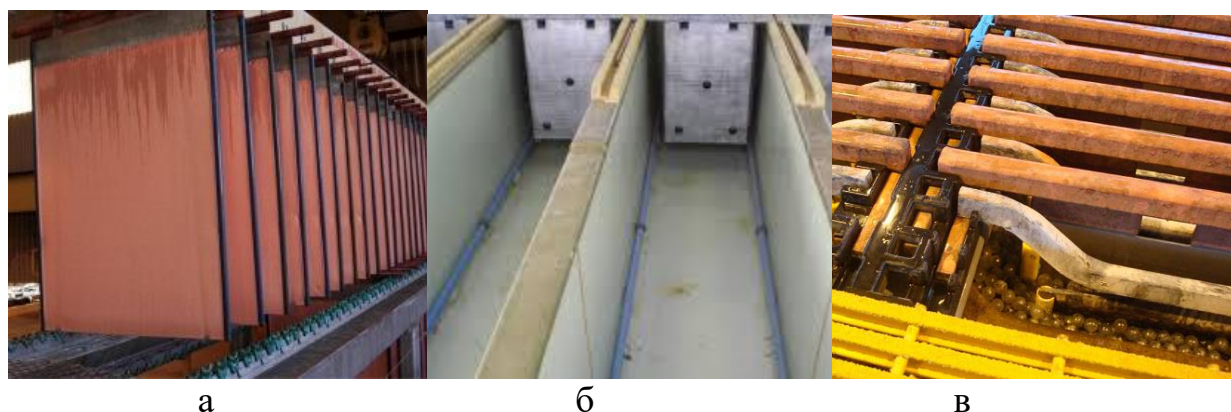


Рисунок 1.6 – Електроди електроекстракційних ванн: (а) катода із захисними екранами по краях, б) аноди, в) взаємне розміщення катодів та анодів у ванні електроекстракції з полімерними елементами для зменшення шкідливих випарів [63]

Відомо, що в комірці з плоскопаралельними електродами (якщо краї електродів не торкаються бокових стін комірки), густина струму на краях електрода є вищою, ніж в центрі електрода [64], що пов'язано з наявністю

бокового підводу струму через простір між катодом та стінкою комірки [65]. У випадку, коли зазор між краями електрода та боковими стінками комірки відсутній, такого явища не спостерігається, а розподіл струму в горизонтальному напрямку між електродами є рівномірним.

Підвищення густини струму на краях електрода може бути зафіксовано шляхом дослідження якості катодного осаду металу. У деяких випадках осад металу в центрі катода є гладкими та компактними, в той самий час як на краях електрода відбувається утворення дендритів [65] – так званий крайовий ефект (див рис. 1.7).



Рисунок 1.7 – Дендрити на краях катода [66]

В роботах [67, 68, 69, 70] досліджено вплив міжелектродної відстані та відстані від краю електрода до стінки комірки на рівномірність розподілу густини струму по горизонталі. Рівномірність розподілу струму зростає в діапазоні міжелектродних відстаней від 200 до 50 мм, при подальшому зменшенні відстані до 20 мм рівномірність розподілу струму незначним чином погіршується. Чим меншою є відстань від краю електрода до бокової стінки комірки, тим рівномірнішим є горизонтальний розподіл струму. При збільшенні концентрації фоновому електроліту та досягненні цілковито дифузійного контролю реакції електровідновлення міді рівномірність розподілу густини струму також зростає.

На практиці рівномірність горизонтального розподілу густини струму по поверхні катода досягається за рахунок оптимізації співвідношення геометричних параметрів комірки та використання захисних екранів (див. рис.1.6 а, в). Захисні екрани ізолюють елементи електродів, на які струм розподіляється в першу чергу (краї, кути), викликаючи тим самим частковий перерозподіл густини струму по поверхні катода. Густина струму біля екранів дещо зменшується, проте крайовий ефект все ж має місце.

Для процесу електроекстракції цинку [71, 72] здійснено оптимізацію параметрів електролізера. На основі математичного моделювання [73] проведено оптимізацію співвідношення між шириною паралельно розташованих катода та анода з урахуванням наявності захисного екрану на катоді. Показано, що найбільш рівномірний горизонтальний розподіл густини струму досягається, коли ширина катода більша за ширину анода при їх співвісному розміщенні. Найбільший крайовий ефект спостерігався у випадку, коли ширина анода перевищує ширину катода, не зважаючи на наявність екранів.

Таким чином, оптимізацією співвідношення габаритних розмірів електродів із застосуванням екранування їх країв може бути досягнуто подолання нерівномірності горизонтального розподілу густини струму.

1.4 Електроекстракція дисперсної міді

З метою глибокого вилучення міді з розчинів здійснюють її електроосадження в дисперсному вигляді. У збіднених за міддю розчинах гранична та максимальна допустима густина струму осадження компактної міді є відносно невисокими. Тим часом, дисперсну мідь осаджують за густини струму, що перевищують граничну, що дозволяє досягти значної інтенсифікації процесу електроекстракції.

Дисперсну мідь використовують, головним чином, в порошковій металургії, при виготовленні композиційних матеріалів, електродів з

розвиненою поверхнею, каталізаторів тощо. Морфологія дисперсних металів [73, 74], тобто форма та розміри частинок, розподілення їх за розмірами, визначається багатьма факторами.

Формування дисперсного металу [75, 76] при електроосадженні можливе лише за густини струму, яка близька або перевищує граничну дифузійну для даної концентрації металу. При цьому концентрація іонів металу, який осаджується, в прикатодному шарі знижується практично до нуля, що призводить до більш інтенсивного росту зародків, які виникли в початковий момент, ніж до формування нових центрів кристалізації. Тобто, здійснюється не двомірний, а трьохмірний ріст осаду і замість гладкого щільного осаду утворюється рихлий, або дендритний, або порошкоподібний осад. Потенціал катода при цьому зміщується в негативний бік і звичайно досягає потенціалу виділення водню. Наявність побічного процесу виділення газоподібного водню сприяє розпушенню осаду, тобто являє собою ще одну причину утворення дисперсних осадів. В разі присутності в розчині іонів металів, негативніших за мідь, можливо досягнення потенціалів їх відновлення, що знижує вихід за струмом та чистоту дисперсної міді.

Дисперсність осаду обумовлюється в значній мірі співвідношенням заданої робочої (i) та дифузійної складової граничної густини струму i_D , яке в [73] називається коефіцієнтом виснаження K_{exh} :

$$K_{exh} = i / i_D. \quad (1.31)$$

Вважається [73], що чим більше значення K_{exh} , тим вища дисперсність осаду. Оптимальна величина K_{exh} , а отже і режим осадження [76, 77, 78] визначаються поставленими вимогами до осадженої міді та економічними показниками.

У практиці електроосадження дисперсної міді катодна густина струму (або потенціал) мають забезпечувати формування дисперсної міді при мінімальних витрат електроенергії на побічний процес [79]. Рівномірний розподіл струму по поверхні катода регулюють вибором гідродинамічних умов та конструктивних параметрів комірки. Збільшення температури та

концентрації міді в розчині призводить до зростання розмірів дисперсних частинок і зменшення насипної густини порошку [80, 81].

Для надання дисперсним частинкам спеціальних властивостей – сферичної форми, зменшення насипної густини і т. ін. – використовують нестационарні режими електролізу (переривчастий, імпульсний, імпульсно-реверсний) [82, 83].

Матеріал катода має бути корозійностійким за умов електроосадження та мати високу перенапругу виділення міді та водню, малу адгезію до кристалів осажденої міді. Найкраще всього поставленим вимогам відповідають титан та нержавіюча сталь.

Однією з проблем при отриманні дисперсної міді є збереження її товарного вигляду, оскільки дисперсна мідь легко окислюється киснем повітря та може злипатися. Як правило, при електрохімічному осажденні отримують нестабілізовану порошкову мідь з широким інтервалом розмірів представницьких частинок (порошок марки ПМ). З метою запобігання окисленню та сильного злипанню часток порошку здійснюють його стабілізацію. Стабілізація проводиться після електроосадження шляхом промивання порошку розчинами поверхнево-активних речовин, які адсорбуються на її поверхні та гальмують окислення. На практиці з цією метою використовують розчини милонафту, натрієвої солі олеїнової кислоти [84], бензотриазолу. З метою отримання порошку з відносно однаковим розміром представницьких частинок та для запобігання їх грудкування, після операції висушування, здійснюють розмелювання та просіювання порошкової міді на спеціальних маркованих ситах [85].

1.5 Анодні матеріали та проблеми пов'язані з їх експлуатацією

Аноди для процесу електроекстракції міді [86] повинні забезпечувати ряд наступних вимог:

- 1) мають бути хімічно стійкими в робочих розчинах;

- 2) повинні мати досить широкий інтервал потенціалів електрохімічної стійкості;
- 3) повинні зберігати при експлуатації невеликий опір на межі електрод-розчин;
- 4) мають бути механічно стійкими;
- 5) повинні забезпечувати якомога меншу перенапругу анодного процесу з метою економії електроенергії;
- 6) повинні бути рентабельними при виробництві.

Ефективний підбір анодного матеріалу для електроекстракції міді, цинку та інших металів з сульфатнокислих розчинів є важливим і першорядним завданням у гідроелектрометалургії. Матеріал анода має істотний вплив на характер електродних реакцій, що, в свою чергу, визначає техніко-економічні показники процесу. Незважаючи на численні наукові розробки, проблема підвищення корозійної стійкості анодів і зниження витрат енергії на електродні процеси залишається все ще актуальною.

Для електроекстракції міді з сульфатних розчинів найчастіше застосовуються аноди з наступних матеріалів: титан, вкритий шаром оксидів рутенію (ОРТА), іридію (ОІТА), з домішками оксиду танталу, графітові матеріали, свинець та його сплави.

Аноди типів ОРТА та ОІТА [30, 31] є найбільш хімічно та електрохімічно стійкими, що зумовлює їх довговічність. Крім того, перенапруга виділення кисню на таких анодах є майже вдвічі меншою, ніж на свинцевих чи графітових анодах [30]. Однак, на відміну від свинцевих, аноди типу ОРТА піддаються сильному руйнуванню у випадку короткого замикання [87], що періодично може виникати через ріст поодиноких дендритів.

Графіт як анодний матеріал є досить дешевим та легкодоступним. Головними недоліками графіту та скло-графітових матеріалів є: низька механічна міцність; здатність до хімічної ерозії під дією кисню, який виділяється на аноді; висока, у порівнянні з іншими анодними матеріалами, перенапруга виділення кисню. Застосування графітових анодів для

електроекстракції є доцільним за умови заміни анодного процесу виділення кисню на інший з меншою перенапругою, наприклад, на окислення іонів заліза (II) [88]. В робота [89, 90] запропоновано реалізацію на аноді процесу окислення H_2SO_3 в H_2SO_4 , стандартний потенціал якого є набагато від'ємнішим, ніж потенціал кисню, і складає близько 0,18 В. Для забезпечення перебігу даного анодного процесу на аноді здійснюють насичення робочого розчину діоксином сульфуру. Зсув потенціалу анода у від'ємну сторону призводить до зменшення затрат електроенергії на процес електроекстракції [91, 92].

Свинцеві аноди займають головуючу позицію серед анодних матеріалів через його доступність та хімічну стійкість. Стійкість свинцю як анодного матеріалу забезпечується утворенням на його поверхні шару PbO_2 , який є хімічно інертним до агресивної хімічної дії розчинів електроекстракції. Для підвищення стійкості та міцності поверхневих анодних шарів в промислових умовах експлуатації, покращення електрохімічних показників – застосовуються аноди зі сплавів свинцю з кальцієм [93, 94, 95] та стивієм [96, 97, 98].

Потенціокінетичні і потенціостатичні дослідження поведінки анодів з чистого свинцю та сплавів на його основі [86, 93] показали, що легуючі елементи помітно змінюють механізм утворення та розвитку фазових поверхневих шарів, що, в свою чергу, сильно впливає на анодну поведінку сплавів, зокрема, на перенапругу виділення кисню. Так, у сплаві Pb-6\% Sb сурма легко окислюється у складі сплаву, а продукти окислення мають деполяризуючу дію на основний електродний процес. Срібло у складі сплаву зі свинцем [98, 99] одночасно змінює ряд властивостей анода, що виражається в гальмуванні процесу розчинення основи електрода, а також у зниженні перенапруги виділення кисню. Крім цього, срібло у складі свинцевого анода нівелює руйнівну дію хлорид іонів, що можуть потрапляти в розчин.

Отримані характерні зміни на потенціокінетичних кривих досліджуваних анодів на основі свинцю можуть бути враховані для прогнозування ефективності багатокомпонентного легування свинцю з метою створення анодних матеріалів з підвищеними електрохімічними характеристиками [86].

В роботах [93, 100] пропонується виготовлення анодів зі сплавів Pb-Ca-Sn певного складу методами лиття чи прокату. Домішка кальцію у свинцевих анодах знижує перенапругу виділення кисню. В той самий час виявлено негативний вплив кальцію на анодну поведінку сплавів зі свинцю: чим вищий вміст кальцію, тим сильнішою є корозія анода. При збільшенні вмісту кальцію вище 0,08%, швидкість корозії збільшується в рази. Це викликано утворенням частинок Pb_3Ca при відливанні анодів, які можуть відокремлюватися і викликати інтенсивну виразкову корозію. Тому сплави типу Pb-Ca без додаткових легуючих компонентів не застосовуються. Додавання олова до свинцево-кальцієвих сплавів значно знижує швидкість корозії. При виготовленні анодів олово реагує з кальцієм з утворенням сполуки $SnCa$, яка сприяє формуванню зерен сплаву сферичної форми, що в свою чергу поліпшує механічні властивості анодного матеріалу. Встановлено, що наявність олова в сплаві підвищує електропровідність і знижує поляризацію анодів, тим самим зменшуючи витрати електроенергії на процес.

Зниження поляризації анодного процесу досягається і при легуванні свинцю кобальтом. Введення в сплав 0,5 мас.% кобальту знижує поляризацію анода на 0,3 В [98]. Позитивний вплив на роботу анодів мають іони Co^{2+} , введені в розчин для електроекстракції міді [101]. Введення в розчин електроекстракції 1 г/дм³ іонів кобальту викликає деполяризацію свинцевого анода, легованого сріблом, на 0,2 В [98]. При концентрації іонів кобальту 0,1 г/л виявлено зниження масометричного показника корозії більш ніж у десять разів [102].

В роботі [103] показано деполяризуючу дію іонів феруму та нікелю на анодний процес виділення кисню. Крім того, іони заліза, так само як і кобальту, знижують ступінь руйнування свинцевих анодів [102].

Механізм одночасної захисної по відношенню до корозії свинцевих анодів та деполяризуючої по відношенню до анодного процесу виділення кисню дії іонів групи заліза є дискусійним. Деполяризуючий ефект іонів даного типу пояснюється їх медіаторною дією. При цьому відбувається зниження сили

зв'язку адсорбованих молекул кисню і, відповідно, поверхневої концентрації молекул кисню та швидкість корозії анодів викликаної киснем [101, 103].

Таким чином, для електроекстракції міді з сульфатних розчинів найбільш доцільно використовувати аноди з легованого свинцю, а, з метою підвищення строку їх експлуатації, в екстракті має міститись певна кількість катіонів металів підгрупи заліза, особливо кобальту.

1.6 Способи інтенсифікації процесу електроекстракції міді

Зазвичай електроекстракція міді у компактному вигляді з розчинів, які містять близько 0,6 – 0,8 М іонів міді, у класичних прямокутних комірках (див рис.1.6. пункт 1.3.3) здійснюється за постійних густин струму не більших за 2 – 3,7 А/дм² [104, 66, 29] при питомій швидкості потоку 0,05 – 0,1 м³/(год·м²). Відомий ряд існуючих в промисловості заходів з інтенсифікації процесу електроекстракції базуються на наступних технологічних прийомах: барботація повітря через комірку; використання руху катода в електроліті; реалізація псевдозрідженого киплячого катода; інтенсивне прокачування розчину електроліту через комірку.

Використання **барботування повітрям** з метою інтенсифікації процесу електроекстракції для промислових комірок представлено в роботах [45, 56, 30]. Показано[45], що за рахунок барботування повітрям з об'ємною витратою 5 л/хв досягається можливість отримання компактної блискучої (в присутності блискоутворювача) міді за густини струму близько 30 А/дм² при її вмісті в розчині 0,94 М. Але частка питомих витрат електроенергії на процес електроекстракції за такої густини струму складають близько 5 – 6 кВт·год/кг, що є економічно не вигідним. Проте зменшенні густини струму до 10 А/дм² відбувається зниження частка питомих витрат електроенергії на процес електроекстракції до 2,5 кВт·год/кг, що є сумірним з витратами електроенергії для електроекстракції без використання барботування.

Однак барботування повітрям не набуло широкого використання через малу рентабельність впровадження на багатотонажних гідроелектрометалургійних виробництвах [63] і значні матеріальні та енергетичні затрати на реалізацію цього процесу.

Альтернативним класичному процесу електрохімічного вилучення міді є **«реактивний електродіаліз»** [105]. Комірка для діалізу складається з двох відсіків, розділених аніонообмінною мембраною. Катодний відсік з мідним катодом заповнений розчином сульфату міді, анодний відсік заповнений розчином сульфату двовалентного заліза. Для даного типу комірки основною анодною реакцією є окислення заліза (Fe^{2+} до Fe^{3+}). Перебіг саме цієї реакції на аноді призводить до зменшення витрат електроенергії у порівнянні з окисленням води. Крім того, процес окислення заліза не призводить до утворення кислотного туману, як в разі виділення кисню. Поповнити аноліт на Fe^{2+} іони пропонується або за допомогою анодного розчинення заліза або шляхом прокачування аноліт через залізовмісні відходи (брухт, скрап) [106].

Використання реактивного електродіалізу дозволяє зменшити напругу на комірці і питомі витрати енергії по відношенню до традиційного способу електроекстракції міді. Середній вихід за струмом міді при електродіалізі складає 98,68 %, тобто майже такий самий, як і при класичній електроекстракції.

З метою підвищення продуктивності діалізних комірок запропоновано [107, 108] використання барабанного засипного катода. Порівняння об'ємних швидкостей виробництва міді показало, що за продуктивністю такі коміри можуть на порядок переважати звичайні електроекстракційні. Витрати електроенергії в такого типу комірках за густини струму 11 А/дм^2 при вмісті міді 40 г/дм^3 складають близько $2 \text{ кВт}\cdot\text{год} / \text{кг}$ [47].

Основним недоліком даної технології є необхідність у постійній регенерації аноліту, що потребує значних об'ємів залізовмісних матеріалів і в умовах багатотоннажного виробництва є економічно недоцільним.

Одним з перспективних напрямків електроекстракції є застосування **комірок з псевдозрідженим киплячим катодним шаром**, який реалізується за рахунок прокачування електроліту чи барботажу кисню (повітря) або діоксиду сірки через шар електропровідних частинок, в який занурено струмопідвід [109, 110, 111]. Існує ряд конструкцій з горизонтальним [30] та вертикальним [112] розташуванням струмопідводів та електродів, з діафрагмами та без них.

Перевагою даного способу електроекстракції є те, що за рахунок турбулентного режиму перемішування електроліту зростає величина граничного дифузійного струму осадження металу. Цей факт уможливорює здійснення процесу електроекстракції з порівняно розбавлених за іонами металу розчинів ($< 10 \text{ г/дм}^3$) та досягнення кінцевої концентрації порядку 10^{-2} г/дм^3 . Основним недоліком даного способу є порівняно високе (у 1,5 – 5 разів вище, ніж для класичної електроекстракції – 3,3 – 12 кВт·год/кг) споживання електроенергії, що пов'язане з малою електропровідністю псевдозрідженого електродного шару та використанням свинцевих анодів [113]. Крім того, турбулентні режими руху рідини підвищують негативний вплив іонів заліза на продуктивність процесу, через прискорення побічного окисно-відновного процесу $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, що призводить до значного падіння виходу за струмом основного процесу [30].

Одним із способів інтенсифікації є **електроекстракція в циліндричних комітках з посиленням протоком електроліту або так звана «EMWE» технологія**, яка набула практичного використання в промисловості [114, 115, 116, 117]. Комірка електроекстракції для реалізації даної технології має циліндричний розбірний (два вертикальних напівциліндри) електропровідний корпус з нержавіючої сталі, який виконує роль катода. Всередині по центру комірки розташовується анод. Декілька комірок з'єднуються між собою в блоки, які функціонують в режимі циркуляції електроліту (див. рис. 1.9). В разі електроосадження дисперсної міді її концентрацію можна знизити до величини ГДК; осад видаляється з комірок потоком електроліту у контейнер-збірник. При

отриманні компактної міді формуються труби, які вилучають за допомогою вакуумних пристосувань.

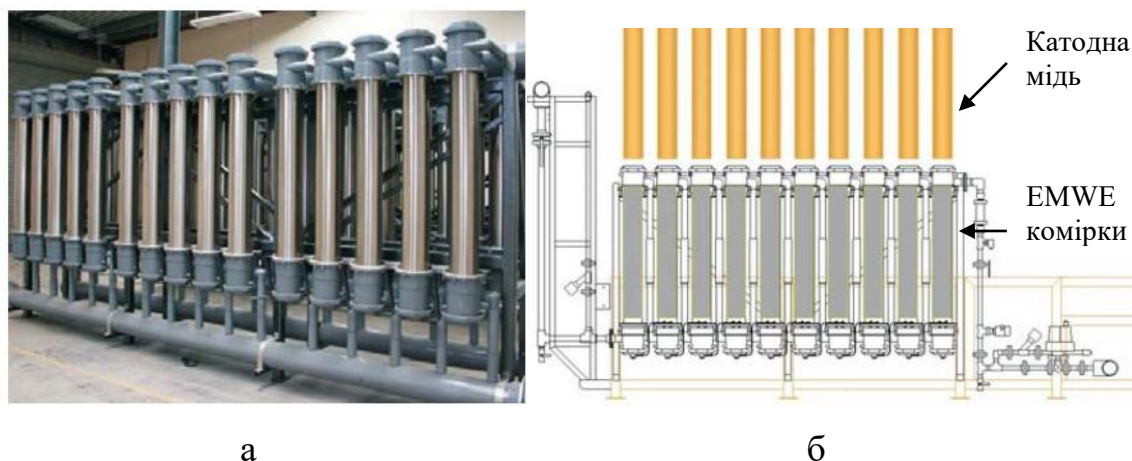


Рисунок 1.9 – Фотографія блоку «ЕМВЕ» комірок (а) та схематичне зображення блоку з електроосадженою міддю у вигляді труб (б) [118]

Використання даної технології дозволяє отримувати компактну мідь при її вмісті в розчині $33 - 45 \text{ г/дм}^3$ за густин струму $4 - 8 \text{ А/дм}^2$, вихід за струмом за наявності 1 г/дм^3 заліза становить близько $90 - 95 \%$. У випадку вмісту сульфатної кислоти близько 200 г/дм^3 , затрати електроенергії складають близько $2,2 \text{ кВт год/кг}$ [114].

Конструктивні особливості апаратури «ЕМВЕ» технології також дозволяють обробляти значні об'єми гідрометалургійних розчинів, що зумовлює можливість використання даного способу не тільки для отримання компактного та дисперсного електроекстракційного металу за високої продуктивності процесу, а й для очистки розчинів електроекстракції цинку та нікелю від супутніх домішок типу міді та кадмію [119]. Прискорення електроосадження за допомогою інтенсивного потоку дає можливість виділяти благородні метали типу золота та срібла з мало концентрованих елюатів в компактному вигляді [114].

Однак, незважаючи на ряд переваг, «ЕМВЕ» технологія, у випадку застосування її для осадження компактної міді з концентрованих гідрометалургійних розчинів, є порівняно високовартісною з точки зору затрат на обладнання [119]. Крім того, отримання компактної міді у вигляді трубних

фрагментів не є ергономічним та ускладнює пакування та транспортування міді.

З метою вибору напрямку подальших досліджень важливим є порівняння основних технологічних параметрів передових рішень з інтенсифікації процесу електроекстракції міді з сульфатно-кислих розчинів (див. таблиці 1.3).

Таблиця 1.3 – Параметри існуючих технологій з інтенсифікації процесу електроекстракції

Назва способу	Концентрація міді, г/дм ³	Концентрація сульфатної кислоти, г/дм ³	Робоча густина струму, А/дм ²	Аноди	Питомі витрати електроенергії, кВт·год / кг [*]
Класична електроекстракція	50 – 45	10 – 200	2,2 – 3,5	Pb легований Sb	2,2 – 4,85
Електроекстракція з барботацією повітрям ⁴	60	140	10	Pb легований 6 % Sb	2,5
Реактивний електродіаліз з обертовим барабанним катодним ⁵	40	190	11	Графіт	2
Комірка з псевдо зрідженим киплячим катодним шаром	25	100	14	ОРТА	7,8
Комірки з посиленням протоком EMWE ⁶	33	200	4	ОРТА	2,2

⁴ – барботування повітрям 5 л/хв; ⁵ – на аноді реалізується процес $\text{Fe}^{2+} + e = \text{Fe}^{3+}$; ⁶ – швидкість прокачування електроліту 9 м³/год. * – Витрати електроенергії наведені тільки для процесу електролізу, не враховуючи витрати на організацію потоку, барботування тощо.

Класичний спосіб електроекстракції міді з використанням прямокутних комірок з плоско-паралельними катодами та анодами найчастіше застосовується у промисловості через можливість реалізації багатотоннажних виробництв, однак, основними недоліками даного способу є порівняно мала продуктивність.

Використання барботації повітрям при реалізації класичного способу електрохімічної екстракції та інтенсивне прокачування електроліту при

використанні «EMWE» технології дозволяє інтенсифікувати процес електроосадження, проте, значний внесок у сумарні витрати електроенергії вноситиме складова роботи насосних та компресорних установок.

Застосування комірок з псевдозрідженим катодом є нерентабельним через високу енерговитратність та складність реалізації.

Отже, найбільш перспективним напрямком дослідження є вдосконалення класичного способу електрохімічної екстракції, з адаптацією його до конкретних виробничих умов.

1.7 Проблеми утилізації відходів гідроелектрометалургійних виробництв

Однією з важливих проблем, яка виникає при роботі гідрометалургійних виробництв, є утилізація відходів рудних матеріалів. При гідроелектрометалургійному отриманні міді з оксидних чи карбонатних руд можуть утворюватися такі типи відходів: 1) рідкі відходи – розбавлені за міддю промивні води промивки руди після вилуговування; 2) тверді відходи – рудний залишок після вилуговування та промивки; 3) в разі переходу у розчин хлорид іонів при вилуговуванні, на нерозчинних анодах перебігатиме реакція виділення хлору, що є досить токсичною речовиною, яку необхідно відводити з робочої зони.

Потрапляння відходів у довкілля може призводити до порушення екологічного балансу та забруднення навколишнього середовища. Крім того, скидання відходів такого роду є економічно недоцільним, оскільки при їх переробці можна отримувати досить цінні товарні продукти: наприклад, будівельні в'язучі, порошкову цементну мідь, хлоровмісні окислювачі і т.ін.

Залишки руд та концентратів після вилуговування можуть являти собою подрібнені частки граніту та слюди, містити суспензії кремнезему, глинозему, малорозчинних солей кальцію та магнію, гідроксидних сполук заліза. Показник кислотності таких залишків може сягати рН 2 – 3. Саме такі матеріали

рекомендують використовувати для переробки на гіпсовмісні будівельні в'язучі [119, 120].

Промивні мідьвмісні води можуть слугувати сировиною для отримання цементної міді. Найдешевшим металом – цементатором є залізо [121 – 125], що і зумовило його широке використання у промисловості. Однак після цементаційної обробки лишається значна кількість залізовмісних сульфатних розчинів, які теж потребують утилізації. Зокрема в [126] запропоновано утилізацію подібних розчинів як коагулянтів в процесах очистки стічних вод, а також для відновлення сполук хрому (VI).

Газоподібний хлор доцільно піддавати поглинанню лужними розчинами з отриманням оксихлоридних та хлоридних сполук [127], зокрема розчинів гіпохлоритів лужних та лужноземельних металів, які є цінною промисловою сировиною.

Аналіз та основні завдання дослідження (висновок до розділу 1)

1. Відомості з практики гідроелектрометалургійних виробництв свідчать про те, що в промисловості процес електрохімічної екстракції звичайно здійснюють, не враховуючи впливу зміни складу розчину в ході електроекстракції – зменшення концентрації міді та збільшення кислоти – на максимально допустиму робочу густину струму.

2. Аналіз літературних даних показав, що обмеження швидкості електроекстракції компактного металу пов'язані не тільки з величиною граничної густини струму осадження, а і з нерівномірністю розподілу густини струму по поверхні катода, що особливо сильно проявляється у промислово розмірних електролізерах. Використання барботування повітрям або інтенсивного прокачування електроліту з метою інтенсифікації процесу електроекстракції не завжди є виправданим через високу матеріало- та енерговитратність.

3. Вилуговування міді з руди з отриманням мідьвмісних сульфатних електролітів з мінімальним вмістом сторонніх домішок здійснюють в декілька стадій з використанням високовартісної операції рідинної екстракції. Це є виправданим лише для мало концентрованих за міддю розчинів (вміст міді 0,1 – 0,2 М), а в разі багатої на мідь карбонатної руди вилуговування доцільно робити сульфатною кислотою в одну стадію. Але в цьому випадку виникають проблеми, пов'язані з переходом в електроліт домішок, які можуть негативно впливати на процес електроекстракції міді.

4. Домішки іонів заліза можуть призводити до зниження катодного виходу за струмом міді внаслідок протікання побічної окисно-відновної реакції $\text{Fe}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Крім того, наявність Fe^{3+} може викликати погіршенні якості катодного осаду, однак літературні дані відносно цього явища є суперечливими, потребують перевірки та додаткових досліджень.

5. Потрапляння в екстракт хлорид іонів на стадії вилуговування може спричиняти ерозію та шламоутворення нерозчинних свинцевих анодів в процесі електроекстракції міді. Крім того, в атмосферу цеху потраплятиме токсичний та корозійно-агресивний хлор, що виділятиметься на анодах.

6. Існуючі технології отримання міді з оксидних руд часто не вирішують задачі комплексної безвідходної переробки рудних матеріалів.

З огляду на викладену проблематику основні завдання даної роботи є такі:

- встановити вплив зміни складу розчину (концентрації міді та сульфатної кислоти) на граничну густину струму відновлення іонів міді та залежну від неї максимально допустиму густину струму електроосадження компактної міді;
- розробити оптимальний високопродуктивний струмовий режим електроекстракції міді в компактному вигляді прийнятної товарної якості, який би враховував зміну в часі складу гідрометалургійного розчину;
- встановити вплив шкідливих домішок (іонів заліза (III) та хлорид іонів) на катодний процес електроекстракції міді та визначити їх максимально допустимий вміст в розчині; розробити спосіб вилуговування оксидної руди,

який би забезпечував отримання екстракту з мінімальним допустимим вмістом шкідливих домішок;

- обґрунтувати можливий вибір цільових добавок, які покращують структуру катодного осаду міді та сприяють поліпшенню роботи анодів;
- здійснити промислову апробацію розробленого способу електрохімічної екстракції міді в компактному вигляді та запропонувати можливе удосконалення конструкції промислового розмірного електролізера з метою поліпшення рівномірності розподілу густини струму та металу по поверхні катода;
- оптимізувати спосіб отримання дисперсної міді, як вторинного високоліквідного продукту, з промивних вод та збіднених за міддю розчинів після електроекстракції компактної міді;
- запропонувати гнучку технологічну схему безвідходної комплексної утилізації карбонатно-мідних руд, яка забезпечить повну переробку рудних матеріалів та гідрометалургійних розчинів на товарні продукти з урахуванням можливої зміни напрямку виробництва кінцевих товарних продуктів.

2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень, матеріали та розчини

Об'єктом досліджень були процеси гідроелектрометалургійної переробки оксидної (карбонатно-силікатної) руди центральноафриканських родовищ, яка містила 15 – 30 % міді. Вилуговування міді з руди здійснювали розчинами сульфатної кислоти. Отримані після вилуговування розчини використовували для електроекстракції компактної та дисперсної міді. Для теоретичних та технологічних досліджень, окрім розчинів, отриманих вилуговуванням руди, застосовували також модельні розчини, що містили 0,8 – 0,16 М міді та 0,1 – 1,5 М сульфатної кислоти. У модельні розчини вводили добавки, які відповідали основним домішкам, що переходять в реальні розчини при вилуговуванні – іони заліза (у вигляді $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) та хлорид іони (у вигляді NaCl). В якості добавок, що покращують морфологію катодних осадів міді, використовувались іони кобальту (у вигляді $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) та желатин.

Розчини готували на дистильованій воді з реактивів марки хч та чда «Укрреахим». В якості катодів використовували мідну фольгу товщиною 100 мкм, пластини товщиною 300 мкм та суцільні стрижні з діаметром 5 мм із нержавіючої сталі марки Х18Н9Т. На катоди з нержавіючої сталі перед проведенням досліджень електрохімічним способом осаджували шар міді товщиною близько 10 мкм за густини струму 0,45 – 1 А/дм². Анодами слугували пластини з міді товщиною 1 – 3 мм марки М0 або з хімічно чистого свинцю товщиною 2 – 3 мм. Перед здійсненням дослідів, з метою формування на поверхні свинцевих анодів шару PbO_2 , електроди підлягали анодній обробці у розчинах 10 % сульфатної кислоти при густині струму 1 А/дм², тривалість анодної обробки складала 10 хв. У випадку електроекстракції дисперсної міді свинцеві аноди поміщали в чохли з хлоринової тканини.

Для аналітичних електрохімічних досліджень використовували платинові та срібні електроди.

2.2 Визначення якісного та кількісного складу матеріалів та розчинів

2.2.1 Аналіз руди та осадів міді

Якісний хімічний склад досліджуваної руди встановлювали на основі рентгеноструктурного аналізу, який здійснювали в центрі рентгеноструктурних досліджень «Rigaku» інженерно-фізичного факультету НТУУ «КПІ». Для аналізу використовували рентгенівський дифрактометр Ultima-IV, ф. Rigaku, Японія.

Розшифровка дифрактограм виконували з використанням спеціального програмного забезпечення на основі баз даних відомих дифрактограм ICDD PDF-2 або PDF-4.

Кількісний хімічний склад досліджуваної руди та осадів встановлювався на основі рентгенфлюорисцентного аналізу, здійсненого в Інституті судової експертизи НАН України з використанням портативного аналізатора Expert 3L.

2.2.2 Аналіз розчинів

Концентрацію міді в розчинах визначали комплексометричним методом титрування. Як індикатор використовували мурексид, який змішували та розтирали з хлористим амонієм у відношенні 1:100. Для створення рН розчину в межах 9 – 10 використовували 12% розчин аміаку або (в разі невисокої кислотності початкового розчину) буферний розчин 2,6 М NH_4Cl + 1М NH_4OH . Титрування здійснювали 0,05 М розчином трилону Б до переходу забарвлення в малиновий або червоно-фіолетовий колір.

рН розчинів вимірювали лабораторним рН-метром рН-150 МИ з використанням комбінованого електрода ЄСК-10603/7.

Концентрацію хлорид-іонів визначали методом потенціометричного титрування з використанням двоелектродної схеми. Потенціал фіксували з використанням вбудованого високоомного вольтметра потенціостата ПИ-50-1.1. Індикаторним електродом слугувала срібна дротина, електродом порівняння – насичений хлор-срібний електрод. Титрант являв собою 0,05 М

розчин AgNO_3 приготований з відповідної солі марки чда (ГОСТ 1277). Концентрація титранту уточнювали шляхом титрування розчинів хлориду натрію приготованих з фіксаналів. Визначення концентрації хлорид іонів здійснювали на основі диференційних кривих $\frac{dE}{dV_{\text{титранту}}} = f(V_{\text{титранту}})$ – залежності похідної потенціалу індикаторного електрода за об'ємом титранту від об'єму титранту. Еквівалентний об'єм титранту визначали за максимумом похідної $\frac{dE}{dV_{\text{титранту}}}$ графічним методом.

Вміст іонів заліза (II) та заліза (III) встановлювали електрохімічним методом за величинами граничних струмів окисно-відновних реакцій на платиновому електроді у повітряному середовищі. Катодні та анодні поляризаційні криві отримували в підкислених розчинах сульфату міді, що містили добавки іонів заліза. Швидкість розгортки потенціалу становила $0,5 \text{ мВ/с/см}^2$. Експериментально встановлено, що за такої швидкості розгортки спостерігався найбільш чітко виражений граничний струм.

В якості робочого електрода використовувалась платинова пластина, робоча площа якої складала 1 см^2 . Зворотній бік платинового електрода ізолювали хімічно-стійким лаком. З метою досягнення відтворюваності та стабільності значень потенціалу платинового електрода здійснювали його триразову поперемінну поляризацію протягом 50 с при потенціалах 0,8 та 0,2 В відносно насиченого хлор-срібного електрода. Протиелектродом була пластина із свинцю, вкритого його діоксидом.

Для оцінки фонових струмів аналогічні поляризаційні криві знімали в розчинах без добавок іонів заліза. Калібрувальну криву, що відображувала залежність концентрації іонів заліза від граничного струму, будували за вибраних сталих значеннях потенціалів (катодного – для заліза (III), анодного – для заліза (II)).

2.3 Методика поляризаційних вимірювань

Поляризаційні вимірювання застосовували для визначення граничних густин струмів електроосадження міді в розчинах різного складу, для дослідження впливу домішок та добавок на катодні та анодні процеси при електроекстракції міді, для розробки методики аналізу розчинів на вміст іонів заліза.

Дослідження проводили в прямокутній комірці, виготовленій з оргскла. Відстань між електродами була сталою і становила 5 см, відповідала такій, що найбільш часто застосовується у промислових електролізерах для процесів електрохімічної екстракції міді. Катодами були прямокутні зразки мідної фольги марки М0 з робочою площею 2 – 4,5 см²; торці та неробочу поверхню зразків ізолювали нітролаком. Допоміжними електродами (анодами) були прямокутні пластини площею 4 см² з міді марки М0 або хімічно-чистого анодно обробленого свинцю. Підготовка катодів перед дослідженням полягала в знежиренні віденським вапном і активації в 10 % розчині сульфатної кислоти. Безпосередньо перед поляризаційними вимірюваннями на катода наносили шар міді при густині струму 0,5 А/дм² протягом 3 хвилин, потім зразки витримували у робочому розчині без струму до встановлення стаціонарного потенціалу.

Робочий електрод (катод) розміщували таким чином, щоб геометричний центр його робочої площі збігався із половиною висоти шару досліджуваного розчину у комірці. Носик капіляру Лугіна підводили до геометричного центру катода. Таке розміщення катода та носика капіляру Лугіна використовувалось з метою нівелювання впливу зміни складу розчину за рахунок його розшарування на вимірювані значення підструмового потенціалу.

Поляризаційні вимірювання проводили з використанням стандартної трьохелектродної схеми, в якості джерела поляризуючих струмів використовувався потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8.

Фіксація поляризаційних характеристик та хронопотенціометричних залежностей здійснювали за допомогою двопозиційного координатного

самописця ПДА-1. Електродом порівняння слугував насичений хлор-срібний електрод. Електродні потенціали в роботі наводяться у шкалі насиченого хлор-срібного електрода.

2.4 Визначення граничних та максимальних робочих густин струму

Граничні струми електроосадження міді (i_L) оцінювали за поляризаційними кривими методом дотичних. Оскільки в концентрованих за міддю розчинах хвиля граничного струму є сильно розмитою, з метою більш точного визначення граничної густини струму був запропонований метод, який базувався на диференціюванні поляризаційних кривих. Граничний струм визначали за графіками $\frac{di}{dE} = f(i)$ – похідної густини струму за потенціалом від густини струму, а саме, екстраполяцією низхідних ділянок на нуль значень $\frac{di}{dE}$.

Максимальні робочі густини струму осадження компактної міді розраховували як долю граничного струму та експериментально визначали на основі дослідження морфології катодних осадів. За максимальну робочу густину струму приймалась та, вище якої утворювався осад із значною кількістю сферолітних угруповань на поверхні катода.

Осади міді отримували на установці та катодах таких же, як і для поляризаційних вимірювань. При електроосадженні за кожної окремої густини струму використовувався новий катод. Електроосадження здійснювали за густини струму, що лежать в межах $0,5 - 0,8 i_L$ з кроком $0,2 - 0,5 \text{ А/дм}^2$. Тривалість електроосадження незалежно від вмісту міді в розчині була постійною і становила близько 2000 с.

Для оцінки морфології катодних осадів фотографували фрагменти поблизу країв робочої площі електрода цифровою фотокамерою SIGETA 8,0 MPx з використанням металографічного мікроскопа МИМ-7 і спеціального програмного забезпечення «Tour View», яке дозволяло фіксувати масштаб зображення.

2.5 Вилуговування міді з руди

Для вилуговування міді застосовували різнофракційно подрібнену руду з метою уникнення злипання пульпи. Наважку руди 500 г, механічно подрібнювали до частинок з характеристичним розміром 0,1 – 20 мм, з переважанням найбільш дрібної фракції. Для вилуговування застосовували розчини сульфатної кислоти з концентрації 0,9 – 1,5 М.

Вилуговування проводили в обертовій дзвоноподібній ванні (агітаторі) робочою місткістю 1 дм³ (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Дзвоноподібний агітатор для вилуговування міді з руди

Після закінчення вилуговування мідьвмісний екстракт декантували, а залишки руди промивали декілька разів технічною водою до повного вилучення міді. Повноту вилучення міді з залишків руди визначали методом цементації міді на сталевій стружці.

2.6 Моделювання вторинного розподілу густини струму

Моделювання вторинного розподілу густини струму виконували для вибору конструкції комірки та розташування в ній електродів з метою рівномірного осадження металу по поверхні катода. У випадку, коли вихід за струмом металу близький до 100 % (електроосадження компактної міді), вторинний розподіл густини струму співпадає із розподілом металу, оскільки

враховує як співвідношення геометричних параметрів системи, так і поляризацію електродів.

Розрахунок розподілу потенціалу і густини струму у двокоординатному міжелектродному просторі та густини струму біля поверхні електродів зводиться [71, 72] до вирішення диференційного рівняння Лапласа із заданими крайовими умовами. У першу чергу постулювалось, що електропровідність є ізотропною. Таке твердження є вірним для горизонтального перерізу міжелектродного простору. Граничні умови задаються залежностями зміни густини струму від поляризації електродів, які можуть бути подані, наприклад, за умови сповільненого розряду, у вигляді рівнянь Бальтера-Фольмера. Рішення диференціального рівняння Лапласа дає локальну густину струму біля поверхні електродів, яка змінюється по ширині електродів. У загальному вигляді рішення описується функціональною залежністю [72]:

$$\frac{i_{lok}}{i} = f(KBa, KBk, \sum \frac{x_i}{y_i}), \quad (2.1)$$

де i_{lok} – локальна густина струму, i – середня робоча густина струму, $\frac{i_{lok}}{i}$ – унормована густина струму (i_{norm}); KBa, KBk – анодний та катодний критерії Вагнера, $\sum \frac{x_i}{y_i}$ – сукупність співвідношень геометричних параметрів системи (ширини та довжини електродів, міжелектродних відстаней, зазорів між краєм електрода та боковою стінкою комірки). Критерій Вагнера характеризує вторинний розподіл густини струму і може бути розрахований за рівнянням:

$$KB = \frac{\sigma}{H} \cdot \frac{d\eta}{di}, \quad (2.2)$$

де, $\frac{\sigma}{H}$ – співвідношення між питомою електропровідністю електроліту та міжелектродною відстанню, $\frac{d\eta}{di}$ – похідна перенапруги електроосадження металу за густиною струму або поляризованість електрода.

Рівняння (2.2) відображує кількісний вплив електропровідності та складу розчину на величину локальної густини струму та рівномірність її розподілу.

Розрахунок локальної густини струму та моделювання її розподілу в міжелектродному просторі є складною математичною задачею, для вирішення якої в даній роботі була залучена програма «COMSOL MULTIPHYSICS 4.3». Зокрема використовувались вбудовані моделі: «процесу тривалого електроосадження міді», опис та створення якої детально наведено в [129, 130, 131]; «моделі комірки електрохімічної екстракції міді», адаптована на основі «моделі комірки електроекстракції цинку», яка детально описана в [72, 130].

Комп'ютерна модель «процесу тривалого електроосадження міді» давала змогу отримувати двомірні графіки вторинного розподілу густини струму та профілі тривалого росту катодних осадів міді у горизонтальному перерізі комірки з двома плоско паралельними електродами (рис.2.2 а). У всіх дослідах міжелектродна відстань $H = 0,05$ м (50 мм), довжина половини горизонтального перерізу комірки $L = 0,3$ м (300 мм). На рисунку (рис.2.2 а) центр комірки відповідає лівому краю з нульовими координатами, бокова стінка комірки – правому краю прямокутника.

В даній роботі на основі варіювання ширини анода (I_a) та катода (I_k), відстані від краю електродів до бокової стінки комірки, за умови наявності та відсутності екранів 2 та 4 – здійснювали оптимізацію конструкції електролізера з метою досягнення найбільш рівномірного горизонтального розподілу густини струму по поверхні катода.

На рис.2.2 б наведено приклад типової поверхні вторинного розподілу густини струму у комірці без екранів на краях електродів. Праворуч знаходиться кольорова шкала густин струму (A/m^2) з переходом від темно синього (мінімального) до темно червоного (максимального). Знизу та зверху шкали вказуються відповідно мінімальне та максимальне значення густин струму. Графіки профілів тривалого росту осаду міді за 0 – 96 год наведені на рис.2.2.б, де вісь абсцис відповідає ширині катода від його середини, а по осі ординат градується товщина осаду міді. Для моделювання застосовувались фізико-хімічні параметри катода і анода з міді та сульфатно-кислого

електроліту міднення 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та 0,8 М H_2SO_4 . Електропровідність розчину за шириною у міжелектродному просторі прийнята ізотропною.

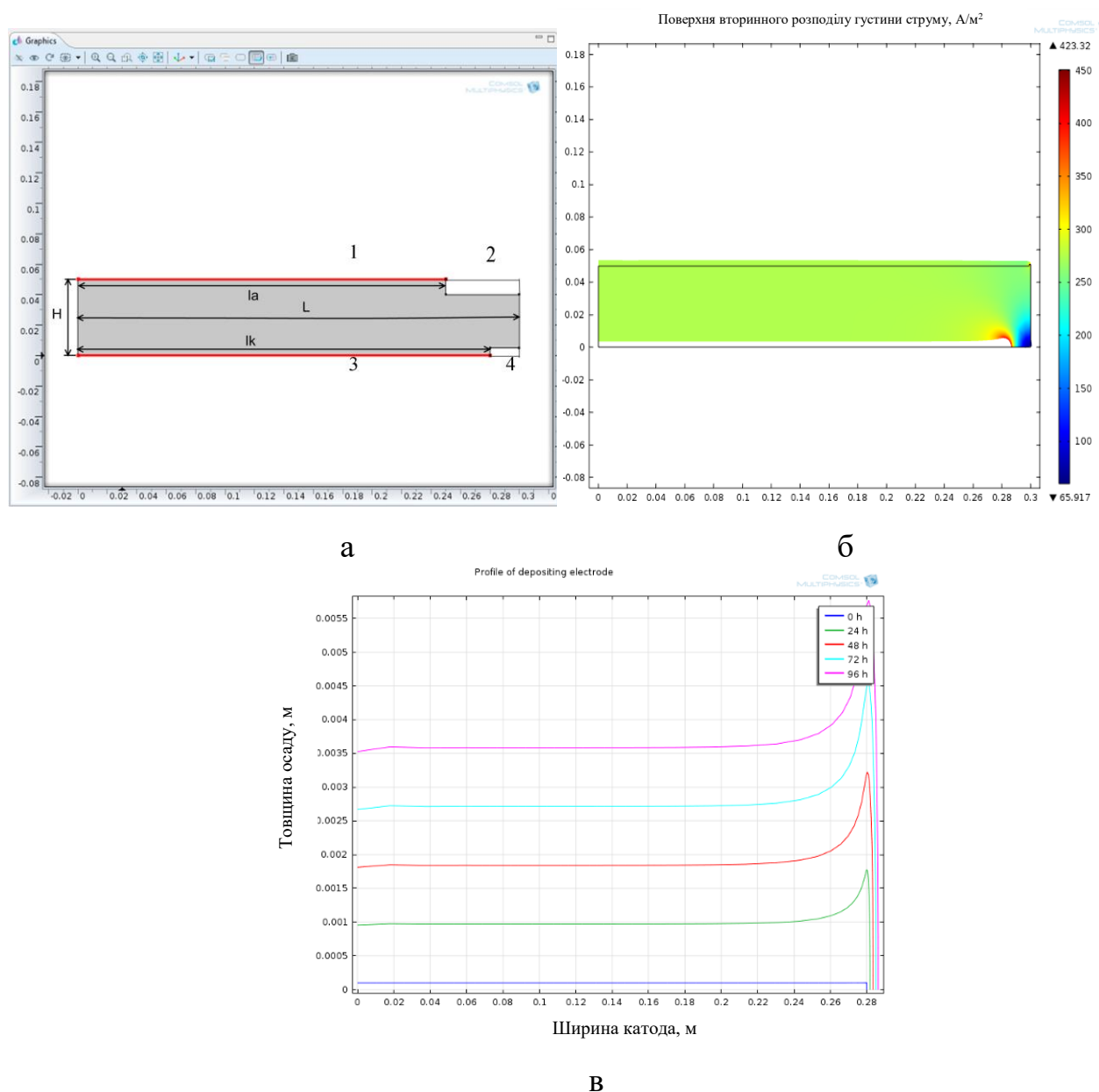
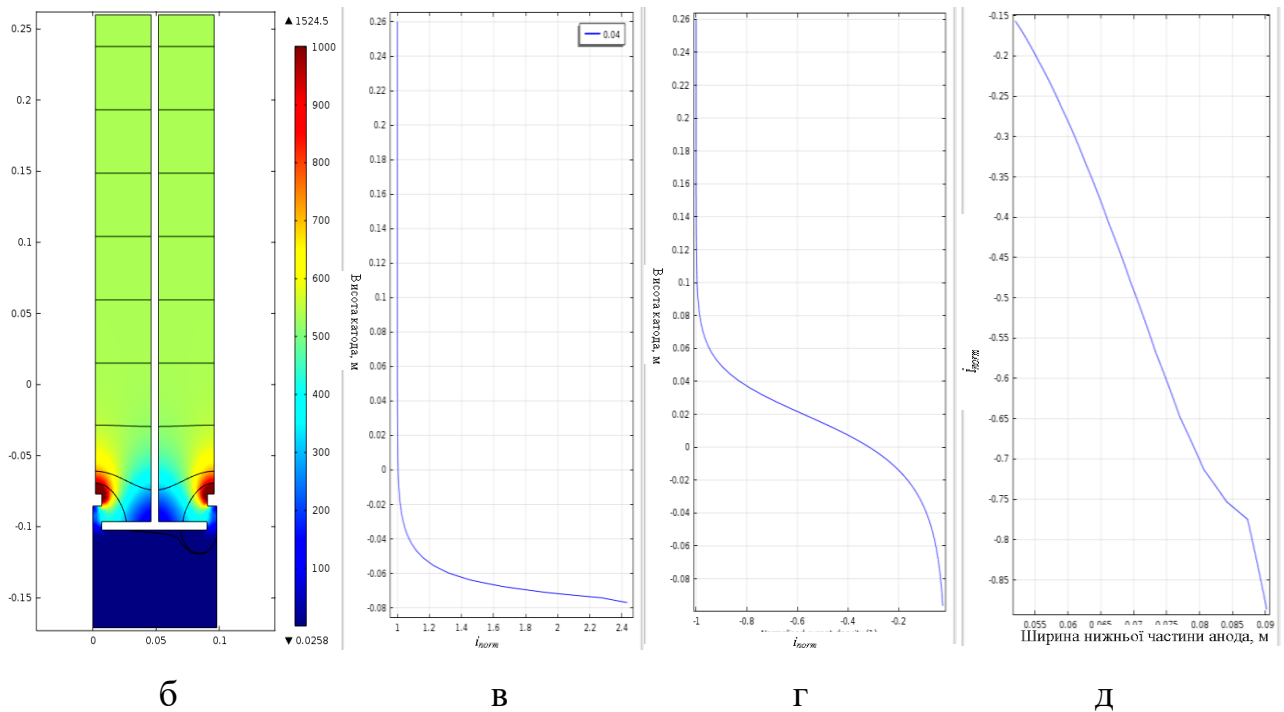


Рисунок 2.2. – Вихідні данні моделювання комірки електроосадження міді: а) схема поздовжнього перерізу комірки 1 – поверхня анода, 2,4 – екрани, 3 – поверхня катода; б) двовимірний графік вторинного розподілу густини струму; в) графіки профілів росту катодного осаду міді

Оптимізація конструктивних параметрів комірки електроекстракції із удосконаленою конструкцією анода здійснювалась з використанням адаптованої «моделі комірки електрохімічної екстракції міді» (Додаток 1). Схема вертикального перерізу комірки з запропонованою формою анода наведена на рис.2.3 а.



Поверхня вторинного розподілу густини струму у вертикальному перерізі комірки (б) – ($\text{A}/\text{дм}^2 \cdot 10^{-2}$) та графіки розподілу унормованої густини струму i_{norm} : в – на робочій поверхні катодів (1); г – на вертикальній поверхні анода (2); д – на горизонтальних поверхнях виступаючої нижньої частини анода (5).

Рисунок 2.3 – Схема моделі вертикального поздовжнього перерізу комірки електроекстракції міді (а): 1 – робочі поверхні катодів; 2, 5 – робочі поверхні анодів; 3 – катодні екрани; 4 – анодні екрани.

Дослідження впливу запропонованої конструкції анода на величину локальної густини струму біля нижнього краю катода здійснювали шляхом варіювання товщини екрану (h_e) та відстані від краю катода до виступаючої частини анода z . Висота катодних екранів (3) складала 10 мм, висота анодних екранів (4) $l_e = 60$ мм, міжелектродна відстань $H = 50$ мм.

На рис.2.3.б наведено типову поверхню вторинного розподілу густини струму зі шкалою ($\text{A}/\text{м}^2$). Типові графіки розподілу унормованої густини струму на робочих поверхнях катодів та анодів наведені на рис. 2.3 в – д. Унормована густина струму на графіках її розподілу по робочих поверхнях анода відображається із від'ємним знаком.

Вихідні параметри для моделювання були такі:

- вміст міді у розчині складав 0,8 М;

- електропровідність розчину визначена з урахуванням наявності у розчині 0,3 М сульфатної кислоти та середньої величини газонаповнення на рівні 10% відповідно до довідкових даних становила 12 См/м;
- напруга на електролізері, яка була експериментально визначена, відповідала густині струму 6 А/дм² і складала 4 В;
- струм обміну i_0 та катодний і анодний коефіцієнти переносу заряду (α_c і α_a), які визначались із прологарифмованої поляризаційної залежності (Додаток 2) та складали $i_0 = 4,36$ А/м², $\alpha_c = 0,35$; $\alpha_a = 1 - \alpha_c$.

2.7 Електроекстракція міді

Електроекстракцію проводили в сульфатно-кислих мідьвмісних розчинах, отриманих шляхом вилуговування природних карбонатних руд та модельних розчинах, які містили М: 0,7 – 0,9 CuSO₄·5H₂O; 0,1 – 1,2 H₂SO₄; 0 – 0,016 Fe³⁺; 0 – 0,015 Cl⁻.

Електроекстракцію компактної міді здійснювали у прямокутних комірках з плоско паралельними катодами та анодами різних розмірів. Міжелектродна відстань обиралась, виходячи з даних щодо промислових електролізерів і становила 50 мм. Конструкція комірок обиралась відповідно до результатів з оптимізації рівномірності розподілу густини струму по поверхні катода. У малорозмірних комірках робочі площі катода і анода були однаковими та підбирались таким чином, щоб зазор між краями електродів та стінками комірок був відсутнім (рис. 2.4).

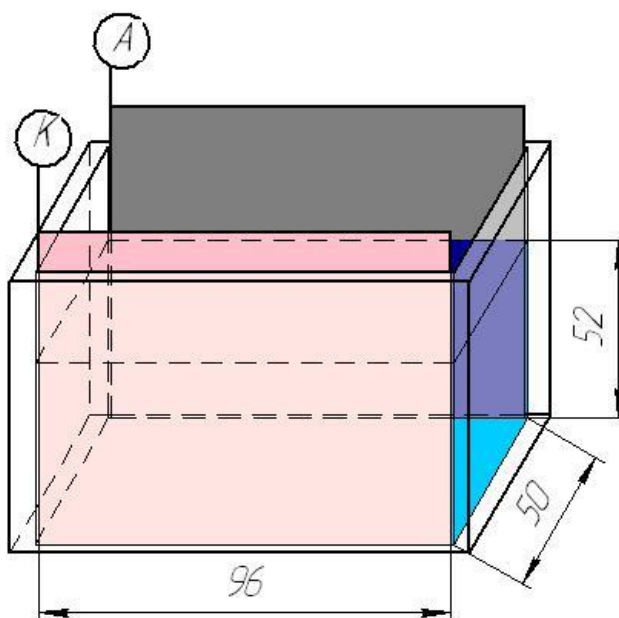


Рисунок 2.4 – Малорозмірна лабораторна комірка електроекстракції міді, К – катод, А – анод.

У дослідях з електроекстракції в малорозмірних комірках використовували лінійне кероване джерело постійного струму АТН-1535 з програмним забезпеченням «АКТАКОМ Power Manager».

У промислово розмірних комірках на краях катодів розміщували струмонепровідні екрани з метою уникнення росту дендритів та реалізації легкого видалення осадів міді з катодів із нержавіючої сталі.

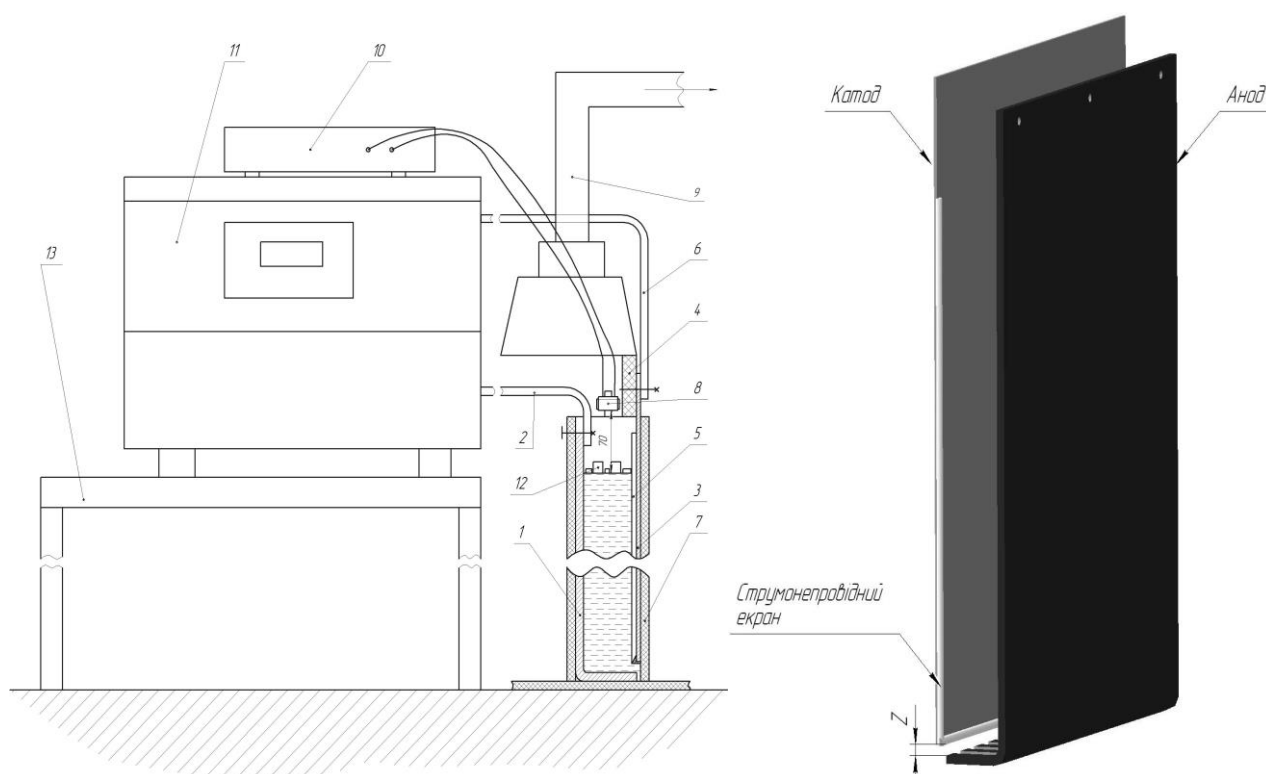
Напівпромислові дослідження з електроекстракції компактної міді здійснювали в установці, ескіз якої наведено на рис. 2.5. Для дослідів використовувалась комірка з габаритними розмірами 400x455x55 мм³. Робочий об'єм електроліту складав 9,5 дм³. Дзеркало електроліту у комірці, з метою зменшення випаровування та винесення електроліту, вкривалось шаром пінополістирольних фрагментів. Над коміркою розташовувалась місцева вентиляційна система з продуктивністю 105 м³/год.

Електроекстракцію компактної міді виконували зі ступінчастим зниженням робочої густини струму в часі, відповідно до зменшення концентрації іонів міді в розчині. В якості джерела постійного струму використовувався промисловий двоблоковий випрямляч Flex Kraft фірми Kraft Powercon із паралельним з'єднанням блоків.

Рівномірність розподілу металу по поверхні катода оцінювали візуально та вимірювали за допомогою мікрометра.

Для електроосадження дисперсної міді застосовували: 1) розчини після осадження компактної міді, виснажені до концентрації міді 0,16 М, кислотність яких була досить високою – $\text{pH} \leq 0$; 2) слабо-кислі розчини, що утворювалися шляхом промивки водою руди після вилуговування, з концентрацією Cu^{2+} 0,05 – 0,16 М та кислотністю pH 1,5 – 3.

Для електролізу застосовували циліндричні та прямокутні комірки різних форм і розмірів, головним конструктивним параметром яких було однакове стале співвідношення між площею катода та об'ємом електроліту.



1 – анод; 2 – анодний струмопідвід; 3 – катод з нержавіючої сталі X18H9T; 4 – катодний тримач; 5 – катодний екран; 6 – катодний струмопідвід; 7 – корпус комірки; 8 – сенсор хлору серії «НТУУ «КП»»; 9 – місцева вентиляційна система; 10 – двопозиційний координатний самописець ПДА-1; 11 – джерело постійного струму, випрямляч Flex Kraft; 12 – шар піно полістирольних фрагментів; 13 – стелаж.

Рисунок 2.5 – Схема дослідної напівпромислової установки та взаємне розміщення електродів у комірці.

Після закінчення електролізу осажену мідь знімали з катодів механічно, промивали водою, сушили та зважували на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до $5 \cdot 10^{-4}$ г або на ORION OS-6K61B з точністю до $5 \cdot 10^{-3}$. За масою

отриманої міді та кількістю пропущеної електрики розраховували вихід за струмом міді і залишкову концентрацію іонів міді в електроліті. Результати порівнювали з даними аналізу розчину.

Напругу та силу струму вимірювали за допомогою вбудованих цифрових вольтметра та амперметра джерел постійного струму АТН-1535 та Flex Kraft, показання яких звіряли зі значеннями відповідних повірених еталонних приладів.

Питомі витрати електроенергії процесу електрохімічної екстракції визначали за формулою:

$$Wi = \frac{U_c \cdot I_c \cdot \tau}{\Delta m \cdot Bc}, \quad (2.3)$$

де, U_c – середня напруга на електролізері, В; I_c – середня сила струм струму, А; Δm – маса електроосадженої міді, кг; Bc – вихід за струмом міді.

2.8. Цементация міді

Комірка, в якій проводили цементацию, являла собою циліндричну ємність з об'ємом розчину 1,3 дм³. Оскільки швидкість реакції обмежується підведенням іонів міді до поверхні заліза, для прискорення реакції використовували перемішування розчину. Для досліджень використовували прямокутні зразки із сталі Ст. 08кп та зразки із сталевий стрічки (Ст. 3) шириною 10 см, які згортали в пустотілий циліндр, діаметром на 3 см меншим, ніж діаметр комірки. В центр комірки поміщали механічну лопатну мішалку, яку обертали зі швидкістю 240 об/хв.

Перед дослідом сталеві зразки знежирювали віденським вапном, після чого їх піддавали травленню в 20% соляній або сірчаній кислоті та промивали дистильованою водою.

Отримані в результаті цементации осад міді промивали водою, потім соляною кислотою для розчинення залишків заліза, знову водою і переносили на фільтр та висушували.

Висушені осади міді піддавали зважуванню, на основі якого визначали швидкість процесу цементації.

2.9 Моніторинг викидів хлору

Концентрацію хлору у повітряному потоці над коміркою визначали за допомогою амперометричного сенсору хлору з діапазоном концентрацій 0 – 5 ppm (0 – 14 мг/м³) з уніфікованої серії газових сенсорів, розроблених в НТУУ «КПІ» [132]. Сенсору хлору на основі твердотільних систем з матричним електролітом придатний для використання при температурі від $-30 \div +50$ °C, як в умовах циклічної зміни вологості, так і при стабільно низькій відносній вологості повітряного середовища (від 10 до 98 %) [133]. Сенсор являє собою двоелектродну електрохімічну комірку, індикаторний електрод якої реагує на хлор, котрий є у повітрі, утворюючи при цьому струмовий сигнал. Силу струму, яка генерувалася сенсором і була прямо пропорційна концентрації хлору в повітрі, реєстрували за допомогою двопозиційного координатного самописця ПДА-1. З метою реалізації дифузійного режиму експлуатації сенсору, здійснювали його розміщення на відстані 70 мм від дзеркала електроліту у комірці під коробом місцевої вентиляційної системи. Чутливість сенсора хлору складала 3,3 мкА / ppm (1,18 мкА / мг / м³).

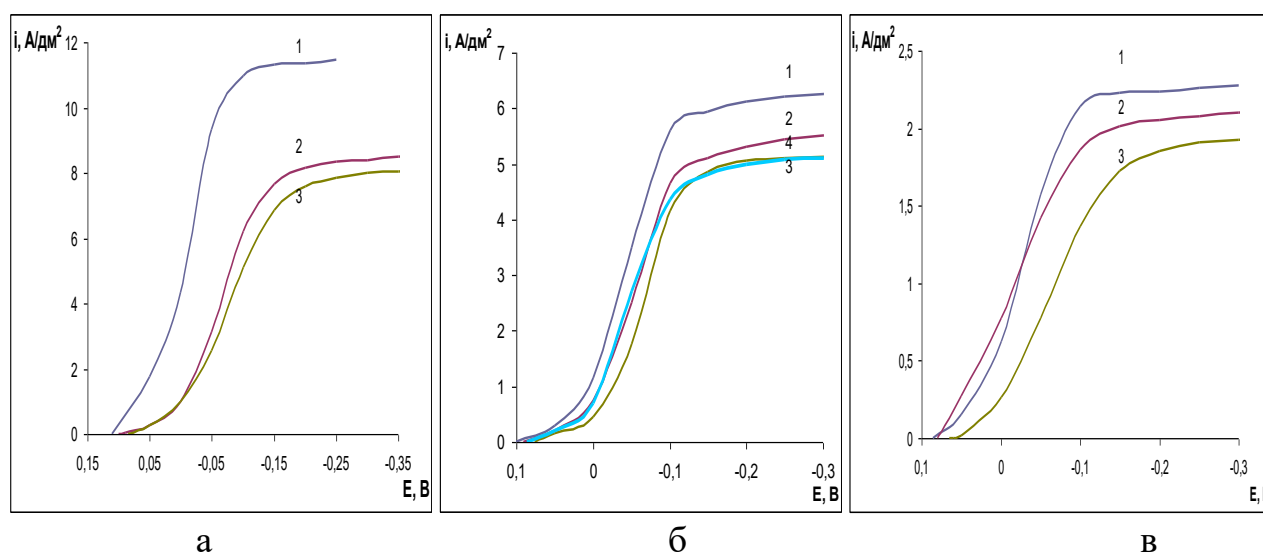
3 ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ КОМПАКТНОЇ МІДІ ІЗ СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ

3.1 Визначення граничного струму відновлення іонів міді в залежності від співвідношення концентрацій сульфату міді та сульфатної кислоти

Електроекстракція металу у вигляді компактного товарного продукту – довготривалий процес, швидкість якого падає по мірі вилучення металу з розчину і відповідного зниження його концентрації. Необхідність інтенсифікації процесів електроекстракції ставить завдання визначення максимально допустимої густини струму формування компактних осадів (i_p). Відомо, що величина i_p складає певну частку від граничної i_L , яка визначається, головним чином, складом розчину та гідродинамічними умовами процесу. Визначення граничної густини струму електроосадження міді в залежності від зміни в часі складу розчину є необхідним для підвищення продуктивності процесів електроекстракції міді з різних технологічних розчинів та стічних вод.

Особливістю процесу електроекстракції міді є зміна в часі не тільки концентрації металу в розчині, а і фонового електроліту (H_2SO_4), яка впливає на величини граничної, а отже, і максимально допустимої робочої густини струму. Крім того, початковий склад розчинів, що надходять на електроекстракцію є різним. Для електроекстракції компактної міді найчастіше застосовують сульфатно-кислі розчини з вмістом міді 0,7 – 1 М. Вміст сульфатної кислоти може варіюватись в широких межах: 0,1 – 1,5 М. Розчини з малим вмістом кислоти 0,1 - 0,5 М, як правило, отримують внаслідок переробки мідьвмісних відходів або вилуговування багатих на мідь оксидних руд. Концентрація сульфатної кислоти 1 – 1,5 М спостерігається в розчинах рафінування міді, в елюатах після регенерації іонно-обмінних смол або в екстрактах, отриманих після рідинно-екстракційної обробки розчинів вилуговування руд з малим вмістом міді. Враховуючи вищевикладене, для встановлення впливу складу розчину на величину граничного струму було обрано модельні розчини із початковим вмістом сульфату міді 0,8 М та сульфатної кислоти 0,1 – 1М. З

метою визначення впливу зміни складу гідрометалургійного розчину, який аналогічний до того, що відбувається в процесі електроекстракції, дослідженням підлягали також розчини з вмістом сульфату міді 0,48 та 0,16 М. Оцінку величин граничного струму електроосадження міді здійснили на основі поляризаційних гальванодинамічних кривих, отриманих в розчинах з різним вмістом сульфатної кислоти та міді (рис.3.1).



Концентрація H_2SO_4 , М: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,96; 4 – 0,63.

Рисунок 3.1 – Катодні гальванодинамічні поляризаційні криві в розчинах з вмістом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, М: а – 0,8; б – 0,48; в – 0,16

Як видно з рис. 3.1, з підвищенням концентрації H_2SO_4 відбувається зменшення величини граничного струму та зростання поляризації катодного процесу. Особливе значне падіння i_L помітне у концентрованих за міддю розчинах.

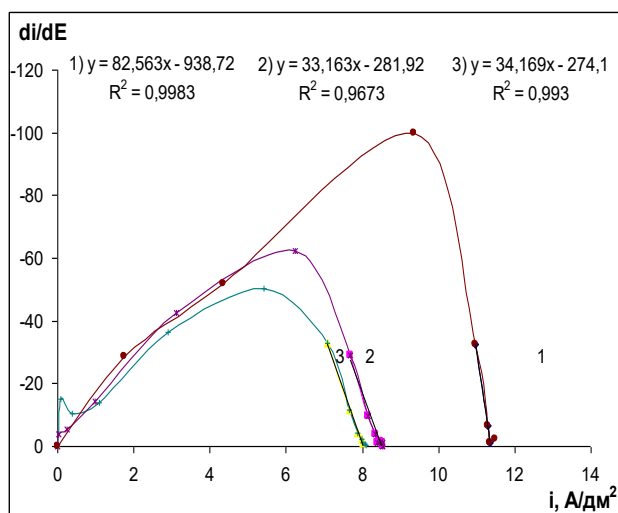
Зростання поляризації при підкисленні електроліту пояснюють інгібуючим ефектом сульфатної кислоти [32] по відношенню до процесу катодного виділення міді, який зумовлений заміщенням іонів міді протонами в подвійному електричному шарі. Це не тільки призводить до збільшення поляризації, а й може спричиняти подрібнення структури катодного осаду.

Зменшення граничної густини струму зі збільшенням концентрації фонового електроліту може бути пов'язаним зі зменшенням міграційної складової [134, 135].

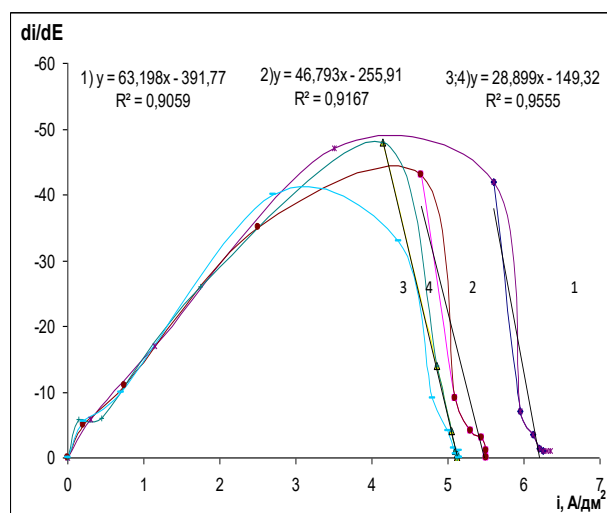
Графічне визначення кількісної величини граничного струму за висотою горизонтальної ділянки поляризаційної кривої в координатах густина струму – потенціал має відносно невисоку точність, оскільки ділянка граничного струму на поляризаційних кривих не є абсолютно горизонтальною (рис.3.1). Незначне зростання струму на цій ділянці пов'язане з інверсією поверхні робочого електрода, а саме зі збільшенням площі робочої поверхні внаслідок формування дисперсних або шорстких осадів при наближенні густини струму до граничної.

Для кількісного визначення i_L в даній роботі пропонується метод диференціювання поляризаційних кривих. Згідно з математичним описом поляризаційної кривої i_L досягається за умови, коли похідна густини струму за потенціалом наближується до 0 ($di/dE \rightarrow 0$ при $i \rightarrow i_L$). Тоді за допомогою диференціювання поляризаційної кривої та побудови графіку $di/dE = f(i)$ можна встановити величину i_L . Результати диференціювання отриманих поляризаційних залежностей приведені на рис.3.2.

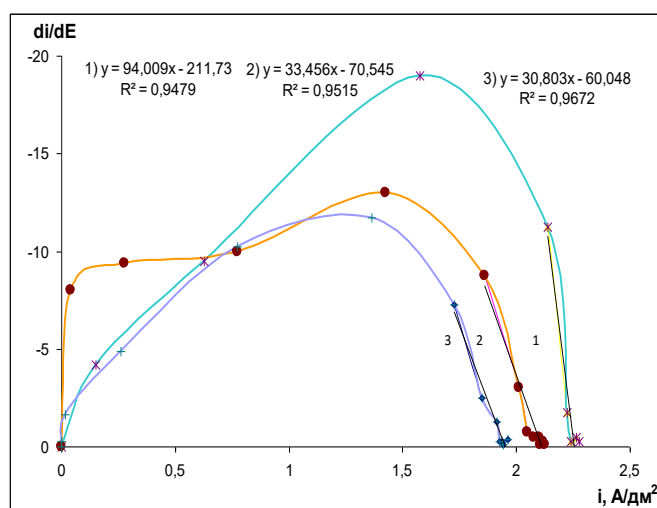
Як видно з рис.3.2, залежності $di/dE = f(i)$ мають екстремальний характер, після досягнення максимуму відбувається стрімке лінійне зменшення похідної. Низхідні ділянки кривих можуть бути апроксимовані лінійними рівняннями загального вигляду $y = kx - b$. Рішення таких рівнянь для умови $y = di/dE = 0$ дозволяє розрахувати величину $i_L = b/k$. Перевагою даного методу визначення i_L є те, що за допомогою диференціювання поляризаційних кривих можна відсіяти завищення значень граничного струму, яке обумовлено зміною морфології поверхні. Результати розрахунку значень i_L наведено в табл.3.1.



а



б



в

Концентрація H_2SO_4 М: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,96; 4 – 0,63.

Рисунок 3.2 – Графіки похідних $\frac{di}{dE} = f(i)$ в розчинах з вмістом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, М: а – 0,8; б – 0,48; в – 0,16.

Таблиця 3.1 – Залежність граничної густини струму i_L від складу розчину

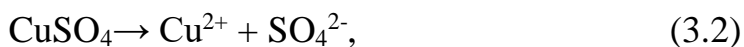
Вміст компонентів в розчині, М		i_L , А/дм ²	Питомий опір [137], Ом·см	i_M , А/дм ²	Максимально допустиме співвідношення i_p/i_L	Максимально допустиме співвідношення i_p/i_D
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4					
0,16	0,10	2,25	49,0	0,3	-	-
	0,31	2,11	27,0		-	-
	0,96	1,95	2,6		0,60	0,60
0,48	0,10	6,20	37,0	1,03	0,60	0,72
	0,31	5,47	17,9		-	-
	0,63	5,17	3,5		0,70	0,73
	0,96	5,16	3,0		0,66	0,70
0,8	0,10	11,37	20,0	3,31	0,55	0,78
	0,31	8,50	12,9		0,80	0,84
	0,96	8,06	3,1		0,80	0,80

Отримані дані свідчать про обернену залежність між граничною густиною струму i_L та концентрацією сульфатної кислоти. З точки зору теорії масоперенесення, вплив складу розчину на величину i_L можна пояснити за допомогою рівняння для граничної густини струму із врахуванням міграції [136, 137]:

$$i_L = \frac{2FDC_{Cu^{2+}}}{(1-t_{Cu^{2+}})\delta}, \quad (3.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії іонів міді; $C_{Cu^{2+}}$ – концентрація іонів міді; $t_{Cu^{2+}}$ – число переносу іонів міді; δ – товщина дифузійного шару.

Для сульфатно-кислого розчину, що складається із сульфатної кислоти та сульфату міді, за умови повної дисоціації компонентів за реакціями –



число переносу катіонів Cu^{2+} можна розрахувати за рівнянням:

$$t_{Cu^{2+}} = \frac{C_{Cu^{2+}} 2\lambda_{Cu^{2+}}}{\sum C_i z_i \lambda_i}, \quad (3.4)$$

$$t_{Cu^{2+}} = \frac{C_{Cu^{2+}} 2\lambda_{Cu^{2+}}}{C_{Cu^{2+}} 2\lambda_{Cu^{2+}} + C_{SO_4^{2-}} 2\lambda_{SO_4^{2-}} + 2C_{H^+} \lambda_{H^+}}, \quad (3.5)$$

де C_{H^+} , $C_{SO_4^{2-}}$ – концентрації іонів водню та сульфат-іонів; $\lambda_{Cu^{2+}}$, λ_{H^+} , $\lambda_{SO_4^{2-}}$ – молярні електропровідності іонів міді, водню та сульфату.

Сумісне вирішення рівнянь (3.1) та (3.5) дає залежність:

$$i_L = \frac{4FDC_{Cu^{2+}}^2 \lambda_{Cu^{2+}}}{(C_{SO_4^{2-}}^* 2\lambda_{SO_4^{2-}} + C_{H_2SO_4} \cdot \lambda_{H_2SO_4})\delta} + \frac{2FDC_{Cu^{2+}}}{\delta}, \quad (3.6)$$

де $C_{SO_4^{2-}}^* 2\lambda_{SO_4^{2-}}$ – частка електропровідності, що вноситься сульфат-іонами, які утворюються при дисоціації мідного купоросу ($C_{SO_4^{2-}}^* = C_{Cu^{2+}}$).

В отриманому рівнянні (3.6) гранична густина струму є сумою міграційної i_M (лівий доданок) та дифузійної i_D (правий доданок) складових.

Величина i_D залежить тільки від концентрації іонів міді, а i_l – від концентрації обох компонентів електроліту. Чим менший вміст кислоти та більшим питомий опір електроліту, тим більшою є міграційна складова, а отже і сумарна величина i_L .

Зниження i_L , що спостерігається з ростом кислотності (таблиця 3.1), пояснюється поступовим елімінуванням міграційної складової зі збільшенням концентрації фону. При концентрації H_2SO_4 більше 1 М величина i_L при $C_{\text{Cu}^{2+}} = \text{const}$ майже не змінюється, що дозволяє говорити про дифузійну природу граничної густини струму: $i_M \rightarrow 0$, $i_L = i_D$. Таким чином, проведені експерименти дозволили оцінити міграційну складову граничної густини струму i_M , як різницю між i_L та i_D . При зменшенні концентрації H_2SO_4 величина i_M зростає і сягає 3,3 А/дм² для 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.2. Вплив основного складу гідрометалургійних розчинів на морфологію осадів міді

Аналіз літературних даних з нанесення покриттів в гальванотехніці показав, що найбільш щільні гладкі осади металу, які мають базисно орієнтований або двійниково-репродуктивний тип кристалічної ґратки, утворюються за умови змішаної кінетики електроосадження. Причому, осади з мінімальними розмірами кристалів відповідають точці перегину поляризаційної кривої, тобто мінімуму залежності електрохімічного опору $r_i = dE/di$ від густини струму [139, 140]. Для змішаної кінетики r_i розраховується за рівнянням:

$$r_i = \frac{dE}{di} = -\frac{RT}{\alpha nF} \left(\frac{i_L}{i(i_L - i)} \right), \quad (3.7)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь у реакції; α – коефіцієнт переносу заряду; i – густина струму; i_L – гранична густина струму.

Визначення екстремуму функції $r_i = f(i)$ з рівняння (3.7) показує, що мінімум r_i відповідає співвідношенню $i / i_L = 0,5$.

Для визначення інтервалу потенціалів утворення щільних осадів було здійснено побудову залежностей $E = f(\frac{i_L}{i(i_L - i)})$ та співставлення їх з поляризаційними кривими (рис.3.3, 3.4).

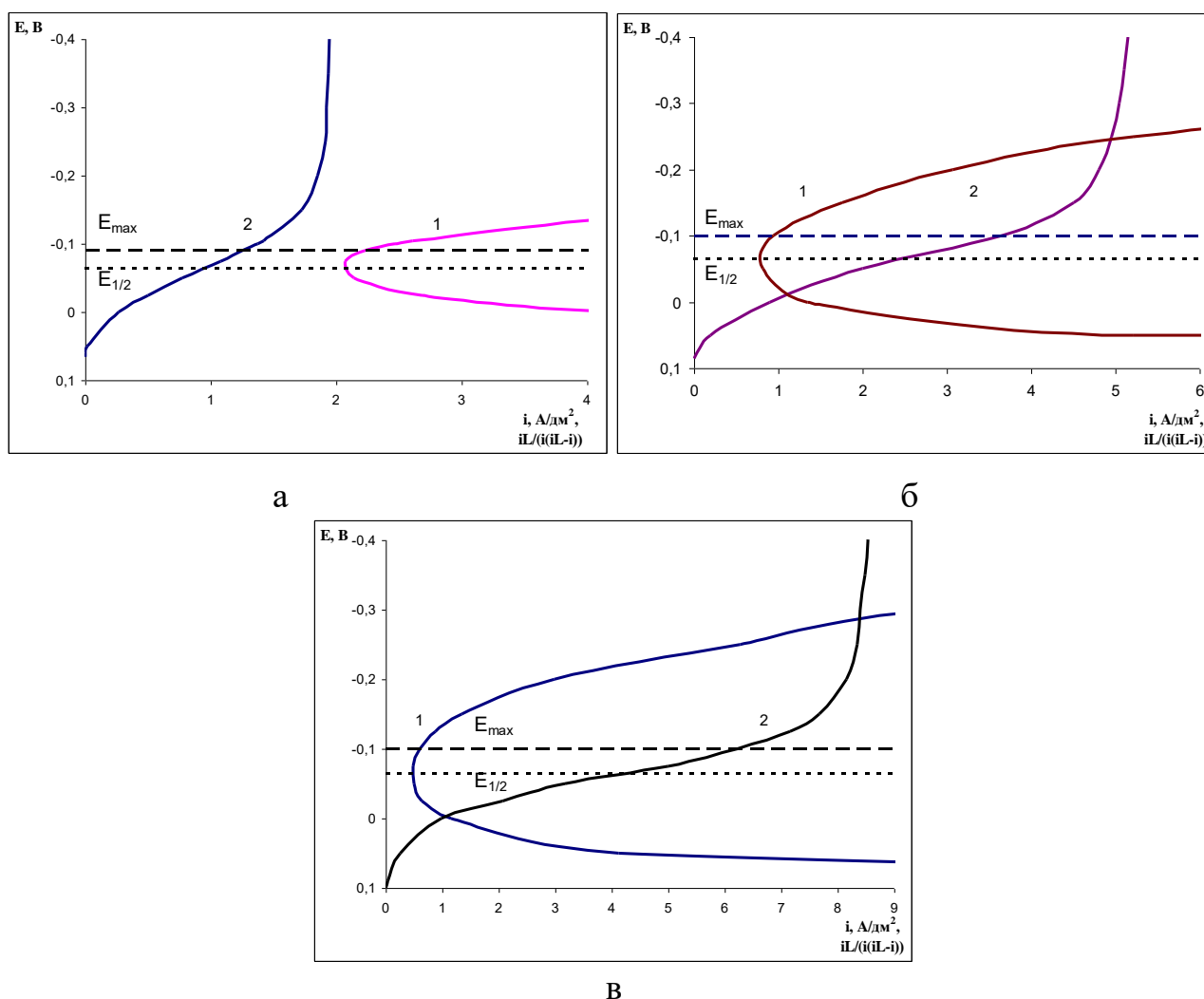
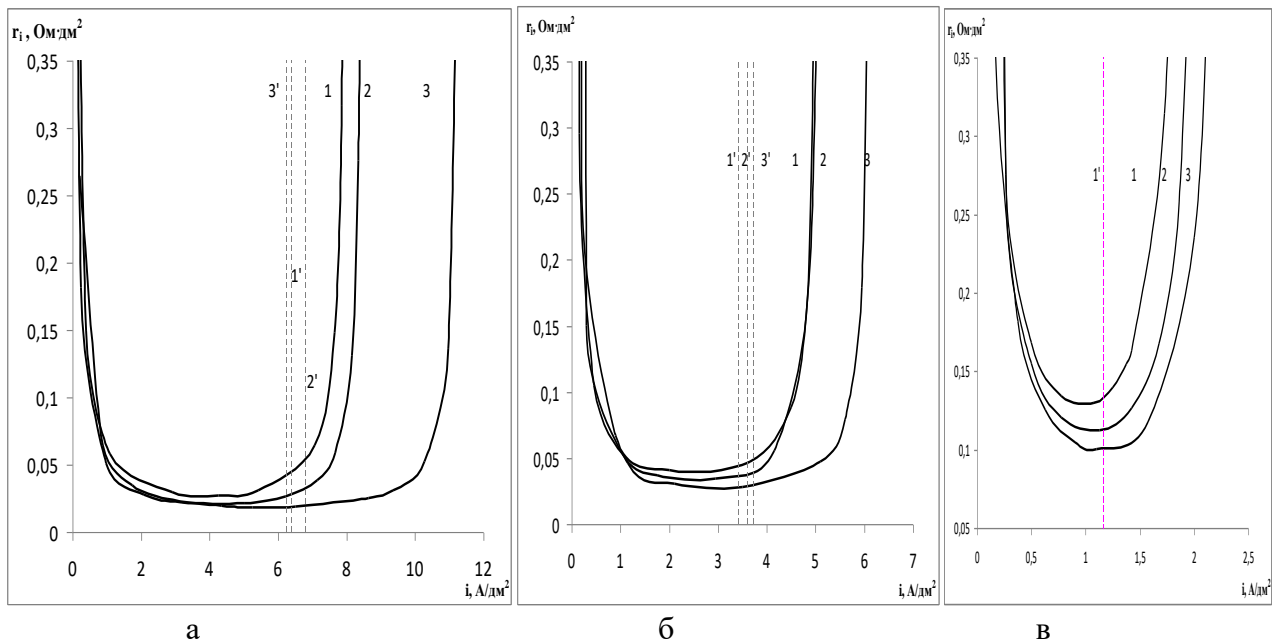


Рисунок 3.3 – Залежності $E = f(\frac{i_L}{i(i_L - i)})$ (1), поляризаційні криві (2) у розчинах, зі співвідношенням концентрацій $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$, М / М : а) 0,8 / 0,3; б) 0,48 / 0,63; в) 0,16 / 0,96.

Як видно з рис.3.3, для розчинів з вмістом H_2SO_4 0,3 – 0,96 М мінімум $E = f(\frac{i_L}{i(i_L - i)})$ відповідає половині граничної густини струму та потенціалу $E_{1/2} = -0,065$ В, за якого, ймовірно, відбуватиметься формування найбільш щільних та гладких осадів. При потенціалах, що перевищують $E_{\max} = -0,1$ В

відбувається стрімке зростання $E = f(\frac{i_L}{i(i_L - i)})$, що може бути пов'язане з наближенням густини струму до граничної. Тобто, під час отримання якісних компактних осадів міді катодний потенціал не має суттєво перевищувати саме такого значення.



Співвідношення $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$, М / М : а) 1 – 0,8 / 0,96; 2 – 0,8 / 0,3; 3 – 0,8 / 0,1; б) 1 – 0,48 / 0,96; 2 – 0,48 / 0,63; 3 – 0,48 / 0,1; в) 1 – 0,16 / 0,96; 2 – 0,16 / 0,31; 3 – 0,16 / 0,1.

Рисунок 3.4 – Залежності електрохімічного опору від густини струму – суцільні лінії 1 – 3; відповідні експериментально визначені максимально допустимі густини струму формування компактних осадів міді – пунктирні лінії 1' – 3'.

Залежності величини електрохімічного опору від густини струму $r_i - i$, побудовані для різних співвідношень концентрації міді та кислоти (рис.3.4), мають чітко виражену, але більш розмиту, досить широку область мінімальних значень величини r_i . Збільшення концентрації міді призводить до розширення області мінімуму, а концентрації кислоти навпаки – до звуження. Різке зростання електрохімічного опору після мінімуму зумовлене наближенням до граничного струму.

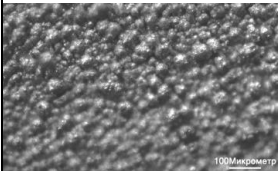
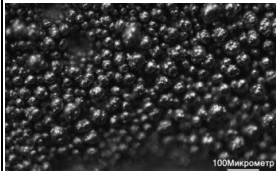
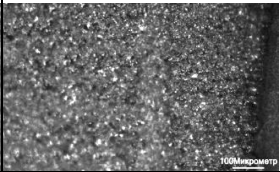
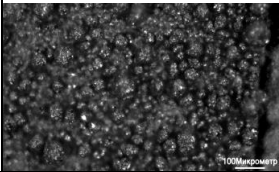
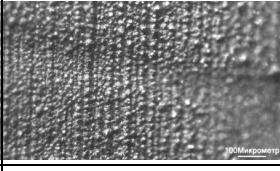
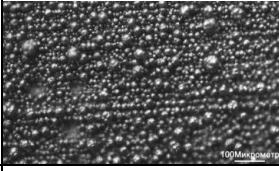
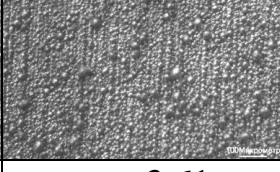
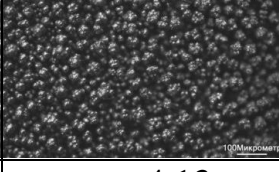
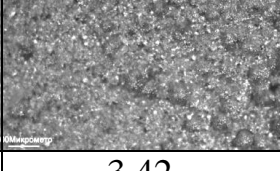
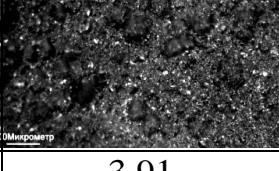
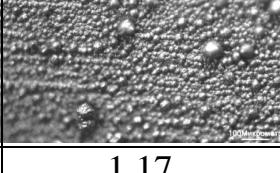
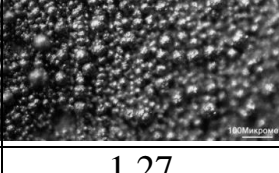

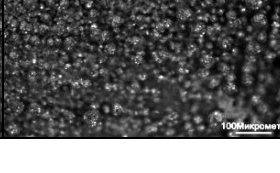
При густинах струму, що відповідають мінімуму залежності $r_i - i$, має утворюватися найбільш дрібнокристалічний осад. Однак для гідрометалургії

основною умовою є компактність осаду при максимально можливій швидкості вилучення металу, відповідно до ДСТУ ГОСТ 546:2004 (ГОСТ 546 : 2001) катодна мідь має бути без значної кількості дендритів та наростів. Тому максимально допустима величина густини струму формування компактних осадів міді i_p може дещо перевищити $0,5 i_L$ і знаходитись не саме в точці мінімуму, а на початку зростання залежності $r_i - i$. З метою підтвердження даного припущення були проведені дослідження з електроосадження міді при густинах струму, які обиралися з певним кроком поблизу підйому кривої $r_i - i$ (табл. 3.2).

Максимально допустимою робочою густиною струму i_p вважалась така, вище якої спостерігалось явне погіршення якості осаду – поява наростів та дендритів. В таблиці 3.2 наведені зображення поверхні мідних осадів, отриманих при i_p (лівий стовпчик), і надмірно високій густині струму (правий стовпчик). Як видно, зі збільшенням концентрації кислоти при постійній концентрації міді $C_{Cu^{2+}} = 0,8$ М розмір кристалічних зерен зменшується. Це явище візуально підтверджує інгібуючий ефект сульфатної кислоти [32] по відношенню до процесу катодного виділення міді.

Максимально допустимі значення робочих густин струму i_p при однаковій концентрації міді майже не залежать від вмісту кислоти і, дійсно, знаходяться на початку зростання кривої $r_i - i$ (пунктирні лінії на рис. 3.4). Винятком є розчини з найменшим вмістом кислоти – 0,1 М, для яких i_p відповідає не початку зростання, а мінімуму кривої $r_i - i$. Це може бути пов'язано з різким збільшенням граничного струму, у порівнянні з граничним струмом дифузії i_D , в результаті прояву міграційної складової масопереносу в розчині з малим вмістом фонового електроліту. Як було показано в розділі 3.1, саме при концентрації сульфатної кислоти 0,1 М міграційна складова масоперенесення стає помітною у порівнянні з дифузійною, причому це явище проявляється більше при підвищенні концентрації іонів міді через зростання їхнього числа переносу.

Таблиця 3.2 – Морфологія катодних осадів міді

Вміст компонентів в розчині, М		Густина струму, А/дм ²	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄		
0,8	0,1	6,25 	6,82 
0,8	0,32	6,80 	7,01 
0,8	0,96	6,4 	6,8 
0,48	0,1	3,72 	4,34 
0,48	0,63	3,61 	4,13 
0,48	0,96	3,42 	3,91 
0,16	0,96	1,17 	1,27 

Співвідношення i_p / i_L в цілому перевищує 0,5 і не є постійним. На відміну від цього, співвідношення i_p / i_D при $C_{Cu^{2+}} = const$ набуває приблизно однакових значень незалежно від концентрації кислоти (табл. 3.1). Тобто, величина i_p для

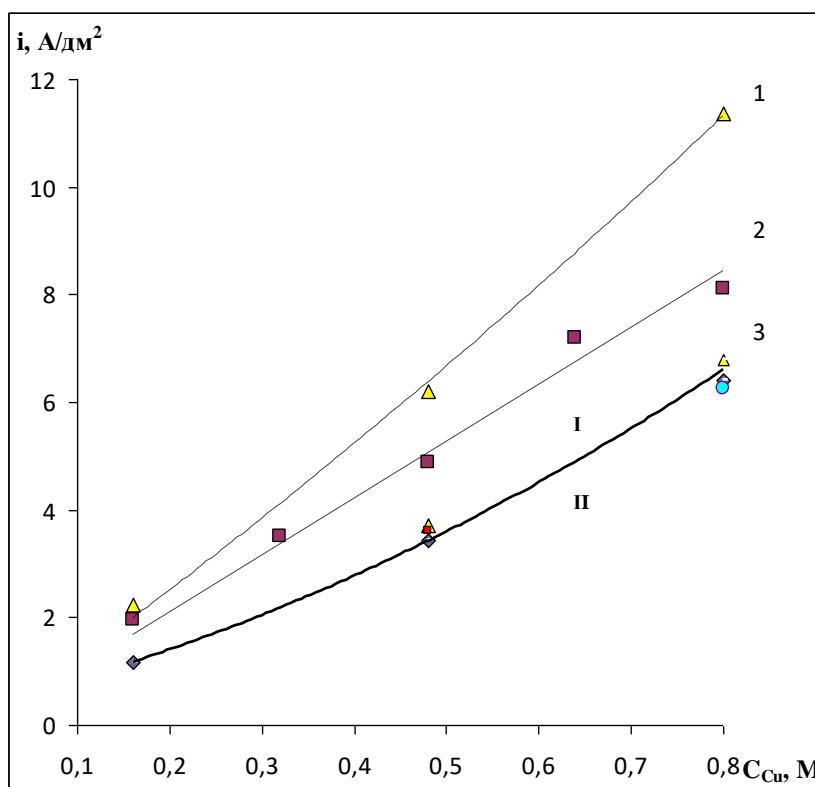
процесу електроекстракції складає певну долю не від сумарної граничної i_L , а від її дифузійної складової i_D . Це означає, що наявність міграції, хоча і збільшує масоперенесення іонів міді та граничну густину струму їх відновлення, проте не дозволяє підвищити максимальну робочу густину електроосадження компактної міді при електроекстракції.

Отже, за запропонованим методом прогнозування максимально допустимої робочої густини струму i_p слід здійснювати за допомогою залежностей $r_i - i$, отриманих в розчинах з надлишком фонового електроліту ($i_M \rightarrow 0$, $i_L \rightarrow i_D$), не зважаючи на реальний вміст фонового електроліту в умовах електроекстракції. Ймовірна величина i_p відповідає значенню r_i , яке не перевищує мінімум залежності $r_i - i$ більше ніж на $\Delta r_i \approx 0,007 \dots 0,015 \text{ Ом} \cdot \text{дм}^2$.

Таким чином, замість рівняння (3.7) для визначення робочої густини струму в процесах електроекстракції слід використовувати рівняння, яке відсіює завищення граничної густини струму через прояв міграційної складової:

$$r_i = \frac{dE}{di} = -\frac{RT}{\alpha nF} \left(\frac{i_D}{i(i_D - i)} \right). \quad (3.8)$$

Залежність максимально допустимої робочої густини струму від концентрації іонів міді, експериментально встановлена запропонованим методом (рис. 3.4, крива 3), дозволила виділити область (I) формування грубо кристалічних дендритних осадів, і область (II) формування компактних осадів міді, прийнятної для гідрометалургії якості, за стаціонарних умов без перемішування розчину.



Вміст H_2SO_4 (M): 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – Δ – 0,1, \circ – 0,32, \blacksquare – 0,63, \blacklozenge – 0,96. I – область утворення крупнокристалічних сферолітичних осадів міді; II – область утворення компактних щільних осадів міді.

Рисунок 3.4 – Залежності густини струму i_L (1), i_D (2), i_p (3) від концентрації міді в розчині.

Залежність 3 на рис.3.4 є основою для створення оптимального найбільш високопродуктивного струмового режиму електрохімічної екстракції міді та найбільш точно описується квадратичним рівнянням ($R^2 = 0,9877$):

$$i_p = 2,2536 \cdot C_{Cu^{2+}}^2 + 6,2895 \cdot C_{Cu^{2+}}. \quad (3.9)$$

Висновки до розділу 3

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі опубліковані в наступній науковій публікації [141], апробовані на міжнародних наукових конференціях [142, 143].

1. Запропоновано метод прогнозування максимально допустимих робочих густин струму для процесу електроекстракції компактної міді з сульфатних гідрометалургійних розчинів на основі знаходження області мінімуму залежності електрохімічного опору (r_i) від густини струму. Показано, що

величина i_p відповідає значенню r_i , яке лежить в області початку підйому катодної поляризаційної кривої в координатах $r_i - i$ та не перевищує значення мінімуму відповідної залежності більше ніж на $\Delta r_i \approx 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{дм}^2$.

2. Виявлено, що за постійної концентрації іонів міді відношення i_p / i_L зростає при підвищенні кислотності розчину, що пов'язано із зниженням i_L через елімінування міграційної складової масопереносу. При цьому величина i_p та її відношення до дифузійної складової граничної густини струму i_p / i_D залишаються майже незмінними. Тому, для коректного визначення i_p , при розрахунку електрохімічного опору потрібно застосовувати не величину сумарної граничної густини струму i_L , а її дифузійну складову i_D .

3. Експериментально встановлені величини максимально допустимих густин струму формування компактних щільних осадів i_p в процесах електроекстракції міді із сульфатних розчинів в широкому діапазоні концентрацій міді та кислоти. Виявлено, що співвідношення робочої густини струму до граничної знижується при виснаженні розчину по іонам міді. Отримано рівняння, яке дозволяє обчислювати значення максимальної допустимої робочої густини струму електроекстракції компактної міді в інтервалі концентрацій іонів міді в електроліті 0,16 – 0,8 М.

4 ВПЛИВ СТОРОННІХ ДОМІШОК ТА СПЕЦІАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ МІДІ

У даній роботі досліджувались процеси вилучення міді з руди центральноафриканських родовищ, наданої ТОВ «ДжіЕфТі». Спосіб переробки руди (гідроелектро- або пірометалургійний) визначається в основному типом хімічних мідьвмісних сполук, з яких складається руда. Пірометалургійним способом переробляють переважно сульфідні руди, які дуже важко піддаються кислотному вилуговуванню. Гідрометалургійним способом переробляють оксидні руди, мідь в яких знаходиться у вигляді карбонатів, оксидів та силікатів, що легко розчиняються в більшості мінеральних кислот. Крім того, кількість міді в руді буде визначати вибір способу вилуговування та необхідність використання високовартісного процесу рідинної екстракції. Тому первинною задачею яка підлягала вирішенню було встановлення кількісного та якісного хімічного та мінералогічного складів досліджуваної руди.

4.1 Встановлення якісного хімічного та мінералогічного складу досліджуваної руди

З метою ідентифікації основних представницьких хімічних сполук (мінералів) у яких знаходиться мідь, зразок руди було піддано рентгеноструктурному аналізу, результати якого наведені на рис. 4.1.

Комп'ютерна обробка рентгенограми показала наступне. На рентгенограмі ідентифіковані піки, які відповідають індивідуальним сполукам міді CuCO_3 , CuSiO_3 , CuCl . Крім того виявлені складні піки, які відповідають комплексним мінералам: $\text{CuSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuCl}_2 + \text{CuCO}_3$; $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$. Ідентифікація карбонату міді підтверджує наявність в руді малахіту $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ та азуриту $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – відповідно темно-зелені та сині вкраплення на зразках руди на рис.4.2. Аналогічний колір має мінерал хризосола, який являє собою полі гідрат силікату міді $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Наявність

рудих та коричневих вкраплень може відповідати ідентифікованому мінералу гематиту – оксиду заліза Fe_2O_3 .

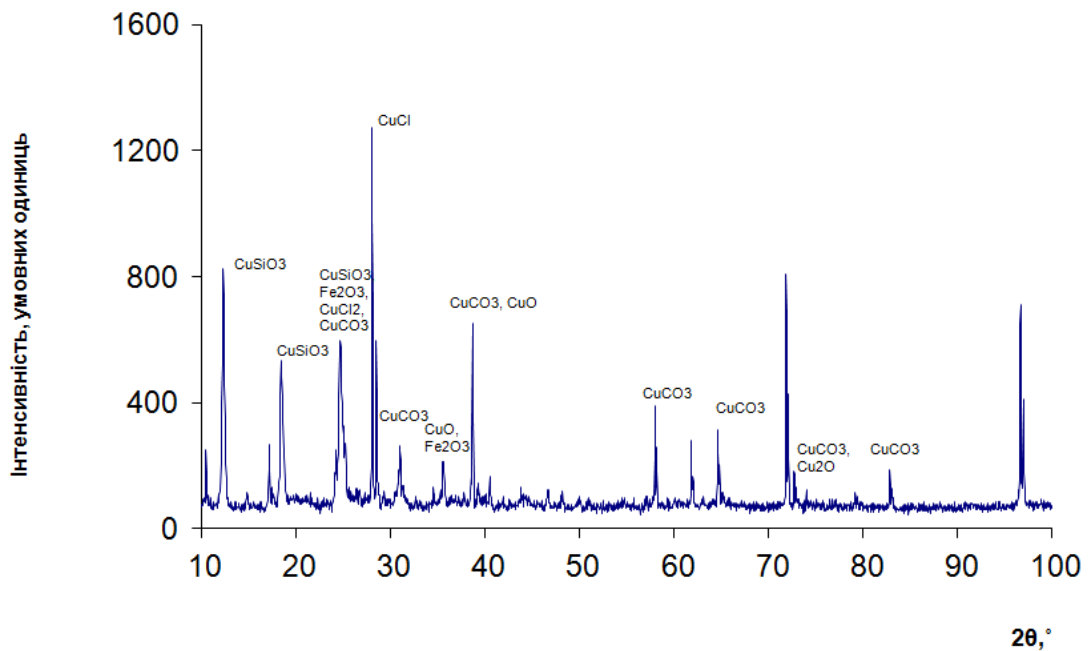


Рисунок 4.1 – Рентгенограма зразка досліджуваної руди



Рисунок 4.2 – Фотографії зразків досліджуваної руди

Результати кількісного елементного хімічного аналізу (у перерахунку на оксиди основних елементів) зразків досліджуваної наданої руди наведені в таблиці 4.1.

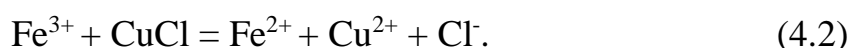
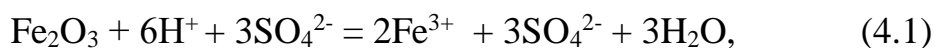
Таблиця.4.1 – Результати рентгенофлюорисцентного аналізу зразків руди

Сполука	Na_2O	MnO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CuO	P_2O_5	SO_3	Cl	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Σ
Вміст, %	1,64	0,15	0,4	6,52	33,7	37,69	0,37	4,62	0,19	1,75	9,46	0,76	97,3

Отже, з огляду на результати кількісного хімічного та якісного рентгеноструктурного аналізу досліджувану руду можна віднести до класу багатих на мідь оксидних, а саме до карбонатно-силікатних руд.

Відповідно до даних з практики гідрометалургійних виробництв руди даного класу найчастіше переробляють гідроелектрометалургійним способом, який може складатися з таких основних стадій: кислотного агітаційного вибуговування руди з отриманням мідьвмісного екстракту, рідинної екстракції міді з подальшою сульфатно-кислою реекстракцією, електрохімічної екстракції міді з отриманого реекстракту.

Використання процесу рідинної екстракції є виправданим лише для мало концентрованих за міддю розчинів (вміст міді 0,1 – 0,2 М), оскільки дозволяє отримати розчини, концентровані за міддю (0,7 – 1 М) майже без шкідливих домішок. Фактично рідинна екстракція забезпечує концентрування розчину з метою інтенсифікації стадії електрохімічної екстракції. У випадку переробки багатих на мідь окиснених руд концентрований за міддю розчин утворюється вже на першій стадії кислотного вибуговування, тому необхідність в рідинній екстракції відпадає. Але відмова від рідинної екстракції може призвести до потрапляння у розчин на стадії вибуговування (наприклад сульфатною кислотою) значної кількості шкідливих домішок, таких як іонів заліза (III) та хлорид іонів (присутність в руді Fe_2O_3 та CuCl_2 , CuCl) за реакціями:



Наявність іонів Fe^{3+} призводитиме до зниження катодного виходу за струмом міді, крім того, може викликати погіршенні якості катодного осаду, однак літературні данні щодо цього явища є суперечливими та потребують перевірки.

Відомо також, що наявність у розчині хлорид іонів, які можуть потрапляти в гідрометалургійний розчин при вибуговуванні, інтенсифікуватиме шламоутворення та ерозійне руйнування малорозчинних свинцевих анодів.

Таким чином, компонентами розчину, що утворюється в результаті вилугування міді з руди сульфатною кислотою, є іони міді, гідрогену, сульфати і домішки іонів заліза та хлору. Крім того, в розчині для електроекстракції міді вводять спеціальні добавки для удосконалення процесу електролізу. Так, дані з практики гідрометалургійних виробництв показали, що з метою зменшення шламоутворення свинцевих анодів та перенапруги виділення на них кисню в гідрометалургійні розчини при електрохімічній екстракції вводять сполуки кобальту (II). В деяких роботах вказується, що іони заліза мають схожу позитивну дію на роботу свинцевих анодів. Оскільки останнім часом виявлено, що сполуки кобальту є токсичними та мають мутагенну дію, доцільним є встановлення можливості зменшення вмісту іонів кобальту (II) шляхом часткової заміни його на іони заліза (III).

З метою отримання компактних гладких осадів міді при електрохімічній екстракції, як показав аналіз літературних джерел, вводять поверхнево активні добавки переважно молекулярного типу, що не містять тіо- груп. Тому важливим є також обґрунтований вибір цільової поверхнево активної добавки.

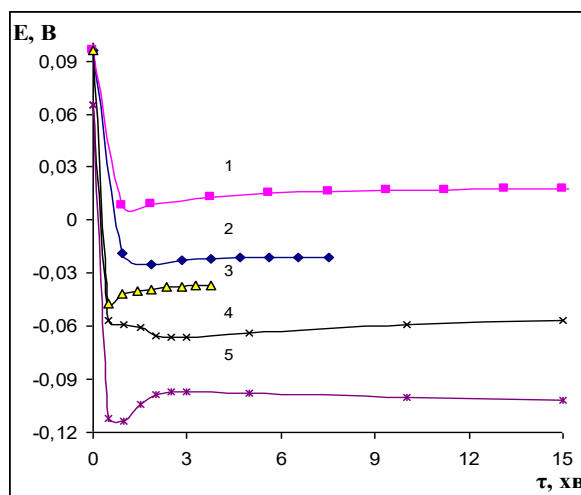
4.2 Дослідження впливу домішок та цільових добавок на катодний процес

4.2.1 Вплив іонів тривалентного заліза на катодний процес електроосадження міді

Як зазначалось в першому розділі, дані про вплив заліза на перебіг катодного процесу електровідновлення міді є суперечливими, однак достеменно відомо про те, що наявність іонів Fe^{3+} знижує вихід за струмом міді за рахунок перебігу в системі циклічного окисно-відновного процесу за реакціями (1.4, 1.5).

З метою реалізації комплексного дослідження були здійснені гальваностатичні поляризаційні вимірювання процесу катодного відновлення міді з одночасним визначенням виходу за струмом. Використовували малорозчинний свинцевий анод, вкритий шаром його діоксиду, як це

здійснюють в гідрометалургії при електроекстракції міді. Гальваностатичний режим поляризації було обрано для даного дослідження з огляду на те, що процес електроекстракції міді виконують за постійного струму. В ході проведення поляризаційних вимірювань було встановлено, що потенціал мідного катода незалежно від складу розчину та величини накладеної густини струму стабілізується приблизно через 3 хв (Рис. 4.3). Тому поляризаційні криві будували за значеннями усталеного потенціалу після витримки катода під струмом протягом саме такого часу. Вміст міді та кислотність розчину обирались таким чином, щоб максимально наблизити їх до показників, які спостерігаються у вихідному реальному розчині електроекстракції міді. Типовий початковий склад гідрометалургійних розчинів, що отримують після вилуговування є наступним: 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 М H_2SO_4 . При зменшенні концентрації міді в розчині до 0,16 М, яку доцільно досягти при електроекстракції компактної міді, концентрація сульфатної кислоти в розчині стехіометрично зростатиме відповідно до рівнянь (1.2, 1.3) до 0,74 М.



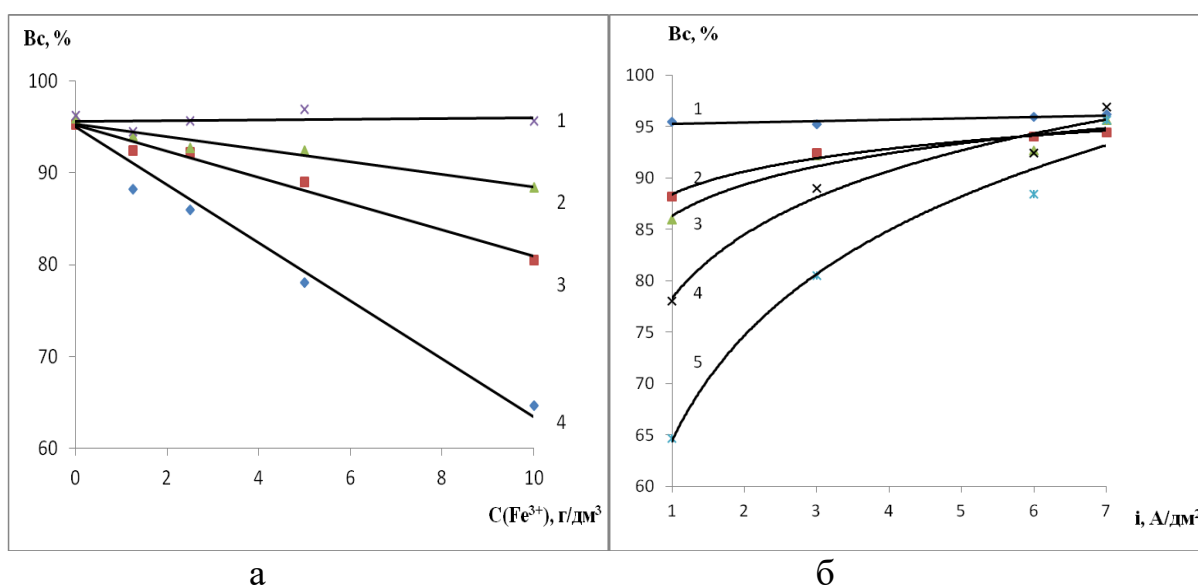
Склад розчину, М: 1 – 3 – 0,8 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 H_2SO_4 ; 4, 5 – 0,16 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,74 H_2SO_4 .

Рисунок 4.3 – Зміна катодного потенціалу в часі за постійної густини струму ($\text{A}/\text{дм}^2$): 1 – 1; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 0,5; 5 – 0,75

З рис. 4.3. видно закономірне зміщення потенціалу в електронегативний бік із зростанням густини струму та зменшенням концентрації іонів міді.

Результати дослідження впливу катіонів Fe^{3+} на катодний вихід за струмом міді (V_c), в широкому інтервалі концентрацій заліза та густин струму, представлені на рис. 4.4.

Як видно з рис. 4.4 при концентрації Fe^{3+} до $0,5 \text{ г/дм}^3$ вихід за струмом процесу електрохімічного відновлення міді не залежить від густини струму і складає близько 96 %. Відхилення виходу за струмом від теоретичних 100 % може бути пов'язане з інтенсивним перебігом реакції відновлення кисню, який виділяється на діоксидно-свинцевому аноді і конвекційним потоком доставляється до поверхні катода.



а) густина струму, А/дм^2 : 1 – 7; 2 – 6; 3 – 3; 4 – 1.

б) вміст Fe^{3+} (г/дм^3): 1 – $0 \div 0,5$; 2 – 1,25; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 10.

Рисунок 4.4 – Залежність виходу за струмом від концентрації іонів Fe^{3+} (а) та густини струму (б) в $0,8 \text{ М CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$

При підвищенні концентрації іонів заліза V_c суттєво знижується, особливо при невеликих густинах катодного струму (рис 4.4 а). Отриманий лінійний характер залежностей $V_c - C(\text{Fe}^{3+})$ за постійної густини струму узгоджується з даними, наведеними в роботі [30], та пояснюється дифузійним контролем процесу електровідновлення іонів заліза (III) до заліза (II).

Збільшення сумарної густини струму призводить до зменшення частки струму, яка йде на побічний процес відновлення іонів Fe^{3+} і відповідного зростання V_c . При густині струму 7 А/дм^2 вихід за струмом досягає 96 % (рис.

4.4. б) при всіх досліджуваних концентраціях заліза в розчині, як і у відсутності Fe^{3+} .

На основі даних хроновольтметричних залежностей, частина з яких представлена на рис.3.3, та виходу за струмом міді було побудовано гальваностатичні сумарні та парціальні катодні поляризаційні криві основного та побічного процесів (рис.4.5, 4.6).

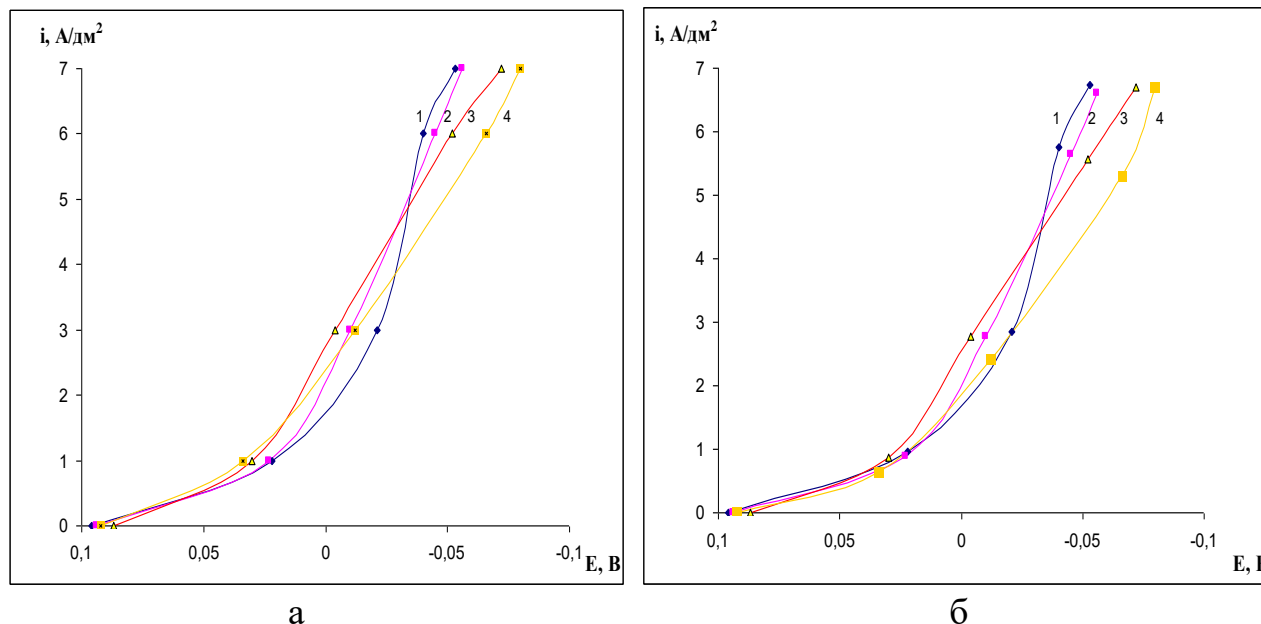


Рисунок 4.5 – Гальваностатичні катодні поляризаційні криві відновлення міді (а – сумарні, б – парціальні) в розчині 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; рН 0,8, вміст Fe^{3+} , г/дм³: 1 – 0÷0,5; 2 – 1,25; 3 – 2,5; 4 – 10

Як видно з рис. 4.5, вплив іонів Fe^{3+} на процес катодного виділення міді є складним і залежить від величини наведеної робочої густини струму та концентрації заліза (III) в розчині. При катодній густині струму до 4 А/дм² та концентрації іонів Fe^{3+} до 2,5 г/дм³ спостерігається деполяризація катодного процесу (рис. 4.5 а). При подальшому збільшенні густини струму ефект деполяризації зникає і виникає інгібування процесу катодного відновлення міді. При підвищенні концентрації іонів Fe^{3+} до 10 г/дм³ деполяризація взагалі відсутня.

Парціальні криві відновлення міді, отримані з урахуванням виходу за струмом (рис. 4.5 б), свідчать про деполяризацію або інгібування саме процесу електровідновлення іонів міді (II). Отже, іони заліза можуть викликати як

прискорення, так і гальмування процесу електроосадження міді. Подібні ефекти відмічалися в роботах [144, 145]: при вмісті Fe^{3+} 0,1 г-йон/дм³ (0,03 г/дм³): відбувається деполяризація катодного процесу електровідновлення міді до густини струму 2 А/дм², а після 3 А/дм² – інгібування. Причиною деполяризації вважають [146] «зміщення катодного процесу в бік утворення іонів Cu^+ ».

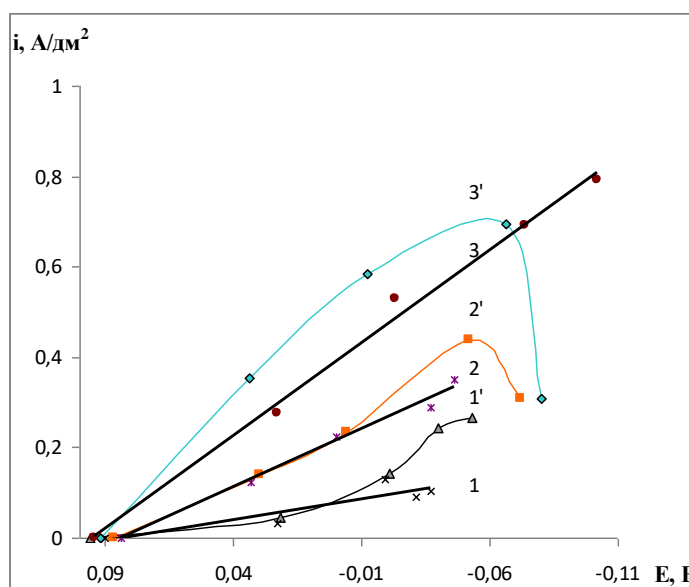
Дійсно, процес електровідновлення іонів Cu^{2+} перебігає в дві стадії:



Відповідно до [145] лімітуючою є стадія утворення проміжного продукту відновлення іонів міді – Cu^+ (3.1). Наявність у прикатодному шарі іонів Fe^{3+} , які є окисниками по відношенню до іонів Cu^+ , сприяє окисненню останніх і зниженню їх концентрації. Внаслідок цього, відповідно до принципу Ле-Шательє, рівновага реакції (4.3) зсувається в напрямку утворення продукту (Cu^+), тобто дана стадія перебігає швидше, що і відображується у деполяризації процесу електровідновлення іонів Cu^{2+} .

Інгібування катодного процесу за високих густин струму пояснюють [144] утворенням у прикатодному шарі гідратних сполук заліза (III), які адсорбуються на поверхні катода та сповільнюють процес електровідновлення міді.

Слід зазначити, що в атмосфері повітря катодний процес завжди супроводжується відновленням кисню. Тобто, паралельно відбуваються дві побічні реакції, і на основі отриманих даних не можна розділити окремий вклад та характер впливу електровідновлення іонів заліза (III) та кисню на катодний процес. Використання нерозчинного свинцевого анода підвищує вплив кисню у порівнянні з процесами з розчинним мідним анодом. Із підвищенням густини струму прискорюється виділення кисню на свинцевому аноді, транспортування його до катода і перемішування розчину. Останній фактор призводить до інтенсифікації всіх процесів, що перебігають з транспортними обмеженнями.



Вміст Fe^{3+} , г/дм³: 1, 1' – 0; 2, 2' – 2,5; 3, 3' – 10. 1 – 3 – анод мідний, 1' – 3' – анод свинцевий.

Рисунок 4.6 – Парціальні поляризаційні криві відновлення кисню та заліза в розчинах 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 М H_2SO_4

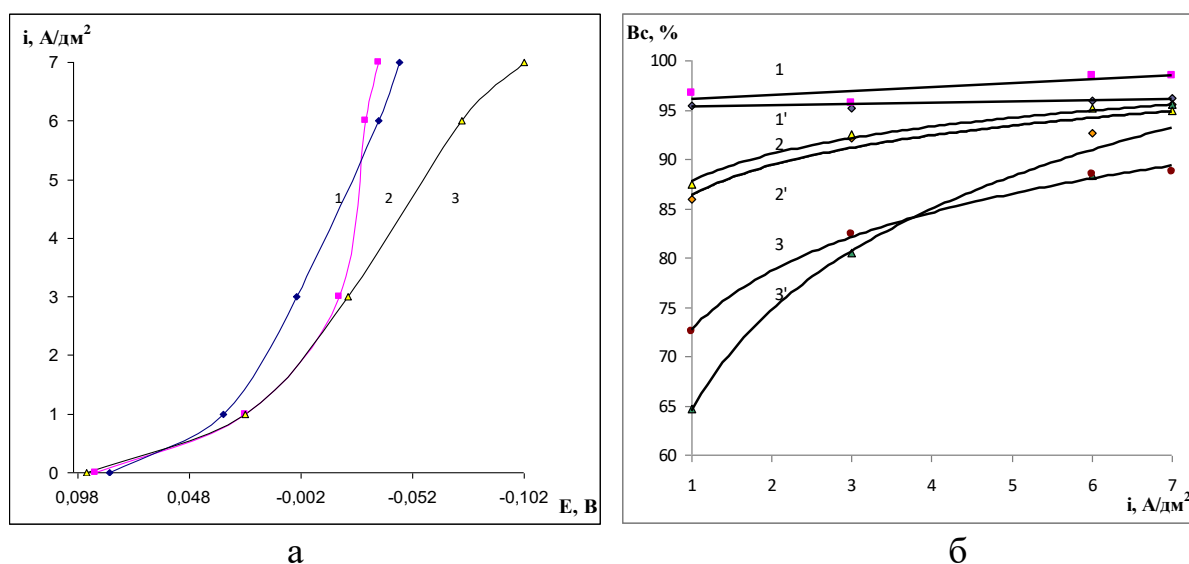
Парціальні криві побічного катодного процесу, наведені на рис. 4.6, відображають суму реакцій відновлення кисню та іонів заліза, причому обидві повинні перебігати з граничною швидкістю, яка залежить від інтенсивності перемішування розчину. В системі зі свинцевим анодом (рис.4.6, лінії 1' – 3') зі збільшенням робочої густини струму до певної величини (до густини струму, які відповідають потенціалу -0,06 В) відбувається зростання струму побічного процесу. Причому, струм відновлення кисню, визначений за відсутністю іонів заліза, також зростає. Тобто, дійсно, пришвидшення виділення кисню на аноді збільшує граничні струми і прискорює побічні катодні процеси за рахунок інтенсифікації перемішування та насичення розчину киснем.

При подальшому підвищенні робочої густини струму до певної величини струм, що йде на побічні процеси, різко зменшується. Це падіння струму можна пов'язати із гальмуючим впливом газонаповнення електроліту на перебіг катодних процесів і екрануванням катода бульбашками кисню.

Таким чином, виділення кисню на свинцевому аноді спричиняє появу факторів, які мають протилежну дію на перебіг побічних процесів. Перемішування газом, підвищення концентрації кисню в розчині обумовлює

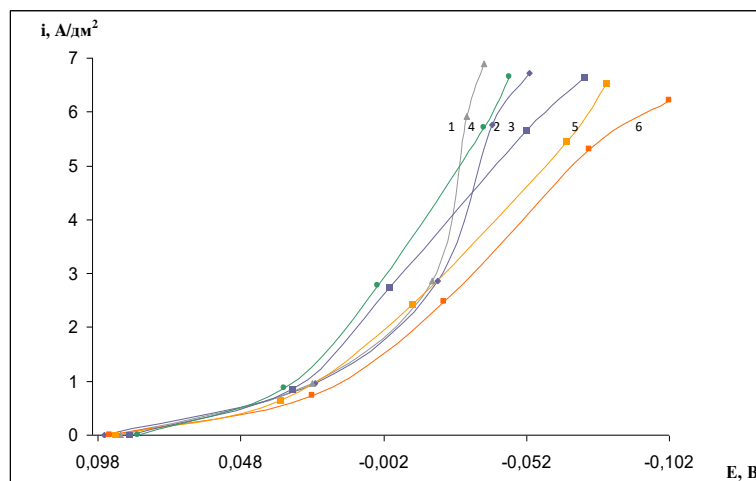
зростання граничних струмів відновлення кисню та іонів заліза. Газонаповнення розчину через екранування катода бульбашками газу призводить до гальмування катодних процесів. Тому парціальні криві побічного процесу проходять через максимум.

Для оцінки впливу на катодний процес кисню, що виділяється на свинцевому аноді, були здійснені додаткові дослідження в комірках з мідним розчинним анодом, результати яких представлені на рис. 4.7. В цьому випадку виключається перемішування розчину бульбашками кисню.



Вміст Fe^{3+} , г/дм³: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 10; 1-3 – анод мідний, 1' – 3' – анод свинцевий.

Рисунок 4.7 – Поляризаційні криві (а) та залежності виходу за струмом від густини струму (б) в розчинах 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 М H_2SO_4



Вміст Fe^{3+} , г/дм³: 1,2 – 0; 3,4 – 2,5; 5,6 – 10. 1, 4, 6 – анод мідний, 2, 3, 5 – анод свинцевий.

Рисунок 4.8 – Парціальні криві відновлення міді в 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pH 0,8.

Як видно з рис.4.7 а, поляризаційні криві мають аналогічний характер з отриманими в комірці зі свинцевим анодом, при чому деполяризація катодного процесу при вмісті іонів Fe^{3+} $2,5 \text{ г/дм}^3$ є більшою і сягає 25 мВ при 3 А/дм^2 . Гальмування катодного процесу при концентрації Fe^{3+} 10 г/дм^3 та високих густинах струму є також більш вираженим і сягає 50 – 75 мВ. Таким чином, за відсутності процесу виділення кисню вплив заліза посилюється, що підтверджують парціальні криві осадження міді (рис.4.8).

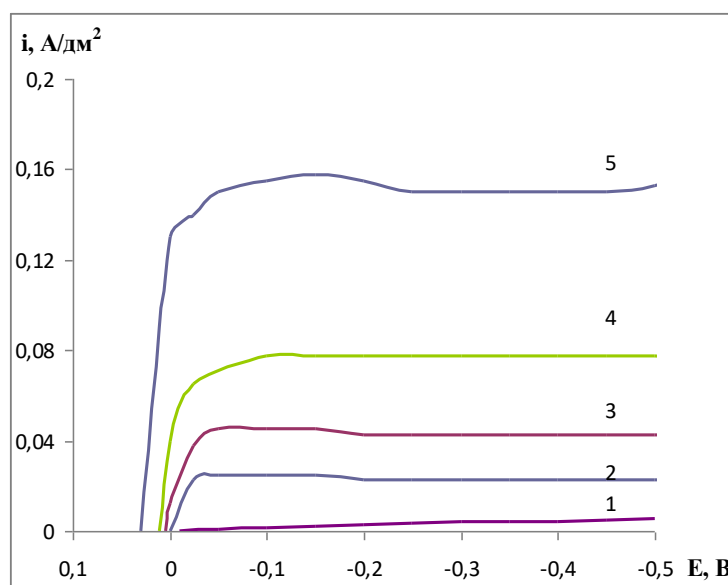
Порівняння катодних парціальних кривих відновлення міді, отриманих із мідним та свинцевим анодами (рис. 4.8), показує, що в разі свинцевих анодів відбувається уповільнення процесу при великих густинах струму за відсутності заліза та при концентрації Fe^{3+} $2,5 \text{ г/дм}^3$. Це може бути обумовленим блокуванням поверхні катода виділеним киснем, яке призводить до зменшення істинної робочої поверхні катода та до зростання поляризації. Причиною гальмування може бути також посилення побічного катодного процесу електровідновлення кисню; тоді частка густини струму, що йде на основний процес зменшується, що узгоджується з даними V_c на рис.4.7.б.

У випадку значної концентрації заліза ($10 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$) взаємне розташування кривих змінюється на протилежне: швидкість осадження міді є більшою при використанні свинцевих анодів (криві 5,6 на рис. 4.8.б). Це означає, що гальмівний вплив іонів Fe^{3+} , який проявляється при високих їх концентраціях, послаблюється при перерозподілі побічного процесу на користь відновлення кисню.

Вихід міді за струмом дещо вищий при використанні мідних анодів, ніж свинцевих, крім випадку великої концентрації іонів заліза та високих густин струму (рис.4.7 б). Парціальні криві побічного процесу в разі мідних анодів свідчать про зростання його швидкості з підвищенням робочої густини струму (або із зміщенням потенціалу в напрямку негативних значень), хоча і в меншій мірі, ніж в разі свинцевих анодів. Зростання граничного струму у відсутності перемішування розчину киснем потребує пояснень. Поляризаційні залежності, отримані в фонових розчинах, де мідний купорос замінений на еквімолярну

кількість сульфату натрію, демонструють, що у відсутності іонів міді в розчині граничний струм побічного процесу є сталим (рис.4.9.). Величини струмів у фоновому розчині є значно меншими, ніж при осадженні міді, тому виділення кисню на аноді перебігає з малою швидкістю. Отже зростання струму побічного процесу пов'язано з перебігом електроосадження міді, напевне, через виникнення конвективного масопереносу. Крім того, оскільки концентрація кислоти в досліджуваному розчині мала, то виникає також екзальтаційний ефект: прискорення міграції іонів заліза при зростанні градієнта електричного поля.

Перетин кривих $V_c - i$ при концентрації Fe^{3+} 10 г/л (рис. рис.4.7 б) і струмові ~ 4 А/дм² узгоджується з різким падінням парціального струму побічного процесу (рис.4.6). При подальшому підвищенні робочої густини струму V_c є вищим при використанні свинцевих анодів, ніж мідних, тобто, кисень починає перешкоджати перебігу реакції $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$.



Вміст Fe^{3+} , г/дм³: 1 – 0; 2 – 1,25; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 10. Анод свинцевий.

Рисунок 4.9 – Поларизаційні криві на мідному катоді в розчинах 0,8 М $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + 0,3М H_2SO_4

Таким чином, домішки іонів заліза в електроліті можуть суттєво зменшувати вихід міді за струмом та по-різному впливають на поляризацію електроосадження міді в залежності від концентрації Fe^{3+} та робочої густини

струму. Величина V_c обернено пропорційна концентрації Fe^{3+} і падає при зниженні робочої густини струму. В процесі електроекстракції концентрація іонів міді знижується, що обумовлює необхідність використання невеликих густин струму з метою збереження компактності катодних осадів міді. Можна припустити, що в цих умовах навіть незначна концентрація заліза (до $0,5 \text{ г/дм}^3$) може негативно впливати на вихід міді за струмом. Однак, проведені дослід у розчині з вмістом $0,16 \text{ М CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $0,74 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ показали, що при концентрації іонів Fe^{3+} до $0,5 \text{ г/дм}^3$ та густинах струму $0,5 - 1 \text{ А/дм}^2$ V_c становить близько 96 %. Тобто, наявність оптимального вмісту іонів заліза (III) у розчині не буде суттєво знижувати вихід за струмом міді навіть при глибокому вилученні металу.

4.2.2. Вплив хлорид іонів на процес електроосадження міді

Літературні дані з практики гідрометалургійних підприємств [1] свідчать, що наявність в розчині більше $0,5 \text{ г/л}$ хлорид іонів може сприяти утворенню в прикатодному шарі нерозчинного монохлориду міді, який погіршуватиме якість катодного осаду і викликати додаткові втрати металу. З огляду на це, було досліджено вплив хлорид іонів на процес катодного електровідновлення міді саме при такій концентрації.

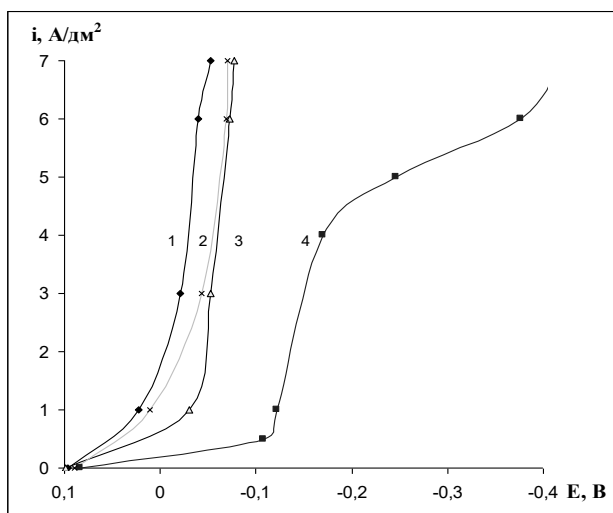
Встановлено, що наявність в розчині відповідної кількості хлорид іонів не викликає зменшення виходу за струмом, а отже значне утворення монохлориду міді в прикатодному шарі, що могло б спричинити додаткових втрат металу [1] не відбувається.

Катодні поляризаційні вимірювання показали, що при концентрації хлорид іонів в розчині $0,5 \text{ г/дм}^3$ спостерігається деполаризація катодного осадження міді на $20 - 40 \text{ мВ}$, що пояснюється [147] адсорбцією на поверхні катода хлорид іонів. Негативно заряджені іони Cl^- електростатично притягують катіони міді, тим самим збільшують їх концентрацію на межі електрод-розчин і пришвидчують розряд. З іншого боку, утворення на поверхні катода

адсорбованого шару малорозчинного CuCl може сприяти вирівнюванню його поверхні.

4.2.3 Вплив цільових добавок – іонів кобальту та желатину на катодний процес осадження міді

Іони кобальту (II) у вигляді сульфату гептагідрату кобальту вводять в розчини електроекстракції міді, у першу чергу, з метою стабілізації роботи свинцевих анодів та зменшення їх ерозійного руйнування. Відомі також літературні дані, які свідчать про позитивний вплив іонів Co^{2+} на морфологію катодних осадів міді. Додавання іонів кобальту робить структуру катодних осадів компактною міді більш щільно упакованою та дрібнокристалічною, проте причини цього явища не вказуються. З метою виявлення впливу іонів кобальту в досліджуваній системі були проведені поляризаційні вимірювання у розчинах сульфату міді з різною концентрацією іонів Co^{2+} , результати яких приведені на рис. 4.10.



Вміст добавок, г/дм^3 : 1 – 0; 2 – 0,5÷2,5 Co^{2+} ; 3 – 0,5 Co^{2+} + 0,5 Fe^{3+} ; 4 – 0,5 Co^{2+} + 0,5 Fe^{3+} + 0,015 желатину. Анод – хімічно-чистий свинець.

Рисунок 4.10 – Гальваностатичні катодні поляризаційні криві в 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} = 0,8$.

При введенні в розчин іонів кобальту концентрацією 0,5 г/дм^3 спостерігається гальмування процесу катодного відновлення міді, причому, чим вищою є густина струму, тим більшим є зсув потенціалу катода у негативну

сторону по відношенню до кривої без добавок. Збільшення концентрації іонів кобальту (II) до $2,5 \text{ г/дм}^3$ не призводить до подальшого зростання катодної поляризації (рис.4.10, крива 2). Таке явище можна пояснити адсорбцією кобальтовмісних сполук або іонів кобальту на поверхні катода, а при вмісті $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}^{2+}$ вже досягається гранична поверхнева концентрація даних сполук.

Отже, на відміну від іонів заліза, іони кобальту гальмують електроосадження міді у всьому досліджуваному діапазоні густин струму. Суміш катіонів $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ та $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}^{2+}$ (рис. 4.10 крива 3) призводить до подальшого збільшення катодної поляризації, особливо при невеликих густинах струму. Підвищення катодної поляризації може призводити до подрібнення кристалічної структури осадів міді. З цієї точки зору введення суміші $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ та $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}^{2+}$ з метою покращення кристалічної структури та морфології катодного осаду повинно бути більш ефективним, ніж окреме введення сполук кобальту. А отже повне вилучення іонів заліза (III) з розчину після вилуговування перед екстракцією міді не є доцільним.

Більш суттєвий вплив, ніж катіони металів, на морфологію катодного осаду мають поверхнево-активні органічні речовини (ПАОР). Для суттєвого покращення якості катодного осаду міді та запобігання росту дендритів при електроекстракції міді застосовуються ПАОР типу гуари, агар-агару, модифікованого поліакриламід, желатину. В даній роботі для використання в якості ПАОР було обрано желатин через те, що він є найбільш доступною та дешевою речовиною, оскільки отримується з відходів переробки тваринних решток (вартість відповідних ПАОР на 28.06.2016 відповідно до матеріалів сайту [148] склала, грн./кг: желатин – 168; гуари (гуарової камеді) – 316; агар-агару – 715).

За літературними даними концентрація желатину (і інших такого роду ПАОР) в розчині не має перевищувати $0,025 \text{ г/дм}^3$. Однак на основі експериментальних досліджень з якості катодних осадів міді, отриманих при електроекстракції міді з використанням свинцевого нерозчинного анода, в даній роботі було встановлено, що концентрація желатину в розчині не має

перевищувати $0,015 \text{ г/дм}^3$. Зменшення оптимальної концентрації желатину пояснюється тим, що перемішування розчину в умовах електроекстракції посилює підведення до катода та включення добавки в структуру осаду. Занадто висока кількість включень органічної добавки погіршує структуру та зовнішній вигляд осаду.

Оскільки, як було показано, введення в розчин суміші катіонів Fe^{3+} та Co^{2+} може бути доцільним з точки зору покращення якості катодного осаду міді, цілком закономірним є дослідження сумарного впливу суміші цих катіонів з желатином на катодний процес.

Додавання в розчин суміші катіонів Fe^{3+} , Co^{2+} та желатину (рис. 4.10 крива 4) призводить до сильного інгібування процесу катодного відновлення міді. В діапазоні потенціалів $-0,150 \text{ В} \div -0,350 \text{ В}$ спостерігається розмитий граничний струм, початкове значення якого відповідає величині близькій до $4,5 \text{ А/дм}^2$. Таким чином, наявність суміші Fe^{3+} , Co^{2+} та желатину звужує інтервал робочих густин струму, однак таке значне зростання поляризації може сприяти утворенню гладких осадів міді. А отже, подальшим важливим дослідженням є встановлення впливу, домішок та цільових добавок на морфологію катодних осадів міді.

4.2.4 Дослідження впливу домішок та цільових добавок на морфологію катодних осадів міді

З метою встановлення впливу домішок та цільових добавок на морфологію катодних осадів міді було проведено ряд мікрофотографічних досліджень (рис. 4.11). Розрахункова товщина осадів міді, електроосаджених за густини струму $4,5 \text{ А/дм}^2$, становила 25 мкм . Густина струму обрана поблизу граничної для розчину з наявністю желатину (крива 4, рис. 4.10.).

В розчині без домішок було отримано світло рожевий матовий осад міді. Мікрофотографування зразку цього осаду показало, що його структура є крупнокристалічною і вкрита поодинокими сферолітами (рис. 4.11. а).

Додавання іонів Fe^{3+} (до 2 г/дм^3) призводить до незначного подрібнення кристалічної структури та до зникнення сферолітів (рис. 4.11. б), що пояснюється блокуванням росту окремих кристалів за рахунок переважного відновлення іонів Fe^{3+} на активних центрах – виступаючих ділянках зародків [45]. Отже підтверджено, що наявність у робочому розчині іонів заліза (III) не викликає погіршення структури катодного осаду, а навпаки сприяє утворенню більш дрібнозернистих осадів.

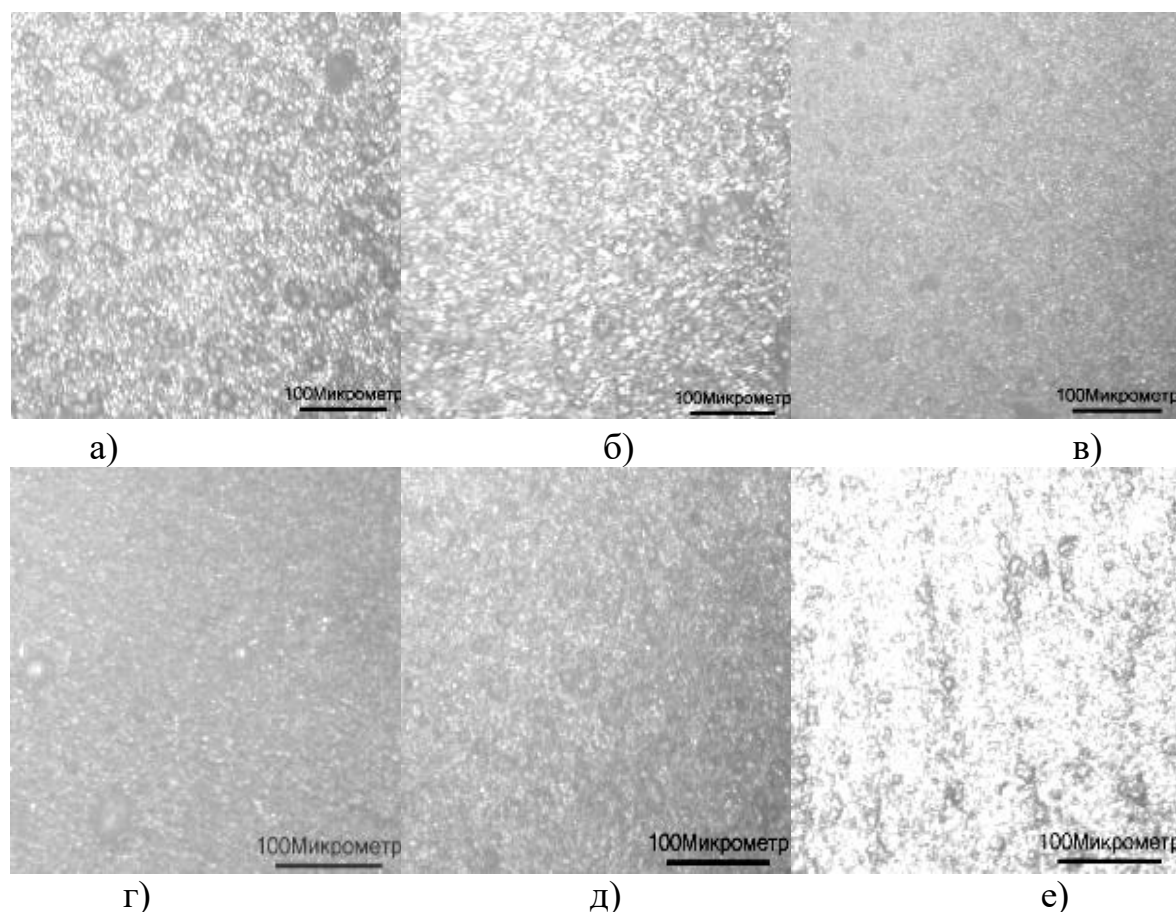


Рисунок 4.11 – Морфології катодних осадів міді, отримані в розчинах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $0,8 \text{ М}$, $\text{pH} = 0,8$, з додаванням домішок, г/дм^3 : а) – без домішок; б) – 2 Fe^{3+} ; в) – $0,5 \text{ Co}^{2+}$; г) – $0,5 \text{ Cl}^-$; д) – $0,5 \text{ Co}^{2+}$ та 1 Fe^{3+} ; е) – $0,5 \text{ Co}^{2+}$, $0,5 \text{ Fe}^{3+}$ та $0,015$ желатину.

Введення в розчин кобальту (рис. 4.11. в) призводить до суттєвого подрібнення структури осаду міді, що пояснюється зростанням поляризації виділення міді, як це видно з рис. 4.7 (крива 2). Позитивний вплив на морфологію катодного осаду мають також хлорид аніони, які пригнічують ріст сферолітів та вирівнюють структуру катодного осаду міді (рис. 4.11 г.) за

рахунок адсорбованого шару монохлориду міді. Суміш катіонів заліза і кобальту (рис. 4.11 д.) має таку ж дію на структуру катодного осаду, як індивідуальні добавки кобальту або хлорид іонів.

Введення суміші катіонів заліза (III), кобальту (II) та желатину (рис. 4.11 е.) призводить до утворення блискучого дрібнокристалічного осаду. Зазвичай, чим компактніший та гладкіший осад, тим вища його чистота. Це пов'язано з меншою вірогідністю включення в катодну структуру анодного шламу, що може утворюватись при роботі свинцевих анодів, заноситись до катода та зчіплюватись з нерівностями на його поверхні.

4.3 Дослідження впливу іонів феруму (III) та кобальту (II) на анодний процес

При електроекстракції міді з використанням свинцевого анода на ньому перебігає процес виділення кисню за реакцією (1.1). В літературі є відомості, що катіони металів підгрупи заліза мають деполяризуючу дію по відношенню до анодного процесу виділення кисню на діоксидно-свинцевому електроді. Надалі було проведено дослідження впливу катіонів заліза (III) та кобальту (II) на анодний процес в широкому діапазоні концентрацій (рис. 4.12, 4.13). Було встановлено, що чим вищою є концентрація заліза, тим сильнішою є деполяризація процесу, яка при вмісті катіонів Fe^{3+} 0,5 г/дм³ складає 50 – 40 мВ, а при 10 г/дм³ Fe^{3+} - 75 – 60 мВ. Причому, чим меншою є анодна густина струму, тим вищою є деполяризація анодного процесу.

Деполяризацію анодного процесу окислення води за умови введення іонів металів групи заліза пояснюють їх медіаторною дією [101, 103]. В цих роботах показано, що в сульфатнокислих розчинах на діоксидно-свинцевому аноді сповільненою стадією процесу виділення кисню є каталітична десорбція атомарного кисню (рекомбінація). Катіони металів групи заліза можуть утворювати на поверхневі анода комплекси з атомарним киснем, внаслідок чого

сила зв'язку між адсорбованим атомарним киснем та поверхнею зменшується та полегшується його десорбція.

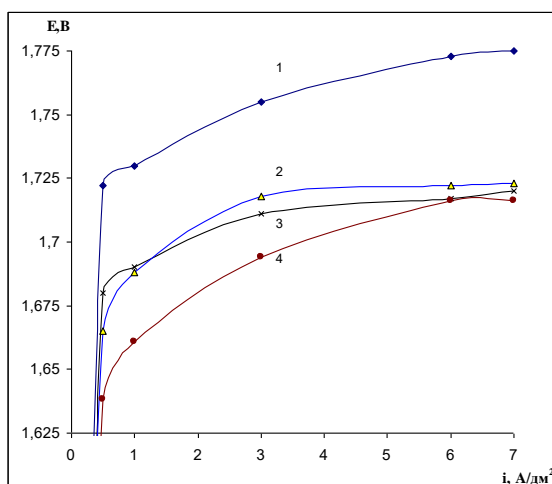


Рисунок 4.12 – Гальваностатичні анодні поляризаційні криві в розчинах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,8 М, рН – 0,8 з додаванням Fe^{3+} г/дм³: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 2,5; 4 – 10

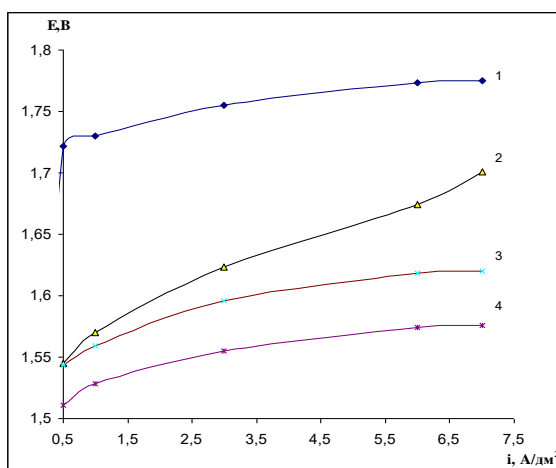


Рисунок 4.13 – Гальваностатичні анодні поляризаційні криві в розчинах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,8 М, рН – 0,8 з добавками, г/дм³: 1 – 0; 2 – 0,5 Co^{2+} ; 3 – 0,5 Fe^{3+} + 0,5 Co^{2+} ; 4 – 2,5 Co^{2+} .

Введення в розчин 0,5 г/дм³ Co^{2+} спричиняє деполяризацію анодного процесу на 70 – 170 мВ, причому, чим вищою є анодна густина струму, тим меншою є деполяризація анодного процесу.

При додаванні в розчин 2,5 г/дм³ Co^{2+} деполяризація анодного процесу у досліджуваному діапазоні густин струму є сталою і складає близько 200 мВ.

Очевидно, такий вміст іонів кобальту є достатнім для перешкоджання елімінуючій дії процесу виділення кисню на деполяризуючий ефект поверхневих комплексних сполук кобальту.

Порівняння отриманих даних, наведених на рис.4.12 та 4.13, приводить до висновку, що сполуки кобальту мають сильнішу деполяризуючу дію по відношенню до процесу виділення кисню, ніж заліза. Подібні дані були отримані для систем з розчинами сульфату амонію [103].

Введення в розчин суміші $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Co}^{2+}$ та $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ призводить до сталості значень деполяризації анодного потенціалу у всьому досліджуваному діапазоні густин струму на рівні 170 мВ (крива 4, рис. 4.13). Таким чином, при додаванні суміші катіонів заліза(III) та кобальту(II) спостерігається нерівномірний адитивний ефект на деполяризацію анодного процесу [149].

Отже, дослідження впливу домішок на процес електроекстракції міді показало наступне. Наявність у розчині іонів заліза (III) дещо покращує морфологію катодного осаду міді та при концентрації до 1 г/дм^3 мало впливає на вихід за струмом міді, а також зменшує поляризацію анодного виділення кисню на 50 – 75 мВ. Введення у розчин іонів кобальту стимулює утворення гладких дрібнокристалічних осадів міді та викликає деполяризацію анодного процесу виділення кисню на 150 – 200 мВ. Суміш катіонів Co^{2+} та Fe^{3+} викликає адитивний деполяризуючий ефект. Додаток желатину сприяє утворенню блискучих гладких катодних осадів і значною мірою інгібує катодний процес відновлення міді, однак обмежує інтервал робочих густин струму до $4,5 \text{ А/дм}^2$.

Значна концентрація іонів заліза (III) та хлоридів має негативний вплив на процес електроекстракції, що обумовлює необхідність розробки способу вилуговування руди, який би забезпечував їх мінімальний вміст у розчині.

4.4 Визначення кількості іонів заліза в розчинах вилуговування руди

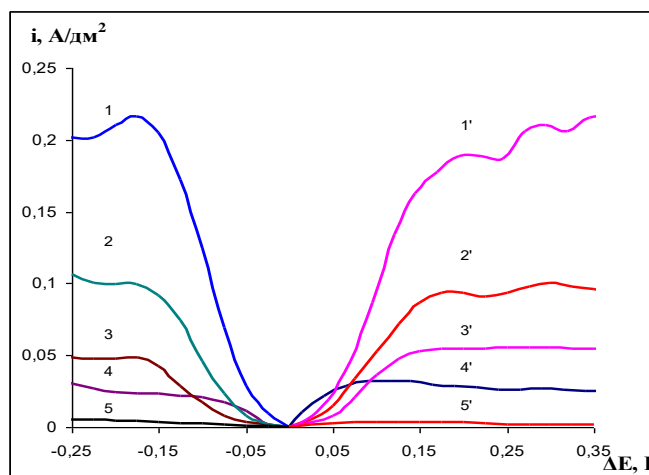
Безпосередньо вилуговуванням карбонатних оксидних руд можуть бути отримані мідьвмісні розчини, які придатні для електрохімічної екстракції міді.

Широко розповсюдженим є сульфатнокисле вилуговування. Сульфатна кислота є найбільш дешевим та доступним агентом для вилуговування, крім того процес електроекстракції з сульфатних розчинів дозволяє використовувати дешеві та прості в експлуатації свинцеві аноди, у порівнянні з анодами типу ОРТА, необхідних для електроекстракції металів з нітратних розчинів. З огляду на це, саме розчини сульфатної кислоти були обрані для переведення міді з руди у розчин при виконанні даної роботи.

Відповідно до даних хімічного аналізу у руді в значній кількості міститься оксид заліза (III), який при сульфатно-кислому вилуговуванні буде розчинятись і переходити в розчин. Разом з тим, внаслідок перебігу реакцій (4.1) та (4.2) в розчині можуть з'являтися іони заліза(II) та хлорид іони. У попередніх підрозділах показано, що присутність значної кількості іонів заліза в розчині буде знижувати вихід за струмом міді. Максимально допустима концентрація іонів заліза (III) в розчині не повинна перевищувати 1 г/дм^3 (оптимум - $0,5 \text{ г/дм}^3$), яку, очевидно, можна отримати шляхом вилуговування руди до досягнення кислотності екстракту pH 2-3, за якої іони заліза (III) будуть утворювати гідратні малорозчинні сполуки.

З метою реалізації контролю вмісту іонів заліза в гідрометалургійних розчинах електроекстракції міді необхідною є розробка методики визначення їх концентрації. В даній роботі кількості іонів заліза (II) та (III) пропонується визначати на основі калібрувальних графіків – залежностей величин граничних струмів від концентрації іонів заліза, отриманих з використанням поляризаційних потенціодинамічних кривих у модельних розчинах з відомою концентрацією іонів заліза (рис.4.14). Досліди були виконані в розчинах $0,8 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, які додатково містили $10 \div 30 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Попередньо було встановлено, що зміна концентрації кислоти у зазначених межах не впливає на величини граничних струмів. Криві побудовані в координатах густина струму – поляризація, оскільки стаціонарний потенціал платини в певній мірі залежить від концентрації та заряду іонів заліза.

Для здійснення аналізу обрано області потенціалів, де окислення або відновлення іонів заліза буде відбуватись на граничному струмі із дифузійними обмеженнями. Тоді величина граничного струму відповідно до закону Фіка буде прямо пропорційною концентрації реагуючих іонів.



Вміст $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,8 М, H_2SO_4 – $10 \div 30$ г/дм³.

Рисунок 4.14 – Поляризаційні криві відновлення Fe^{3+} (1 – 5) та окислення Fe^{2+} (1' – 5') на платині в розчинах з вмістом заліза, г/дм³: 1 – 10; 2 – 5; 3 – 2,5; 4 – 1,25; 5 – 0; 1' – 8; 2' – 4; 3' – 2; 4' – 1; 5' – 0.

Як видно з рис.4.14., на поляризаційних кривих спостерігається чітко виражений граничний струм, який незначною мірою розмивається при найбільших досліджуваних концентраціях іонів заліза. Стабілізація значень граничного струму окислення іонів Fe^{2+} відбувається за накладеної анодної поляризації 0,3 В, а відновлення Fe^{3+} при катодній поляризації -0,175 В. Саме за таких значень поляризацій були обрані величини граничних струмів для побудови калібрувальних графіків, що представлені на рис. 4.15.

Графік залежності граничної густини струму окислення іонів Fe^{2+} апроксимується лінійним рівнянням ($R^2 = 0,999$):

$$i_L = 0,0255 \cdot C(\text{Fe}^{2+}), \quad (4.5)$$

а відновлення іонів Fe^{3+} відповідно ($R^2 = 0,9987$):

$$i_L = 0,021 \cdot C(\text{Fe}^{3+}). \quad (4.6)$$

Близькість коефіцієнтів кореляції до одиниці підтверджує застосовність отриманих калібрувальних графіків для визначення вмісту заліза в розчинах вилуговування.

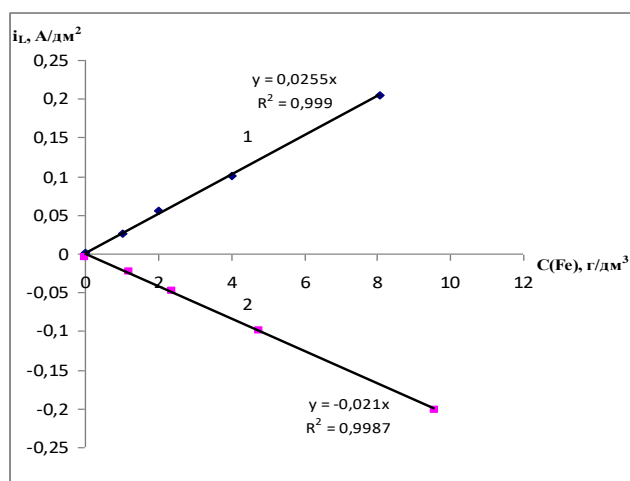


Рисунок 4.15 – Залежності граничних струмів окислення іонів Fe^{2+} (1) та відновлення іонів Fe^{3+} (2) в підкислених розчинах 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Фонові струми, отримані в розчинах, що не містять іонів заліза, є настільки малими у порівнянні зі струмами окислення та відновлення іонів заліза, що не впливають на лінійний характер калібрувальних кривих.

4.5 Розробка способу вилуговування руди

Інтенсивний перехід іонів заліза (III) в розчин при вилуговуванні руди відбувається при високих значеннях кислотності. При $\text{pH} \geq 2$ починається осадження гідроксидів заліза, тому можна припустити, що для зменшення кількості іонів заліза, які переходять в розчин при вилуговуванні доцільно досягти приблизно такого кінцевого значення кислотності.

Первинний дослід з вилуговування здійснювали наступним чином. До 100 г подрібненої руди, поміщеної в конічну колбу додали 250 см³ розчину сульфатної кислоти із концентрацією 90 г/дм³. Перехід у розчин міді з руди супроводжувався виділенням газу – діоксиду вуглецю, який утворюється при розчиненні карбонатів. Після припинення реакції газовиділення (CO_2) на дні колби лишились рештки мідьвмісних сполук синього кольору, тому до колби

додали ще 80 см³ розчину сульфатної кислоти та через дві години здійснили вимірювання кислотності, яке показало рН 1,3. Після додавання у розчин 20 г свіжої порції руди та витримки протягом ще двох годин кислотність зменшилась до рН 1,7. Результати титрування на мідь показали, що концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в розчині складає близько 156 г/дм³.

Надалі в отриманому розчині за запропонованою методикою було здійснено визначення концентрації іонів заліза (II) та (III). Отримані в досліджуваному розчині поляризаційні криві представлені на рис. 4.16.

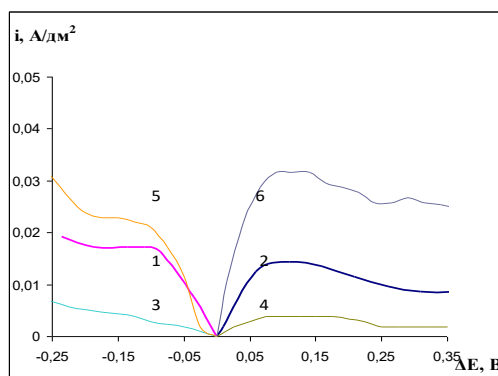


Рисунок 4.16 – Катодна 1 та анодна 2 поляризаційні криві в розчині вилуговування карбонатної руди. 3 катодна та 4 анодна криві в модельному розчині 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 М H_2SO_4 , 5 – катодна в модельному розчині з вмістом Fe^{3+} 1,25 г/дм³, 6 – анодна в модельному розчині з вмістом Fe^{2+} 1 г/дм³.

Граничні густини струму відновлення іонів заліза (II) та окислення заліза (III), отримані в розчині вилуговування, не перевищують значень, отриманих для концентрацій 1 г/дм³ у модельних розчинах (рис.4.16). Розрахунок концентрацій за рівняннями (4.5, 4.6) та за калібрувальними графіками показав, що у розчині вилуговування міститься близько 0,8 г/дм³ іонів Fe^{3+} та близько 0,5 г/дм³ Fe^{2+} . Такий вміст іонів Fe^{3+} є цілком допустимим для збереження високої струмової ефективності процесу електроекстракції міді.

Апробацію запропонованого способу вилуговування здійснювали в обертовому дзвоноподібному лабораторному агітаторі (рис. 2.1)

Відповідно до даних хімічного аналізу досліджувана руда може містити близько 38 % оксиду міді (28 % міді), тому в обраній наважці (500 г) може міститись 140 г міді (2,2 моль), на вилуговування якої необхідна відповідна

кількість сульфатної кислоти. У випадку, коли для вилуговування обраної наважки взяти один дм^3 2,2 М розчин сульфатної кислоти, може виникнути проблема пересичення пульпи мідним купоросом та його викристалізовування. Тому, в даній роботі було запропоновано здійснювати вилуговування менш концентрованим розчином сульфатної кислоти 90 г/дм^3 (0,92 М) у декілька етапів. За умови такої, концентрації на вилуговування може піти близько 2 – 2,5 дм^3 розчину.

Максимальна місткість лабораторного агітатора складає близько 1 дм^3 , при наявності 500 г руди у нього заливали 0,9 дм^3 розчину кислоти та здійснювали вилуговування. Через одну годину, при досягненні кислотності розчину $\text{pH} \approx 2$, процес вилуговування зупиняли, оскільки газовиділення з пульпи майже припинялось, що свідчило про значне сповільнення реакції розкладу карбонатних сполук міді. Отриманий розчин обережно декантували, піддавали відстоюванню та фільтрації.

До залишків пульпи, отриманих після першого етапу вилуговування, додавали свіжу порцію 0,9 дм^3 розчину 90 г/дм^3 сульфатної кислоти та продовжували вилуговування. Досягнення $\text{pH} \approx 2$ та значне припинення газовиділення спостерігалось через дві години. Після чого отриманий екстракт знову відділяли від пульпи.

З метою остаточного вилучення міді із найбільш крупної фракції до залишків руди додавали 0,2 дм^3 розчину 90 г/дм^3 сульфатної кислоти та лишали на 12 год. Після закінчення процесу вилуговування та відділення останньої порції екстракту, рудний залишок промивали 0,5 дм^3 води, з отриманням відповідного об'єму насичених за міддю промивних вод, які після фільтрації змішували з екстрактом.

Отриманий екстракт аналізували на вміст іонів хлору методом диференціювання залежності потенціалу срібного електрода від об'єму титранту - 0,05 М AgNO_3 (рис. 4.17). Пробу екстракту об'ємом 25 см^3 розбавляли водою у відношенні 1:10.

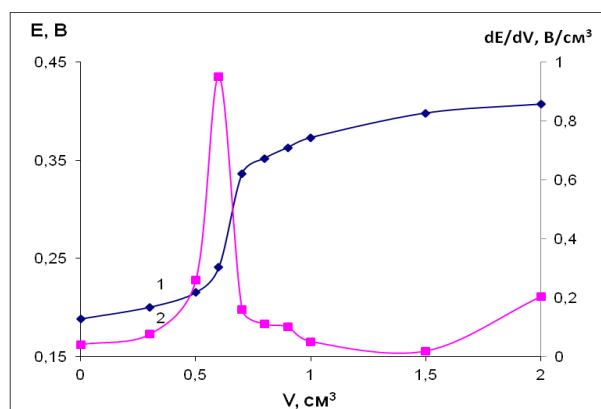


Рисунок 4.17 – Графіки залежності потенціалу срібного електрода (E, В) – 1 та похідної (dE/dV) – 2 від об'єму доданого титранту (V, см³)

На рис.4.17. (лінія 2) показано, що точка еквівалентності (максимум залежності) відповідає об'єму нітрату срібла 0,6 см³, який відповідає концентрації хлорид іонів в екстракті близько 0,43 г/дм³.

Аналогічні дослід з сульфатнокислотного вилуговування карбонатної руди проводили для декількох проб. Різниця між концентраціями міді в отриманих розчинах вказує на те, що компоненти в руді розподілені не рівномірно (табл. 4.3).

Отже досліджувана руда є багатою на мідь, оскільки, як показали розрахунки, вміст останньої в руді варіюється в межах 10 – 25 мас.%. В результаті сульфатно-кислого вилуговування руди були отримані екстракти з концентрацією міді та вмістом домішок, які дозволяють здійснювати електроекстракцію міді у компактному вигляді [104] без залучення високовартісного процесу рідинної екстракції з метою очищення та концентрування розчину.

Отже, шляхом запропонованого способу стадійного вилуговування із контролем значення рН можна досягти концентрацій іонів Fe^{3+} в екстракті близько 0,4 – 0,8 г/дм³, які допустимі для подальшої електрохімічної екстракції міді з високим виходом за струмом. Мінімальне значення кислотності для забезпечення такого вмісту іонів Fe^{3+} становить близько рН 1,8.

Таблиця 4.3 – Дані дослідів з вилуговування руди

Проба №1		Проба №2		Проба №3	
Маса проби руди, г	100	Маса проби руди, г	2000	Маса проби руди, г	2000
Концентрація розчину сульфатної кислоти, дм^3	90	Концентрація розчину сульфатної кислоти, дм^3	90	Концентрація розчину сульфатної кислоти, дм^3	90
Об'єм розчину сульфатної кислоти, дм^3	0,33	Об'єм розчину сульфатної кислоти, дм^3	8	Об'єм розчину сульфатної кислоти, дм^3	8
Об'єм екстракту, дм^3	0,32	Об'єм екстракту, дм^3	9,5	Об'єм екстракту, дм^3	9,5
Кислотність екстракту, pH	2,7	Кислотність екстракту, pH	1,7	Кислотність екстракту, pH	1,8
Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в екстракті, г/дм^3	156	Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в екстракті, г/дм^3	187	Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в екстракті, г/дм^3	209
Концентрація Fe^{2+} в екстракті, г/дм^3	0,5	Концентрація Fe^{2+} в екстракті, г/дм^3	0,5	Концентрація Fe^{2+} в екстракті, г/дм^3	0,1
Концентрація Fe^{3+} в екстракті, г/дм^3	0,8	Концентрація Fe^{3+} в екстракті, г/дм^3	0,8	Концентрація Fe^{3+} в екстракті, г/дм^3	0,4
Концентрація Cl^- в екстракті, г/дм^3	-	Концентрація Cl^- в екстракті, г/дм^3	0,426	Концентрація Cl^- в екстракті, г/дм^3	-

Висновки до розділу 4

1. На основі даних рентгеноструктурного аналізу встановлено якісний склад досліджуваної руди. Показано, що мідь знаходиться в руді переважно у вигляді карбонатів та силікатів. Дані кількісного рентгенофлюорисцентного аналізу показали, що досліджувана руда є багатою на мідь і може містити до 28 % міді. Основними сполуками, що можуть забезпечувати перехід шкідливих для електроекстракції міді домішок (іони заліза (III) та хлорид іони) є оксид заліза (III) та хлориди міді (I) та (II).

2. Відповідно до даних рентгенофлюорисцентного та рентгенструктурного аналізу зразків досліджуваної руди обґрунтовано вибір гідрометалургійного способу переробки руди з метою вилучення міді.

3. Виявлено, що максимально допустимий вміст іонів заліза (III) в гідрометалургійному розчині при електроекстракції міді, який би не призводив до значного зменшення катодного виходу за струмом міді, не має

перевищувати 1 г/дм^3 . Наявність такої кількості іонів заліза (III) в розчині не викликає суттєвого зниження виходу за струмом навіть при значному вилученні міді та погіршення морфології осадів.

4. Результати потенціометричного титрування розчинів вилуговування показали, що вміст хлорид іонів у екстракті є незначним і сягає $0,43 \text{ г/дм}^3$. Показано, що хлорид іони у концентрації до $0,5 \text{ г/дм}^3$ не викликають зниження виходу за струмом міді і погіршення структури катодних осадів міді, а навпаки, сприяють утворенню більш дрібнокристалічних осадів.

5. Запропоновано спосіб вилуговування досліджуваної руди шляхом порційного вилуговування 9% розчинами сульфатної кислоти із досягненням рівня кислотності в кінці процесу на рівні $\text{pH } 1,7 - 2,5$, який дозволяє забезпечити мінімально допустимий вміст іонів Fe^{3+} у гідрометалургійному розчині.

6. Встановлено, що наявність іонів Fe^{3+} у гідрометалургійному розчині сприяє незначному вирівнюванню поверхні катодного осаду міді, що зумовлюється перебігом процесу їх відновлення переважно на активних центрах – зародках сферолітів.

7. Виявлено позитивну дію суміші катіонів Fe^{3+} та Co^{2+} на процеси формування катодних осадів міді та анодного виділення кисню. Зокрема, виявлений адитивний деполяризуючий вплив суміші даних катіонів на анодний процес.

8. Показано, що використання суміші катіонів Fe^{3+} і Co^{2+} як цільової добавки дозволяє зменшувати вміст іонів кобальту в розчині, які вводяться з метою подовження строку служби анодів та покращення якості катодного осаду міді, однак є токсичними і мають мутагенну дію.

9. Обґрунтовано доцільність застосування в якості органічної добавки, що дозволяє отримати гладкі напівблискучі катодні осад міді, желатину, вміст якого не має перевищувати $0,015 \text{ г/дм}^3$.

5 РОЗРОБКА СПОСОБУ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ КОМПАКТНОЇ МІДІ

5.1 Розробка оптимального струмового режиму електрохімічної екстракції міді

В процесі електроекстракції концентрація іонів міді поступово зменшується в міру осадження її на катоді. Це обумовлює необхідність зниження у часі робочої густини струму з метою електроосадження якісних компактних осадів міді та запобігання утворенню крупнокристалічних дендритних або порошкоподібних осадів металу, формування яких знижуватиме чистоту отримуваного осаду та може призводити до короткого замикання.

Найпростіша технологія електроекстракції компактного металу передбачає ступінчасте (поетапне) зниження робочої густини струму відповідно зміні концентрації іонів міді в міру її вилучення з розчину [26, 38, 150 – 152]. Для розрахунків алгоритму зменшення максимально допустимої робочої густини струму i_p скористуємося позначеннями, наданими на рис. 5.1.

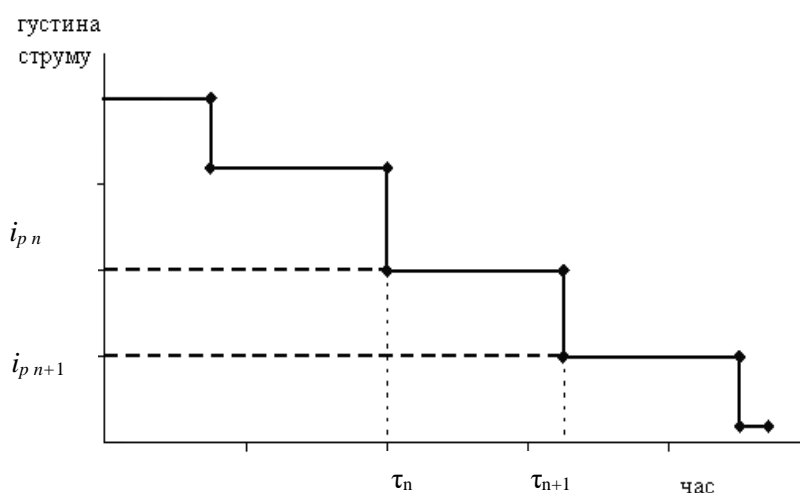


Рисунок 5.1 – Схематичне зображення ступінчастого зниження струму в процесі електроекстракції металу.

Щоб осад на катоді був щільним з мінімальними шорсткістю та кількістю дендритів, 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), тривалість якого $\Delta\tau = \tau_{n+1} - \tau_n$.

Маса міді Δm , осадженої за період часу $\Delta\tau$ при 100 %-вому виході за струмом, становить згідно закону Фарадея:

$$\Delta m = k \cdot i_{p\ n} \cdot S \cdot \Delta\tau, \quad (5.1)$$

де k – електрохімічний еквівалент міді: $k = 1,186$ г/(А·год); $i_{p\ n}$ – густина струму на n -нному етапі; S – площа катода.

При цьому зниження концентрації іонів міді ΔC в розчині з об'ємом V дорівнює:

$$\Delta C = C_n - C_{n+1} = \Delta m / V, \quad (5.2)$$

де C_n , C_{n+1} – концентрація металу на початку та в кінці даного етапу відповідно, n – порядковий номер етапу.

З рівнянь (5.1, 5.2) маємо формулу для розрахунку зниження концентрації металу в електроліті за період $\Delta\tau$:

$$\Delta C = \frac{k \cdot i_{p\ n} \cdot \Delta\tau \cdot S}{V}. \quad (5.3)$$

З отриманої формули видно, що прискоренню вилучення металу методом електроекстракції при сталій густині струму сприяє збільшення відношення площі катода до об'єму розчину. Це зазвичай досягається зануренням великої кількості паралельно з'єднаних катодів поперемінно з анодами при забезпеченні мінімальної відстані між ними. Мінімізація відстані між електродами доцільна також з точки зору зменшення напруги на ванні.

Для визначення часу $\Delta\tau$, після якого необхідно зменшувати робочу густину струму, використаємо загально прийнятий параметр – ступінь вилучення металу з розчину:

$$\gamma_n = \frac{(C_n - C_{n+1})}{C_n} = \frac{\Delta C}{C_n}, \quad (5.4)$$

де γ_n – ступінь вилучення металу за певний період зі сталою величиною $i_{p\ n}$.

Тоді

$$\Delta C = \gamma_n \cdot C_n. \quad (5.5)$$

Сумісне рішення рівнянь (5.3, 5.5) приводить до:

$$\Delta \tau = \frac{\Delta C \cdot V}{k \cdot S \cdot i_{p_n}} = \frac{\gamma_n \cdot C_n \cdot V}{k \cdot S \cdot i_{p_n}}. \quad (5.6)$$

Аналітично отримане рівняння (5.6) є необхідним для розрахунку запропонованого ступінчастого режиму електрохімічної екстракції міді.

Графік ступінчастого зниження в часі максимально-допустимої густини струму можна побудувати, використовуючи отримане в розділі 3 рівняння (3.9), яке показує залежність робочої густини струму i_p від концентрації іонів міді (М):

$$i_p = 2,25 \cdot C_{Cu^{2+}}^2 + 6,29 \cdot C_{Cu^{2+}} \quad (3.9)$$

У рівнянні (3.9) було враховано інгібуючий вплив сульфатної кислоти на процес електроосадження міді, який змінюється в ході електроекстракції зі зміною складу розчину.

Величина густини струму на кожному етапі повинна визначатися згідно рівняння (3.6) для концентрації іонів міді в кінці кожного етапу C_{n+1} . Якщо підтримувати ступінь вилучення металу γ_n постійною для кожного етапу, то

$$C_{n+1} = C_0 (1 - \gamma_n)^n. \quad (5.7)$$

За рівняннями (3.6, 5.6) та (5.7) можна розрахувати тривалість і максимально допустиму робочу густину струму для кожного етапу. Досягнення максимальної швидкості на кожному етапі забезпечує інтенсифікацію всього процесу в цілому.

Для прикладу на рис.5.2 наводяться графіки струмових режимів електрохімічної екстракції міді з поетапним зниженням робочої густини струму, розрахованих для зниження концентрації $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в розчині від 0,8 до 0,16 М з постійним ступенем вилучення міді на кожному етапі. Об'єм комірки становив $V = 0,23 \text{ дм}^3$, площа катода $S = 0,5 \text{ дм}^2$.

При малій величині γ_n , а відтак і $\Delta \tau$, (рис.5.2, в) отримаємо плавне монотонне зниження концентрації і величини i_p (рис.5.2, крива 2). В цьому

випадку початкове значення густини струму є найбільшим (згідно вихідному значенню концентрації іонів міді), а поточне значення i_p відповідає поточному значенню C .

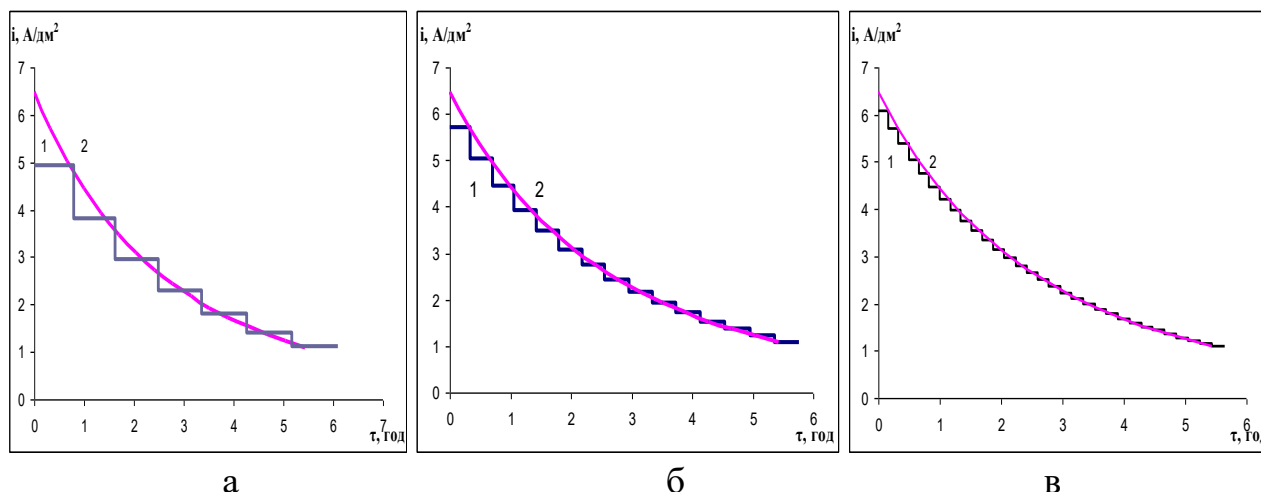


Рисунок 5.2 – Графіки ступінчастого поетапного (1) та плавного програмно-керованого (2) струмових режимів електроекстракції міді, розрахованих для величин γ_n : а – 0,2; б – 0,1; в – 0,05.

Як свідчать результати розрахунків (табл. 5.1), найбільш продуктивним є режим монотонного плавного зниження густини струму, проте його використання на практиці потребує залучення спеціального програмно-керованого випрямляча із можливістю монотонного зниження густини струму в часі. Поетапне ступінчасте зниження густини струму може реалізовуватись з використанням більш простої техніки. Причому, чим меншим є ступінь вилучення міді на кожному етапі, тим ступінчастий режим є більш продуктивним та наближається до монотонного. Однак тривалість кожного етапу буде визначати не тільки накладена густина струму, а і співвідношення між об'ємом електроліту V та сумарною робочою площею катодів S . Як відомо, у промисловості при реалізації електрохімічної екстракції здійснюють прокачування значних об'ємів металовмісного електроліту через каскад послідовно з'єднаних гідрометалургійних ванн. У такому випадку співвідношення S/V набуватиме високих значень, за яких досягнення ступеня вилучення $\gamma_n = 0,05$, наприклад, відбуватиметься за декілька годин. Тому, з метою інтенсифікації процесу електрохімічної екстракції необхідно

мінімізувати величину ступеня вилучення металу при поетапному зниженні робочої густини струму для наближення ступінчастого режиму до плавного.

Таблиця 5.1 – Розрахунок тривалості електроекстракції при збідненні розчину за міддю від 0,8 до 0,47 М

№	Струмний режим	γ_n	Початкова густина струму i , А/дм ²	Середня густина струму i , А/дм ²	Тривалість електроосадження ($S/V = 2,17$), год
1	Базовий з постійною густиною струму	0,41	3,00	3,00	2,71
2	Розроблені в даній роботі з поетапним зниженням густини струму	0,2	5,00	4,24	1,84
3		0,05	6,10	4,61	1,79
4		$\gamma_n \rightarrow 0$	6,47	4,79	1,69

Таким чином, використання розробленого струмного режиму, який враховує зміну складу розчину в процесі електроекстракції, дає змогу підвищити робочу густина струму та скоротити тривалість процесу на 30 – 35 %. Умовою використання даних режимів є досягнення рівномірного розподілу густини струму по поверхні катода, що потребуватиме удосконалення конструктивних параметрів електролізера.

5.2 Моделювання вторинного розподілу густини струму з метою оптимізації конструкції комірки

В процесах електрохімічного рафінування та екстракції металів найчастіше використовують електролізери прямокутної форми з плоско паралельними катодами та анодами. Відомо, що в електролізерах такої конструкції (якщо краї електродів не торкаються бокових стін комірки), густина струму на краях електродів є вищою, ніж в центрі електрода. Причиною такої нерівномірності розподілу густини струму є концентрування силових ліній електричного поля на краях електродів та обтікання їх. Це викликає небезпеку утворення дендритів і дисперсних осадів на краях, що обумовлює необхідність зменшення робочої густини струму в разі осадження компактних осадів металу.

Тому важливим завданням є розробка конструкції комірки з максимально рівномірним розподілом густини струму. В даній роботі для цього використовувалося комп'ютерне моделювання вторинного розподілу густини струму, що враховує не тільки співвідношення геометричних параметрів системи, а й зміну поляризації електродів в залежності від накладеної густини струму. У випадку, коли вихід за струмом не залежить від густини струму і наближений до 100 %, вторинний розподіл струму співпадає із розподілом металу по поверхні катода.

Розрахунок локальної густини струму та отримання графіку вторинного її розподілу зводиться до вирішення диференціальних рівнянь Лапласа розподілу потенціалу з крайовими умовами. Вирішення цієї задачі було реалізовано з використанням комп'ютерної програми «COMSOL MULTIPHYSICS 4.3» [129].

Моделювання горизонтального вторинного розподілу густини струму проводили для комірки з двома плоско паралельними електродами відстань між якими становила 50 мм (рис.2.2.).

Результати комп'ютерного моделювання показали, що за відсутності екранів крайовий ефект зникає при рівності ширини катода і анода та відсутності зазору між краями електродів та стінкою комірки (рис.5.3 в, г). Тоді вторинний розподіл густини струму та металу по поверхні наближується до ідеально рівномірного. Однак, у промислових комірках краї електродів не впираються у бокові стінки, тому важливо встановити вплив наявності зазору між краями електродів та боковою стінкою комірки на рівномірність розподілу густини струму по поверхні електрода.

У випадку, коли ширина катода і анода однакові, але між їх краями та боковою стінкою комірки з'являється зазор (наприклад 20 мм), виникає локальне зростання густини струму на краях електродів (рис.5.4. а, б). Перевищення локальної густини струму на краю катода над середньою перестав відбуватись, коли ширина анода менша за ширину катода при їх співвісному розташуванні в електролізері [71]. Результати моделювання, проведеного в даній роботі, показали, що різниця між шириною катода та анода

має складати 20 – 30 мм (рис.5.4. д, е). Однак, профіль росту осаду міді біля краю катода стає нерівномірним – по мірі наближення до краю відбувається спад, а потім незначне зростання товщини осаду, хоча вона майже не перевищує товщину в середині катода.

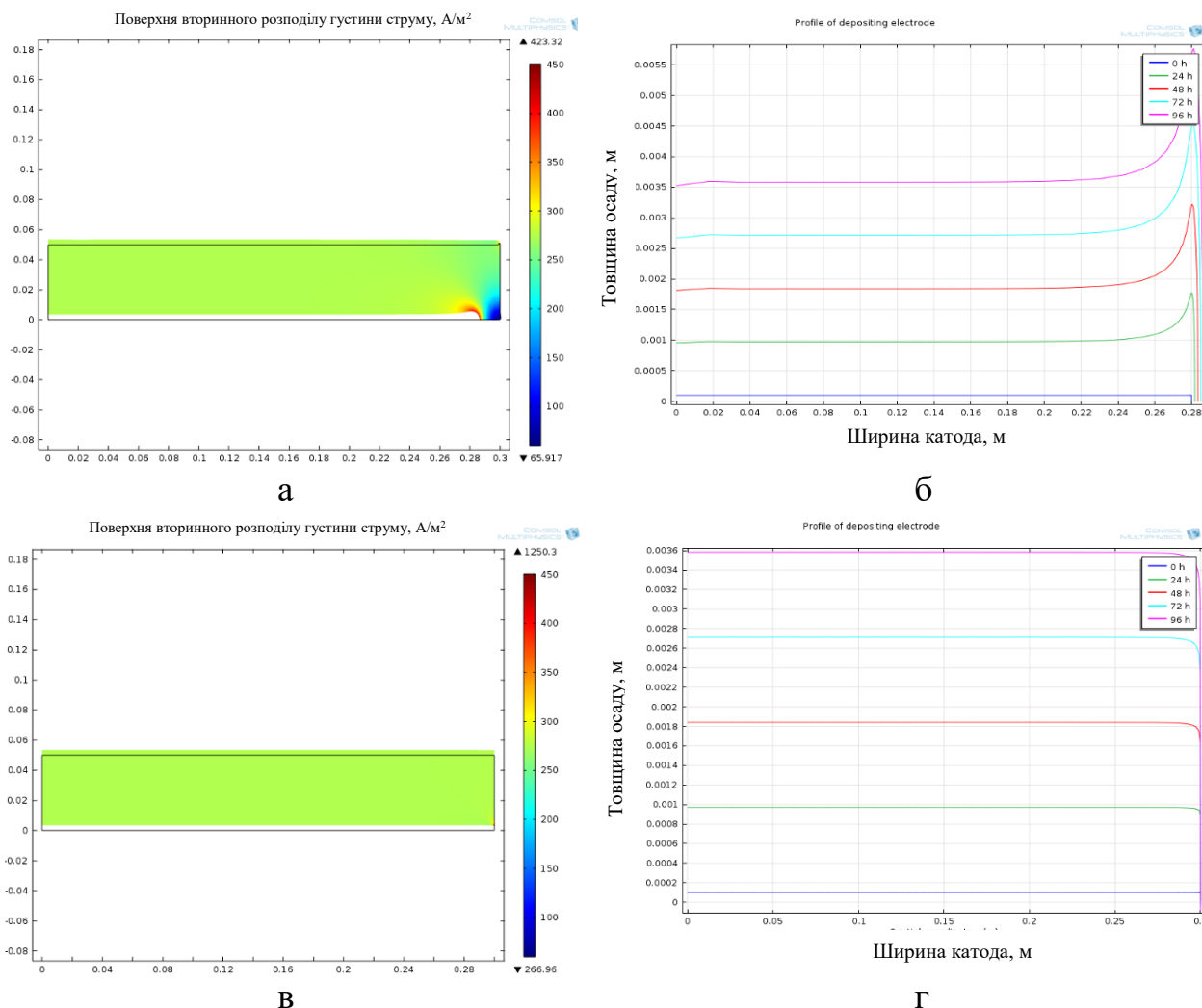


Рисунок 5.3 – Моделі вторинного розподілу густини струму (а, в) та усереднені профілі росту катодного осаду міді (б, г) за 0 – 96 год при відстані краю катода до бокової стінки комірки, мм: а, б – 19; в, г – 0.

Для досягнення більшої рівномірності профілю осадів біля країв катода, а також з метою полегшення зняття осадів металів з катодних бланків у промисловості по краях електродів розміщують струмонепровідні екрани. Тому важливим є виявлення впливу співвідношення ширини катода та анода на нерівномірність горизонтального розподілу густини струму з урахуванням наявності екранів.

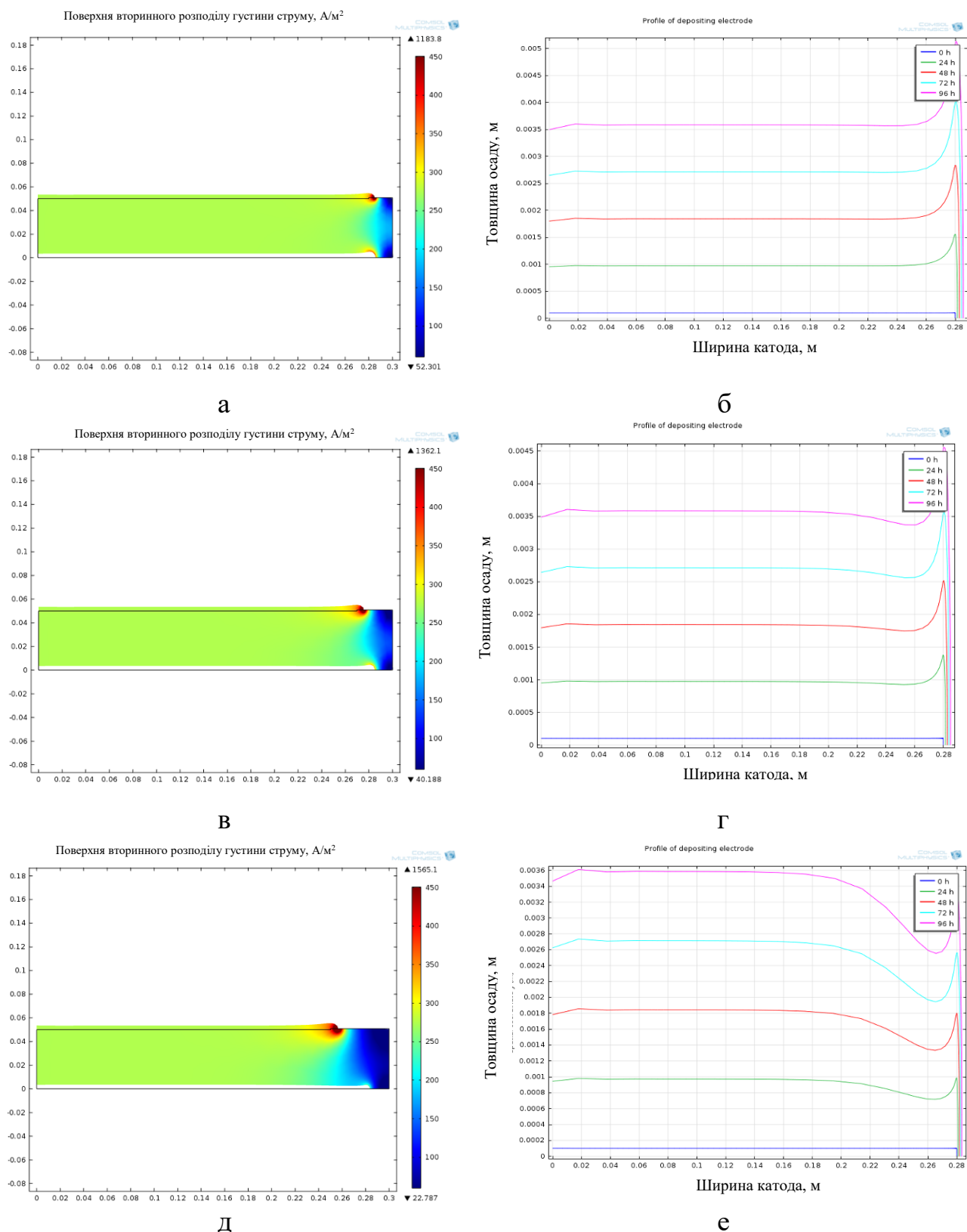


Рисунок 5.4 – Моделі розподілу густини струму (а, в, д) та усередненого профілю росту катодного осаду міді (б, г, е) за 0 – 96 год при відстані від краю катода до бокової стінки комірки 20 мм та відстані від краю анода до бокової стінки, мм: а, б – 20; в, г – 30; д, е – 50.

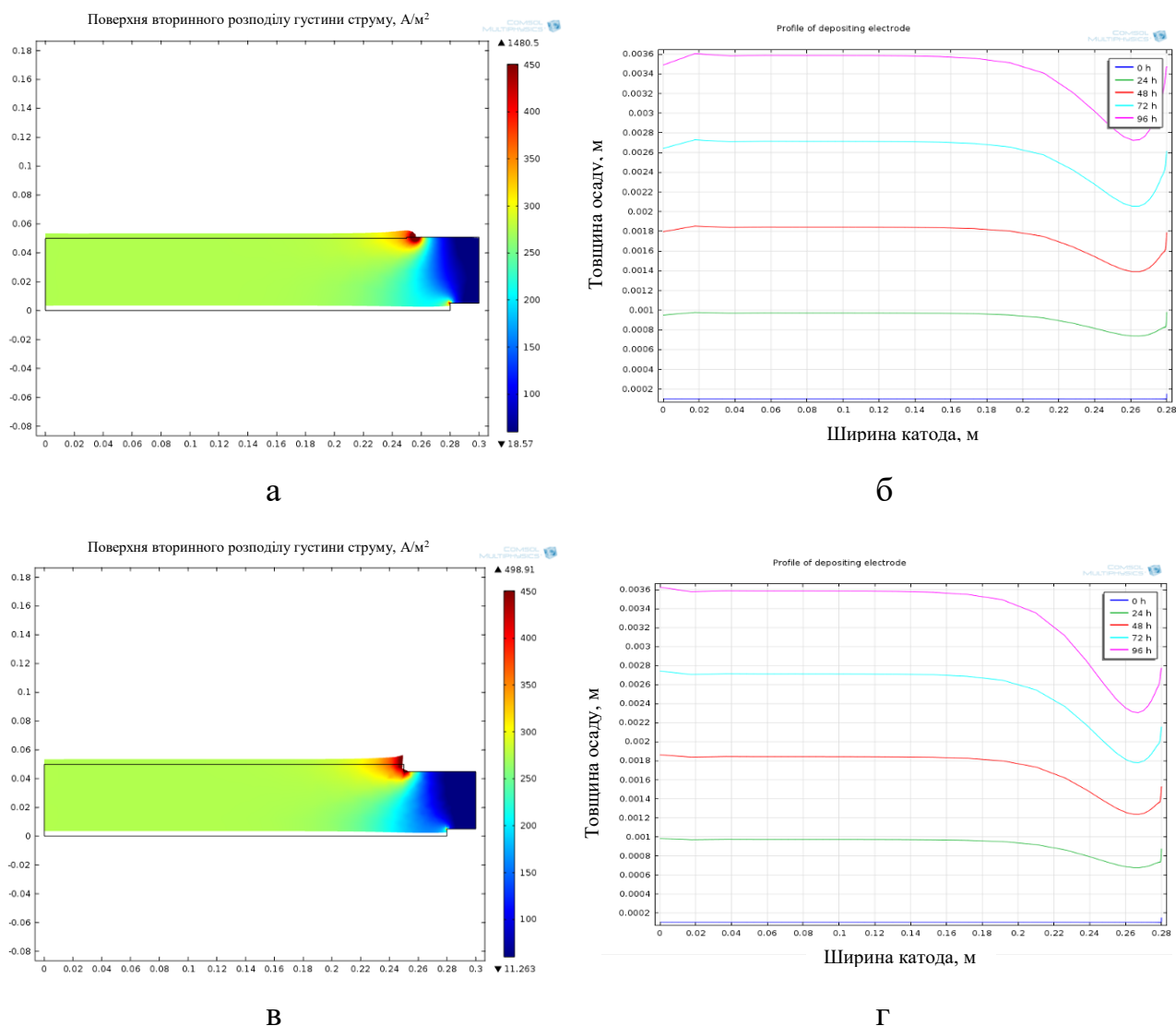


Рисунок 5.5 – Моделі розподілу густини струму (а, в) та усередненого профілю росту катодного осаду міді (б, г) за 0 – 96 год при відстані від краю катода до бокової стінки комірки 20 мм та відстані від краю анода до бокової стінки 50 мм; а, б – край катода впирається в електронепровідний екран висотою 5 мм; в, г – краї катода та анода впираються в електронепровідний екран висотою 5 мм.

Результати моделювання комірки з екранами біля країв електродів показали (рис.5.5, а, б), що локальне зростання густини струму на краю катода стає менш вираженим, ніж у відсутності екранів (рис.5.4 д, е): коли ширина анода на 20 мм менше за ширину катода спостерігається рівність густин струму на краях та в центрі катода. Наявність захисного екрану біля краю анода призводить до значного зменшення густини струму біля краю катода.

Загалом отримані результати моделювання вторинного розподілу свідчать про те, що найбільш рівномірний горизонтальний вторинний розподіл густини струму спостерігається у комірці з однаковими за шириною катодом та анодом, краї яких упираються в бокові стінки комірки. У випадку наявності зазору між краями електродів та боковою стінкою комірки, ширина анода має бути меншою за ширину катода, причому краї катода доцільно ізолювати екранами.

Для подальших досліджень з перевірки розробленого струмового режиму була обрана лабораторна комірka (рис. 2.4), конструкція якої забезпечує досягнення ідеально рівномірного горизонтального розподілу густини струму та металу по поверхні катода – де краї електродів торкаються бокової стінки комірки (рис.5.3. в, г).

Вертикальний розподіл густини струму за умови незначної висоти комірки (5 – 10 см) та робочих густин струму, що менші за граничну, наближується до горизонтального і є майже рівномірним [53].

5.3 Апробація розроблених режимів в оптимізованій лабораторній комірці

Відповідно до даних, отриманих в третьому розділі (таблиці 3.1 та 3.2), осадки компактної міді прийнятної для гідрометалургії якості при вмісті іонів міді в розчині близькому до 0,8 М можуть бути отримані за густин струму, що складають 0,8 – 0,83 від граничної. З метою перевірки застосовності отриманих даних та вірності вибору параметрів геометричної подібності між мікро- та макро лабораторними комірками було здійснено електроекстракцію міді в оптимізованій лабораторній комірці. Комірka прямокутної форми була виготовлена з оргскла. Розміри катода та анода були підібрані таким чином, щоб зазори між краями електродів та боковими стінками і дном комірки були майже відсутніми. Робоча площа електродів складала $0,96 \times 0,52 = 0,5 \text{ дм}^2$, відстань між катодом та анодом 47 мм, робочий об'єм комірки $0,23 \text{ дм}^3$.

Струмовий режим осадження зі ступінчастим зниженням робочої густини струму розраховувався з використанням рівнянь (5.3 – 5.6) за умови, що робоча густина струму в кінці кожного етапу не перевищує 0,82 від граничної дифузійної для відповідної концентрації; ступінь вилучення металу на кожному етапі $\gamma_n = 0,1$. Початковий склад розчину був таким: 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,31 М H_2SO_4 . Результати даного дослідження приведені на рис.5.6.

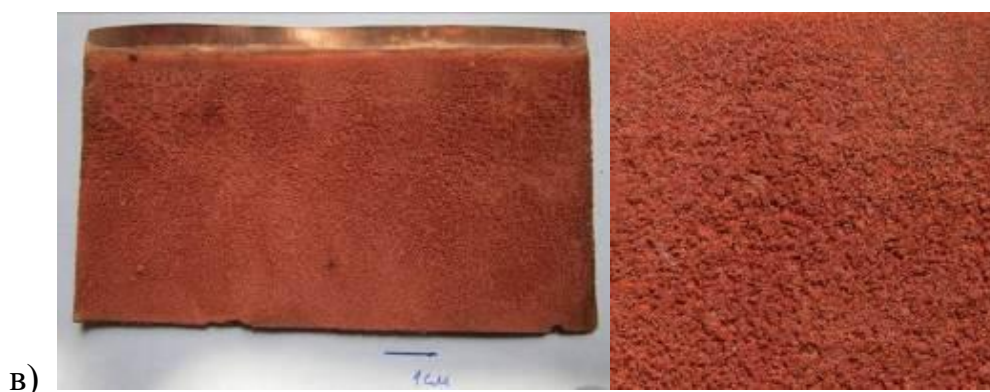
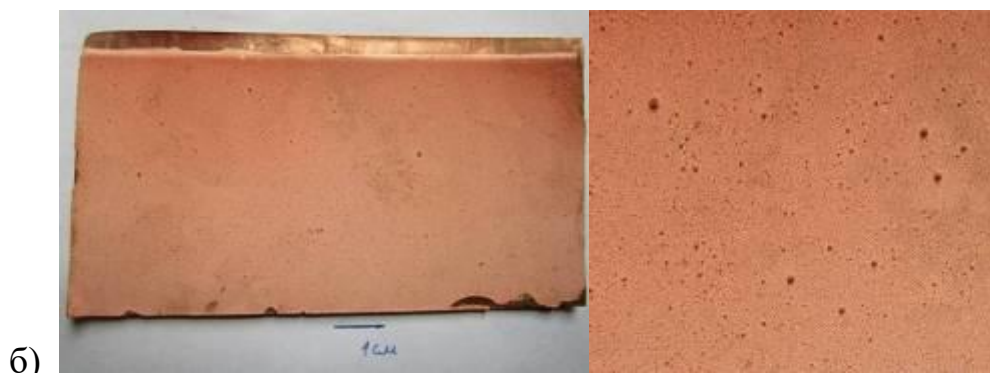
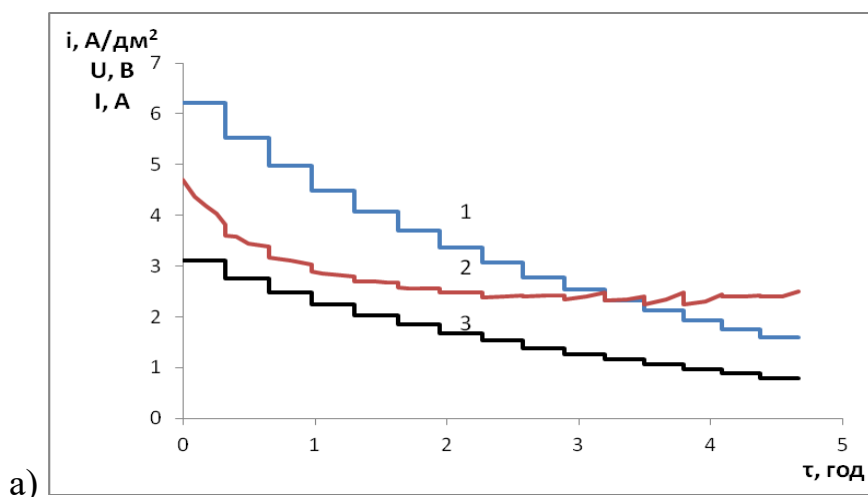


Рисунок 5.6 – Графіки (а) зниження робочої густини струму (1), напруги (2) і сили струму (3) в часі за умови $i_p / i_L = \text{const} = 0,82$ та макрофотографії катодних осадів міді, отриманих при зниженні концентрації міді: б) від 0,8 до 0,47 М (тривалість електроекстракції 1,63 год); в) від 0,8 до 0,16 М (тривалість електроекстракції 4,67 год).

Досліди показали, що компактну мідь в оптимізованій лабораторній комірці дійсно можна отримати за густин струму, які відповідають 0,82 від граничної, при виснаженні розчину від 0,8 до 0,47 М за міддю за 1,63 год. Середні технологічні параметри за цей час складають: густина струму 5 А/дм²; напруга на комірці 3,4 В; питомі витрати електроенергії 2,75 кВт·год/кг. Максимальна густина струму на першому етапі становить 6,2 А/дм² при досягненні 10 % ступеня вилучення міді.

Однак, як видно з рис.5.6.б, на поверхні осаду присутні поодинокі сфероліти, що не є бажаним, оскільки при тривалому електролізі вони можуть інвертуватись в дендрити та спричинити коротке замикання.

При більш глибокому виснаженні розчину (до 0,16 М за міддю) формується губчастий напівдисперий осад міді (рис.5.6.в).

Гладку абсолютно компактну мідь при виснаженні робочого розчину навіть до 0,16 М за міддю вдається отримати при використанні струмового режиму, що враховує залежність співвідношення i_p / i_L від зміни складу робочого розчину (Розділ 3) і є наближений до оптимального, представленого на рис.5.2. При виснаженні розчину від 0,8 до 0,47 М за міддю за 1,74 год, якісну компактну мідь, можна отримати при середніх: густині струму 4,75 А/дм², напрузі на комірці 3,1 В, питомих витратах електроенергії 2,62 кВт·год/кг (рис. 5.7). Максимальна густина струму складає 6,15 А/дм² на першому етапі при досягненні 10 % ступеня вилучення. Отже, при оптимізації струмового режиму сповільнення процесу електроекстракції є незначним.

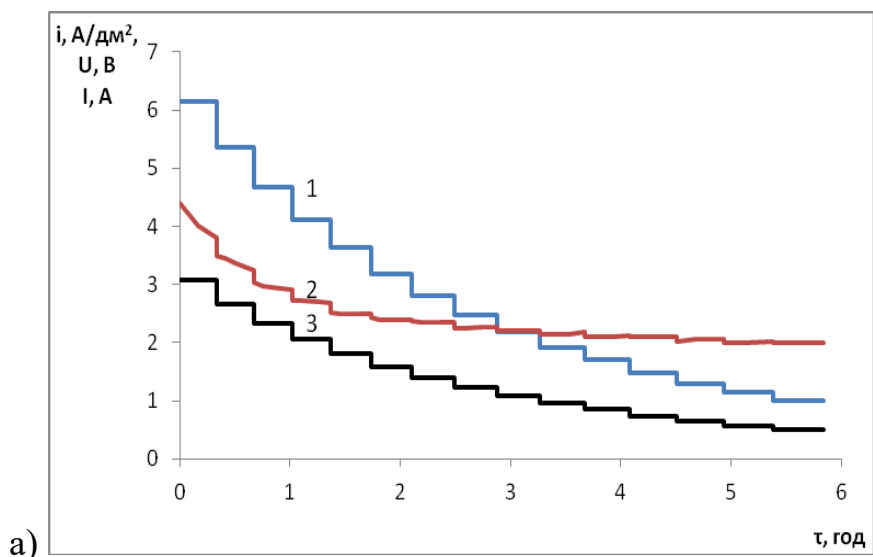


Рисунок 5.7 – Графіки (а) зниження робочої густини струму (1), напруги (2) і сили струму (3) за умови зміни в часі i_p / i_L від 0,82 до 0,6 (за даними з розділу 3) та макрофотографії катодних осадів (б), отриманих при зниженні концентрації міді від 0,8 до 0,16 М (тривалість електроекстракції 5,83 год).

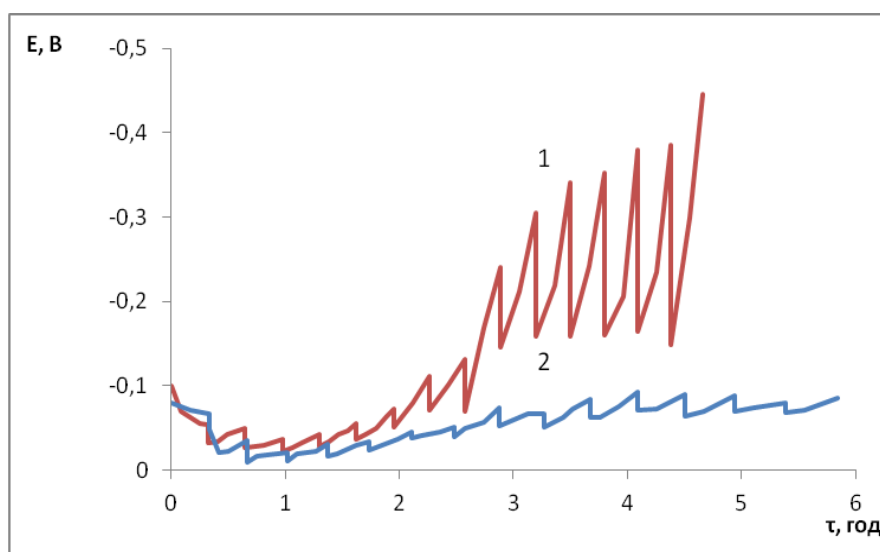


Рисунок 5.8 – Залежності зміни потенціалу катода в часі при електроекстракції міді з використанням режимів, визначених: 1 – для $i_p / i_L = \text{const} = 0,82$; 2 – з урахуванням зміни $i_p / i_L = 0,82 \dots 0,6$.

Аналіз залежностей зміни потенціалу катода в часі (рис.5.8), які були отримані при електроекстракції міді із застосуванням двох вищенаведених струмових режимів, показує наступне. Електроекстракція з виснаженням розчину до 0,47 М за міддю в обох випадках відбувається при катодних потенціалах, які не перевищують -0,05 В, за винятком першого етапу в якому відбувається ріст нової фази (потенціал електроосадження складає -0,1... -0,07 В). А отже електроосадження міді з використанням розробленого оптимізованого режиму електроекстракції відбувається зі змішаним дифузійно-електрохімічним контролем (див. розділ 3). Формування губчастого осаду у неоптимізованому режимі електроосадження при значному виснаженні робочого розчину (рис.5.6 в) узгодується із значним зсувом потенціалу катода у від'ємну сторону і пов'язано з наближенням робочих густин струму до граничних.

Отже, за умови досягнення максимально рівномірного розподілу густини струму по поверхні катода та використання оптимізованого ступінчастого струмового режиму компакту мідь можна отримувати за густин струму, які в 1,6 – 1,9 рази перевищують такі, що використовують у промисловості [104, 153] . Таким чином, здійснення рівномірного розподілу густини струму по поверхні катода та оптимізація струмового режиму дозволило досягти істотної інтенсифікації процесу електрохімічної екстракції.

5.4 Апробація розробленого струмового режиму у напівпромисловому електролізері

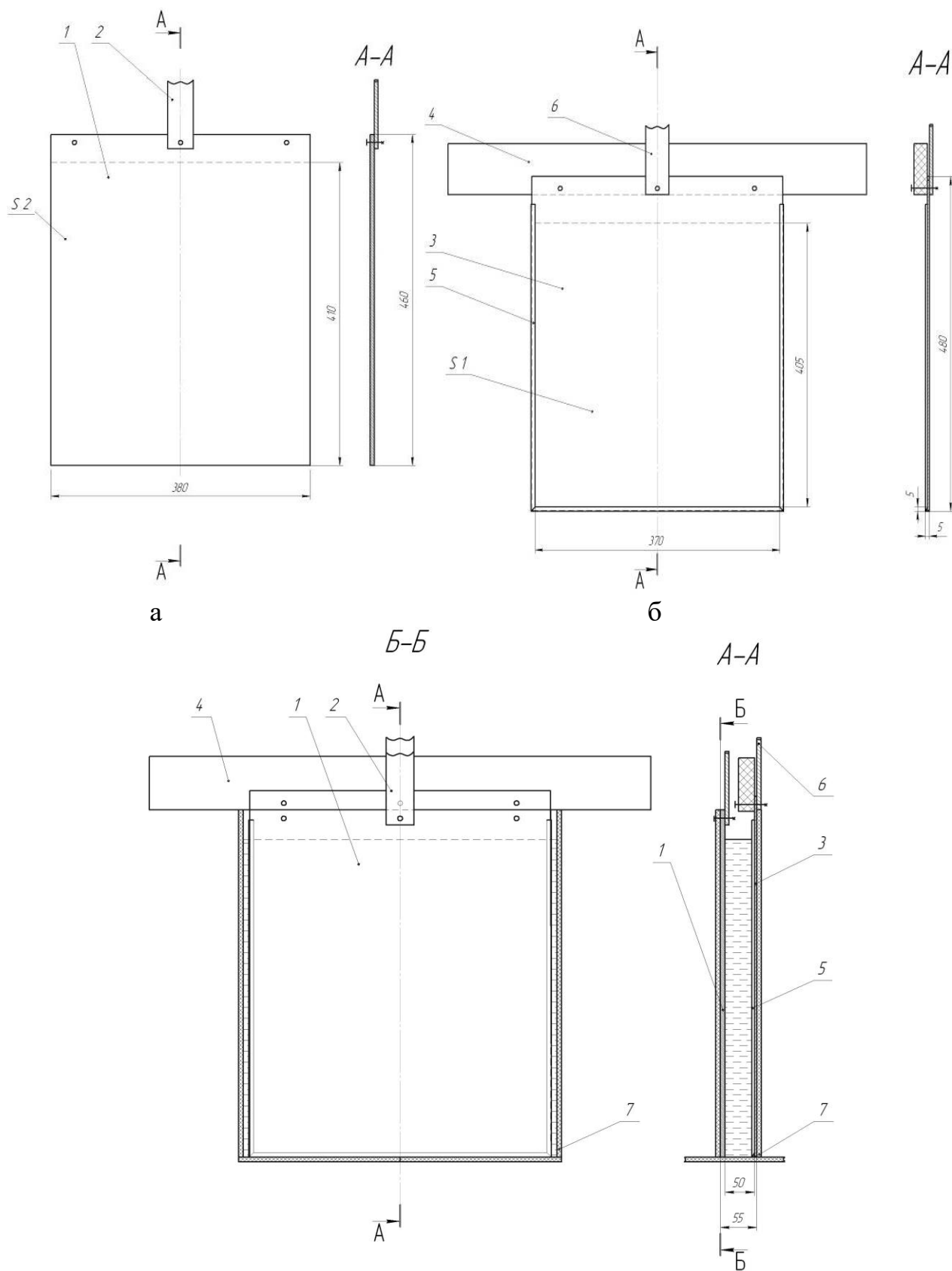
Для електрохімічної екстракції міді в компактному вигляді застосовувалась установка, фотографії якої наведені на рис. 5.9, що складалась з випрямляча Flex Kraft з максимальною напругою 12 В при струмовому навантаженні 360 А. Випрямляч приєднувався до 5 секційного електролізера з послідовним з'єднанням катодів та анодів; в подальшому для досліджень використовувалась одна секція. Ескіз електродів та їх взаємне розташування

відображено на рис. 5.10. Анод виготовлений з листового хімічно чистого свинцю. Катод – «катодний бланк» – являв собою прямокутну пластину з нержавіючої сталі марки Х18Н9Т, на краях якої розміщувався струмонепровідний екран з поліпропіленової трубки діаметром 6 мм. Робоча площа катода становила 15 дм², анода – 15,6 дм², робочий об'єм електроліту – 9,5 дм³.

Початковий склад використовуваних розчинів був таким: 0,82 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 1,2 М H_2SO_4 . Перед електроосадженням міді за розробленим струмовим режимом здійснювалось нанесення попереднього підшару міді за густини струму 1 А/дм² протягом 45 хв. Струмовий режим електроосадження основного шару міді розраховувався з використанням рівнянь (3.6, 5.3 – 5.6) і був максимально наближеним до розробленого оптимального, наведеного на рис. 5.2. Зміна основних технологічних параметрів електроекстракції компактної міді у часі представлена на рис.5.11.



Рисунок 5.9 – Фотографії напівпромислової установки для електрохімічної екстракції міді з використанням випрямляча Flex Kraft.



В

1 – робоча частина свинцевого анода; 2 – анодний струмопідвід; 3 – робоча частина катода з нержавіючої сталі X18H9T; 4 – катодний тримач; 5 – захисний катодний екран; 6 – катодний струмопідвід; 7 – корпус комірки.

Рисунок 5.10 – Анод (а), катод (б) та взаємне розміщення катода та анода у комірці (в).

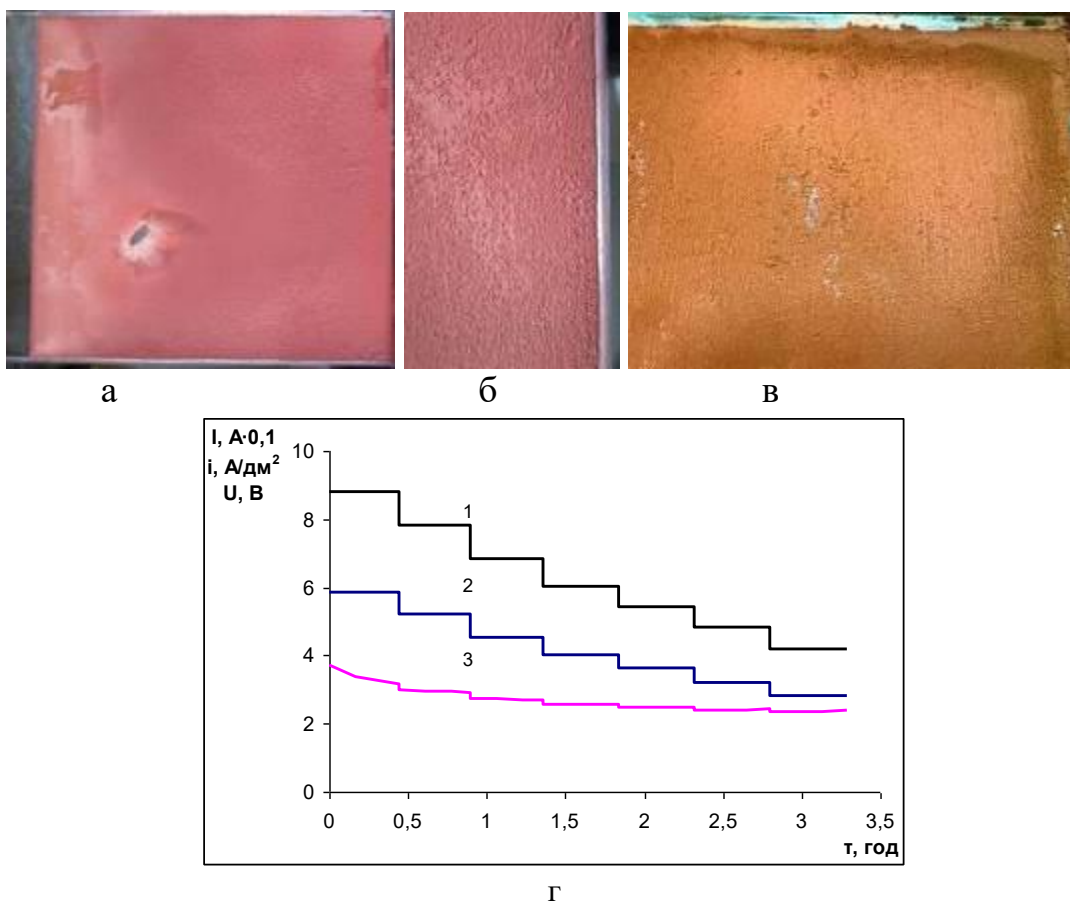


Рисунок 5.11 – Загальне фото катодного осаду (а), середньої бокової (б) та нижньої частин (в) катода, графіки зміни в часі (г): 1 – сили струму; 2 – густини струму; 3 – напруги на комірці.

У результаті первинного досліджу з напівпромислової апробації розробленого струмового режиму встановлено наступне. При електроекстракції міді з виснаженням розчину від 0,824 до 0,408 М за міддю з використанням розробленого струмового режиму отримані осади міді мають низьку якість. Мідь формується у вигляді дисперсних рихлих осадів, особливо у нижній частині, лише незначна верхня частина осаду є компактною (рис.5.11 а – в). Крім того, з рис.5.11. в, видно прогалини (непокріті місця) у мідному осаді.

Виявлені недоліки можна пояснити наступними явищами. На відміну від лабораторної комірки з невеликими розмірами, у напівпромисловому електролізері проявляється нерівномірність вертикального розподілу густини струму. Це може спричинятися наступними факторами. При роботі нерозчинного анода виникає газонаповнення, яке збільшується з нижньої до верхньої частини електролізеру та біля верху є максимальним (рис.1.3). В

результаті цього у верхній частині відбувається часткове зменшення електропровідності електроліту. Це призводить до перерозподілу густини струму, яке виражається у збільшенні густини струму на нижній частині катода (де електропровідність є вищою) і може сприяти формуванню дисперсних осадів. До того ж, біля нижньої частини катода може утворюватися застійна зона, де перемішування розчину бульбашками газу майже відсутнє (рис.1.3). Тому інтенсивне збіднення електроліту за іонами міді в процесі електроосадження саме в цій зоні може призводити до досягнення граничного струму і формування дисперсних осадів.

Дані роботи [53] свідчать про те, що у сульфатному розчині вертикальний розподіл густини струму електроосадження міді залежить від концентрації кислоти. У промисловості [104] найчастіше для електроекстракції міді в компактному вигляді використовуються розчини із значним вмістом сульфатної кислоти (1 – 2 М), які, наприклад, отримують після рідинної екстракції міді з розчинів вилуговування. Значний вміст сульфатної кислоти зменшує омичну складову напруги на комірці, однак паралельно збільшує нерівномірність вертикального розподілу концентрацій компонентів та відповідно робочої густини струму.

Таким чином, вміст сульфатної кислоти слід оптимізувати, виходячи з умов забезпечення: максимально рівномірного розподілу густини струму, мінімальних значень омичної складової напруги на електролізері, якості катодного осаду.

Питомий опір простих сульфатних електролітів міднення, склад яких схожий із розчинами електроекстракції міді, значною мірою зменшується при збільшенні концентрації H_2SO_4 до 0,5 М (від 24 до 5,5 Ом·см, вміст міді 0,8 М), подальше збільшення вмісту кислоти порівняно мало впливає на зміну питомого опору [138].

Якість осаду міді, як свідчать результати експериментальних досліджень (розділ 3, таблиця 3.2), у концентрованих за міддю розчинах покращується при підвищенні концентрації сульфатної кислоти приблизно до 0,3 М. Тому, для

забезпечення рівномірності вертикального розподілу густини струму вміст кислоти доцільно знижувати, але не менше ніж 0,2 – 0,5 М.

Однією з причин формування дисперсних осадів міді є також неякісне нарощування первинного шару міді, про що свідчать прогалини в осаді (рис.5.11 в). Досліди показали, що первинний шар міді, осаджений за густини струму 1 А/дм² протягом 0,5 год, є несучільним – являє собою сукупність окремих полікристалічних угруповань на поверхні катода з нержавіючої сталі (рис.5.12.).



Рисунок 5.12 – Фотографія фрагменту первинного шару електроосадженої міді

Осадження міді за технологічних густин струму на попередньо сформований підшар відбувається переважно на поверхні мідних кристалів, а не на поверхні нержавіючої сталі через відповідно меншу перенапругу електроосадження металу на основі з того ж металу. В результаті цього істинна робоча площа катода є меншою за геометричну, а істинна робоча густина струму може перевищувати максимальну допустиму робочу, внаслідок чого утворюється дисперсний осад.

Горизонтальний розподіл струму в напівпромисловому електролізері використовуваної конструкції також буде менш рівномірним, ніж в малорозмірній лабораторній комірці.

Тому з метою впровадження розробленого високопродуктивного струмового режиму електроекстракції у промислово розмірних електролізерах необхідно досягти максимально рівномірний розподіл густини струму по

поверхні катода та оптимізувати спосіб нарощування первинного шару міді (режим зтяжки).

5.5 Удосконалення способу електрохімічної екстракції компактної міді у напівпромисловому електролізері

5.5.1 Нарощування первинного шару міді на катод з нержавіючої сталі

Першою задачею на шляху отримання якісних катодних осадів міді є визначення оптимального режиму нарощування первинного шару міді на катоді з нержавіючої сталі. Дана операція схожа із основною операцією процесу отримання гальванопластичної копії – зтяжкою основи, яку здійснюють в електролітах з вмістом сульфатної кислоти 0,12 – 0,15 М при мінімально можливій густині струму [154]. Такий вміст кислоти в робочому розчині обумовлений її впливом на поляризацію процесу електроосадження міді. При використанні катодних бланків з нержавіючої сталі перенапруга розряду іонів міді є досить високою (в початковий момент осаження за густини струму 1 А/дм² потенціал варіюється по висоті катода в межах -250 ÷ -150 мВ), що сприяє утворенню окремих агломеративних дисперсних формувань, які при подальшому нарощуванні міді не зростуться та не утворять суцільного щільного підшару. Зменшення концентрації кислоти обумовлює зниження поляризації (рис.3.1) і полегшує двомірне розповсюдження осаду по поверхні нержавіючої сталі.

Тому процес нарощування первинного шару міді запропоновано здійснювати безпосередньо в електролітах, отриманих після вилуговування за розробленим в даній роботі способом, в які вводиться сульфатна кислота до концентрації 0,1 – 0,3 М. Крім того, як зазначалось у попередньому підрозділі, такий вміст кислоти покращуватиме рівномірність вертикального розподілу густини струму по поверхні катода у подальшому процесі електроекстракції міді. Результати дослідів із зарощування нержавіючої сталі первинним шаром міді показали, що при обраному вмісті сульфатної кислоти суцільний шар міді,

який з боку прилягання до основи є блискучим, формується при густині струму $0,45 - 0,5 \text{ А/дм}^2$ за дві години (рис. 5.13).

Отже, шляхом зменшення робочої густини струму та вмісту сульфатної кислоти в розчині було досягнуто електроосадження високоякісного первинного шару міді на основу з нержавіючої сталі.



Рисунок 5.13 – Зворотна сторона катодного осаду, отриманого з використанням удосконаленого способу нарощування первинного шару міді

5.5.2 Удосконалення конструкції напівпромислового електролізера

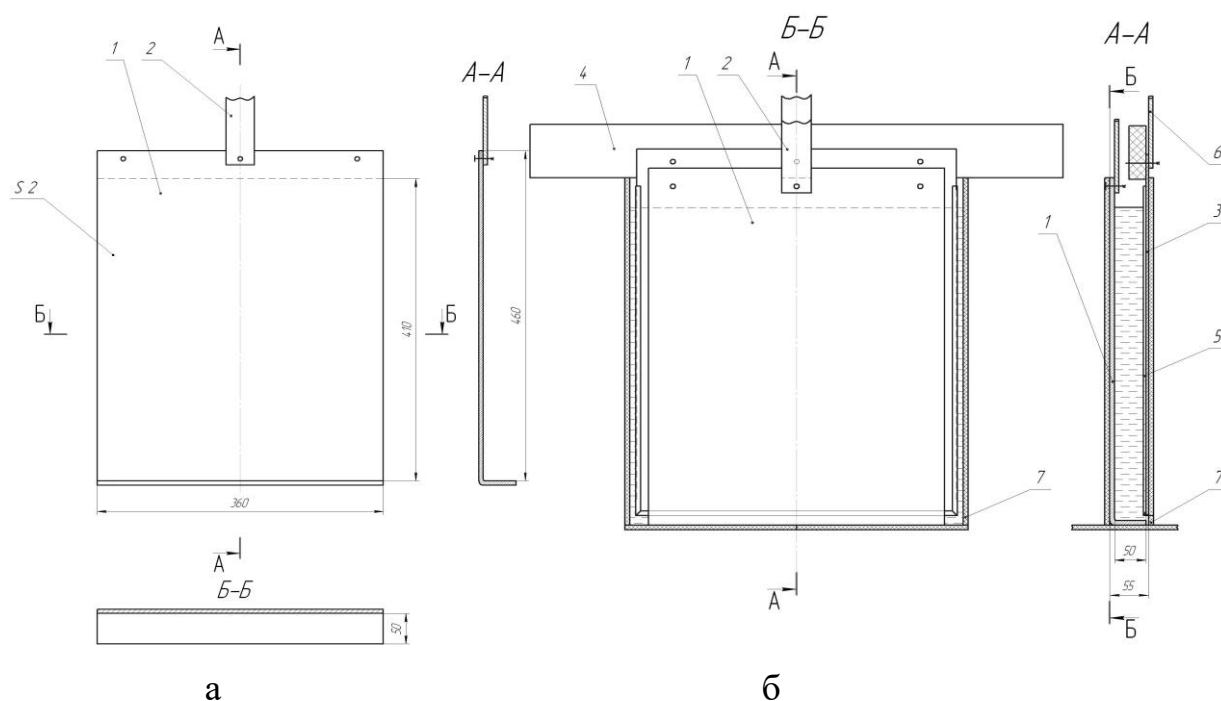
У промисловості, з метою подолання нерівномірності вертикального розподілу густини струму та металу, найчастіше застосовують інтенсивне прокачування електроліту крізь міжелектродний простір або барботування стиснутим повітрям. Причому, барботування повітрям [45, 56] дозволяє отримати більш рівномірний профіль вертикального розподілу густин струму у класичних електролізерах з плоско паралельними катодами та анодами, ніж інтенсивне прокачування електроліту. Використання інтенсивного прокачування розчину дає кращі результати у циліндричних комірках «ЕМВЕ» технології з коаксіальним розташуванням катода та анода [114 – 119]. Однак наведені заходи потребують матеріальних витрат на встановлення додаткового обладнання (компресори та насоси, системи трубопроводів, барботери) та електроенергію для роботи цього ж додаткового обладнання. Тому в даній роботі з метою подолання нерівномірності вертикального розподілу густини

струму було використано перемішування електроліту киснем, що виділяється на аноді – «автобарботування».

Ідея інтенсифікації процесу електроосадження за допомогою «автобарботування» була у перше сформульована в роботах [57, 58], де запропоновано компланарне розміщення анода під катодом, що призводило до досягнення більш рівномірного вертикального розподілу густини струму. Даний спосіб інтенсифікації може бути найбільш дешевим, оскільки не потребує залучення додаткового обладнання та відповідних матеріальних затрат. В роботі [58] розроблена конструкція з почерговим вертикально-компланарним розташування прямокутних катодів та анодів, які окремо живлять електричним струмом. Розділення катодів та анодів реалізується за рахунок розміщення між ними пластин із діелектрика. Недоліками такої конструкції є складність реалізації системи електричного живлення катодів та анодів, обслуговування комірки електрохімічної екстракції – видалення осадів катодної міді. Крім того, через малий зазор між катодами та анодами може відбуватися коротке замикання внаслідок вертикального розростання катодного осаду, що знижуватиме ефективність процесу. Загалом система є складною для промислового впровадження. Відомостей про промислове впровадження даної конструкції не було знайдено.

У даній роботі з метою досягнення рівномірності вертикального розподілу компонентів розчину та газонаповнення і, як наслідок, інтенсифікації процесу електроекстракції, було запропоновано перемішування розчину біля поверхні катода киснем, що виділяється на аноді. Для чого було здійснено модифікацію конструкції анода, для застосування у звичайній прямокутній напівпромисловій комірці з плоско паралельними електродами, шляхом його загинання та підведення під катод (рис.5.14.). Така форма анода сприятиме усуненню застійної зони біля нижньої частини катода, покращенню рівномірності газонаповнення і, відповідно, рівномірності розподілу густини струму по висоті катода. Використання такого електролізера є зручним в обслуговуванні в умовах промислового отримання електроекстракційної міді

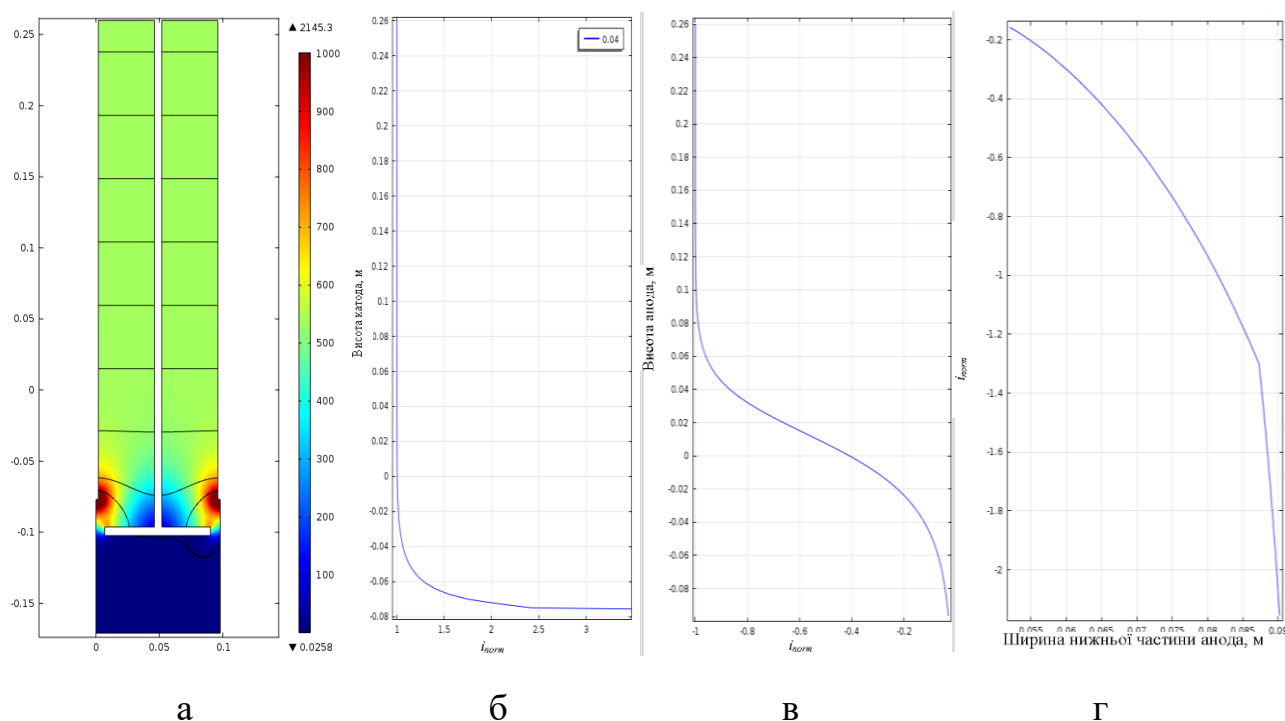
через стандартність конструкції катода. Однак, наведена конструкція анода передбачає більшу його довжину у порівнянні з довжиною катода, що може викликати крайовий ефект біля нижнього краю катода. Тобто, за умови ефективної роботи запропонованого способу перемішування – досягнення вертикальної рівномірності складу розчину та газонаповнення, і, як наслідок, електропровідності розчину та розподілу густини струму, необхідно оцінити інтенсивність крайового ефекту на нижньому краї катода та вжити можливі заходи з його подолання.



1 – робоча частина свинцевого анода; 2 – анодний струмопідвід; 3 – робоча частина катода з нержавіючої сталі X18H9T; 4 – катодний тримач; 5 – захисний катодний екран; 6 – катодний струмопідвід; 7 – корпус комірки.

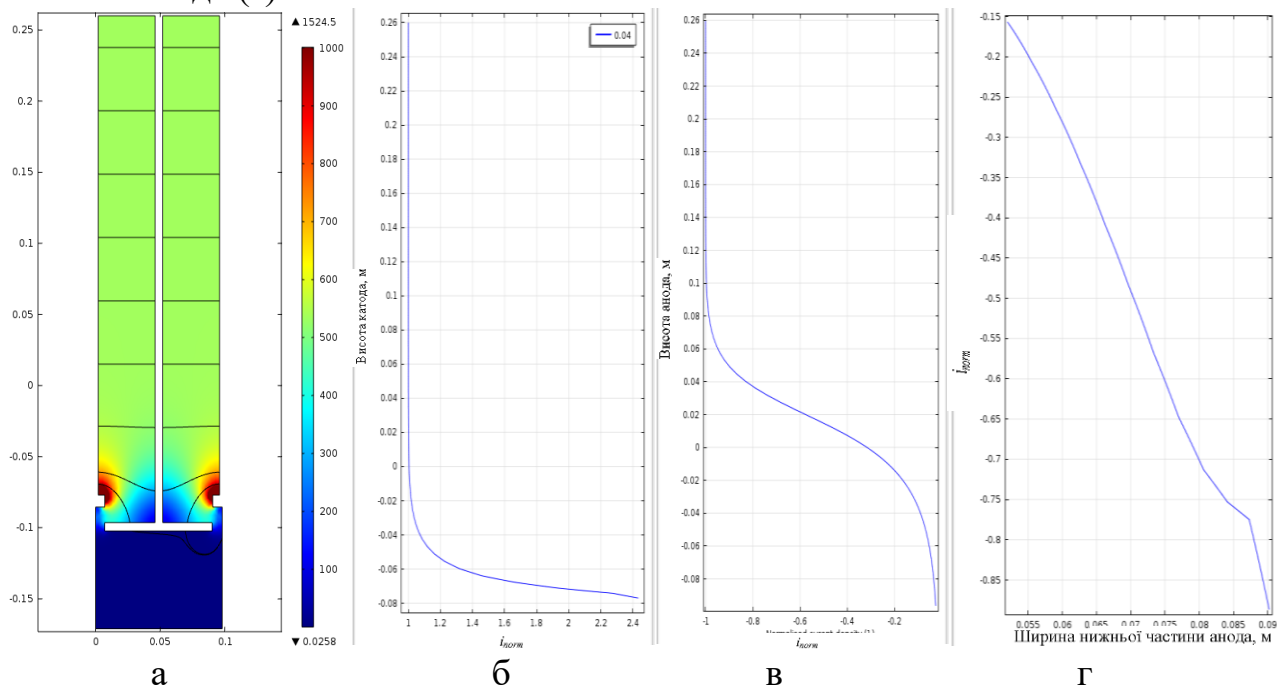
Рисунок 5.14 – Анод модифікованої конструкції (а) та взаємне розміщення катода та анода в комірці (б).

Для моделювання впливу запропонованої форми анода на рівномірність вертикального розподілу струму у програмному середовищі «COMSOL MULTIPHYSICS 4.3» була розроблена модель комірки електроекстракції міді, яка є аналогічною до використовуваної в підрозділі 5.2 «моделі процесу тривалого електроосадження міді» (додаток 1), однак дозволяє використовувати в дослідженнях більш складні конфігурації анодів. Схема комірки з запропонованою формою анода наведена на рис.2.3.



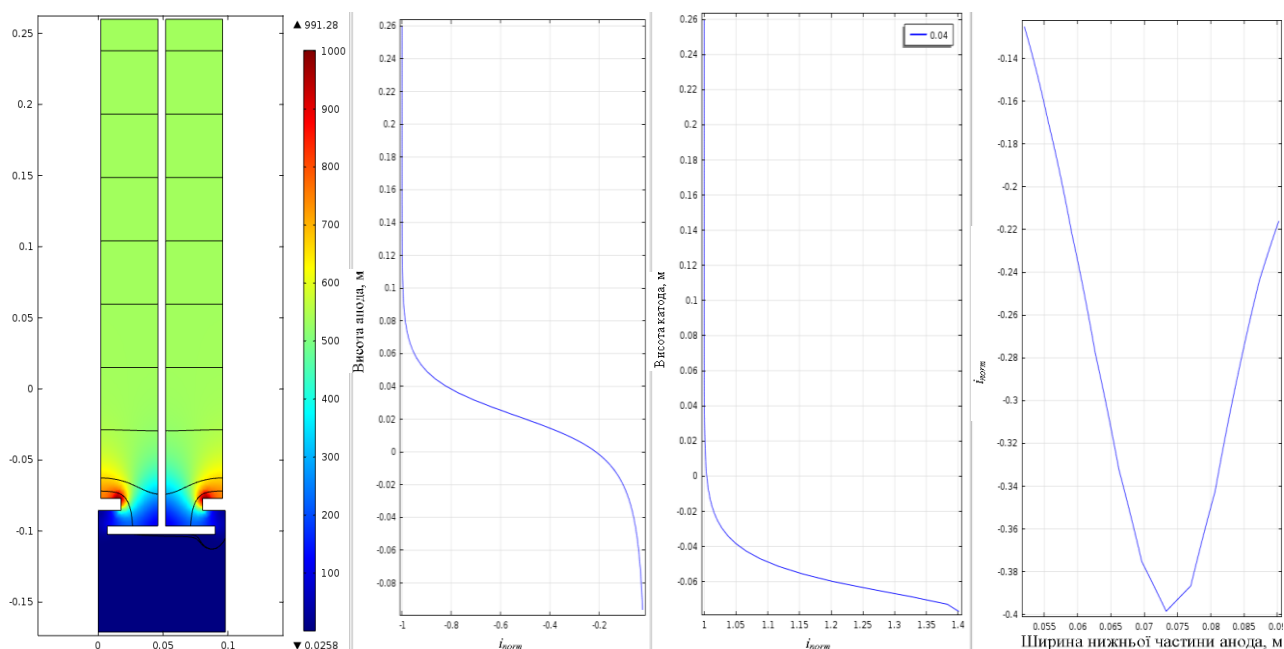
Струмонепровідний екран на нижній частині катода відсутній. Відстань від краю катодного екрану до виступаючої частини анода $z = 15$ мм.

Рисунок 5.15 – Поверхня вторинного розподілу густини струму (а) – ($\text{А/дм}^2 \cdot 10^{-2}$) та графіки розподілу унормованої густини струму на робочій поверхні катода (б), на вертикальній частині анода (в), на виступаючій нижній частині анода (г).



Висота струмонепровідного екрана на нижній частині катода 5 мм, ширина $h_e = 5$ мм. Відстань від краю катодного екрану до виступаючої частини анода $z = 10$ мм.

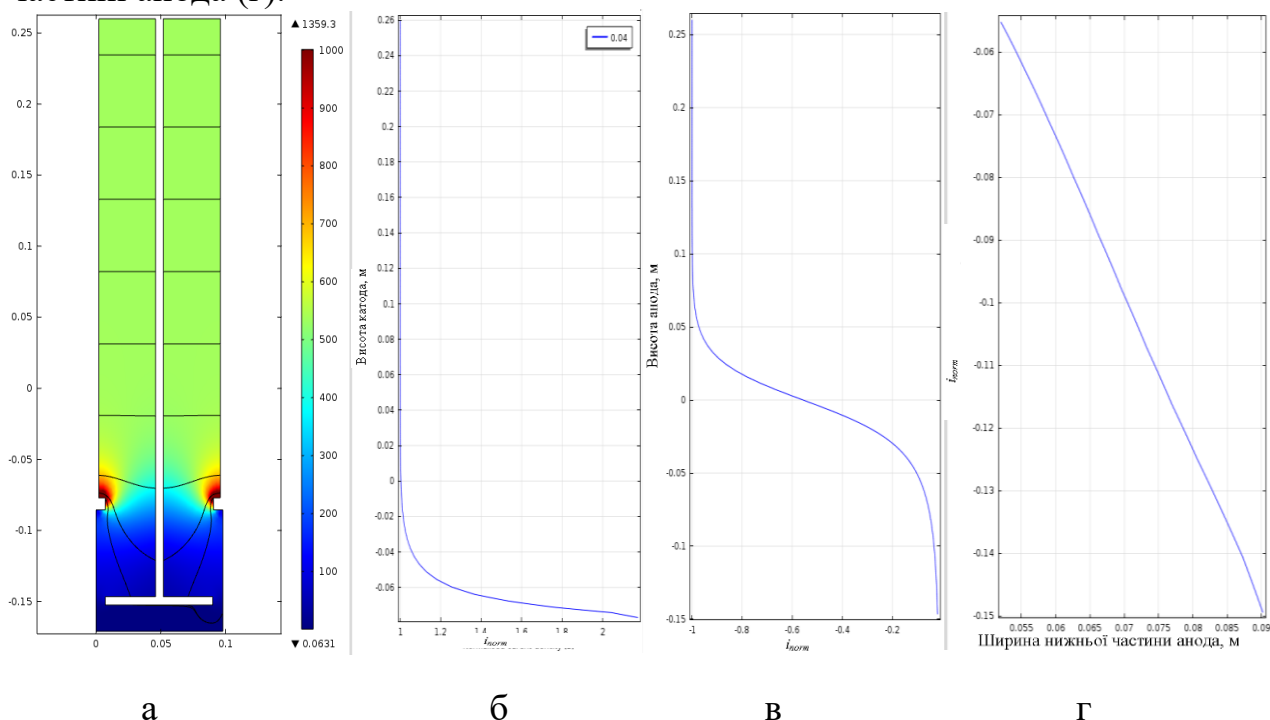
Рисунок 5.16 – Поверхня вторинного розподілу густини струму (а) – ($\text{А/дм}^2 \cdot 10^{-2}$) та графіки розподілу унормованої густини струму на робочій поверхні катода (б), на вертикальній частині анода (в), на виступаючій нижній частині анода (г).



а б в г

Висота струмонепровідного екрана на нижній частині катода 5 мм, ширина $h_e = 20$ мм. Відстань від краю катодного екрану до виступаючої частини анода $z = 10$ мм.

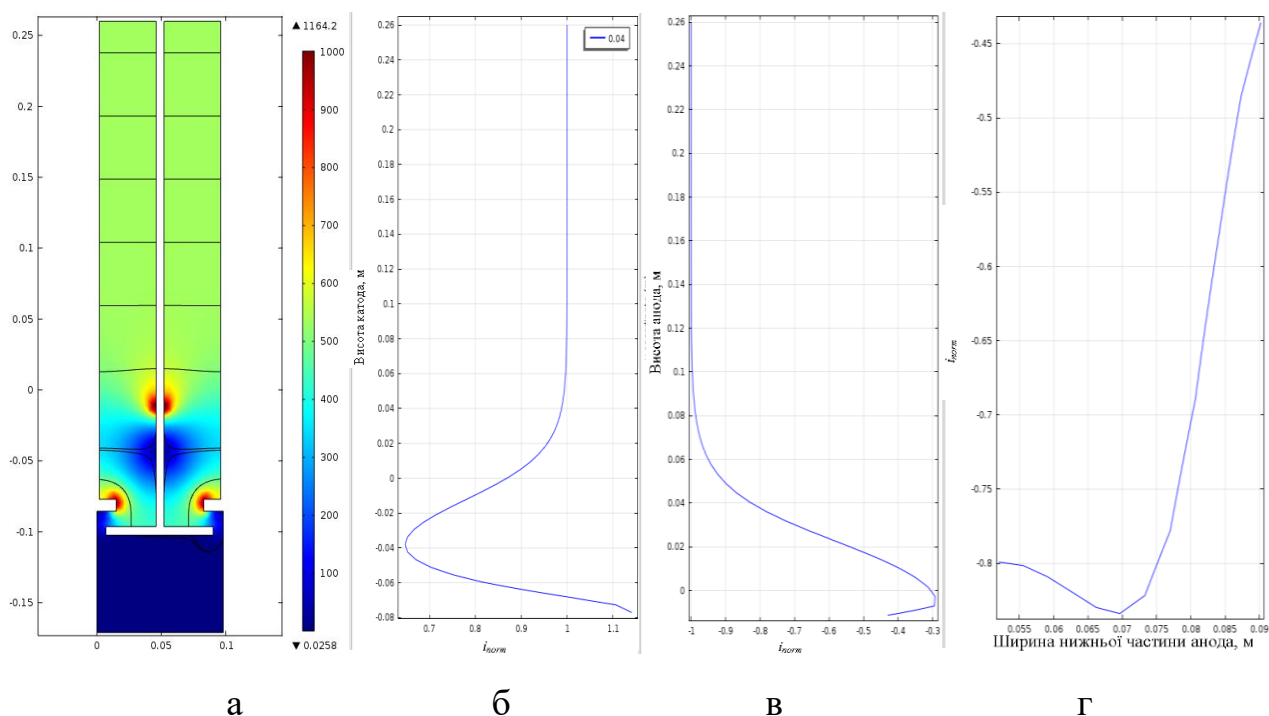
Рисунок 5.17 – Поверхня вторинного розподілу густини струму (а) – ($\text{A}/\text{дм}^2 \cdot 10^{-2}$) та графіки розподілу унормованої густини струму на робочій поверхні катода (б), на вертикальній частині анода (в), на виступаючій нижній частині анода (г).



а б в г

Висота струмонепровідного екрана на нижній частині катода 5 мм, ширина $h_e = 5$ мм. Відстань від краю катодного екрану до виступаючої частини анода $z = 60$ мм.

Рисунок 5.18 – Поверхня вторинного розподілу густини струму (а) – ($\text{A}/\text{дм}^2 \cdot 10^{-2}$) та графіки розподілу унормованої густини струму на робочій поверхні катода (б), на вертикальній частині анода (в), на виступаючій нижній частині анода (г).



Висота струмонепровідного екрана на нижній частині катода 5 мм, ширина $h_e = 10$ мм (нижня частина анода заекранована висота анодних екранів $h_e = 60$ мм). Відстань від краю катодного екрану до виступаючої частини анода $z = 10$ мм.

Рисунок 5.19 – Поверхня вторинного розподілу густини струму (а) – ($A/dm^2 \cdot 10^{-2}$) та графіки розподілу унормованої густини струму на робочій поверхні катода (б), на вертикальній частині анода (в), на виступаючій нижній частині анода (г).

Результати моделювання показали, що при використанні запропонованої форми анода крайовий ефект біля нижнього краю катода є досить вираженим: унормована густина струму (відношення локальної густини струму до середньої $\frac{i_{lok}}{i}$) майже у 3,5 рази перевищує середню по катоду (рис.5.15 а).

Однак, густина струму на краю виступаючої нижньої частини анода майже у два рази перевищує середню по аноду (рис.5.15.б). Для зменшення крайового ефекту застосовували екранування нижньої частини катода. Варіювання товщини екрану (рис.5.16, 5.17) показало, що чим більшою є товщина катодного екрану, тим меншим є крайовий ефект. При збільшенні товщини екрану від 5 до 20 мм унормована густина струму на нижньому краю катода зменшується від 2,4 до 1,4. Однак, надмірна товщина екрану (рис.5.17) обумовлюватиме віддалення потоку кисню від поверхні катода, а отже зменшуватиме інтенсивність перемішування розчину. Крім того, зменшується

унормована густина струму на краю виступаючої частини анода від 0,85 (рис.5.16. г) до 0,4 (рис. 5.17. г), яка відповідає за інтенсивність виділення кисню.

Важливо також врахувати вплив відстані від краю катода (або катодного екрана) до виступаючої частини анода. При занадто великій відстані (рис.5.18), через наявність екрану, локальна густина струму на краю виступаючої частини анода виявляється у десять разів меншою, ніж на основній частині поверхні анода, що паралельна до катода. Це призведе до зменшення інтенсивності газовиділення та, як наслідок, перемішування розчину біля поверхні катода.

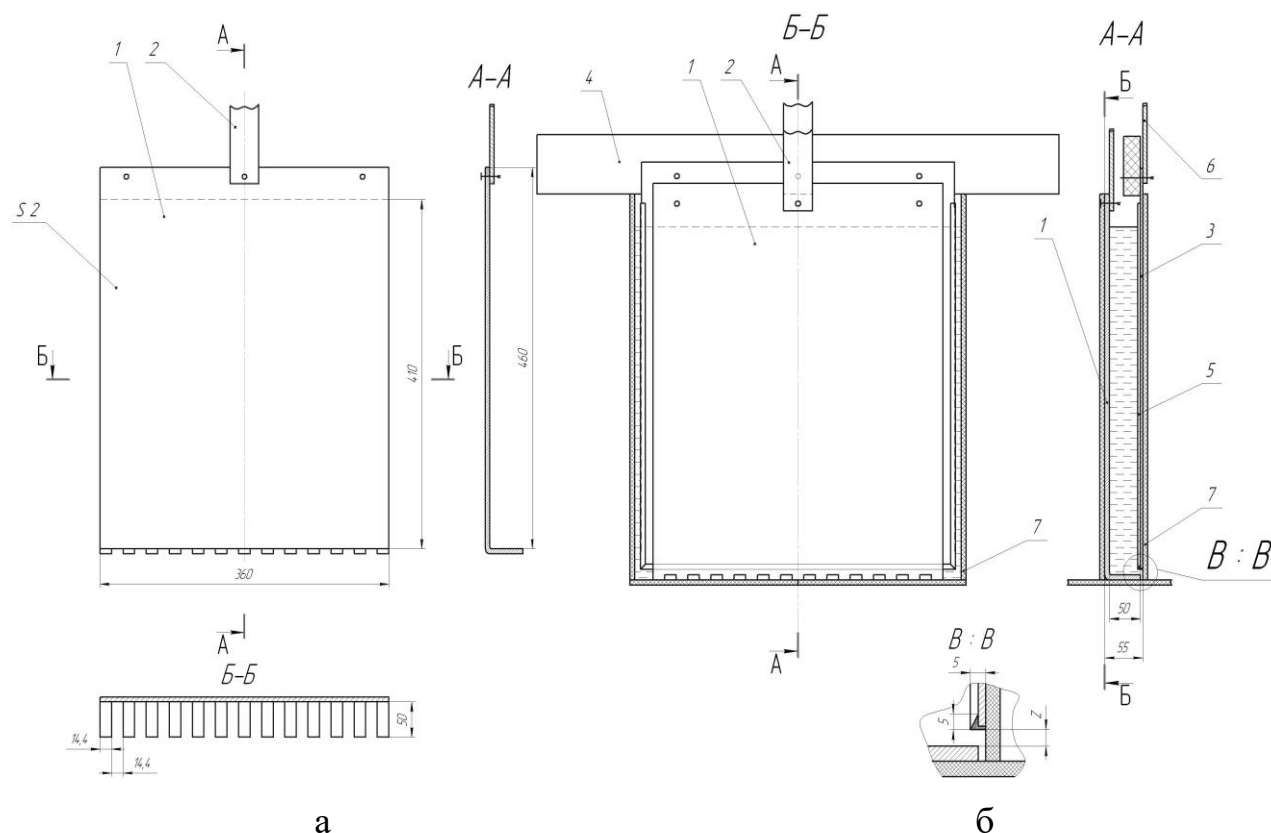
В результаті симулятивного підбору розмірів та місцезнаходження екранів було виявлено, що значне пригнічення локального зростання густин струму на нижньому краї катода (рис.5.19) є можливим за рахунок додаткового екранування нижньої частини анода (див рис.2.3.а).

Згідно отриманих результатів моделювання було проведено серію дослідів у комірці удосконаленої конструкції, наведеної на рис.5.14. з використанням: струмового режиму, графік якого близький до оптимального, наведеного на рис.5.2; оптимізованого способу зарощування первинного катодного шару; розчинів зі зменшеним вмістом сульфатної кислоти. Використання такої системи покращило якість осадів міді, а саме, ширина зони компактного осаду міді у верхній частині розширилась, осад в нижній частині катода став дещо більш щільним.

З метою подальшого покращення отриманих результатів було запропоновано підвищити інтенсивність перемішування шляхом виконання виступаючої нижньої частини анода у вигляді зубців прямокутної форми. З одного боку це призведе до зростання густини струму біля краю виступаючої частини анода, з іншого боку наявність гострих кутів та кромek на зубцях інтенсифікує виділення кисню саме в цих місцях. Відповідний другий варіант удосконалення конструкції комірки наведений на рис.5.20.

Електроосадження міді у такому варіанті оптимізованої комірки здійснили з використанням модельних та розчинів вилуговування

досліджуваної руди, які містили близько 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та 0,2 М H_2SO_4 ; струмовий режим був таким же, як наведений на рис.5.11. Відстань між краями катодного екрана та виступаючої частини анода $z = 65$ мм. Фотографії фрагментів катодного осаду та графік використовуваного струмового режиму наведено на рис.5.21 а.



1 – робоча частина свинцевого анода; 2 – анодний струмопідвід; 3 – робоча частина катода з нержавіючої сталі X18H9T; 4 – катодний тримач; 5 – захисний катодний екран; 6 – катодний струмопідвід; 7 – корпус комірки.

Рисунок 5.20 – Ескіз конструкції анода із зубцями (а) та взаємне розміщення катода та анода (б).

Як видно з рис.5.21. а, зона осадження компактної міді розширилася приблизно до 2/3 висоти катода, проте в нижній частині катода осад лишається частково губчастим. При зніманні осаду первинний шар міді був абсолютно суцільним у вигляді фольги, аналогічний до наведеного на рис.5.13. Отже, виконання нижньої виступаючої частини анода у вигляді прямокутних зубців є більш ефективним. Враховуючи результати комп'ютерного моделювання наведені, відстань між краєм катодного екрана та виступаючою частиною анода було зменшено до $z = 10$ мм, що дало позитивний результат. Було отримано

осад міді, майже повністю компактний по всій площі катода із незначним крайовим ефектом у нижній частині (рис.5.21. б), який проявляється у вигляді дендритних угруповань. Проте структура осаду загалом була щільною. Вимірювання товщин осаду у нижній та верхній частинах показали, що товщини осаду є приблизно однакові і складають близько 200 мкм. Це свідчить про ефективність роботи запропонованої системи та досягнення рівномірності вертикального розподілу густини струму і металу по поверхні катода.

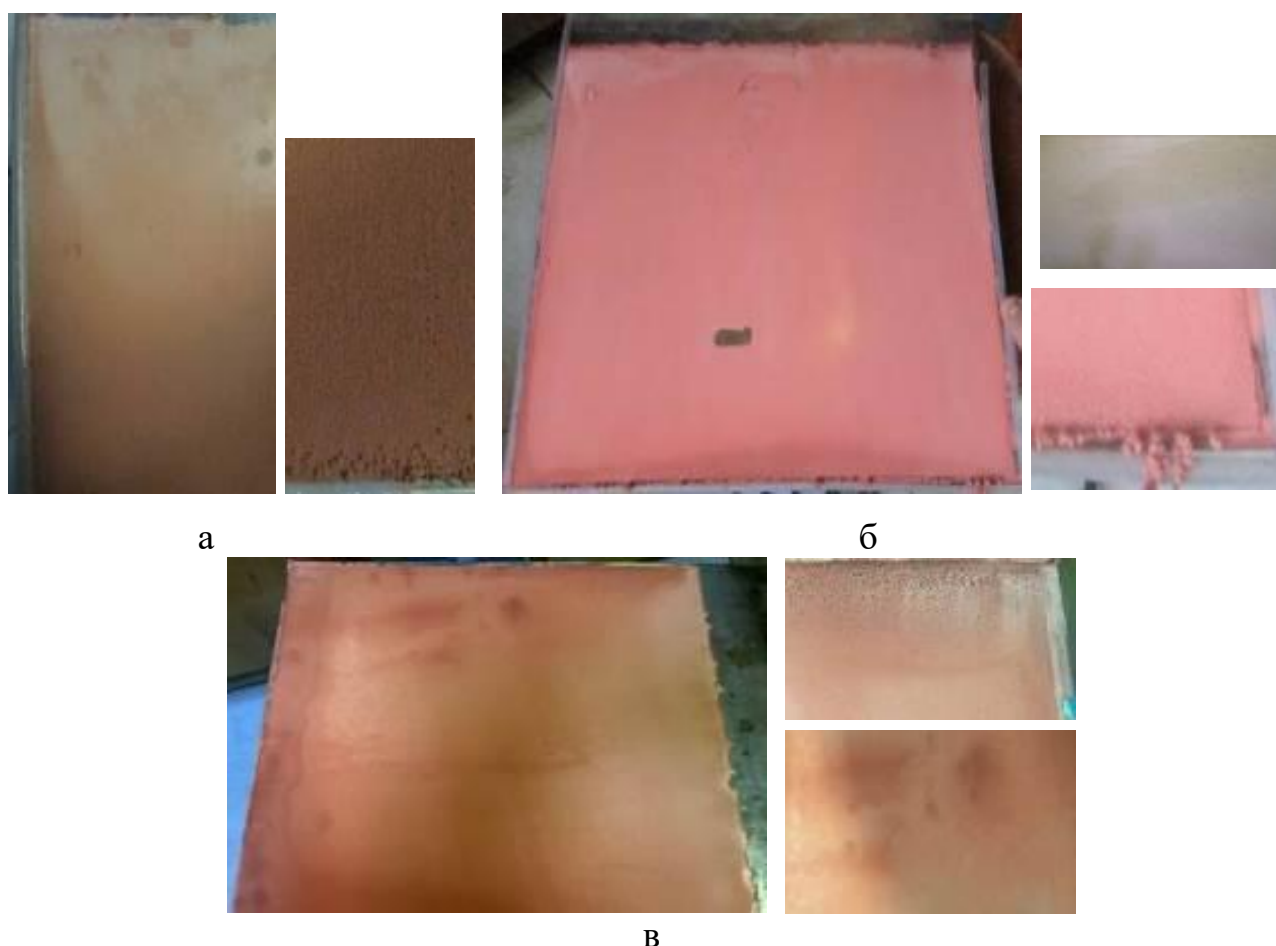


Рисунок 5.21 – Катодні осад міді, отримані у комірці з удосконаленою конструкцією комірки: а) $z = 65$ мм; б, в) $z = 10$ мм. а, б) – розчин модельний; в) – розчин вилуговування досліджуваної руди, який додатково містив іони Fe^{3+} , Co^{2+} та желатин.

Зважаючи на те, що на нижньому краю катода наявний дендритний, а не дисперсний осад, було висуното припущення про те, що в результаті введення у розчин, запропонованої у четвертому розділі даної роботи, суміші іонів кобальту (II), заліза (III), та органічної ПАР – желатину, буде досягнуто

подолання негативної дії локального зростання густини струму на нижній частині катода біля екрану. З метою максимального наближення умов досліду до реальних, електроекстракцію міді здійснили з розчину вилуговування досліджуваної карбонатної руди, що додатково містив г/дм³: Fe³⁺ – 0,5; Co²⁺ – 0,5; желатин – 0,015.

Як видно з рис.5.21 в, дендрити у нижній частині катодного осаду зникли і осад став більш гладким, що свідчить про пригнічення негативної дії крайового ефекту. Тобто, введення в розчин електроекстракції міді запропонованої суміші добавок є ефективним способом покращення морфології катодних осадів міді, отримуваних у промислово-розмірних комірках, де, за технічних причин, можливе виникнення локального зростання густини струму.

Аналіз основних технологічних параметрів процесу електрохімічної екстракції міді в розробленій напівпромисловій комірці з удосконаленими конструкцією анода та складу розчину показав, що максимальна густина струму за умови досягнення на першому етапі 10 % ступеня вилучення склала 5,7 А/дм². При виснаженні розчину від 0,8 до 0,5 М за міддю якісну компактну мідь можна отримати при: виході за струмом близькому до 95 %; середній густині струму 4,74 А/дм²; середній напрузі на комірці 3,66 В; питомих витратах електроенергії 2,98 кВт·год/кг. Чистота зразків отриманих осадів міді заданими рентгенофлюоресцентного аналізу склала 99,98 – 99,99 % (додаток 3).

Порівняння основних технологічних параметрів процесу електрохімічної екстракції, здійсненого за розробленою технологією, із даними роботи промислових електролізерів [104] свідчить про те, що використання розробленої в даній роботі технології дозволяє отримувати компактну мідь за густин струму, що в 1,6 – 2 рази перевищують використовувані в промисловості. Питомі витрати електроенергії при цьому не перевищують відповідних для класичного способу електроекстракції, який передбачає вміст сульфатної кислоти в робочому розчині 160 – 180 г/дм³.

Висновки до розділу 5

Результати експериментальних досліджень описаних в даному розділі опубліковано в наукових працях [150 – 152], апробовано на міжнародних наукових конференціях [155, 156]; отримано патент на корисну модель [157].

1. Розроблено спосіб розрахунку оптимального зниження в часі робочої густини струму електрохімічної екстракції міді, який базується на запропонованих теоретичних рівняннях та експериментальних дослідженнях з визначення впливу складу розчину на величину максимально допустимої робочої густини струму. Апробація розробленого струмового режиму у змодельованій комірці із рівномірним розподілом густини струму по поверхні катода показала можливість підвищення майже в два рази максимальної швидкості отримання компактної міді у порівнянні з традиційною технологією.

2. Нарощування якісного суцільного первинного шару міді на катода з нержавіючої сталі Х18Н9Т (здійснення процесу затяжки) здійснено у гідрометалургійних розчинах з вмістом сульфатної кислоти до 0,3 М при густинах струму, що не перевищують 0,5 А/дм².

4. Інтенсифікація процесу електроекстракції досягнута шляхом барботування електроліту киснем, що виділяється на нижній частині анода, яка виконана у вигляді зубців та підведена під катод. Виконане математичне моделювання розподілу густини струму по поверхні катода дозволило обрати геометричні параметри електродів та екранів.

5. Удосконалення конструкції анода та результати моделювання дозволили впровадити розроблений високопродуктивний струмовий режим в електролізері промислових розмірів та отримати високоякісний, рівномірний по товщині компактний осад міді. Середня густина струму електроекстракції міді від 0,8 до 0,5 М склала 4,74 А/дм² при виході за струмом, порядку 95%, та питомих витратах електроенергії близько 3 кВт·год/кг.

6 СТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНОГО СПОСОБУ ПЕРЕРОБКИ РУДНОГО МЕТЕРІАЛУ

6.1 Розробка способу електроекстракції дисперсної міді

Отримання металевої міді з природної карбонатної руди гідрометалургійним методом передбачає дві основні технологічні операції: вилуговування сульфатною кислотою та електроекстракцію з нерозчинним анодом. При електроекстракції часто ставиться задача осадження компактної щільної міді з високою чистотою [27]. По мірі вилученні металу з розчину швидкість процесу зменшується, через що в виснажених розчинах цей процес стає малопродуктивним та нерентабельним. В даній роботі пропонується використання таких розчинів для подальшої електроекстракції міді у вигляді дисперсних осадів, що можна здійснити значно швидше, ніж осадження компактної міді. Процес переслідує дві цілі: по-перше, отримання корисного продукту для порошкової металургії або інших галузей промисловості [78]; по-друге, повторне використання відпрацьованого сульфатного електроліту з високою кислотністю як розчину для вилуговування міді з руди.

Теорія електроосадження металевих порошків розвинена, головним чином, для випадку сталої концентрації осаджуваного металу [80]. За умови необхідності електроекстракції металу з гідрометалургійних розчинів концентрація іонів металу поступово падає, а доля побічних процесів зростає. Це викликає зменшення в часі виходу за струмом металу і утруднює прогнозування зміни складу розчину при електроекстракції. Метою даного підрозділу є визначення та обґрунтування оптимального режиму електроекстракції дисперсної міді з розбавлених сульфатних розчинів з урахуванням зміни в часі виходу за струмом міді та напруги на комірці.

Дослідженню підлягали два типи розчинів: виснажені електроліти після вилучення компактної міді та промивні вод після вилуговування міді з руди сульфатною кислотою. Концентрацію іонів міді варіювали в межах 0,02 – 0,16 М (за мідним купоросом від 5 до 40 г/дм³), концентрацію кислоти – в межах

0,06 – 1 М. В якості катода використовували мідь або нержавіючу сталь, нерозчинного анода – свинець, вкритий шаром діоксиду. Площа катода становила 0,05 дм², робочий об'єм розчину – 0,075 дм³. Аналіз робочих розчинів на вміст міді здійснювали за стандартною методикою, наведеною в другому розділі.

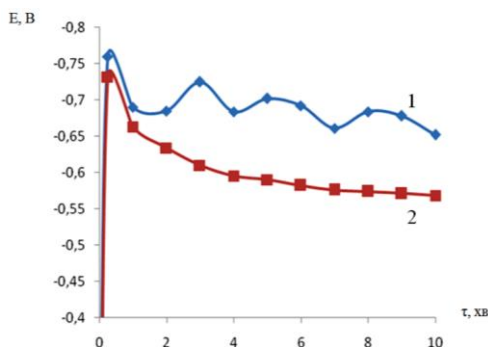
Вихід за струмом (V_c) міді обчислювали, виходячи з кількості пропущеної електрики та спаду концентрації іонів міді, яку визначали аналізом розчину та перераховували на масовий показник.

Струмовий режим осадження обирали з наступних міркувань. Електроосадження дисперсних осадів слід проводити за густини струму, які перевищують граничну дифузійну [73]. При формуванні порошку зростає істинна площа катодної поверхні, що зумовлює необхідність збільшення густини струму. Але в разі електроекстракції відбувається зменшення концентрації іонів міді, що вимагає, навпаки, зниження робочої густини струму, з метою економії електроенергії та отримання помірно рівно-дисперсних осадів. Протидія вищенаведених двох факторів призвела до вибору режиму зі сталою густиною струму.

Формування електролітичної дисперсної міді при катодних густинах струму, вищих за граничну дифузійну, супроводжується побічним процесом виділення водню. Оскільки мідь осаджується з граничною швидкістю, а виділення водню перебігає із сповільненим розрядом, то перерозподіл струму відбувається на користь побічного процесу, а отже зниження V_c , проходить при зсуві потенціалу катода у негативний бік. Це реалізується при зменшенні початкової концентрації іонів міді, збільшенні густини струму та тривалості електроекстракції, що підтвердилося при експериментальному визначенні V_c міді в досліджуваних розчинах.

При початковій концентрації іонів міді 0,03 – 0,16 М вихід за струмом коливається в межах 45 – 85%. На нержавіючій сталі вихід за струмом має дещо менші значення, ніж на міді, через меншу перенапругу виділення водню. Інтенсивне виділення водню сприяє періодичному спаданню дисперсного осаду

з поверхні сталевого катода, що викликає коливання потенціалу на хроновольтметричній кривій (рис. 6.1.).



1- катод з нержавіючої сталі; 2 - катод мідний.

Рисунок 6.1 – Зміна в часі потенціалу катода (НХСЕ) за густини струму 10 A/дм^2 в розчині складу (моль/дм³): $\text{Cu}^{2+} - 0,084$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,06$.

При однаковій густині струму потенціал сталюого катода є більш негативним за потенціал мідного, вірогідно, внаслідок вищої перенапруги утворення нової фази.

Визначення впливу концентрації іонів міді (C) на вихід за струмом (рис. 6.2.) проводили з використанням катода з нержавіючої сталі та мідного анода в умовах постійної для кожного дослідів величини C .

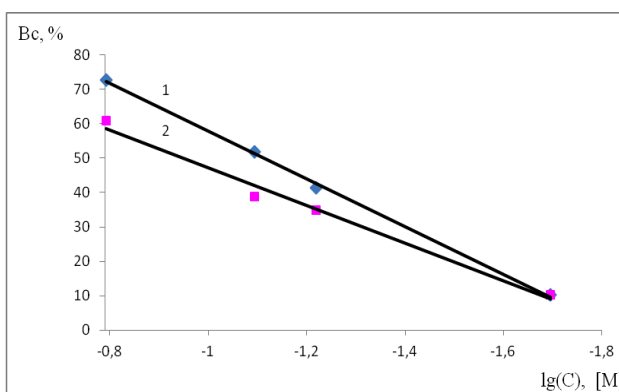


Рисунок 6.2 – Вплив концентрації іонів Cu^{2+} на вихід за струмом дисперсної міді при густинах струму 5 A/дм^2 (1) та 20 A/дм^2 (2).

Виявилося, що залежності $V_c = f(C)$ добре апроксимуються лінійними рівняннями в напівлогарифмічних координатах (коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,99$), які мають вигляд:

$$V_c = p \lg C + q. \quad (6.1)$$

А саме:

$$\text{при } i = 5 \text{ А/дм}^2 \quad V_c = 69,30 \lg C + 127,17, \quad (6.2)$$

$$\text{при } i = 20 \text{ А/дм}^2 \quad V_c = 54,78 \lg C + 101,99. \quad (6.3)$$

В процесі електроекстракції зменшуються обидві величини – вихід за струмом та концентрація іонів міді, які взаємно впливають одна на одну.

В той же час зміну концентрації іонів міді в часі, згідно закону Фарадея, можна описати диференціальним рівнянням:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_{ex}}{V} \cdot I \cdot V_c, \quad (6.4)$$

де k_{ex} – електрохімічний еквівалент металу; I – сила струму; τ – час осадження; V – об'єм електроліту.

Сумісне рішення рівнянь (6.1 та 6.4) приводить до інтегрального рівняння:

$$\tau = \int_{C_n}^{C_k} \frac{V}{k_{ex} \cdot I \cdot V_c} dC = \int_{C_n}^{C_k} \frac{V}{k_{ex} \cdot I \cdot (p \cdot \lg C + q)} dC. \quad (6.5)$$

де C_n – початкова, C_k – кінцева концентрації іонів міді на момент часу τ .

Отримане рівняння дає змогу розрахувати закономірності зміни в часі виходу за струмом та концентрації іонів міді в процесі електроекстракції, використовуючи експериментальні залежності типу (6.2, 6.3).

На основі вирішення рівняння (6.5) з підстановкою (6.2, 6.3), яке виконували чисельним методом в середовищі MathCad 14, були побудовані кінетичні залежності зміни в часі V_c та C в процесі електроекстракції з сульфатного розчину з початковою концентрацією іонів міді 0,16 М (рис. 6.3, 6.4).

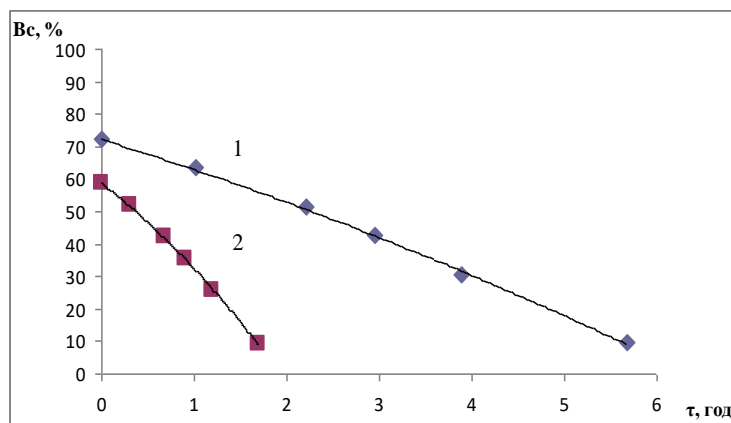


Рисунок 6.3 – Зміна в часі виходу за струмом в процесі електроекстракції міді за густин струму 5 А/дм² (1) та 20 А/дм² (2).

Залежності $V_c - \tau$ добре описуються поліномами другого ступеня:

$$i = 5 \text{ А/дм}^2: \quad V_c = -0,36\tau^2 - 9,16\tau + 72,73, \quad (6.6)$$

$$i = 20 \text{ А/дм}^2: \quad V_c = -4,13\tau^2 - 22,50\tau + 58,87, \quad (6.7)$$

а залежності $C_{Cu^{2+}} - \tau$ апроксимується експоненційними рівняннями (рис.6.4):

$$i = 5 \text{ А/дм}^2: \quad C = 0,16e^{-0,35\tau}, \quad (6.8)$$

$$i = 20 \text{ А/дм}^2: \quad C = 0,16e^{-1,17\tau}. \quad (6.9)$$

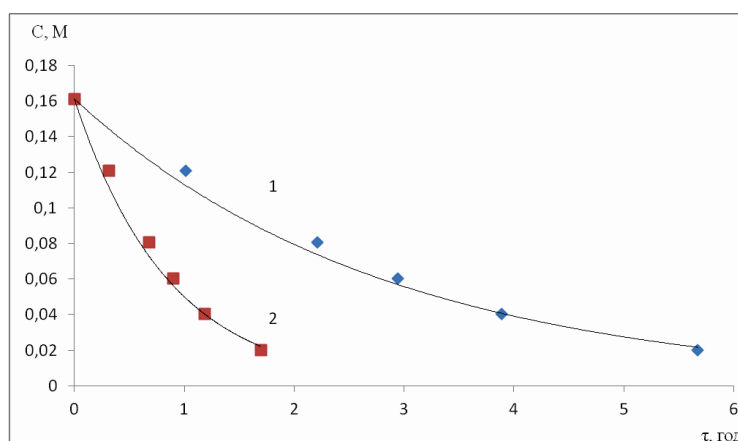


Рисунок 6.4 – Зміна в часі концентрації Cu^{2+} в процесі електроекстракції за густин струму 5 А/дм² (1) та 20 А/дм² (2).

Форма рівнянь (6.8, 6.9) співпадає з відомою для процесу цементації, який перебігає на граничному струмі за умови, що осадження відбувається на зовнішній поверхні осаду [158]. У логарифмічній формі рівняння має вигляд:

$$\ln C = \ln C_0 - K\tau. \quad (6.10)$$

За отриманими рівняннями (6.6 – 6.9) можна прогнозувати хід процесу електроекстракції відповідно обраним початковим умовам.

З метою підтвердження достовірності отриманих рівнянь було здійснено дослід з електроекстракції дисперсної міді з нерозчинним свинцевим анодом за густини струму 20 А/дм² в заданому інтервалі зменшення концентрації: від 0,16 до 0,02 М. Розрахована тривалість осадження становила 1,7 год. В результаті було встановлено, що практично отримана (за аналізом розчину) залежність зміни концентрації міді в часі добре апроксимується рівнянням (6.9) – рис.6.5.

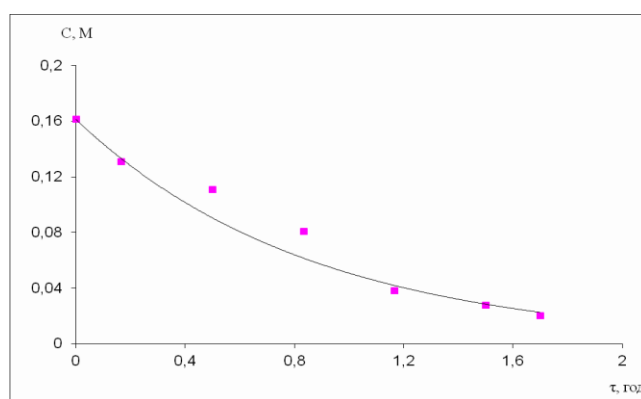


Рисунок 6.5 – Зменшення концентрації іонів міді в процесі електроекстракції за густини струму 20 А/дм² (точками показані експериментальні значення параметрів)

Відхилення експериментальних точок від теоретичної залежності може бути зумовлено періодичним оновленням робочої поверхні катода через вилучення дисперсного осаду (кожні 10 – 20 хвилин), що призводить до зміни розмірів дійсної площі катода, та, як наслідок, впливає на значення виходу за струмом.

З метою визначення впливу густини струму та вмісту фонового електроліту (сульфатної кислоти) на значення напруги на комірці були отримані вольт-амперні залежності в широкому інтервалі варіювання заданих факторів, рис.6.6.

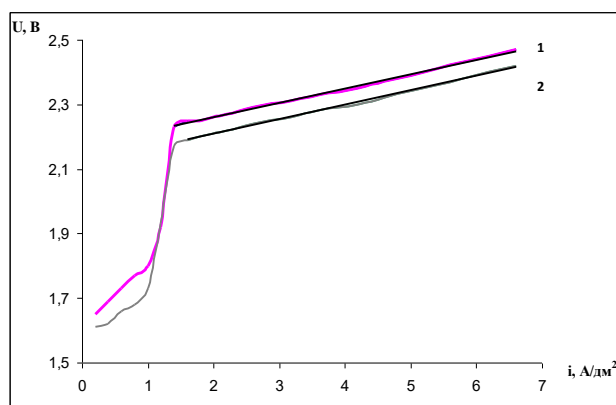


Рисунок 6.6 – Залежність напруги на комірці з тканинним чохлам на свинцевому аноді від густини струму при електроекстракції міді з розчинів, що містять 0,16 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та H_2SO_4 , М: 1 – 0,31; 2 – 1,02.

Дані, наведені на рис. 6.6., свідчать про те, що за стаціонарного режиму електроосадження густина струму 1 А/дм² близька до граничної густини струму (для 0,16 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), що зумовлює різкий стрибок напруги. Після значення густини струму 1 А/дм² спостерігається перегин та монотонне зростання напруги на комірці, що може пояснюватися досягненням потенціалів виділення на катоді водню сумісно з міддю. Отже, якщо брати до уваги, що дисперсна мідь утворюється за густин струму, рівних або більших за граничну, то для розчину 0,16 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можна рекомендувати густини струму, вищі за 1 А/дм². Вихід за струмом дисперсної міді при 1 А/дм² складає близько 80 %. Як свідчать дані рис.6.2, 6.3, незважаючи на величину обраної робочої густини струму, при досягненні концентрації міді 0,02 М вихід за струмом становить близько 10 %. Тобто, струмову ефективність процесу електроекстракції дисперсної міді визначає не тільки величина робочої густини струму, а й кінцевий вміст металу в розчині. Крім того, з метою вибору оптимального струмового режиму слід враховувати також питомі витрати електроенергії, масову швидкість електроосадження, а також морфологію осаду – наприклад, рівномірність за розмірами частинок.

Параметри процесу електроекстракції дисперсної міді при різних густинах струму наведені в таблиці 6.1

Таблиця 6.1 – Розрахункові дані процесу електроекстракції дисперсної міді

Початкова концентрація іонів Cu^{2+} , моль/дм ³	Кінцева концентрація іонів Cu^{2+} , моль/дм ³	Густина струму, А/дм ²	Тривалість електролізу τ , год	$V_{\text{с(ер)}}$, %	U, В	Питомі витрати електроенергії, кВт·год/кг
0,16	0,02	20	1,56	36	3	7,00
		5	5,23	43	2,3	4,51
		1	25	45	2,1	3,93

На основі даних таблиці 6.1. було побудовано графіки залежності тривалості електролізу (при виснаженні розчину за міддю від 0,16 до 0,02 М) та питомих витрат електроенергії від робочої густини струму (рис.6.7).

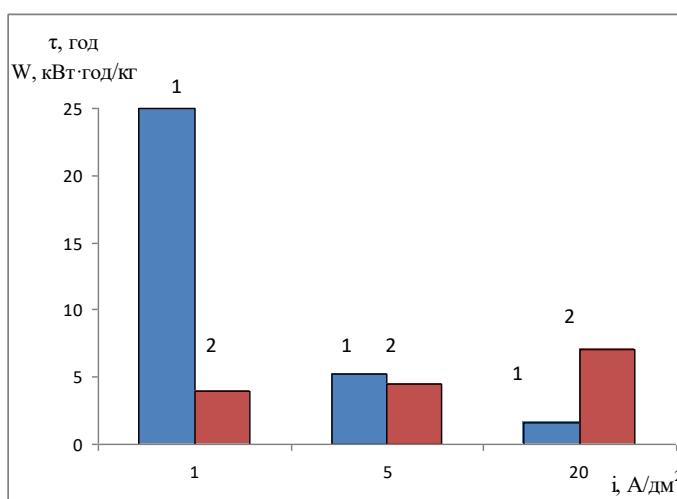


Рисунок 6.7 – Залежності тривалості електролізу (1) та питомих витрат електроенергії (2) від густини струму

З рис.6.7 видно, що перетин кривих відбувається після різкого зменшення витрат енергії і відповідає густині струму близько 5 А/дм², тобто така густина струму є оптимальною. За такої густини струму тривалість електроекстракції, при виснаженні розчину від 0,16 до 0,02 М, складатиме близько 4,5 год, питомі витрати електроенергії близько 5 кВт·год/кг, а матеріальні витрати (вартість електроенергії, при 2 грн / кВт·год) 9 грн/кг міді.

Слід також відмітити, що використання свинцевих анодів з метою електроекстракції дисперсної міді є доцільним при розділенні катодного та анодного просторів проникною полімерною діафрагмою або при наявності на

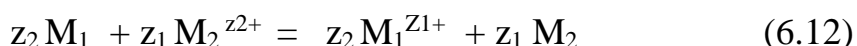
таких анодах чохлів з синтетичних кислотостійких тканин. В протилежному випадку шлам у вигляді діоксиду свинцю може забруднювати дисперсний осад міді. Альтернативою є аноди типу ОРТА або ОІТА, використання яких дозволить зменшити питомі витрати електроенергії. Однак ці аноди є дуже високовартісними.

Дослідження морфології отриманої дисперсної міді показало, що інтервал розмірів представницьких частинок в процесі електроекстракції за постійної густини струму змінюється незначним чином і становить в середньому порядку 40 – 70 мкм. Чистота отриманої міді за даними рентенофлуоресцентного аналізу становить 99,8 %, що відповідає ГОСТ 4960-2009 «Порошок медный электролитический».

Як зазначалось на початку цього підрозділу, на отримання дисперсної міді можуть надходити два типи розчинів. Концентровані за кислотою розчини після електроосадження компактної міді після вилучення з них основної кількості залишкової міді в дисперсному вигляді пропонується зворотно направляти на стадію вилуговування міді з руди. Промивні води після вилучення основної кількості міді можуть направлятись на цементаційну обробку з метою повного вилучення міді.

6.2 Вилучення міді з промивних вод методом цементації

Цементацію доцільно здійснювати для повного вилучення міді з розчинів. В основі процесу цементації або контактного обміну є електрохімічна реакція, яка може бути записана як сума двох спряжених напівреакцій – анодного окиснення електронегативного металу M_1 та катодного відновлення іонів електропозитивного металу M_2 :



В даній роботі запропоновано виділяти мідь методом цементації залізом (сталлю Ст.3 або сталлю 08кп) з найбільш розведених розчинів, отримуваних після промивки руди або катодних осадів міді, з вмістом іонів $\text{Cu}^{2+} \leq 0,05 \dots 0,1 \text{ M}$.

Термодинамічна можливість здійснення процесу цементації визначається різницею рівноважних потенціалів металів, а реальний перебіг процесу – анодною поведінкою металу M_1 та катодною поведінкою M_2 в даному розчині. Повному виділенню електропозитивного металу може перешкоджати пасивація металу-цементатора та перебіг побічних реакцій. Побічними катодними реакціями найчастіше є відновлення розчиненого кисню та виділення водню. Вони конкурують з реакцією виділення M_2 і обумовлюють додаткове розчинення M_1 . В досліджуваних розчинах відбувається також відновлення іонів заліза Fe^{3+} або інших домішок.

Для визначення ролі побічних реакцій, при реалізації системи сталь – мідь, швидкість корозії сталі і міді вимірювали у фоновому розчині $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Виявилося, що при рН 1 – 4 швидкість корозії міді незначна: $i_k = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ A/дм}^2$, що узгоджується з перебігом корозії з кисневою деполяризацією. В присутності іонів міді (i_k) дещо зростає через протікання реакції диспропорціювання:



причому швидкість корозії порошкоподібної міді в 1,5 – 2 рази більша, ніж компактної. Тому після виділення контактної міді її не слід довго тримати в розчині.

Дослідження реакції анодного розчинення сталі проводили у фонових розчинах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при рН 1 – 5. При рН 2 безструмовий потенціал сталі $E_c = -0,5 \text{ В}$ (за шкалою хлор-срібного електрода порівняння), що свідчить про його активний стан. Підвищення рН зміщує E_c в негативний бік. Анодні криві показали, що потенціал пасивації сталі дорівнює 0,35 В, а потенціал повної пасивації - +0,9В. Порівняння з потенціалами осадження міді дає змогу зробити

висновок, що сталь не схильна до пасивації в процесі вилучення міді з досліджуваних розчинів.

В розбавлених за іонами міді сульфатних розчинах потенціал міді дорівнює +0,1 - +0,12 В, а потенціал сталі є близьким до потенціалу у фонових розчинах сульфату натрію, не зважаючи на те, що мідь на початку процесу вкриває сталь щільним шаром. Тобто, хоча з розчином контактує маленька площа сталі в порах мідного осаду, саме сталь нав'язує утвореній короткозамкненій гальванопарі Fe/Cu свій потенціал.

Підвищення температури розчину також забезпечує ріст швидкості осадження міді, але при цьому в більшій мірі прискорюється корозія сталі. Було встановлено, що процес цементації сповільнюється в часі, особливо при підвищеній температурі (50 – 60 °С). Це може бути спричиненим виснаженням розчину за іонами міді та екрануванням поверхні сталі осадом металічної міді.

В ході масометричних досліджень було встановлено, що при осадженні одного г цементаційної міді відбувається розчинення близько 1,2 г сталі.

Дослідження впливу кислотності на процес цементації показали наступне. рН розчину має вагомий вплив на морфологію осадів міді: більш рихлий осад, який легше знімається з поверхні сталі, формується при $\text{pH} > 3$. Але підвищення рН спричиняє утворення гідроксидів та оксидів міді і включення їх в осад. Отже, рекомендоване значення $\text{pH} = 2 - 3$, яке і спостерігається для промивних вод.

Досліди з вилучення міді методом цементації проводили в циліндричній ємності (рис. 6.8 а) на циліндричному пустотілому сталевому електроді, перемішуючи розчини механічною мішалкою, яка оберталася зі швидкістю 540 об/хв. Перемішування пропусканням повітря крізь електроліт є недоцільним, оскільки сприяє прискоренню побічних реакцій відновлення кисню та іонів Fe^{3+} , що утворюються в результаті хімічного окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} в об'ємі розчину. Збільшення концентрації молекулярного кисню та іонів Fe^{3+} призводитиме також до інтенсифікації корозії заліза та міді.

Тривалість цементації становила від 40 хв. до 2-х годин в залежності від початкової концентрації іонів міді. Кінець процесу встановлювали за відсутністю якісної реакції на іони міді. Так, при початковій концентрації іонів Cu^{2+} 0,003 М мідь повністю вилучали за 40 хв. В таких розбавлених розчинах в перший період процесу виділяється світлий компактний осад. З часом утворюється губчастий осад, поверхня сталі розтравлюється і зчеплення з нею осаду слабшає. Періодично частина осаду спадає на дно ємності. На рис. 6.8 б, представлена макрофотографія осаду дисперсної цементаційної міді, який включає частинки мідної фольги, утвореної на поверхні заліза на початку процесу. Чистота отримуваної цементної міді становила близько 96 %. Така мідь може бути направлена або на рафінування, або використана при формуванні виробів з міді методом спікання.

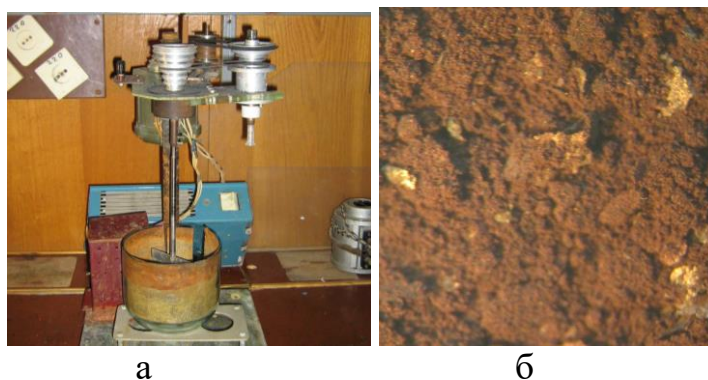


Рисунок 6.8 – Фотографії установки для проведення дослідів з вилучення міді методом цементації (а) та осаду міді (б), отриманого з розчину з початковою концентрацією іонів міді 0,06 М.

Для підтвердження рентабельності використання цементаційного вилучення міді були здійснені наступні розрахунки. У випадку повного вилучення міді методом електроекстракції при початковій концентрації Cu^{2+} 2 г/дм³ та густині струму 1 А/дм² середній вихід за струмом не перевищуватиме 10 %. При співвідношенні площі катода до об'єму електроліту $S/V=1$ та напрузі на електролізері близько 2 В на повне вилучення міді з одного дм³ розчину буде витрачено 17 А·год або 8,5 А·год/г. Питомі витрати електроенергії при цьому

становитимуть 17 кВт·год/кг. При вартості 1 кВт·год близько 2 грн матеріальні витрати на електроенергію складатимуть близько 36 грн/кг міді.

При використанні цементацийного вилучення міді витрати на метал цементатор будуть наступними. У випадку використання сталевого брухту ринкова вартість якого складає близько 4 грн/кг та питомих витратах близько 1,2 кг сталі / кг міді, витрати на цементатор складатимуть близько 5 грн/кг міді.

Тобто з точки зору повного вилучення міді із найбільш розбавлених розчинів процес цементації є значно економічно вигіднішим за електрохімічну екстракцію. Однак, для обробки розчинів з вмістом міді 0,2 – 0,1 М використання електрохімічної екстракції є більш перспективним через можливість отримання високочистої порошкової міді, що відповідає стандарту, при сумірності матеріальних витрат із процесом цементації.

6.3. Моніторинг викидів хлору та оцінка рентабельності їх утилізації

При гідроелектрометалургійному отриманні міді з досліджуваної руди, як встановлено у третьому розділі, на стадії вилуговування в розчин можуть переходити хлорид іони, які при електроекстракції будуть окислюватись на аноді з утворенням молекулярного хлору. З одного боку, хлор є екологічно небезпечним та має руйнівну дію по відношенню до обладнання. З іншого боку, хлор є цінною промисловою сировиною і набув широкого застосування у багатьох галузях хімічної промисловості. Тому, важливими завданнями на шляху створення технологічної схеми комплексної переробки досліджуваної руди є: визначення вмісту хлору у повітряному просторі над напівпромисловою комірною електроекстракції міді; прогнозування обсягів викидів хлору та вибір способу їх утилізації.

Визначення концентрації хлору у повітрі безпосередньо над напівпромисловою лабораторною комірною (рис.2.2) здійснювали за допомогою уніфікованої серії газових сенсорів НТУУ «КПІ» за методикою, описаною в другому розділі.

Експериментальні дані, отримані при електрохімічній екстракції міді з хлорид-вмісного розчину, представлено на рис.6.9. Як видно з рис.6.9. а., на першому етапі електроосадження міді (режим «затяжки» катода), при накладанні сили струму 6,3 А протягом 2,05 год роботи спостерігався струмовий сигнал від сенсору, який відповідав концентрації хлору близько 1 мг/м³. При накладанні технологічних величин струмового навантаження 92 – 56 А, відбувалося різке зростання та подальше поступове зниження концентрації хлору від 6,5 до 3,2 мг/м³ за 2,3 год (рис. 6.9. б, крива 3), яке можна апроксимувати наступним рівнянням:

$$[\text{Cl}_2] = 15,57 e^{-0,43\tau} (R^2 = 0,7854). \quad (6.14)$$

Середня концентрація хлору (мг/м³) при електроекстракції міді за технологічних величин густин струму може бути визначена шляхом інтегрування рівняння (6.14) за методом трапеції. Відповідно до отриманих експериментальних та розрахункових даних можна визначити ряд основних технологічних параметрів процесу виділення хлору на аноді при електроекстракції міді, що представлені в таблиці 6.2.

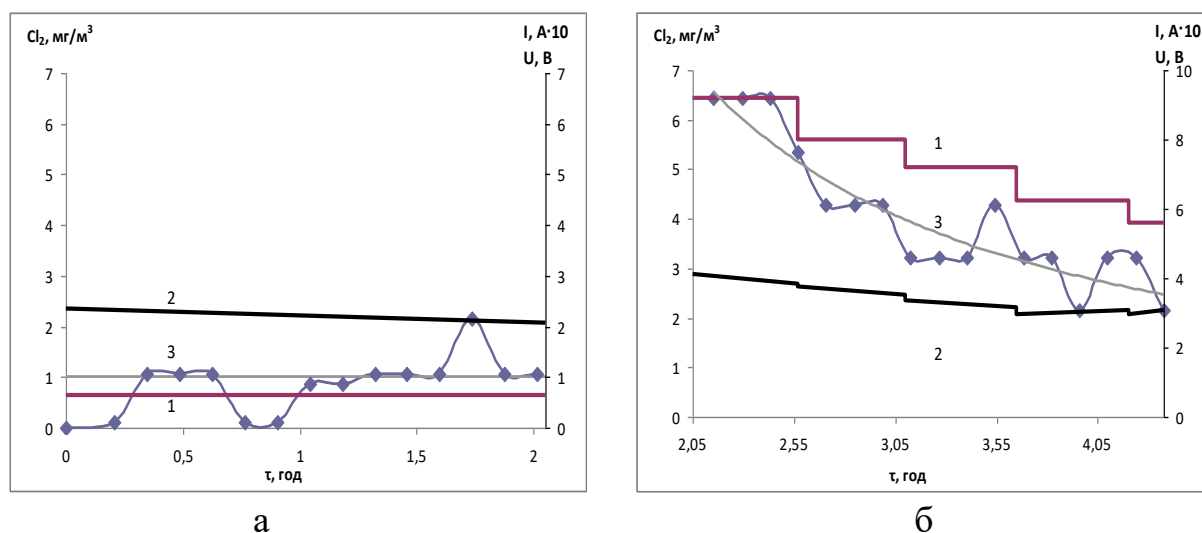


Рисунок 6.9 – Зміна в часі основних параметрів процесу електрохімічної екстракції міді: а) режим затяжки катода; б) технологічний режим електроекстракції. 1 – робоча сила струму; 2 – напруга на електролізері; 3 – концентрація хлору в повітрі над електролізером.

Таблиця 6.2 – Технологічні параметри процесу виділення хлору

Параметри, розмірність	Режим затяжки катода	Технологічний режим електроосадження
Тривалість етапу електроосадження, год	2,05	2,33
Об'єм газоповітряної суміші, поглинутої витяжним пристроєм, м ³	215	244
Середня концентрація хлору у повітряному потоці, мг/м ³	1,00	3,94
Сумарна кількість виділеного хлору, мг	215	962
Середня величина анодної густини струму, А/дм ²	0,40	5
Середня величина робочого струму, А	6,30	74,84
Сумарна кількість електрики, А·год	12,9	174
Вихід за струмом хлору, %	1,30	0,42
Продуктивність виділення хлору мг/год	105	414
Питома продуктивність хлору, г Cl ₂ / кг Cu	-	4,7

Як видно з таблиці, вихід за струмом хлору у процесі електроекстракції міді за анодної густини струму 0,4 – 6,1 А/дм² є досить невисоким, що зумовлено відносно малим вмістом хлорид іонів у розчині (0,5 г/дм³), і не перевищує 1,3 %. Сумарна зміна концентрації хлорид іонів в розчині за весь час електролізу не досягає і 20 %, а отже зменшення в часі концентрації хлору у потоці повітря при технологічному режимі електроекстракції в основному пов'язане зі зниженням робочої густини струму.

Концентрація хлору у повітряному потоці над коміркою при середній анодній густині струму 5 А/дм² сягала близько 4 мг/м³, що у 4 рази вище за ГДК хлору у повітрі робочої зони. Якщо виділити замкнений об'єм робочої зони 2х2х2 м³, то за відсутності засобів вентиляції при роботі лабораторної напівпромислової комірки через 2,3 год, концентрація хлору складатиме близько 120 мг/м³, що в 120 разів вище за ГДК хлору у повітрі робочої зони.

Питома продуктивність хлору при електроекстракції міді за анодної густини струму 5 А/дм² – складає близько 4,7 г Cl₂ / кг Cu. Тобто, при

електроосадженні 1 т високочистої міді з розчинів вилуговування карбонатних руд, що містять близько $0,5 \text{ г/дм}^3$, можна отримати близько 4,7 кг хлору.

Одним з можливих шляхів утилізації хлору є його поглинання в насадкових апаратах колонного типу розчинами гідроксидів натрію або кальцію, з отриманням розчинів хлоридів та гіпохлоритів цих металів. При повному розчиненні 4,7 кг хлору в 100 дм^3 6 %-вого розчину NaOH утворюється відповідний об'єм 5 % розчину гіпохлориту натрію. Такий розчин є технологічно придатним для використання в якості медичного дезінфікуючого засобу, ринкова вартість якого складає близько 300 грн/ дм^3 .

6.4 Технологічна схема комплексного способу переробки досліджуваної руди

На основі узагальнення даних, отриманих в третьому розділі та в попередніх підрозділах даного розділу, було запропоновано технологічну схему комплексної переробки досліджуваної руди, яка представлена на рис.6.11.

Переробка руди за запропонованою схемою може реалізовуватись наступним чином. Рудна порода, що містить 10 – 25 мас. % Cu у вигляді основних карбонатів та силікатів, направляється на промивку від глинистої складової у спеціальні апарати – грохоти. Після промивки рудна порода направляється на подрібнення дробильними апаратами до частинок розміром $< 5 - 10 \text{ мм}$ і агітаційне вилуговування, а глинисто-водяна емульсія – на зневоднення та виробництво цегли.

Агітаційне вилуговування здійснюють розчином сульфатної кислоти 8 – 12 мас. %, що забезпечує мінімальний перехід сполук заліза в розчин вилуговування, при співвідношенні маси твердої фази до рідкої (1:2); тривалість етапу вилуговування 2 – 3 год. З метою повного вилучення міді з рудного матеріалу вилуговування виконують у декілька етапів. Після вилуговування розчин-екстракт з вмістом мідного купоросу 0,8 – 1 М відділяють від залишків руди декантуванням та фільтрацією, рудний залишок – пульпу промивають водою.

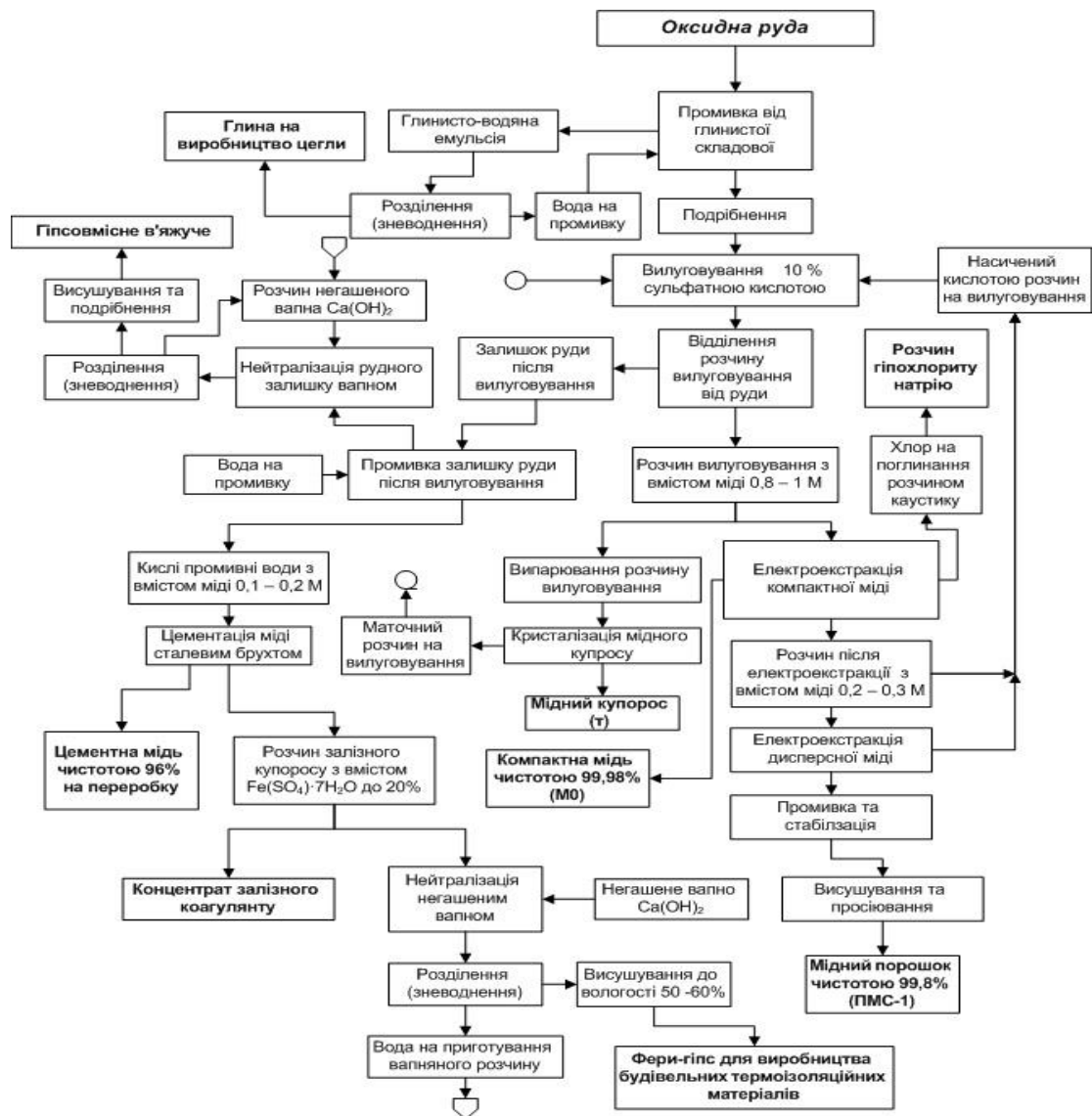


Рисунок 6.11 – Принципова технологічна схема комплексного способу переробки досліджуваної карбонатної руди .

Промиту пульпу направляють на нейтралізацію вапном до рН 9,5 – 10, висушування, подрібнення, в результаті чого отримують гіпсовмісне в'язуче для створення будівельних матеріалів.

Відділені від пульпи концентровані промивні води з вмістом міді 0,3 – 0,5 М змішують із основним розчином вилуговування. Промивні води, отримані при вторинній промивці, направляють на цементацию залізом. Цементацию проводять у спеціальних апаратах з використанням подрібненого сталевго брукху до повного вилучення міді. В результаті отримують цементну мідь чистотою порядку 96 % та розчини залізного купоросу з вмістом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

до 20 мас.%. Цементну мідь направляють на переробку для отримання порошкової міді або на переплавку та рафінування.

Розчини залізного купоросу є готовим продуктом – концентратом залізного коагулянту. Дані розчини можуть також переробляти на фери-гіпс – сировину для будівельних теплоізоляційних матеріалів. Для отримання фери-гіпсу розчини залізного купоросу нейтралізують негашеним вапном, зневоднюють до утворення гіпсової маси вологістю 50 – 60 %, яку використовують при виготовленні теплоізоляційних матеріалів.

В отриманий після вилуговування руди очищений розчин-екстракт з вмістом мідного купоросу 0,8 – 1 М додають сульфатну кислоту до 20 – 50 г/дм³. Надалі розчин-екстракт направляють на отримання мідного купоросу або на електроекстракційне виробництво високочистої міді.

У випадку переробки розчинів вилуговування на мідний купорос їх випарюють та охолоджують з наступною кристалізацією та вилученням товарного продукту – мідного купоросу. Маточний розчин після кристалізації мідного купоросу повертається на стадію вилуговування.

Електроекстракцію компактної міді з розчинів вилуговування здійснюють з поетапним зменшенням робочої густини струму в діапазоні 6 – 3 А/дм² (відповідно збідненню розчину за іонами міді) з метою уникнення формування грубокристалічних дисперсних осадів. Розроблений в рамках роботи спосіб електроекстракції, який включає удосконалення конструкції анода, дозволяє інтенсифікувати процес електроекстракції майже в 2 рази у порівнянні зі стандартною технологією та отримувати високочисту (99,98% - марка М0) компактну мідь з виходом за струмом 95 – 99 %.

При електроекстракції міді (за наявності в розчині хлорид іонів) на анодах виділяється хлор, який запропоновано переробляти на гіпохлорити лужних металів шляхом поглинання розчинами відповідних гідроксидів.

Після електроосадження компактної міді збіднений розчин (вміст мідного купоросу 0,2 – 0,5 М) пропонується направляти або зворотно на вилуговування руди, або на електроекстракцію дисперсної міді. Дисперсну мідь осаджують за

постійної густини струму $10 - 1 \text{ А/дм}^2$ в залежності від її вмісту в розчині. Осаджену дисперсну мідь промивають водою та розчином органічного стабілізатора (наприклад, бензотриазолу) для запобігання окислення та злипання частинок, просіюють і в результаті отримують мідний порошок з чистотою 99,6 % (марки ПМС-1).

Розчин, який утворився після електроосадження дисперсної міді, повертають на стадію вилуговування руди. У випадку циклічного виробництва без отримання дисперсної міді, з метою уникнення перенасичення оборотного робочого розчину за міддю, частину розчину вилуговування в обсязі 0,1 – 0,3 від загальної направляють на вилучення мідного купоросу.

Даний спосіб комплексної переробки багатих за міддю карбонатних руд дозволяє в залежності від потреб ринку за гнучкою схемою одержувати наступні цінні продукти: компактну та порошкову катодну мідь, мідний купорос, цементаційну мідь, фери-гіпс, концентрат залізного коагулянту, фунгіцид – 40% розчин залізного купоросу, гіпсовмісне в'язуче. Запропонований спосіб дає змогу повністю переробляти рудний матеріал, вирішуючи задачу створення безвідходного виробництва.

Висновки до розділу 6

Результати експериментальних досліджень описаних в даному розділі опубліковано в наукових працях [159 – 161], апробовано на міжнародних наукових конференціях [162, 163]; отримано патент на корисну модель [164].

1. Досліджено процес електроосадження дисперсної міді за постійної густини струму. Показано, що максимальний вихід за струмом у такому режимі електроосадження при глибокому вилученні міді (до концентрацій порядку $n \cdot 10^{-2} \text{ М}$) буде досягатись за густини струму, які відповідають граничним для початкового вмісту міді у розчині. Запропоновано спосіб знаходження кінетичних залежностей зміни в часі виходу за струмом та концентрації іонів

міді в процесі електроекстракції за умови заданих величин густини струму та початкової концентрації міді. Чистота отриманої порошкової міді досягає 99,8%.

2. З метою повного вилучення міді з розчинів промивки руди запропоновано здійснювати процес цементації міді на сталі. Показано, що швидкість цементації визначається стадією транспортування іонів міді до реакційної поверхні; це дозволяє інтенсифікувати процес механічним перемішуванням розчину. На основі порівняння матеріальних витрат на електроенергію або метал цементатора показано, що цементаційне вилучення міді сталевим брухтом з мало концентрованих мідьвмісних розчинів є найбільш рентабельним.

3. Здійснений моніторинг викидів хлору, які відбуваються в процесі електрохімічної екстракції міді з розчинів вилуговування досліджуваної руди, свідчить про можливість чотирикратного перевищення ГДК хлору у повітряному потоці над коміркою. Прогнозування обсягів викидів хлору показало доцільність їх утилізації шляхом поглинання розчинами гідроксиду натрію з отриманням ліквідного продукту розчинів гіпохлориту.

4. Розроблено принципову технологічну схему способу комплексної переробки досліджуваної оксидної руди, яка дає змогу практично повністю переробляти рудний матеріал та в залежності від потреб ринку змінювати напрям виробництва кінцевих продуктів.

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 $4,7 \text{ кг}$ 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 $0,47 \text{ М}$ середня густина струму становить $4,75 \text{ А/дм}^2$ при питомих витратах електроенергії $2,6 - 3 \text{ кВт}\cdot\text{год/кг}$.

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.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Набойченко С.С. Гидрометаллургия меди / С.С. Набойченко, В.И. Смирнов. М.: Metallurgy, 1974. – 271 с.
2. Прикладная электрохимия / Под редакцией А.П.Томилова. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
3. Вольдман Г.И., Зеликман А.И. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
4. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процес сов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 272 с.
5. Халезов Б. Д. Кучное выщелачивание меди на Кальмакыр-скомруднике АГМК / Б. Д. Халезов, В. А. Неживых // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2004. – 9. – С. 245 – 250.
6. <http://www.outotec.com/en/Products--services/Process-equipment/Reactors/ОКТОР-1000> [Электронный ресурс].
7. Dissolution Kinetics of an Oxidized Copper Ore in Ammonium chloride solution /A. Ekmekyapar et al. // Chem. Biochem. Eng. Q. – 2003. – 17 (4). – pp. 261 – 266.
8. Canbazoglu M., Bingöl D., Güler H. Ammonia / ammonium carbonate leaching of malachite ores / M. Canbazoglu. D. Bingöl. H. Güler // The Journal of ORE DRESSING. – 2005. – 7 (14) . – pp. 1 – 15.
9. Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions / A. Ekmekyapar, et al. // Metallurgical and materials transactions B. – 2012. – 43B. – pp. 764 – 772.
10. Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide / A. Ekmekyapar, et al. // Braz. J. Chem. Eng. – 2015. – 32(1) . – pp. 155 – 165.
11. Leaching of copper oxide with different acid solutions / N. Habbache, , et al. // Chemical Engineering Journal. – 2009. – 152. – pp. 503–508.

12. Shabani M.A., Irannajad M., Azadmehr A.R. Investigation on leaching of malachite by citric acid / M.A. Shabani, M. Irannajad, A.R. Azadmehr // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2012. – 19. – pp. 782 – 786.
13. Bingol D., Canbazoglu M. Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid / D. Bingol, M. Canbazoglu // Hydrometallurgy. – 2004. – 72. – pp. 159–165.
14. Determination of the Optimum Conditions for Leaching of Malachite Ore in H₂SO₄ Solutions/ O. Nuri Ata, et al. // Chemical Engineering & Technology. – 2001. – 24(4) . – pp. 409 – 413.
15. Techniques of copper recovery from Mexican copper oxide ore/ C. Zhan-fang, et al. // Mining Science and Technology. – 2009. – 19. – pp. 45 – 48.
16. Kokes H., Morcali M.H., Acma E. Dissolution of copper and iron from malachite ore and precipitation of copper sulfate pentahydrate by chemical process / H. Kokes, M.H. Morcali, E. Acma // Engineering Science and Technology. – 2014. – 17. – pp. 39 – 44.
17. Стеблевская Н.И. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии и технологии получения неорганических материалов / Н.И. Стеблевская, и др. // Вестник ДВО РАН. – 2006. – №5. – С. 38 – 46.
18. Kordosky G.A. Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually / G.A. Kordosky // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2002. – pp. 445 – 450.
19. Pospiech B. Hydrometallurgical recovery of copper from leach liquor of polymetallic nodules in solvent extraction process / B. Pospiech // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2012. – 55(2). – pp. 777 – 781.
20. Solvent Extraction and Separation of Copper and Zinc from a Pickling Solution / M. K. Sinha, et al. // International Journal of Metallurgical Engineering. – 2012. – 1(2) . – pp. 28 – 34.

21. Kumar R., Shah D. J., Tiwari K. K. Separation of Copper and Nickel by Solvent Extraction Using LIX 664N / R. Kumar , D. J. Shah, K. K. Tiwari // Journal of Environmental Protection. – 2013. – 4. – pp. 315 – 318
22. Ochmowicz K., Chmielewski T. // Solvent extraction of copper(ii) from concentrated leach liquors / K. Ochmowicz, T. Chmielewski // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2013. – 49(1) . – pp. 357–367.
23. Cierpiszewski R., Szymanowski J. Copper extraction from chloride solution by solvating and chelating extractants / R. Cierpiszewski, J. Szymanowski // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2001. – 19. – pp. 441 – 456.
24. Aktas S. A novel purification method for copper sulfate using ethanol / S. Aktas // Hydrometallurgy. – 2011. – 106. – pp. 175 – 178.
25. Калесхаев А. В. Исследование, моделирование и оптимизация процессов извлечения меди из разбавленных растворов электрохимическими методами: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.16.02: Калесхаев А. В.; Северо-Кавказский горно-металлургический институт. – Владикавказ. – 2005. – 55 с.
26. Бобров М. Н. Технология извлечения меди в компактном виде из концентрированных медьсодержащих солевых отходов: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.03: Бобров Михаил Николаевич; ГОУ ВПО «Вятский государственный университет». – Казань. – 2011. – 20 с.
27. Дубинина О. И. Электроэкстракция меди из разбавленных водных растворов / О. И. Дубинина и др. // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14, вып.2. – С. 80 – 84.
28. Vegliò F. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning / F. Vegliò, et al. // Waste Management. – 2003. – № 23. – P. 245-252.
29. Beukes N.T., Badenhorst J. Copper electrowinning: theoretical and practical design / N.T. Beukes, J. Badenhorst // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2009. – P. 343 – 356.
30. Cooper W. C. Advances and future prospects in copper electrowinning / W. C. Cooper // Journal of applied electrochemistry. – 1985. – 15. – pp. 789 – 805.

31. Wensley D. Corrosion and Passivation Behavior of Metal Coated Anodes in Copper Electrowinning Applications Noble / D. Wensley // Metallurgical transactions B. – 1979. – 10B. – pp. 503 – 511.
32. Winand, R. Electrocrystallization – theory and applications / R. Winand // Hydrometallurgy. – 1992. – 29. – pp. 567 – 598.
33. Suarez D. F., Olson F. A. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea / D. F. Suarez, F. A. Olson // Journal of applied electrochemistry. – 1992. – 22. – pp. 1002–1010.
34. Vereecken J., Winand R. Influence of polyacrylamides on the quality of copper deposits from acidic copper sulfate solutions / J. Vereecken, R. Winand // Surface Technology. – 1976. – 4(3) . – pp. 227 – 235.
35. Moats M.S., Derrick A. Investigation of Nucleation and Plating Overpotentials during Copper Electrowinning using the Galvanostatic Staircase Method / M.S. Moats, A. Derrick // Electrometallurgy 2012 - TMS 2012 Annual Meeting and Exhibition. – 2012. – pp. 125 – 137.
36. Modeling the charge transfer resistance to determine the role of guar and activated polyacrylamide in copper electrodeposition / C.P. Fabian, et al. // Journal of the Electrochemical Society. – 2009. – 156(10) . – pp. 400 – 407.
37. The influence of thiourea on copper electrodeposition: adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation / M. S. Kang // Thin Solid Films. – 2008. – 516 (12) . – pp. 3761 – 3766.
38. Бобров М.Н. Стабилизация качества продукта при электролизе на истощение в процессах утилизации концентрированных отходов гальванических производств / М.Н. Бобров, Т.В. Горева, Ю.П. Хранилов // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, вып. 12. – С. 50 – 52.
39. Veit H.M. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy / H.M. Veit, et al. // J. Hazard. Mater. – 2006 . – № 137. – pp. 1704 – 1709.

40. Келехсаев А.В. Обзор способов выделения меди из водных растворов с низкой концентрацией металла // Труды молодых ученых Владикавказский научный центр РАН. – 2004. – 1. – с. 17 – 22.
41. Е.И.Иваненко Переработка отходов гальванического производства / Иваненко Е.И., Фроленкова С.В. // Наукові вісті "КПІ". – 2010. – 7 (1) . – с. 66 – 71.
42. Yazıcı E.Y. Recovery of metals from E-wastes / E.Y. Yazıcı, H. Deveci // The Journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey. – 2009. – 48. – pp. 3–18.
43. J.M. Casas, G. Crisóstomo, L. Cifuentes // Hydrometallurgy. – 2005. – 80 (4). – pp. 54 – 264.
44. The Influence of Impurity Ions on The Electrowinning of Copper from Waste PCBs Leaching Solutions / A. Ehsani, et al. // Proceeding of the XII International Mineral Processing Simposium – Bodrum, Turkey. – 2012. – pp. 443 – 449.
45. Ettel V. A., Gendron A. S., Tilak B. V. Electrowinning Copper at High Current Densities / V. A. Ettel, A. S. Gendron, B. V. Tilak // Metallurgical transactions B. – 1975. – 6B. – pp. 31 – 36.
46. Распределение металла на сложнопрофильном катоде при электроосаждении меди в условиях принудительной конвекции / Т. И. Лежава и др. // Электрохимия. – 2007. – 43 (3) . – с. 319 – 324.
47. Бобров М. Н. Технология извлечения меди в компактном виде из концентрированных медьсодержащих солевых отходов: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.03: Бобров Михаил Николаевич; ГОУ ВПО «Вятский государственный университет». – Казань. – 2011. – 20 с.
48. Thermo-Electrical Regime of a Vertical Electrolyzer: Estimates of the Effects of Electric Conductivity and Gas Evolution / A. S. Filippov, et al. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2008. – 17(3) . – pp. 218 – 226.
49. Thermoelectrical Regime of a Vertical Electrolyzer. Part 2: Numerical Modeling of Two-Phase Electrolyte Convection / A. S. Filippov, et al. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2008. – 17(4) . – pp. 320 – 327.

50. Oduoza C. F., Wragg A. A., Patrick M. A. Mixed convection mass transfer studies of opposing and aiding flow in a parallel plate electrochemical flow cell / C. F. Oduoza, A. A. Wragg, M. A. // Journal of applied electrochemistry . – 1998. – 28 . – pp. 697 – 702.
51. Numerical simulation of transient natural convection induced by electrochemical reactions confined between vertical plane Cu electrodes / S. Kawai et al. // Electrochimica Acta. – 2007. – 53. – pp. 257–264.
52. Kawai S., Fukunaka Y., Kida S. Numerical Simulation of Ionic Mass-Transfer Rates with Natural Convection in $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ Solution I. Numerical Study on the Developments of Secondary Flow and Electrolyte Stratification Phenomena / S. Kawai, Y. Fukunaka, S. Kida // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – 156(9) . – pp. 99 – 108.
53. Kawai S., Fukunaka Y., Kida S. Numerical Simulation of Ionic Mass-Transfer Rates with Natural Convection in $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ Solution II. Comparisons Between Numerical Calculations and Optical Measurements / S. Kawai, Y. Fukunaka, S. Kida // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – 156(9) . – pp. 109 – 114.
54. Kawai S., Fukunaka Y., Kida S. Numerical Calculation of Transient Current Density Distribution along Vertical Plane Electrode in $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ Electrolyte Solution / S. Kawai, Y. Fukunaka, S. Kida // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – 157(3) . – pp. 40 – 48.
55. Numerical Study on Natural and Forced Convection in Electrochemical Cells / I.M. Sakr, et al. // CFD Letters. – 2013. – 5(3) . – pp. 81 – 96.
56. Ettel V. A., Tilak B. V., Gendron A. S. Measurement of Cathode Mass Transfer Coefficients in Electrowinning Cells / V. A. Ettel, B. V. Tilak, A. S. Gendron // J. Electrochem. Soc.: Electrochemical science and technology. – 1974. – 121(7). – P. 867.
57. Sedahmed G. H. Mass transfer at vertical cylinders under forced convection induced by the counter electrode gases / G. H. Sedahmed // Journal of applied electrochemistry. – 1980. – pp. 351 – 355.

- 58.Sedahmed G. H., Shemilt L. W. Mass transfer characteristics of anovel gas-evolving electrochemical reactor / G. H. Sedahmed, L. W. Shemilt / Journal of applied electrochemistry. – 1981. – 11. – pp. 537 – 542.
- 59.Physics of Electrolytic Gas Evolution / C. A. C. Sequeira et al. // Braz. J. Phys. – 2013. – 43. – pp. 199–208.
- 60.Janssen L. J. J., Hoogland J. G. The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion Layer-II / L. J. J. Janssen, J. G. Hoogland // Electrochimco Acta. – 1973. – 18. – pp. 543 – 550.
- 61.Al Shakarji R., He Y., Gregory S. The sizing of oxygen bubbles in copper electrowinning / R. Al Shakarji, Y. He, S. Gregory / Hydrometallurgy. – 2011. – 109. – pp. 168–174.
62. Нефедов В.Г. Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил: Монография. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2008. – С. 192 – 193.
- 63.http://www.gcteng.com/wp-content/uploads/2013/02/2010_Cu_EW_Survey.pdf [Электронный ресурс].
- 64.Каданер Л.И. Равномерность гальванических покрытий / Л. И.Каданер.. Харьков.гос. ун-т., 1961. – 414 с.
- 65.Popov K. I., Živković P. M., Nikolić N. D. A mathematical model of the current density distribution in electrochemical cells / K. I. Popov, P. M. Živković, N. D. Nikolić /J. Serb. Chem. Soc. – 2011. – 76 (6) . – pp. 805 – 822.
- 66.Muhlare T.A., Groot D.R. The effect of electrolyte additives on cathode surface quality during copper electrorefining / T.A. Muhlare, D.R. Groot // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2010. – 111. – pp. 371 – 378.
- 67.Popov K. I., Pešić S. M., Živković P. M. The current distribution in an electrochemical cell. Part VI. The quantitative treatment for cells with three plane parallel electrode arrangements / K. I. Popov, S. M. Pešić, P. M. Živković // J.Serb.Chem.Soc . – 2001. – 66(7) . – pp. 491– 498.

68. Popov K. I., Pešić S. M., Živković P. M. The current distribution in an electrochemical cell. Part VII. Concluding remarks / K. I. Popov, S. M. Pešić, P. M. Živković // J. Serb. Chem. Soc. – 2002. – 67(4) . – pp. 273 – 278.
69. Popov K. I., Stevanović R. M. A new current line division concept for the determination of the current distribution in electrochemical cells. Part I. Theoretical background of the “corner weakness” effect in electroforming // K. I. Popov, R. M. Stevanović // J. Serb. Chem. Soc. – 2000. – 65(12) . – pp. 905–914.
70. Barton G., Scott A. A validated mathematical model for a zinc electrowinning cell / G. Barton, A. Scott // J. Appl. Electrochem. – 1992. – 22. – pp. 104 – 115.
71. Choi N. A Fully Optimized Electrowinning Cell for Achieving a Uniform Current Distribution at Electrodes Utilizing Sampling-Based Sensitivity Approach / N. Choi, et al. / J. Electr. Eng. Technol. – 2015. – 10(2) . – pp. 641 – 646.
72. Current Distribution at the Electrodes in Zinc Electrowinning Cells / K. Bouzek, et al. // J. Electrochem. Soc. – 1995. – 142(1) . – pp. 64 – 69.
73. Кунтий О.І. Електрохімія і морфологія дисперсних металів / О. І. Кунтий. – Львів: Вид-во НУ “ЛП”, 2008. – 208 с.
74. Masavetas I. Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition // I. Masavetas, et al. // Global Nest Journal. – 2009. – 2. – pp. 241 – 247.
75. Внуков А. А. Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролите на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков / А.А. Внуков, Е.Э. Чигиринец, И.Г. Рослик // МЭФ-2009: науч.-техн. конф., 22-25 вересня 2009 г.: сборник трудов. – № X. – 2009. – С. 15 – 20.
76. Чигиринец Е.Э. Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков // Е.Э. Чигиринец, И.Г. Рослик, А.А. Внуков // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – 21. – С. 15 – 20.

77. Function of additives in electrolytic preparation of copper powder / X. Juanqin, et al. // Hydrometallurgy. – 2006. – № 82. – P. 154–156.
78. Viswanath S.G., Sajimol G. Electrowinning of copper powder from copper sulfate solution in presence of glycerol and sulfuric acid / S.G.Viswanath, G. Sajimol // Indian journal of chemical technology. – 2011. – 18. – pp. 37 – 44.
79. Abbar A. H. Electrolytic preparation of copper powder with particle size less than 63 μ m / A. H. Abbar // Al-Qadisiya Journal For Engineering Sciences. – 2008. – 1. – pp. 32 – 45.
80. Orhan G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities / G. Orhan, G. G. Gezgin // J. Serb. Chem. Soc. – 2012. – № 5. – P. 651 – 665.
81. Schlesinger, M. E. Extractive Metallurgy of Copper, 5th Edition / M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport. – Elsevier. – 2011. – 472 p.
82. Popov K. I. Fundamental Aspects of Electrometallurgy / K. I. Popov, S. S. Djokić, B. N. Grgur // Plenum Publishers. – New York.: USA. – 2002. – 305 p.
83. Pavlović M. G. Characterization and Morphology of Copper Powder Particles as a Function of Different Electrolytic Regimes / M. G. Pavlović, et al. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2010. – №5. – P. 1862 – 1878.
84. Патент РФ № 2538225 Способ получения медного электролитического порошка / Черновал Е. В., и др. – заявл. 22.03.2013; опубл. 10.01.2015, Бюл. № 1
85. ГОСТ РФ 4960-2009. Порошок медный электролитический. Технические условия. – Введ 11.07.2009. – М.: Стандартинформ, 2009. – 16. с.
86. Мартиросян М.В. Поведение легированных свинцовых анодов в сернокислом электролите / М.В. Мартиросян // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. – 2004. – LVII. – № 2. – С. 238 – 242.
87. Moats M. Mesh-on-Lead Anodes for Copper Electrowinning / M. Moats, K. Hardee, C. Brown // JOM. – 2003. – pp. 46 – 48.

88. Cifuentes L. Electrowinning of copper using the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ anodic reaction in a squirrel cage cell based on reactive electrodialysis / L. Cifuentes, R. Ortiz, J.M. Casas // American Institute of Chemical Engineers' Journal. – 2005. – 51. – pp. 2273–2284.
89. Patent US № 3876516, MPC C22d 1/16 «Copper electrowinning process»/ G. F. Pace; C. N. Armstrong. – sub. 14.02.1973; pub. 8.03.1975
90. Cooper W. C., Mishra K. K. The Nature of Copper Electrowon in the Presence of Iron Using Sulfur Dioxide Sparging/ W. C. Cooper, K. K. Mishra / Hydrometallurgy. – 1987. – 17. – pp. 305 – 313.
91. Panda B., Das S.C. Electrowinning of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid / B. Panda, S.C. Das/ Hydrometallurgy 59 2001 55–67
92. Effects of iron and manganese ions on potentiostatic current transients for copper electrodeposition / A. Chen // Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014. – pp. 315 – 323.
93. Improved copper electrowinning operations using wrought Pb-Ca-Sn anodes / R.D. Pregaman, et al. // International Symposium: Copper-99-Cobre 99 (Phoenix, Arisona 1999). – 1999. – 11 p.
94. Corrosion of lead anodes in base metals electrowinning / A. Mirza, et al. // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2016. – 116. – pp. 533 – 538.
95. Surface Structure of Pb-0.5%Ag Anode Used in Zinc Electrowinning / S. Paliphot, et al. // Chiang Mai J. Sci. – 2006. – 33(1) . – pp. 67 – 77.
96. Study of precipitation hardening in lead calcium tin anodes for copper electrowinning / C. Camurri, et al.// Materials Science and Technology. – 2010 . – 26(2) . – pp. 210 – 214.
97. Lead–cobalt anodes for electrowinning of zinc from sulphate electrolytes / St. Rashkov // Hydrometallurgy. – 1999. – 52. – pp. 223 – 230.
98. Effect of added cobalt ion on copper electrowinning from sulfate bath using doped polyaniline and Pb-Ag anodes / H. Hui, et al. / Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. – 20. – pp. 55–59

99. Panda B. Synergistic effects of added bivalent aqua cobalt ion, bivalent aqua iron and aqueous sulfurous acid on a graphite anode during electrodeposition of copper from a sulfate bath / B. Panda, S. C. Das, R. K. Panda // Hydrometallurgy. – 2004. – 72. – pp. 149–158.
100. May G. L. Alternate Anode Reaction for Copper Electrowinning / G. L. May, et al. – Idaho.: DOE Idaho Operations Office, 2005. – 12 p.
101. Nikoloski A. N., Nicol M. J. Effect of cobalt ions on the performance of lead anodes used for the electrowinning of copper—a literature review / A. N. Nikoloski, M. J. Nicol // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal. – 2007. – 29(2). – pp. 143 – 172. DOI: 10.1080/08827500701421870
102. Cifuentes L. Corrosion and protection of lead anodes in acidic copper sulphate solutions / L. Cifuentes, et al. // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2005. – 40(4). – pp. 321–327.
103. Electrocatalytic processes on Pb/PbO₂ electrodes at high anodic potentia / F. I. Danilov, et al. // Electrochimica Acta. – 1994. – 39(11/12). – pp. 1603 – 1605.
104. Copper Leaching Solvent Extraction, and Electrowinning Technology / G.V. Jergensen II // Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton. – 1999. – P. 296.
105. Cifuentes G. Copper electrowinning based on reactive electrodialysis / G. Cifuentes, et al. // J. Chil. Chem. Soc. – 2009. – №4. – P. 334 – 338.
106. Processing of a ferric anolyte produced by a copper electrowinning cell based on reactive electro dialysis / J.M. Casas, et al. // Minerals Engineering. – 2008. – 21(7). – pp. 525 – 532.
107. Cifuentes L. Modelling a copper electrowinning cell based on reactive electrodialysis / L. Cifuentes, et al. // Applied Mathematical Modelling. – 2007. – 31. – pp. 1308–1320.
108. Cifuentes L. Copper electrowinning in a moving-bed cell based on reactive electrodialysis / L. Cifuentes, P. Arriagada // Revista de Metalurgia. – 2008. – 2. – pp.151 – 161.

109. Sabacky B. J., Evans J. W. Electrodeposition of Metals in Fluidized Bed Electrodes Part I. Mathematical Model / B. J. Sabacky, J. W. Evans // J. Electrochem. Soc. – 1979. – pp. 1176 – 1180.
110. Sabacky B. J., Evans J. W. Electrodeposition of Metals in Fluidized Bed Electrodes Part II. An Experimental Investigation of Copper Electrodeposition at High Current Density / B. J. Sabacky, J. W. Evans // J. Electrochem. Soc. – 1979. – pp. 1180 – 1187.
111. Ziegler D. P. A preliminary investigation of some anodes for use in fluidized-bed electrodeposition of metals / D. P. Ziegler, M. Dubrovksy, J. W. Evans // Journal of applied electrochemistry. – 1981. – 11. – pp. 625 – 637.
112. The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals/ F. Coeuret / Journal of applied electrochemistry. – 1980. – 10. – pp. 687 – 696.
113. Ziegler D. P. A preliminary investigation of some anodes for use in fluidized-bed electrodeposition of metals / D. P. Ziegler , M. Dubrovksy , J. W. Evans / Journal of applied electrochemistry. – 1981. – 11. – pp. 625 – 637.
114. Tonder C., Sole M.J. Innovations in precious metal recovery / C. Tonder, M.J. Sole / The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2006. – 106. – pp. 297 – 304.
115. Replacement of liberator cells – pilot test study at aurubis hamburg using the EMEW technology / A. Siegmund et al. / Proceedings of Copper 2013 Santiago, Chile. – V. – pp. 275 – 283.
116. Recovery improvements in copper heap leaching by using EMEW technology / S. J. Badilla et al. / Proceedings of Copper 2013 Santiago, Chile. – IV. – pp. 123 – 129
117. Cu-removal from the skorpion circuit using EMEW® technology / E. Roux / Proceedings of The Fourth Southern African conference on Base Metals Swakopmund, Namibia, 23-25 July 2007. – pp. 27 – 43
118. EMEW Electrowinning: www.kurion.co.uk [Электронный ресурс].
119. Escobar, V., Treasure, P.A., and Dixon, R.E., (2003). “High Current Density EMEW® Copper Electrowinning”, Hydrometallurgy 2003, Volume 2:

- Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy, Edited by C.A. Young, A.M. Alfantazi, C.G. Anderson, D.B. Dreisinger, B. Harris, A. James. Vancouver.: TMS. – 2003. – pp. 1369 – 1380.
120. Патент РФ № 2482198 RU, МПК C22B3/08, C22B19, C22B15; «Способ переработки шламов нейтрализации кислых шахтных вод» / Черный М. Л., Машкин А. Е., Пастухов А. М., Кириллов Е. В. ; заявл. 17.01.2012; опубл.20.05.2013., Бюл. №14
 121. Русина, В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учебное пособие. – Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. – 224 с.
 122. Келехсаев А.В., Алкацев М.И. Зависимость величины предельной плотности тока разряда ионов меди (II) от концентрации металла и кислоты в растворе / А.В. Келехсаев, М.И. Алкацев // Труды молодых ученых. Владикавказский научный центр РАН. – 2005. – № 1. – С.37 – 41.
 123. Келехсаев А.В. Некоторые закономерности образования компактных осадков меди цементацией железом и цинком / А.В. Келехсаев // Труды молодых ученых. Владикавказский научный центр РАН. – 2004 . – № 2. – С. 62.
 124. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветнойметаллургии / М.И. Алкацев. – М.: Metallurgia, 1981. – 116 с.
 125. Алкацев М.И. Получение кондиционных осадков металлов методом цементации // Изв. вузов. Цв. Metallurgia. – 1978. – № 6 . – 21 с.
 126. Келехсаев А.В. Закономерности образования компактных осадков меди цементацией железом и цинком на вращающемся диске / А.В. Келехсаев, М.И. Алкацев // Труды молодых ученых. Владикавказский научный центр РАН. – 2004. – № 3. – С. 24 – 26.
 127. Штепа В.Н. Очистка растворов от дисперсных примесей методом электрокоагуляции. 1. Электрохимическое получение коагулянта / В.Н. Штепа, М.И. Донченко, О.Г. Срибна // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – 2007. – 9. – С. 86 – 95.

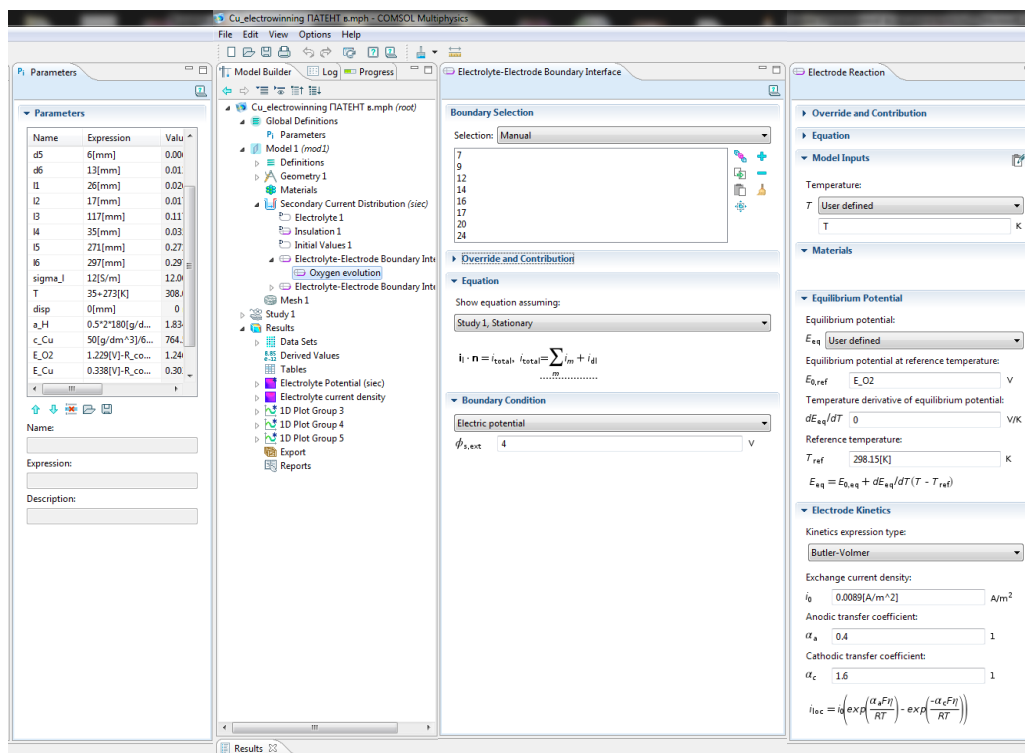
128. Шильникова Н. В., Чепегин И. В. Использование нестандартной абсорбционной колонны при аварийных выбросах хлора в водоподготовке // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – 15. – С. 158 – 162.
129. <https://www.comsol.com/model/electrode-growth-next-to-an-insulator-10212> [Электронный ресурс].
130. <http://people.ee.ethz.ch/~fieldcom/pps-comsol/documents/User%20Guide/COMSOLMultiphysicsUsersGuide.pdf> [Электронный ресурс].
131. Deconinck J. Mathematical modelling of electrode growth / J. Deconinck // Journal of applied electrochemistry. – 1994. – 24. – pp. 212 – 218.
132. Патент України №43414 Електрохімічна комірка для визначення галогенів у повітрі / В.П. Чвірук, О.В. Лінючева, С.В. Нефьодов. – опубл. 17.12.2001. Бюл. №11.
133. Чвірук В.П., Лінючева О.В. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – №1. – С. 359 – 361.
134. Сокирко А. В. О возможном механизме увеличения предельного тока электроосаждения меди из нитратных растворов / А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, вып.1. – С. 43–47.
135. Влияние побочного процесса на скорость осаждения меди в нитратных электролитах / Ю. Я. Гуревич, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк [и др.] // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – С. 784–787.
136. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: ученик. 3-е изд. / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1975.– 519 с.
137. Смысл коэффициента диффузии в уравнении Пирса для расчета предельной плотности тока. Результаты численного анализа / С. В. Никоненко и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – 13(3) . – С. 320–326.
138. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. К.: Техніка, 1976. – 254 с.

139. Берсірова, О. Л. Електрохімічне формування функціональних покриттів для мікроелектроніки: автореф. дис. докт. тех. наук: 05.17.03. – Дніпропетровськ, 2011. – 40 с.
140. Берсірова О.Л., Кублановский В.С. Функциональные свойства электролитических осадков серебра в зависимости от условий осаждения и шероховатости поверхности // Український хімічний журнал. – 2009. – 75(8). – С. 109 – 112.
141. Ущাপовський Д. Ю. Спосіб керування морфологією катодного осаду на основі визначення електрохімічного опору процесу електроосадження міді [Текст] / Д. Ю. Ущাপовський, О. В. Лінючева, М. І. Донченко, М. В. Бик, А. С. Цимбалюк // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2016. – № 2 – С.114 – 121.
142. 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.
143. 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.
144. Колєватова В. С. Экспериментально-теоретическое обоснование и разработка путей повышения эффективности электроосаждения тяжелых и цветных металлов (меди и цинка) из сернокислых растворов введением в раствор поверхностно активных веществ: автореф. дис. докт. тех. наук.: 05.17.03, 05.16.03 / В. С. Колєватова. – Государственный ордена трудового красного знамени научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ». – Москва, 2011. – 33 с.
145. Андрюкова В. П. Влияние примесей ионов тяжелых металлов и поверхностно-активных веществ на электроосаждение меди из растворов

- рафинирования: автореф. дис. канд. тех. наук.: 05.17.14 / В. П. Андрюкова . – Пермский государственный университет. – Пермь, 1992. – 22 с.
146. Лосев В.В. Стадийное протекание электродных процессов на амальгаме меди / В.В. Лосев, Л.Е. Срибный, А.И. Молодов // Электрохимия. – 1966. – 2(12) . – с.1431 – 1437.
 147. Shao W. Influence of Chloride Anions on the Mechanism of Copper Electrodeposition from Acidic Sulfate Electrolytes / W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari // Journal of The Electrochemical Society. – 2007. – 154(4). – pp. 201 – 207.
 148. «<http://prom.ua.html>» [Електронний ресурс].
 149. 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.
 150. Ущাপовский Д.Ю. Разработка высокопродуктивных токовых режимов процесса электроэкстракции меди в виде компактного металла [Текст] / Д.Ю. Ущাপовский, О.В. Линючева, М.И. Донченко, М.В. Бык, Д.Н. Складанный // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №6. – Вип. – 72. – С.48 – 55.
 151. 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.
 152. 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.
 153. Patent US № 5492608 US, MPC⁶ C25C 7/00 «Electrolyte circulation manifold for copper electrowinning cells which use the ferrous / ferric anode reaction» / S.P. Sandoval; W.J. Dolinar; sub.14.03.1994; pub. 20.02.1996.

154. Ямпольский А. М. Меднение и никелирование. Изд. 4-е, доп. и перераб. Л.: Машиностроение, 1977. – 112 с.
155. Ущатовський Д.Ю. Вилучення компакної міді з сульфатних розчинів електролізом із ступінчастим зниженням струму / Д.Ю. Ущатовський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко, М.В. Бик, Р.М. Редько // Міжнародна науково-технічна конференція "Технологія-2012", Тези (Частина II), Сєвєродонецьк 6-7 квітня, С.127 – 129.
156. Ущатовський Д.Ю. Оптимізація розподілу струму в процесах електроекстракції металів з використанням програмного середовища «Comsol multiphysics» / Д.Ю. Ущатовський, 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.
157. Патент на корисну модель 112934 Україна, МПК C25C1/12, C25C 7/00. Спосіб електрохімічної екстракції компакної міді / Ущатовський 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». – u 201605210, заяв. 13.05.2016; опубл.10.01.2017, Бюл. №1.
158. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. – 424 с.
159. Донченко М.І. Одержання мідного порошку електролізом розчинів вилуговування природної руди [Текст] / М.І. Донченко, О.В. Лінючева, Ущатовський Д.Ю. // Вопросы химии и химической технологи. – 2013. – №4. – С. 188 – 191.
160. Ущатовський Д.Ю. Комплексна переробка багатих на мідь окислених та карбонатних руд [Текст] / Д.Ю. Ущатовський, 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.

161. Ущаповський Д. Ю. Моніторинг викидів хлору при електроекстракційному отриманні міді з розчинів вилуговування карбонатних руд / Д.Ю. Ущаповський, О.Г. Лінючев, А.С. Цимбалюк // Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії: [колективна монографія], Київ, 2016. – С.171 – 176.
162. Ущаповський Д.Ю. Вихід за струмом при електроекстракції дисперсної міді з гідроелектрометалургійних розчинів / Д.Ю. Ущаповський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Технологія-2013», Тези (Частина І), Северодонецьк, 26-27 квітня 2013. С.134 – 135.
163. Ущаповський Д.Ю. Електрохімічне вилучення міді з розбавлених розчинів у вигляді дисперсного осаду / Д.Ю. Ущаповський, 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.
164. Патент на корисну модель 104298 Україна, МПК С22В3/08, С22В15. Спосіб комплексної переробки багатих на мідь окислених та карбонатних руд. / Ущаповський Д.Ю., Лінючева О.В., Донченко М.І., Бик М.В.; заявник та власник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – u 201506280, заяв. 25.06.2015; опубл.25.01.2016, Бюл. №2.

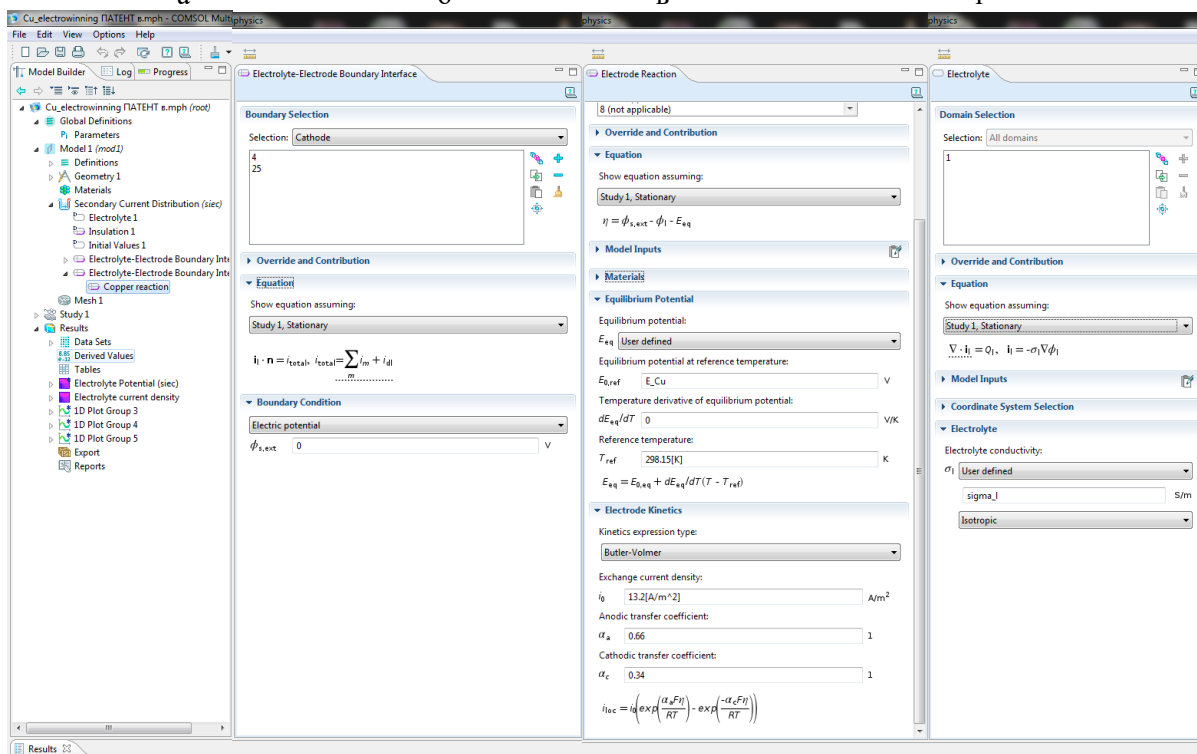


а

б

в

г



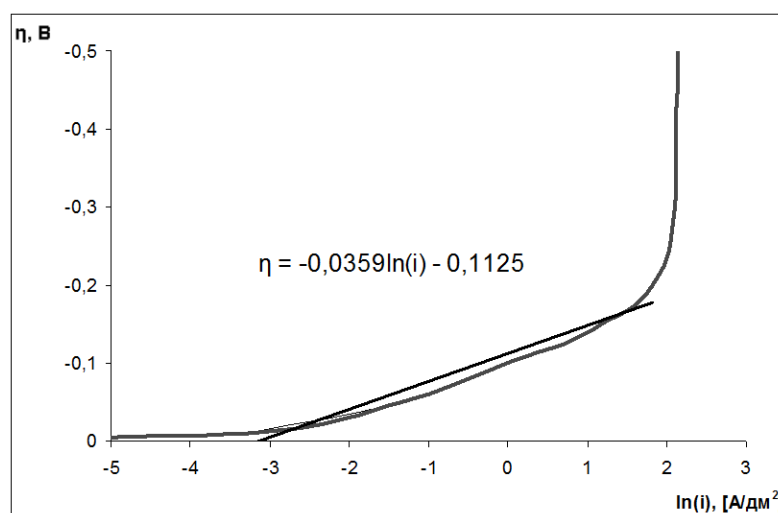
д

е

є

ж

Відображення робочих вікон програми «Comsol Multiphysics 4.3»: а – вікно введення основних фізичних та геометричних параметрів; б – г – вікна введення закономірностей та параметрів реакції анодного виділення кисню; д – є – вікна введення закономірностей та параметрів реакції відновлення міді; ж – вікно введення параметрів електроліту.



Поляризаційна крива отримана в розчині $0,8 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,31 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ у напівлогарифмічних координатах

Лінійна ділянка поляризаційної кривої описується рівнянням Тафеля:

$$\eta = -0,0359 \ln(i) - 0,1125,$$

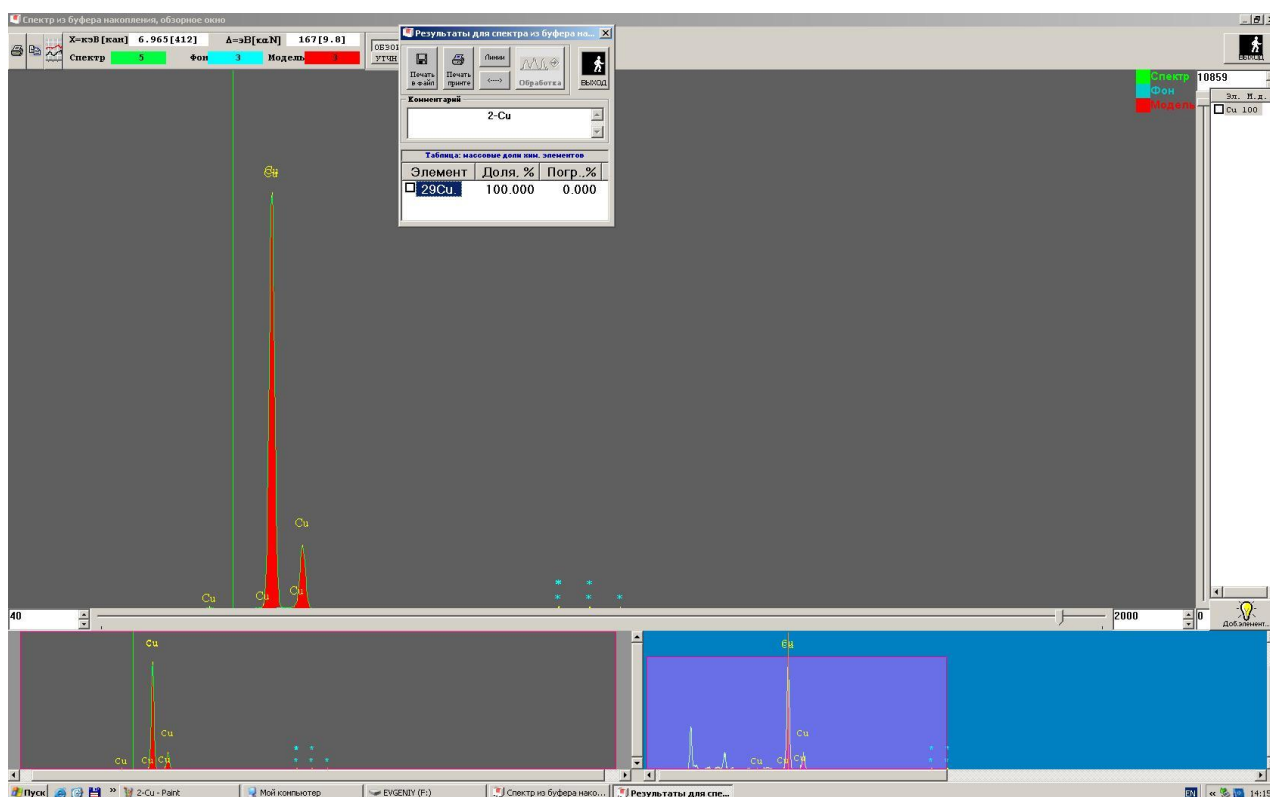
де, $-0,0359 = -\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}$, $-0,1125 = -\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln(i_0)$.

Для розрахунків $\frac{R \cdot T}{n \cdot F} = \frac{8,31 \cdot 293}{2 \cdot 96500} = 0,0126 \text{ В}$, $\alpha = -0,0126 / (-0,0359) = 0,35$.

Струм обміну $i_0 = \exp(0,1125 / (-0,0359)) = 0,0436 \text{ А/дм}^2 = 4,36 \text{ А/м}^2$.

Додаток 3

N3	Спектр из буфера накопления	
	Измерен 06-01-04 за время 118.1 с	
	Условия измерения: 27-45.CAL, 28.31 мкА	
	Обработка от 01-06-04, ИЗВЕСТНЫЙ СОСТАВ	
	Комментарий: AA - зразок 03	
N6	Спектр из буфера накопления	
	Измерен 06-01-04 за время 116.1 с	
	Условия измерения: 27-45.CAL, 19.50 мкА	
	Обработка от 01-06-04, ИЗВЕСТНЫЙ СОСТАВ	
	Комментарий: AA - зразок 06	
	Элемент	Масс. доля, %
	24Cr	0.024±0.012
	26Fe	0.056±0.010
	29Cu	99.920±0.016
	Элемент	Масс. доля, %
	24Cr	0.019±0.012
	29Cu	99.981±0.012



Результати рентгенофлюоресцентного аналізу зразків осадів компакної міді

11	Спектр из буфера накопления	
	Измерен 06-01-04 за время 111.3 с	
	Условия измерения: 27-45.CAL, 22.99 мкА	
	Обработка от 01-06-04, ИЗВЕСТНЫЙ СОСТАВ	
	Комментарий: AA - зразок 11	
	Элемент	Масс. доля, %
	24Cr	0.063±0.013
	26Fe	0.108±0.010
	29Cu	99.828±0.017

Результати рентгенофлюоресцентного аналізу зразку порошкової міді отриманої контактним обміном.



Товариство з обмеженою відповідальністю «ДжіЕфТі»
01024 Україна, Київ, вул. Круглоуніверситетська 14,
тел. : +38(098)210-06-99, +38(073)157-24-74,
e-mail: gft.fertilizer@gmail.com

Вих. № 25-11 від 17. 11 2015 року

АКТ ВИПРОБУВАННЯ-ВПРОВАДЖЕННЯ від 16.11.2015 р.

Даний акт складений у тому, що розроблений технологічний процес комплексної переробки оксидних мідних руд та мідьвмісних відходів розроблений за участю співробітників кафедри технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» був успішно апробований на виробництві ТОВ «ДЖІЕФТІ», а саме були проведені напівпромислові випробування.


Результати випробувань розробленої в НТУУ «КПІ» технології електроекстракції міді у компактному вигляді з сульфатних розчинів, отриманих шляхом вилуговування оксидних мідьвмісних руд, показали можливість осадження якісної компактної мідь (чистоти 99,9 – 99,98 %) за густин струму 5 – 6 А/дм² при струмовій ефективності 96 – 98 %. У результаті продуктивність процесу електроекстракції збільшено майже вдвічі, у порівнянні з відомими промислово-діючими технологіями, при збереженні питомих витрат електроенергії на рівні 2,7 – 2,9 кВт·год/кг.

Сукупність запропонованих в розробленому технологічному процесі додаткових заходів, а саме – відведення розбавлених мідьвмісних розчинів зворотно на вилуговування, або на отримання порошкової міді, утилізація відпрацьованих сульфатних розчинів та рудного матеріалу на виробництві гіпсовмісних будівельних в'язучих – дозволяє створити замкнений цикл виробництва, що є інноваційним і може бути впровадженом на підприємствах як України, так і за її межами.

Директор

ТОВ «ДЖІЕФТІ»



 Козловський О.С.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Декана ХТФ,

НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

І.М. Астрелін

« 12 » 2016 р.

УЗГОДЖЕНО

Голова методичної комісії ХТФ,

НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

О.В.Сангінова

« 15 » 12 2016 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що результати держбюджетної НДР теми №2920 ф «Наукові основи та закономірності електрохімічних процесів формування упорядкованих нанорозмірних та мікрорівневих матеріалів хемотроніки», виконавцями якої були аспірант Ущиповський Д.Ю. та студент Цимбалюк А.С., впроваджено в учбовий процес кафедри технології електрохімічних виробництв для студентів напряму підготовки 6.051301 - «Хімічна технологія», а саме:

- напівпромислова установка для електрохімічної екстракції та електроосадження міді, що створена в рамках держбюджетної НДР теми №2920 ф, на даний час використовується при виконанні лабораторних робіт з дисциплін «Гідроелектрометалургія» та «Гальванопластика».

Керівник НДР № 2920 ф
Професор, д.т.н.

Лінючева О.В.

Секретар кафедри ТЕХВ,
Доцент, к.т.н.

Мотронюк Т.І.

Протокол засідання кафедри ТЕХВ № 5 від 15.12.2016 р.