

УДК 542.8:546.3

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Биотехнологический научно-учебный центр,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МЕТАЛЛОВ

Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс выщелачивания металлов из твердого техногенного субстрата растворами минеральных компонентов. Установлена зависимость окислительно-восстановительного потенциала (Eh) системы от соотношения концентраций $Fe^{2+} : Fe^{3+}$. Время установления равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ характеризует скорость процесса выщелачивания.

Ключевые слова: электрохимическое исследование, выщелачивание металлов, окислительно-восстановительный потенциал.

Основой процесса выщелачивания большинства металлов является их раскрытие и переход из нерастворимой формы в растворимую. Для этого наряду с современными экологически безопасными биотехнологическими способами добычи металлов используются и традиционные химические методы [1-6].

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

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

Материалы и методы исследования

Для исследований использовали красный образец горного отвала углебогатительного комбината с длительным сроком хранения в природных условиях, в котором возможно присутствие аборигенных бактерий. Исследования проводили в растворах минеральных компонентов: 0,1н H_2SO_4 (I); питательная среда (II). Состав питательной среды, г/л: $(NH_4)_2SO_4 - 3,0$; $KCl - 0,1$; $K_2HPO_4 - 0,5$; $MgSO_4 - 0,5$; $Ca(NO_3)_2 - 0,01$; $FeSO_4 - 2,5$; 0,001н H_2SO_4 ; $pH \leq 1,6 \div 1,7$. В составе красного образца отвала содержится значительное количество соединений Fe разной степени окисления в сравнении с соединениями других металлов. Поэтому ионы железа являются потенциал определяющими, поскольку и окисленная, и восстановленная

формы находятся в растворе. Изменение концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе будет определять скорость процесса выщелачивания. Для определения концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при совместном присутствии использовали метод циклической вольтамперометрии. Основой методики определения является зависимость величины тока I от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исследуемом растворе.

Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате ПИ-50-1.1 в растворах I, II при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, температуре 30°C в течение 15-16 суток. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный (Ag/AgCl) электрод. Методика испытаний включала снятие I - E кривых при развертывании потенциала от стационарного в катодную или анодную область в зависимости от определяемого иона один раз в сутки. При развертывании потенциала на I - E кривой появляется максимум, величина которого будет зависеть от рабочей поверхности электрода, концентрации и скорости диффузии ионов железа к местам генерации тока на поверхности электрода и внутри пор [7-8]. Так как поверхность пор значительно больше видимой поверхности электрода, а скорость диффузии в порах значительно меньше, максимум будет ярко выраженный. Площадь полувольты, которая отражает часть емкости окислительно-восстановительного процесса, пропорциональна концентрации ионов железа.

Результаты и их обсуждение

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

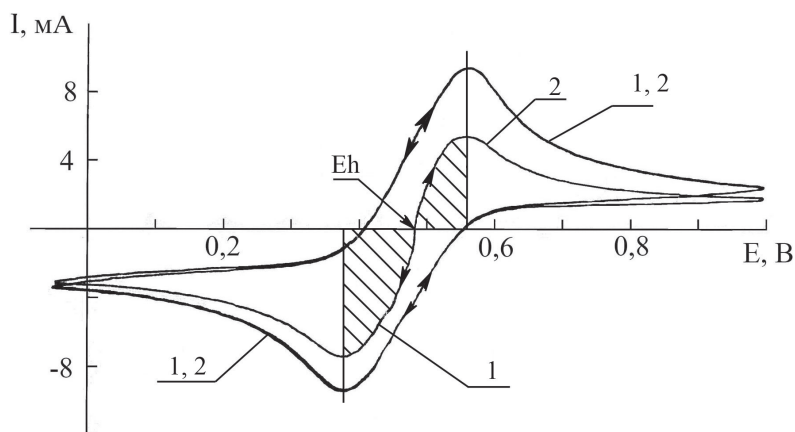


Рис. 1 Циклические I - E кривые для реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ при развертывании потенциала в катодную (1) и анодную (2) области

Для установления зависимости емкости полувольты от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} сняты циклические $I-E$ кривые в пределах концентраций $0,1 \div 1,0$ и $1 \div 12$ г/л в $0,1n$ растворе H_2SO_4 для каждого иона. На основании полученных кривых рассчитана емкость полувольты первого катодного и анодного максимумов, и определена зависимость емкости от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В исследованных интервалах концентраций наблюдается линейный характер зависимости емкости полувольты от концентрации каждого иона.

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

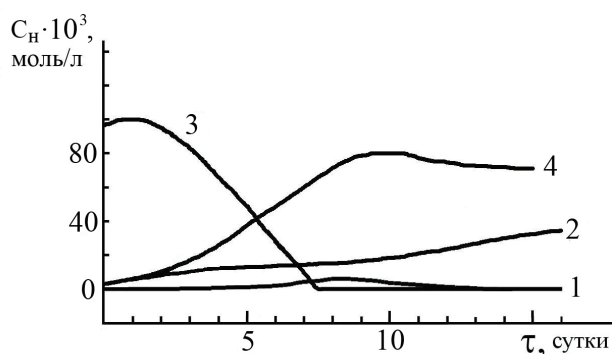


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} (1, 3) и Fe^{3+} (2, 4) от времени выщелачивания для растворов I (1, 2) и II (3, 4)

Анализ полученных результатов показал, что при выщелачивании раствором I кривая зависимости для Fe^{2+} (кривая 1 рис. 2) проходит через максимум на 8-9 суток. Это связано, очевидно, с одновременным протеканием двух процессов: перехода ионов Fe^{2+} с поверхностных слоев отвала в раствор и их окисления до Fe^{3+} кислородом воздуха или аборигенными бактериями. На восходящей ветви зависимости скорость перехода ионов Fe^{2+} в раствор превышает скорость их окисления до Fe^{3+} . На 8-9 сутки обе скорости выравниваются, после чего скорость окисления превышает скорость растворения и концентрация ионов Fe^{2+} уменьшается. Для ионов Fe^{3+} кривая зависимости монотонно возрастает во всем временном интервале выщелачивания (кривая 2 рис. 2).

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

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от времени выщелачивания для раствора I (кривая 1 рис. 3) проходит через минимум, что хорошо согласуется с данными рис. 2 (кривая 1). Так как величина Eh зависит от соотношения концентрации окисленной и восстановленной формы по уравнению:

$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg (a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}})$ [9], то в начале выщелачивания при возрастании концентрации Fe^{2+} величина потенциала снижается, а на 8-10 сутки резко увеличивается при возрастании концентрации Fe^{3+} . На 14-16 сутки наблюдается стабилизация потенциала, что связано, очевидно, с количественным преимуществом в растворе ионов Fe^{3+} .

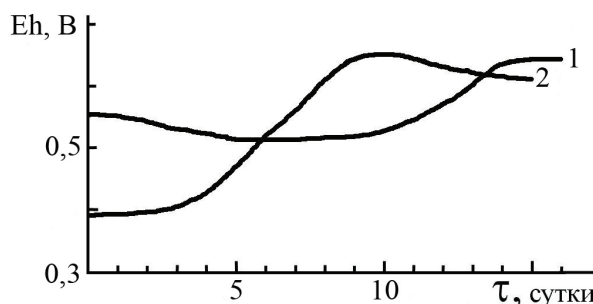


Рис. 3 Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от времени выщелачивания для растворов I (1) и II (2)

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

Таким образом, исследования показали, что изменение потенциала системы при выщелачивании металлов из твердого субстрата минеральными растворами обусловлено изменением соотношения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} . Время установления равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ характеризует скорость протекания окислительно-восстановительной реакции, то есть скорость выщелачивания. Согласно данным зависимости Eh от времени выщелачивания установление равновесия $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ для раствора II происходит на 6 сутки, а для раствора I – на 12. Очевидно, в присутствии ионов Fe^{2+} , которые входят в состав питательной среды, скорость процесса выщелачивания железа увеличивается.

Литература

1. Головкин Э.В., Розенталь А.К., Седелников В.А., Суходеев В.М. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд. – Л.: Наука, 1978.

2. *Leaching of Zinc Sulfide by Thiobacillus ferrooxidans: Experiments with a Controlled Redox Potential Indicate No Direct Bacterial Mechanism* / T.A. Fowler, F.K. Crundwell // *J. Applied and Environmental Microbiology*. – 1998. – Vol. 64, No. 10. – P. 3570-3575.
3. *Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes* / G.S. Hansford, T. Vargas // *Hydrometallurgy*. – 2001. – Vol. 59. – P. 135-145.
4. *On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of Thiobacillus ferrooxidans* / T.A. Fowler, P.R. Holmes, F.K. Crundwell // *Hydrometallurgy* / – 2001. – Vol. 59. – P. 257-270.
5. Блайда І.А., Слюсаренко Л.І., Васильєва Т.В., Васильєва Н.Ю., Джамбек О.І., Джамбек А.А., Іваниця В.А. Возможности извлечения германия из промышленных отходов с применением гидрометаллургических и микробиологических методов // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2008. – № 5. – С. 50-54.
6. Джамбек А.А., Джамбек О.І., Блайда І.А., Васильєва Т.В. Електрохімічне дослідження процесів хімічного і бактеріального вищелачивання металів // *Сб. докл. II Міжнарод. науч.-практ. конф. «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы»*- Одесса, 2012. – С. 247-252.
7. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
8. Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. – К.: Вища школа, 1983. – 219 с.
9. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1969. – 608 с.

Стаття надійшла до редакції 02.02.13

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Біотехнологічний науково-навчальний центр,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ, ЯКІ ПРОХОДЯТЬ ПРИ ХІМІЧНОМУ ВИЛУГОВУВАННІ МЕТАЛІВ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено процес вилуговування металів з твердого субстрату розчинами мінеральних компонентів. Встановлено залежність окислювально-відновного потенціалу системи від співвідношення концентрацій Fe^{2+} : Fe^{3+} . Час встановлення рівноваги $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ характеризує швидкість процесу вилуговування.

Ключові слова: електрохімічне дослідження, вилуговування металів, окислювально-відновний потенціал.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko
Odessa National University, Biotechnological Scientific – educational Centre,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES RUNNING AT LEACHING OF METALS

Summary

The process of leaching of metals from firm substratum by solutions of mineral components has been studied with cyclic voltammometry. The dependence of oxidation-reduction potential of system from ratio of concentration Fe^{2+} : Fe^{3+} is determined. The time of $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ balance settling characterizes speed of leaching process.

Key words: electrochemical research, leaching of metals, oxidation-reduction potential.