

УДК 621.357.2

М.І. Донченко, О.В. Лінючева, Д.Ю. Ущаповський, Р.М. Редько, М.В. Бик

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ КОМПАКТНОЇ МІДІ З КАРБОНАТНОЇ РУДИ

A process of compact copper electrowinning from the solution obtained by leaching copper from the ore by sulfuric acid was discussed. It was shown that the ore leaching is advisable to carry out with 10 % hydrochloric acid for 30–40 minutes with intensive stirring of the mixture. Copper electrowinning process was done from a concentrated solution with a stepped reduction of the current density which was proportional to the copper ion concentration decreasing during the process. The comparison of the parameters of the real and theoretical calculated processes was performed. It was found that the prediction of optimal electrolysis conditions can be achieved by electrochemical characteristics, initial metal concentration and geometric parameters of the electrochemical cell. An experimental cell voltage dependence of the acid concentration, copper ions and the cathode current density was determined. It was found that the main component of the cell voltage is electrochemical component – the difference potential at the electric current. The decreasing of the cell voltage in time was shown and the relative cost of electricity in the producing of copper by electrowinning was calculated.

Вступ

Вилуговування міді з карбонатної руди здійснюють розчинами сульфатної кислоти [1]. Залежно від складу руди та методики вилуговування отриманий екстракт вміщував мідь у різних концентраціях аж до межі розчинності сульфату міді. В екстракті також є інші компоненти руди, розчинні в сульфатній кислоті, наприклад залізо, хром [1, 2]. Виділення металевої міді з розчину зазвичай виконують електролізом з нерозчинними, найчастіше свинцевими, анодами. Як катод використовують нержавіючу сталь для запобігання міцній адгезії, яка перешкоджає механічному відділенню компактного осаду міді від основи. Рекомендують також інші метали, що вкриті пасивною плівкою в сульфатному розчині, або катода з міді, які потім направляють на переплавку разом із отриманим осадом.

Дисперсна мідь у будь-якому випадку має погане зчеплення з основним металом, тому при виборі матеріалу катода зважають на хімічну стійкість металу-основи, перенапругу виділення міді та водню [3].

Особливість процесу електроекстракції порівняно з електрорафінуванням металу полягає в поступовому зниженні його концентрації в розчині, що вимагає відповідного зменшення робочої густини струму. У праці [4], виходячи із пропорційності між робочою густиною струму ($i_{\text{роб}}$) і концентрацією іонів металу, показано, що величину $i_{\text{роб}}$ необхідно знижувати в часі за експонентною залежністю. У праці [5] запропоновані рівняння, які дають змогу розрахувати режим ступеневого (поетапного) зниження в часі робочого струму осадження ком-

пактної міді, обмеженого небезпекою формування дендритів, за умови збереження високого виходу за струмом міді при поступовому вилученні її з електроліту. Впровадження розрахованих режимів потребує експериментальної перевірки та оцінки питомих енерговитрат на отримання металічної компактною міді.

Постановка задачі

Мета роботи – отримання компактного щільного осаду міді з концентрованого сульфатного розчину методом електроекстракції зі ступеневим (поетапним) зниженням струму зі зменшенням концентрації іонів міді.

Методика експерименту

Рудний матеріал містив 10–20 % мас. міді, приблизно 10 % оксидів заліза, близько 40 % оксидів алюмінію та силіцію, інше – кальцій, магній, барій, калій, натрій, сірка, хлор, кисень тощо.

Вилуговування міді й приготування електроліту для отримання металічної міді. Процес обробки руди для вилуговування міді складався із п'яти стадій.

1. Механічне подрібнення руди та перемішування.

2. Видалення глинистої складової руди.

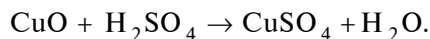
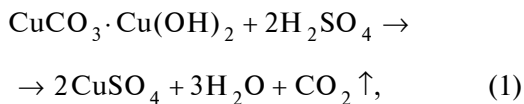
Руду заливали водою, перемішували суміш і декантували верхній шар води з глиною. Операцію повторювали кілька разів. Використовували також очистку руди від глинистого матеріалу в горизонтальних проточних ваннах-відстійниках із перегородками. Вода циркулювала в замкненій системі, виносячи з потоком легкі глинисті частинки, які осаджувалися в наступ-

них камерах відстійника. Воду та відділену глину перевіряли на наявність міді. Для цього глину обробляли розчином азотної або сульфатної кислоти (1:1) і проводили якісний аналіз отриманого розчину на вміст міді. Встановлено, що мідь не вилуговується з такої руди водою.

Необхідність видалення глини з руди зумовлена тим, що глина утворює в електроліті колоїдну фазу, яка утруднює процес фільтрування.

3. Вилуговування міді з руди розчином сульфатної кислоти.

Мідь досить легко вилуговується з карбонатних руд за реакціями



Досліджено процес вилуговування із застосуванням концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), а також її розчинів різних концентрацій. Для вилуговування 200 г руди поміщали в обертову дзвонову ванну і заливали вилуговувальним розчином об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$. В усіх випадках мідь вилучається з руди практично повністю, але концентрована кислота більшою мірою розчиняє залізовмісні компоненти, хоча й прискорює процес вилуговування. 10 %-на сульфатна кислота забезпечує вилуговування міді за 1,5–2 год (залежно від співвідношення об'єму кислоти до маси руди) при незначному переході в екстракт заліза. Приблизно 95 % міді переходить у розчин за першу годину, причому найбільша швидкість вилуговування спостерігається в перші 15–20 хв. Унаслідок попадання залишків глини та дрібнодисперсних частинок відпрацьованої руди розчини піддавали фільтруванню.

Про закінчення процесу вилуговування свідчило припинення виділення вуглекислого газу (реакції (1), (2)). Крім того, пробу відпрацьованої руди після вилуговування промивали водою, потім обробляли сульфатною кислотою (1:1) і утворений розчин піддавали якісному аналізу на наявність міді. У разі відсутності ознак наявності міді процес вилуговування вважали закінченим.

4. Промивання твердого залишку руди.

Після вилуговування відпрацьована руда залишалася змоченою розчином сульфату міді та сульфатної кислоти. Суміш кілька разів промивали водою до зникнення в ній блакитного відтінку. Промивні води, що містили мідь, використовували для розведення концентрованих розчинів або отримання дисперсної міді. Незабарвлені промивні води аналізували на наявність іонів міді додаванням аміаку або методом цементації міді залізом. В останньому випадку пробу промивної води підкислювали до рН 2, фольгу зі сталі 08кп (або іншої малолегованої сталі – Ст3, Ст20) знежирювали віденським вапном, піддавали попередньому травленню в 20 %-ній соляній або сульфатній кислоті і занурювали в промивну воду. Якщо впродовж 20 хв на сталі не з'являлося рожевого забарвлення від осаду міді, то вважали, що промивна вода не містить міді.

5. Висушування твердого залишку руди.

Руду розсипали тонким шаром і сушили в сушильній шафі за температури 100°C або теплим повітрям під фільтрувальним папером.

Після процесу вилуговування й аналізу розчинів на вміст міді складали матеріальний баланс. Кількісний аналіз проводили методом, традиційним для гальванотехніки, а саме титруванням $0,1\text{M}$ розчином трилону Б при рН 8–10 з мурексидом як індикатором. Суміш аміаку з хлористим амонієм використовували як буфер.

Матеріальний баланс по міді показав, що руда не є однорідною. У різних пробах (хоча подрібнену руду перемішували) вміст міді коливався від 10 до 20 %.

Електроекстракція міді. Для електроосадження компактної міді брали найбільш концентровані розчини із вмістом мідного купоросу $80\text{--}240 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{Cu}} \approx 20\text{--}60 \text{ г/дм}^3$). Промивні води, що містили мідь, використовували по-різному залежно від концентрації: або змішували з концентрованими розчинами, або направляли на стадію вилучення дисперсної міді, або після відповідного підкислення – на стадію вилуговування.

Для електроосадження використовували прямокутні комірки з органічного скла або вінілпласту з об'ємом електроліту $0,3\text{--}2 \text{ дм}^3$. Катоди, які являли собою прямокутні пластини з нержавіючої сталі, розміщували між свинцевими анодами. Торці катодів ізолювали для запобігання їх зарощуванню дендритами міді. Перед проведенням електролізу сталь очищували

від забруднень стандартними методами і витримували на повітрі або у воді для утворення оксидної плівки, яка потрібна для запобігання міцному зчепленню осаду з поверхнею підкладки.

Виготовлені зі свинцю аноди, які мали розміри приблизно такі ж, як катоди, вдягали у чохла з тканини "Хлорин". Відстань між катодами й анодами становила 2–4 см.

Після закінчення електролізу осаджену мідь знімали з катодів механічно, промивали водою, сушили та зважували на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до 10^{-4} г. За масою отриманої міді та кількістю пропущеної електрики розраховували вихід за струмом міді та залишкову концентрацію іонів міді в електроліті. Результати порівнювали з даними аналізу розчину.

Як джерело струму застосовували прилади Б5-43А, ВСА-5к. Силу струму контролювали амперметром М 253. Початкова густина струму осадження компактної міді становила 1–4 А/дм² залежно від складу електроліту. При поступовому вилученні міді з розчину густину струму зменшували відповідно до розрахованої концентрації іонів міді й теоретичних рівнянь [5]. Досліди виконували за температури 20 ± 2 °С.

Вміст міді та домішок в електролітичних осадах визначали рентгенофлуоресцентним аналізом у Київському науково-дослідному інституті судових експертиз Міністерства юстиції України.

Поляризаційні виміри

Поляризаційні виміри здійснювали в гальванодинамічному режимі за допомогою потенціостата ПИ-50-1-1 з використанням програматора ПР-8 і двопозиційного самописця ПДА1. Швидкість розгортки струмів підбиралась таким чином, щоб швидкість зміни потенціалу становила 2 мВ/с. Гальванодинамічний квазі-стаціонарний режим був вибраний для того, щоб умови електрохімічних досліджень наблизити до реального процесу електроекстракції за заданих значень струму. Як електрод порівняння застосовували насичений хлорид-срібний електрод. Вимірні значення потенціалів перераховували на стандартну водневу шкалу.

Моделльні розчини готували на дистильованій воді з мідного купоросу та сульфатної кислоти марок ч.д.а.

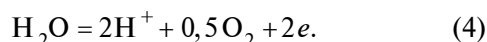
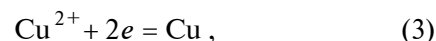
Робочими електродами (катадами) були прямокутні зразки мідної фольги площею 1 см²;

неробочу поверхню ізолювали нітролаковим покриттям. Підготовка зразків перед експериментами полягала у знежиренні віденським вапном, травленні в нітратній кислоті (1:1) тривалістю 1 хв. Безпосередньо перед поляризаційними вимірюваннями зразки катодів поляризували в робочому розчині за густини струму 0,5 А/дм² упродовж 5 хв з метою нанесення підшару свіжоосадженої міді.

Допоміжними електродами (анодами) були мідь або свинець, укритий шаром двоокису свинцю, площею 10 см². Підготовку анодів з міді проводили аналогічно до обробки катодів. Обробка свинцевих анодів полягала в їх знежиренні віденським вапном і анодній поляризації за допомогою потенціостата ПИ-50 при сталому потенціалі 1,5 В до появи суцільного щільного шару двоокису свинцю.

Електроекстракція компактної міді в режимі ступеневого зниження струму

Основними процесами електролізу є відновлення іонів міді на катоді та виділення кисню на аноді:



Перебіг побічної катодної реакції виділення водню виключений при позитивних потенціалах осадження компактних осадів міді, а швидкість відновлення розчиненого кисню є несумірною порівняно зі швидкістю осадження міді в концентрованих розчинах. Тому вихід міді за струмом практично дорівнює 100 %.

Для розрахунку режиму електролізу виходили з положення [6–8], що формування щільних гальванічних покриттів із найменшою величиною кристалів відбувається за густини струму, рівної половині граничної дифузійної густини: $i_{\text{роб}} = 0,5 i_d$. Оскільки величина i_d є пропорційною до концентрації відновлюваної речовини, то в міру вилучення міді з розчину робочу густину струму слід зменшувати. У промисловості це найпростіше реалізувати осадженням металу в кілька етапів, на кожному з яких густина струму підтримується постійною, тобто в режимі ступеневого зниження $i_{\text{роб}}$. Тоді на n -му етапі відбувається зниження концентрації іонів металу і досягається певний ступінь вилучення металу (α_n):

$$\alpha_n = \frac{C_n - C_{n+1}}{C_n} = \frac{\Delta C_n}{C_n},$$

де C_n – концентрація іонів металу на початку етапу, C_{n+1} – концентрація в кінці n -го, тобто на початку $(n+1)$ -го етапу, зі сталою робочою величиною i_n .

Якщо покласти $\alpha_n = \text{const}$, то для будь-якого етапу

$$C_{n+1} = C_0(1 - \alpha_n)^n$$

і концентрація буде знижуватися в часі за таким законом:

$$C_\tau = C_0(1 - \alpha_n)^{\tau/\Delta t},$$

де C_0 – початкова концентрація іонів металу, τ – сумарний час електроосадження, Δt – тривалість етапу з постійною густиною струму.

У праці [5] на основі відомої залежності граничної густини струму від концентрації відновлюваних іонів виведено рівняння для розрахунку робочої густини струму для кожного етапу й тривалості етапів електроекстракції при 100 %-ному виході за струмом:

$$i_n \frac{zFDC(1 - \alpha_n)^n}{2\delta} = 0,5aC^0(1 - \alpha_n)^n, \quad (5)$$

$$\Delta t = \frac{2\alpha_n VM_{Cu}}{[(akS)(1 - \alpha_n)]}, \quad (6)$$

де z – кількість електронів, які беруть участь в реакції осаження металу, F – стала Фарадея; M_{Cu} – молярна маса міді; D , C – коефіцієнт дифузії та молярна концентрація іонів осажджуваного металу в розчині відповідно; δ – товщина дифузійного шару поблизу катода; V – об'єм розчину; S – площа катодів; k – електрохімічний еквівалент міді.

Із рівняння (6) видно, що при $\alpha_n = \text{const}$ величина Δt є сталою і не залежить від густини струму та концентрації розчину. Особливістю запропонованого режиму є те, що густина струму вибирається пропорційною до концентрації речовини не на початку, а в кінці етапу, щоб запобігти утворенню рихлого осаду.

Ступеневий режим електроекстракції розраховували за рівняннями (5), (6) при $\alpha_n = 0,2$ для концентрованого розчину – екстракту, аналіз якого показав $C_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 206 \text{ г/дм}^3$ ($C_{Cu} \approx 52,4 \text{ г/дм}^3 \approx 0,82 \text{ М}$). З отриманих вели-

чин густин струму (рис. 1) можна припустити, що після 13-14 год електролізу вихід за струмом (B_c) міді буде знижуватися, оскільки на фоні основного процесу стане відчутним відновлення на катоді розчиненого кисню, швидкість якого в перемішуваних розчинах може досягати величин порядку $0,05 \text{ А/дм}^2$ (перемішування в реальних процесах електроекстракції відбувається за рахунок інтенсивного виділення кисню на аноді). В цьому випадку величину робочої густини струму треба збільшити пропорційно до $1/B_c$.

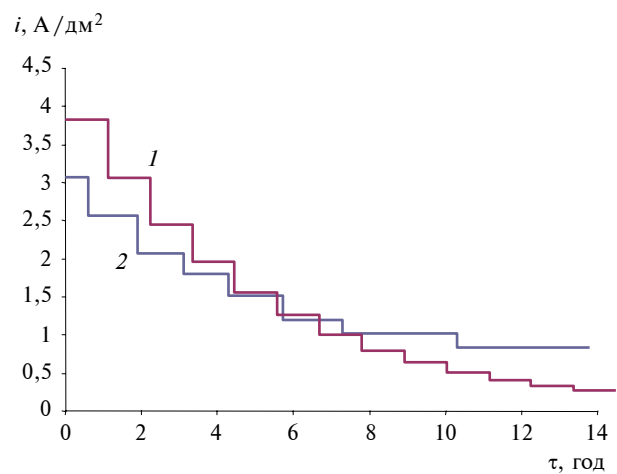


Рис. 1. Теоретичне (1) й експериментальне (2) зниження в часі густини струму електроекстракції міді для початкової концентрації мідного купоросу $C_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 206 \text{ г/дм}^3$

Для оцінки придатності розрахованого режиму проведено дослідження, в яких у процесі електролізу слідкували за якістю осаду, і при ознаках потемніння рожевого осаду міді по периметру катода (внаслідок збільшення шорсткості) зменшували густина струму. Три катода з нержавіючої сталі із загальною робочою площею $3,9 \text{ дм}^2$ встановлювали в електролізер, який містив $1,88 \text{ дм}^3$ екстракту. Катоди розміщували між чотирма свинцевими анодами на відстані 3 см. Катоди, як і аноди, з'єднували між собою, тобто підключали в електричний ланцюг паралельно.

Виявилось, що початкову робочу густина струму доцільно підтримувати меншою, ніж розраховану, а саме $i_{роб} \approx 0,4i_d$, а наприкінці процесу, коли концентрація іонів міді значно знизилася, навпаки, можна підтримувати $i_{роб} > 0,5i_d$ (див. рис. 1). Ця різниця пояснюється дією різних факторів, таких як нерівномірне розподілення струму по поверхні катода, зрос-

тання в часі шорсткості осаду, крайові ефекти, наявність побічних процесів, можливість міграційного та конвекційного масопереносу тощо. У цілому теоретична й експериментальна криві були схожими.

Перевищення експериментальної густини струму над теоретичною за малих концентрацій міді в розчині після 7 год електролізу було зумовлено, ймовірно, зростанням істинної площі катодів (i , відповідно, зменшенням істинної густини струму) за рахунок підвищення шорсткості осаду, появи наростів на торцях електродів тощо. В принципі наближення $i_{роб}$ до i_d у розбавлених розчинах було відзначено і гальванотехніці в разі осадження гладких дрібнокристалічних осадів, що може бути пов'язане зі збільшенням поляризації осадження металу при зменшенні концентрації його іонів.

Збільшення величини кристалів міді та зростання шорсткості поверхні в часі видно з рис. 2. Якщо біля сталеної основи осад майже блискучий, то при нарощуванні 150 мкм стає шорстким, оксамитовим на вигляд.

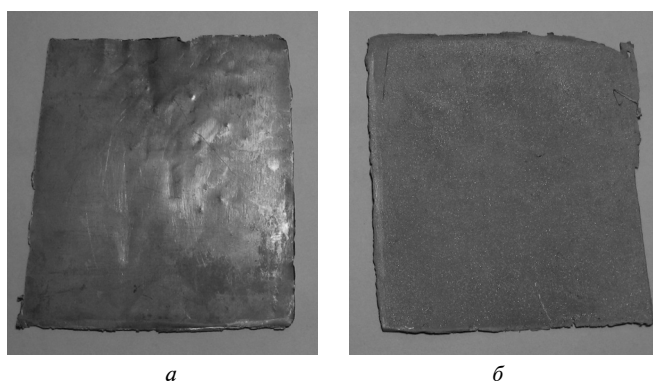


Рис. 2. Фотографія компактного осаду міді з боку підкладки із нержавіючої сталі (а) та із зовнішнього боку (б). Товщина осаду 150 мкм

Крім того, слід враховувати, що наприкінці процесу за малих величин вмісту міді в розчині i , відповідно, швидкості її осадження вихід за струмом знижується, а експериментальне значення густини струму відображає сумарну швидкість основного та побічних процесів.

Порівняння теоретично й експериментально отриманих результатів виділення міді (рис. 3) показує, що зменшення концентрації мідного купоросу та приріст маси катодної міді є більш різкими при теоретично розрахованому режимі електроосадження, що пояснюється більшими значеннями початкових струмів осадження. Наприкінці процесу криві збігаються, тобто за 14 год отримуються практично однакові результати.

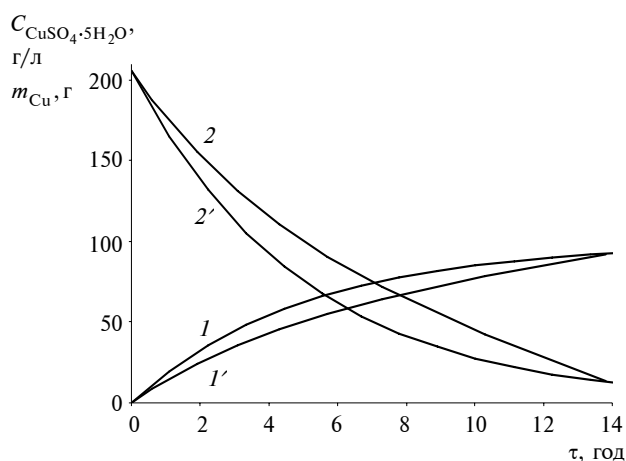


Рис. 3. Приріст у часі маси катодного осаду міді (I , I') та зменшення концентрації мідного купоросу (2 , $2'$) при експериментальному (I , 2) та теоретично розрахованому (I' , $2'$) режимах електролізу за умови $V = 1,88 \text{ дм}^3$, $S = 3,9 \text{ дм}^2$

Далі виснажений за міддю розчин направляли на стадію електрохімічного осадження дис-

Таблиця 1. Порівняння режимів електроосадження компактної міді ступеневого зниження робочої густини струму

Параметр	Експериментальний режим	Теоретично розрахований режим
Об'єм збідненого розчину мідного купоросу, дм^3	1,88	1,88
Кінцева концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/дм^3	13,51	9,5
Кінцева концентрація вільної H_2SO_4 , г/дм^3	105,61	107,18
Маса осадженої компактної міді, г	92,15	94,76
Ступінь вилучення міді, %	93,5	95,4
Тривалість осадження, год	13,8	13,8
Кількість електрики, А·год	77,66	79,895

Примітка. Початкові параметри: об'єм насиченого розчину мідного купоросу – $1,88 \text{ дм}^3$; концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 206 г/дм^3 ; концентрація вільної H_2SO_4 – 30 г/дм^3 ; маса міді – $98,57 \text{ г}$.

першої міді або повертали на стадію вилугування, оскільки отримання компактною міді стає не вигідним внаслідок малої швидкості процесу і зростання ролі побічних реакцій.

За рівняннями процесу електроекстракції (3), (4) видно, що при розрядженні 1 моля іонів міді виділяється 1 моль сульфатної кислоти, тобто певному зменшенню концентрації мідного купоросу відповідатиме відповідне збільшення в часі концентрації сульфатної кислоти.

За своєю енергозатратністю експериментальний і теоретично визначений режим електроосадження є ідентичними (табл. 1). Проте перевагами теоретично розрахованого режиму є чіткість визначення алгоритму зменшення густини струму осаження та прискорення процесу електроекстракції.

Аналогічно розраховували режим осаження компактною міді для різних концентрацій міді, різних об'ємів ванн і величин площі електродів.

Аналіз отриманої компактною міді дав такі результати: мідь – $\geq 99,8\%$, залізо – до $0,1\%$, Сг – до $0,07\%$.

Напруга на комірці й витрати електроенергії при електроекстракції міді

Напруга на електролізері (U) в процесах електроосадження є одним із основних параметрів, які впливають на витрати електроенергії. Особливістю електрохімічної екстракції є те, що напруга може змінюватися в часі через зміну електропровідності робочого розчину, яка відбувається внаслідок зміни його кількісного складу. При тривалому електролізі з нерозчинними анодами концентрація сульфату міді буде зменшуватися, а сульфатної кислоти навпаки – зростати, що приведе до зміни основних складових напруги на електролізері: омичного спаду напруги в електроліті U_e та поляризації електродів. Також значно впливає спад напруги в діафрагменних чохлах на анодах. Баланс напруги на комірці можна подати в такому вигляді:

$$U = E_a^c - E_k^c + \Delta E_a - \Delta E_k + U_e + U_d + U_k.$$

де E_a^c, E_k^c – стаціонарні потенціали анода й катода; $\Delta E_a, \Delta E_k$ – поляризації анода й катода під струмом; U_e, U_d, U_k – омичний спад напруги відповідно в електроліті, діафрагмі та в про-

відниках першого роду (в електродах і контактах).

У концентрованих розчинах стаціонарні потенціали мідного ($E_{Cu^{2+}/Cu}^c$) та діоксидно-свинцевого (E_{Pb^{2+}/PbO_2}^c) електродів становили близько $0,3$ і $1,6$ В відповідно. Тобто величина $E_a^c - E_k^c$ становить $1,3$ В. Величини ΔE_a та ΔE_k визначали за поляризаційними кривими (рис. 4).

Для дослідження були вибрані модельні розчини із максимальною концентрацією за мідним купоросом 200 г/дм³, яка приблизно відповідає початковій концентрації робочих розчинів. Мінімальна концентрація за сульфатом міді становила 40 г/дм³ – концентрація, нижче якої не рентабельно отримувати компактні осадки міді. Відповідно максимальна і мінімальна концентрації сульфатної кислоти в розчині становили 100 та 30 г/дм³, перша з яких приблизно відповідає зростанню концентрації кислоти в кінці електроекстракції компактною міді, друга – початковому вмісту кислоти в розчині.

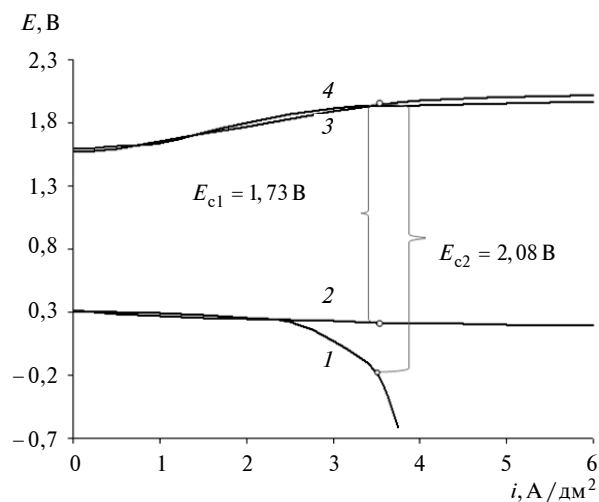


Рис. 4. Поларизаційні криві осаження міді на катоді (1, 2) та виділення кисню на аноді (3, 4) в розчинах складу (г/дм³): 1, 3 – $30 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 200 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2, 4 – $30 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 40 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Розрахована за поляризаційними вимірами електрорушійна сила процесу $EPC = E_a^c - E_k^c + \Delta E_a - \Delta E_k$ за густини струму до $2,5$ А/дм² становить майже сталу величину, рівну $1,6$ В. За густини струму $3,5$ А/дм² ЕРС виявляється на $0,350$ В більшою в розведеному за іонами міді розчині, ніж у концентрованому. Це зумовлено досягненням граничної густини струму катодної реакції у виснаженому за міддю роз-

чині та відповідним зміщенням потенціалу катода в негативному напрямку.

Зі збільшенням струму всі складові напруги (крім стаціонарних потенціалів) повинні зростати. Залежність експериментальних значень напруги на комірці від густини струму в досліджуваних розчинах відображена на рис. 5.

Як видно з рис. 5, напруга на комірці закономірно зростає зі збільшенням густини струму, зменшенням концентрації мідного купоросу та збільшенням концентрації кислоти. Для густини струму 0,2–4,6 А/дм² напруга змінюється в межах 1,5–2,4 В. В області густини струму 0,2–1 А/дм² розбіжність значень напруги є незначною і становить близько 150 мВ, при подальшому зростанні густини струму відбувається стрімкий стрибок напруги в більш розбавлених розчинах. Цей стрибок зумовлений наближенням до граничної густини струму осадження міді й збільшенням поляризації катода. В той самий час для концентрованих розчинів (200 г/дм³) густини струму з досліджуваного інтервалу є меншими за половину граничної дифузійної густини, і залежність $U-i$ є майже лінійною.

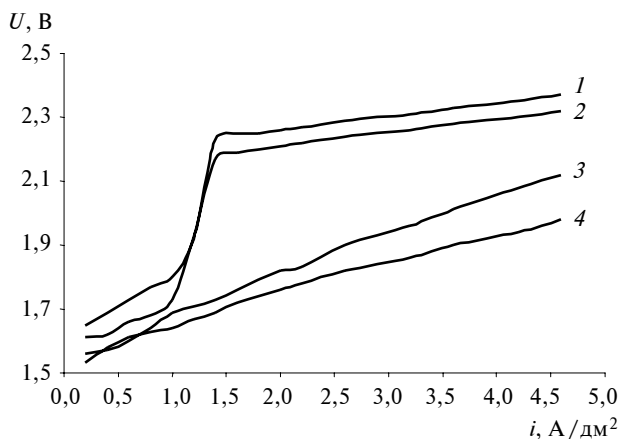


Рис. 5. Залежність напруги на комірці з тканинним чохлам на свинцевому аноді від густини струму при електроекстракції міді з розчинів (г/дм³): 1 – 30 H₂SO₄ + 40 CuSO₄·5H₂O; 2 – 100 H₂SO₄ + 40 CuSO₄·5H₂O; 3 – 30 H₂SO₄ + 200 CuSO₄·5H₂O; 4 – 100 H₂SO₄ + 200 CuSO₄·5H₂O

Порівняння даних рис. 5 з подібними для випадку, коли аноди експлуатувалися без чохла, дало змогу оцінити спад напруги в чохлах: $U_d \approx 0,12$ В. Такий відчутний спад напруги пов'язаний, імовірно, не тільки з опором тканини чохла, а й з газонаповненням чохла при виділенні кисню. Приблизний баланс складових напруги на комірці для розчинів із вмістом 30 г/дм³ H₂SO₄ та 40 і 200 г/дм³ CuSO₄·5H₂O наведено в табл. 2.

Таким чином, найбільший внесок у значення напруги робить електрохімічна складова. Омичний спад напруги в електроліті, як видно з табл. 2, є незначним, оскільки дослідження проводили в сильноокислих розчинах за малої відстані між анодом і катодом (близько 2 см); вплив концентрації мідного купоросу є незначним.

Наведені дані дали можливість приблизно оцінити значення основних складових напруги на комірці та їх парціальний вплив на величину U , проте для моделювання повної динаміки зміни напруги в реальному процесі електроекстракції необхідним є врахування зміни в часі всіх параметрів процесу. З цією метою виконано трифакторний експеримент з дослідження зміни напруги залежно від робочої густини струму, концентрації кислоти та мідного купоросу. В результаті отримано рівняння, яке дало змогу розрахувати зміну в часі напруги на комірці в процесі вилучення міді з розчину. Оскільки основним параметром, що впливає на напругу, є густина струму, то величина U спадає в часі при ступеневому зниженні густини струму. В цьому ж напрямку впливає зростання в часі концентрації кислоти. Вплив вмісту міді є менш помітним, оскільки осадження компактної міді відбувається за відносно невеликої катодної поляризації. В цілому спад напруги є досить помітним: за 6,5 год величина U зменшилася від 2,1 до 1,7 В. Питомі витрати енергії становили при цьому 1,7 кВт·год на кілограм отриманої міді.

Таблиця 2. Баланс напруги на комірці при $C_{H_2SO_4} = 30$ г/дм³ і густині струму 3,5 А/дм²

$C_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$, г/дм ³	Складові напруги				Виміряна напруга U , В
	$E_a^c - E_k^c + \Delta E_a - \Delta E_k$, В	E_e , В	E_d , В	$E_{ед}$, В	
40	2,08	0,09	0,12	0,12	2,31
200	1,73	0,1	0,12	0,1	2,05

Висновки

Вилуговування міді з карбонатної руди доцільно проводити 8–15 %-ною сульфатною кислотою після видалення глинистої складової в апаратах з інтенсивним перемішуванням. Подальше підвищення концентрації кислоти призводить до прискорення переходу в електроліт домішок заліза, хрому тощо. Відношення об'єму кислоти до маси руди із вмістом 10–20 % міді доцільно підтримувати в межах 2,5–3 для утворення концентрованих за міддю електролітів. Мідь не вилуговується з руди водою.

Час вилуговування визначається площею контакту частинок руди з розчином кислоти, інтенсивністю перемішування та концентрацією кислоти. Основна маса міді переходить в екстракт в перші 20–30 хв, після чого швидкість вилуговування поступово спадає внаслідок зменшення як вмісту міді в руді, так і концентрації кислоти.

Електроекстракція міді з формуванням щільних компактних осадів з виходом за струмом, близьким до 100 %, відбувається при ступеневому зниженні густини струму, розрахованої за граничною дифузійною густиною струму та вибраним сталим ступенем вилучення міді для кожного періоду (етапу).

Прогнозування оптимального режиму електролізу можливо здійснювати за електрохімічними характеристиками, початковою концентрацією металу і геометричними параметрами системи.

Рекомендовані значення густин струму можуть перевищувати теоретичну величину при істотному зниженні концентрації іонів міді наприкінці процесу, де зростає шорсткість осаду, а вихід за струмом не досягає 100 %.

Основною складовою напруги на електролізері є електрохімічна – різниця потенціалів електродів під струмом; величина напруги повільно знижується в процесі електроекстракції і становить величину близько 2 В. Питомі витрати енергії становлять 1,7 кВт·год на кілограм міді.

Подальші дослідження планується проводити в напрямі вилучення міді у вигляді дисперсних осадів із розведених електролітів, отриманих після електроекстракції компактною міді з розчинів вилуговування. Наявність побічних реакцій у цьому випадку потребує встановлення залежності виходу за струмом міді від параметрів електролізу з метою досягнення високої продуктивності процесу при незначних витратах електроенергії.

1. *Вольдман Г.И., Зеликман А.И.* Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
2. *Набойченко С.С., Смирнов В.И.* Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия, 1974. – 271 с.
3. *Кунтий О.И.* Электрохимия і морфология дисперсных металлов. – Львів: Вид-во НУ "ЛП", 2008. – 208 с.
4. *Бобров М.Н.* Технология извлечения меди в компактном виде из концентрированных медьсодержащих солевых отходов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2011. – 19 с.
5. Ступеневий гальваностатичний режим електроекстракції міді з сульфатних розчинів вилуговування природної руди / М.І. Донченко, М.В. Бик, О.В. Ліночева, Д.Ю. Ущиповський // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2012. – № 2. – С. 137–143.
6. *Донченко М.И., Срибная О.Г.* Структура осадков серебра из азотнокислых растворов // Вестник КПИ. Сер. Хим. машиностроение и технология. – 1982. – Вып. 19. – С. 50–52.
7. *Гамбург Ю.Д.* Какие формы импульсного тока целесообразно применять на практике // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – № 4. – С. 60–65.
8. *Берсирова О.Л.* Зависимость размеров блоков электролитического серебра от перенапряжения разряда его комплексных ионов // Доп. НАН України. – 2008. – № 5. – С. 137–140.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
8 жовтня 2013 року