

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,
e-mail: odzhambek@gmail.com**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛА
УГЛЕБОГАЩЕНИЯ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

Проведено исследование процесса выщелачивания металлов из твердого техногенного субстрата в потенциостатическом режиме. Установлено, что максимальное выщелачивание наблюдается при постоянном потенциале системы 0,25 В. Максимальная емкость, определяющая скорость выщелачивания, для потенциала разряда 0,25 В наблюдается на 6-7 сутки для всех 4 площадок разрядной кривой. Процесс выщелачивания заканчивается на 13-14 сутки.

Ключевые слова: выщелачивание, отвал, потенциостатический режим.

Образование и накопление промышленных отходов топливно-энергетического комплекса является, с одной стороны, экологически опасным для окружающей среды, а с другой – это источники ценных редких и цветных металлов. В последнее время много работ [1-3] посвящено этой важной социально-экономической проблеме. Для ее решения наряду с современными экологически безопасными биотехнологическими способами добычи металлов используются и традиционные химические методы. Исследуемые отвалы углеобогащения 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. Проведенные исследования [4-6] показали, что изменение окислительно-восстановительного потенциала системы при выщелачивании металлов из твердого техногенного субстрата минеральными растворами обусловлено изменением соотношения концентраций Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Установлено также, что в отсутствие ионов Fe^{2+} в составе питательной среды процесс выщелачивания протекает медленно и незначительно.

Цель данной работы – определить влияние величины потенциала разряда на процесс выщелачивания отвала техногенного происхождения минеральным раствором.

Материалы и методы исследования

Процесс выщелачивания проводили в потенциостатическом режиме для образца отвала углеобогащения с длительным сроком хранения в природных условиях в питательной среде. Потенциалы разряда 0,65 (потенциал образования ионов Fe^{3+}) и 0,25 В (потенциал образования ионов Fe^{2+}) задавали от потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Запись разрядных кривых осуществляли с помощью X-Y-recorder ПДА 1 в координатах 500 с/см и 0,5 мА/с. Исследования проводили в

двухкамерной трехэлектродной электрохимической ячейке в минеральном растворе при соотношении твердой и жидкой фазы 1:10, температуре 30°C, на воздухе на протяжении 14-15 суток. Состав питательной среды (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; KCl – 0,1; K_2HPO_4 – 0,5; MgSO_4 – 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01; FeSO_4 – 2,5; $0,001\text{н H}_2\text{SO}_4$; pH $\leq 1,6$ – $1,7$.

Методика испытаний включала: определение окислительно-восстановительного потенциала системы в отсутствие нагрузки перед снятием I - E кривых; снятие I - E кривых перед и после разряда в интервале потенциалов $-0,05$ – $1,0$ В (электрод сравнения Ag/AgCl) и скорости сканирования 20 мВ/с; проведение разряда в потенциостатическом режиме при потенциалах 0,65 или 0,25 В.

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. Площадь полуволны, которая отражает часть емкости окислительно-восстановительных процессов, наблюдаемых на I - E кривых, пропорциональна концентрации ионов железа [7].

Результаты и их обсуждение

Определение окислительно-восстановительного потенциала системы перед и после разряда при $E = 0,65$ В показало, что в отсутствие нагрузки его значения отличаются на ~ 100 мВ в начале эксперимента, а в конце – приближаются к нулю. В случае потенциала разряда 0,25 В в начале процесса выщелачивания значения окислительно-восстановительного потенциала перед и после разряда практически одинаковые, а в конце эксперимента разница составляет ~ 150 мВ. Это объясняется, очевидно, тем, что в первом случае и при разряде, и в паузах протекает реакция окисления ионов Fe^{2+} . При этом концентрация ионов Fe^{2+} снижается до нуля, и потенциал системы определяется концентрацией ионов Fe^{3+} . При потенциале разряда 0,25 В в процессе разряда протекает восстановление ионов Fe^{3+} , а в паузах происходит обратный процесс окисления ионов Fe^{2+} , и потенциал системы определяется соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [8].

Исследования показали, что наблюдается корреляция между изменением значений окислительно-восстановительного потенциала в отсутствие нагрузки и концентрацией ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и их суммы перед и после разряда. Зависимость концентраций определяемых ионов от времени выщелачивания приведена на рис. 1 ($E_{\text{раз.}} = 0,65$ В) и рис. 2 ($E_{\text{раз.}} = 0,25$ В).

Согласно рис. 1 концентрация ионов Fe^{2+} (кривые 1, 2) значительно снижается уже после первых двух суток, а на 5-6 сутки практически равна нулю. При этом начальная концентрация Fe^{3+} (кривые 3, 4) монотонно возрастает от разряда к разряду. После первых суток разряда устанавливается равновесная концентрация ионов Fe^{3+} , обусловленная гидролизом данных ионов и выпадением в осадок основных солей железа, что приводит к резкому снижению суммарной концентрации ионов железа в растворе (кривые 5, 6).

Для $E_{\text{раз.}} = 0,25$ В концентрация Fe^{3+} изменяется пилообразно (кривые 3, 4 рис. 2), что связано с уменьшением его концентрации в процессе разряда при восстановлении и с ростом – при окислении ионов Fe^{2+} в паузах (кривые 1, 2 рис. 2). Для данного потенциала разряда суммарная концентрация ионов железа на зависит от условий разряда, кривые 5, 6 (рис. 2) практически совпадают, а ее значение монотонно снижается до равновесной концентрации ионов Fe^{3+} (кривые 3, 4 рис. 1).

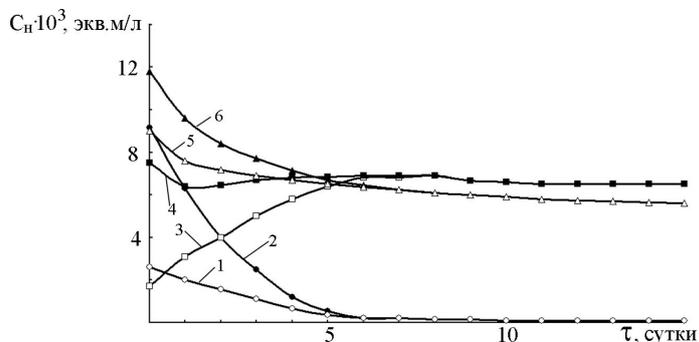


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов от длительности эксперимента при потенциале разряда 0,65 В. C_n , экв.м./л: 1 – Fe^{2+} перед разрядом; 2 – Fe^{2+} после разряда; 3 – Fe^{3+} перед разрядом; 4 – Fe^{3+} после разряда; 5 – $Fe_{общ}$ перед разрядом; 6 – $Fe_{общ}$ после разряда

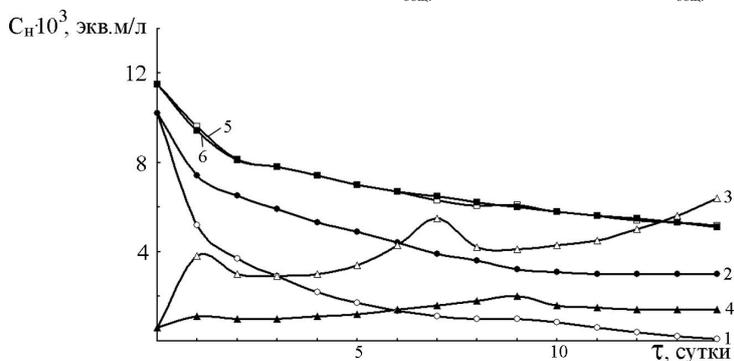


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов от длительности эксперимента при потенциале разряда 0,25 В. C_n , экв.м./л: 1 – Fe^{2+} перед разрядом; 2 – Fe^{2+} после разряда; 3 – Fe^{3+} перед разрядом; 4 – Fe^{3+} после разряда; 5 – $Fe_{общ}$ перед разрядом; 6 – $Fe_{общ}$ после разряда

На рис. 3 приведены типичные разрядные кривые, полученные для потенциала разряда 0,65 В на 3 суток (кривая 1) и для 0,25 В на 2 суток (кривая 2). Эксперимент проводился в течение 14 дней. Разрядные кривые снимали ежедневно в течение 3-4 часов.

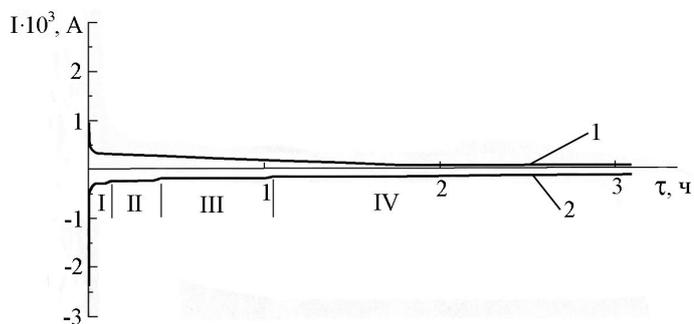


Рис. 3. Типичные разрядные кривые при $E = \text{const.}$: 1. – 0,65 В; 2. – 0,25 В.

Исследования в потенциостатическом режиме показали, что на типичных разрядных кривых (рис. 3) наблюдаются площадки. При этом для потенциала разряда 0,65 В площадка наблюдается только на первой разрядной кривой, когда в растворе еще присутствуют ионы Fe^{2+} . При снижении концентрации Fe^{2+} до минимальной такие площадки отсутствуют, и ток разряда уменьшается до нуля (кривая 1 рис. 3). Для потенциала разряда 0,25 В наблюдаются 4 площадки (кривая 2 рис. 3), которые отвечают восстановлению как ионов Fe^{3+} , так и ионов отвала (Mn, Cu, Ni, Cd, Pb), перешедших в раствор и способных изменять свою степень окисления в интервале потенциалов от равновесного до разрядного. Площадки, которые отвечают восстановлению ионов при потенциале разряда 0,25 В, наблюдаются на всех разрядных кривых, но наиболее ярко выраженные при разряде на 6-7 сутки.

Установление зависимости емкости I площадки на разрядной кривой при потенциале 0,25 В от времени выщелачивания (рис. 4) показало, что максимальная емкость 0,105 А·с также наблюдается при разряде на 6-7 сутки. Скорость возрастания емкости в начале процесса меньше, чем скорость ее снижения в конце, когда процесс выщелачивания замедляется. Аналогичные результаты получены и для других 3 площадок. При этом наибольшую емкость 0,156 А·с получено для III площадки при разряде на 6-7 сутки.

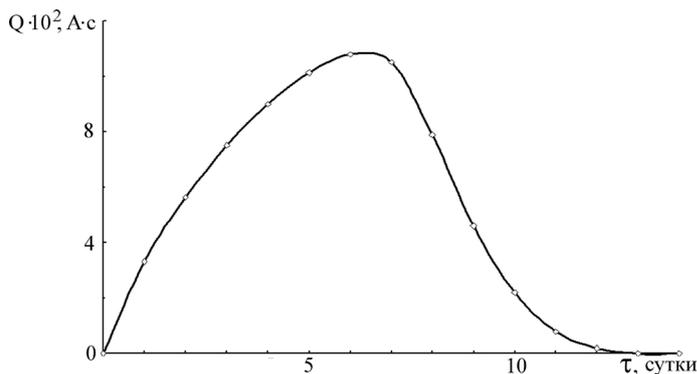


Рис. 4. Зависимость емкости I окислительно-восстановительного процесса от длительности эксперимента при потенциале разряда ($E_{раз}$) 0,25 В

Таким образом, исследования в потенциостатическом режиме свидетельствуют о том, что процесс выщелачивания для системы отвал + питательная среда при потенциале разряда 0,65 В происходит до тех пор, пока в растворе присутствуют ионы Fe^{2+} . При снижении концентрации ионов Fe^{2+} до минимальной ток разряда уменьшается до нуля, и процесс замедляется уже на 2 сутки. При потенциале разряда 0,25 В процесс выщелачивания длится на протяжении всего времени эксперимента из-за того, что происходит электрохимическое восстановление ионов Fe^{3+} , и в растворе поддерживается необходимая концентрация ионов Fe^{2+} . Максимальная емкость, определяющая скорость выщелачивания, для потенциала разряда 0,25 В наблюдается на 6-7 сутки для всех 4 площадок разрядной кривой. Но наибольшая емкость получена для III площадки.

Литература

1. Головкин Э.В., Розенталь А.К., Седельников В.А., Суходеев В.М. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд. – Л.: Наука, 1978.
2. Пашков Г.Л. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 11. – С. 67-72.
3. Abhakumari and Natarajan K.A.. Electrobiorecovery of chalcopyrite // XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. – New Delhi (India), 2012. – P. 717.
4. Джамбек О.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Слюсаренко Л.И. Електрохімічне дослідження процесу вилугування металів з техногенних відходів // Зб. наук. праць XIV наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2013". – Львів, 2013. – С. Д8.
5. Джамбек О.И., Джамбек А.А., Блайда И.А., Васильева Т.В. Потенциометрическое исследование процесса биовыщелачивания // Материалы II Междунар. конф. "Прикладная физико-неорганическая химия". – Севастополь, 2013. – С. 293-294.
6. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И. Изучение кинетики выщелачивания отвалов углеобогащения методом циклической вольтамперометрии // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1 (49). – С. 39-44.
7. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных процессов, протекающих при химическом выщелачивании металлов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1 (45). – С. 39-43.
8. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В. Определение рН и окислительно-восстановительного потенциала для процессов химического и бактериального выщелачивания // Тез. доп. XIX Української конф. з неорганічної хімії. – Одеса, 2014. – С. 159.

Стаття надійшла до редакції 08.03.15

**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,
e-mail: odzhambek@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ ВІДВАЛУ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ В ПОТЕНЦІОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ

Резюме

Проведено електрохімічне дослідження процесу вилугування металів з твердого техногенного субстрату в потенціостатичному режимі. Встановлено, що максимальне вилугування спостерігається при постійному потенціалі системи 0,25 В. Максимальна ємність, яка визначає швидкість вилугування, для потенціалу розряду 0,25 В спостерігається на 6-7 добу для всіх 4 площадок розрядної кривої. Процес вилугування закінчується на 13-14 добу.

Ключові слова: вилугування, відвал, потенціостатичний режим.

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
e-mail: odzhambek@gmail.com

THE RESEARCH OF PROCESS OF LEACHING OF COALCONCENTRATING DUMPS IN POTENTIOSTATIC MODE

Determination of influence of potential value of discharge on process of leaching of dump of technogenic origin by mineral solution was the purpose of the research.

Object of the research was dump of technogenic origin with long term of natural storage. The electrochemical researches were carried out on the potentiostat ПИ 50.1. in a two-chamber three-electrode cell in mineral solution at a temperature 30°C during 14-15 days. I-E curves before and after the discharge at potential deployment from stationary to cathode or anode area in interval of $-0,05 \div 1,0$ V and speed of scanning of potential 20 mV/s were taken. The leaching in potentiostatic mode at potentials 0,65 and 0,25 V was carried.

It was established, that the process of leaching for system dump + nutritious environment at potential of discharge 0,65 V occurs only when in solution are present ions Fe^{2+} . At decrease of concentration of ions Fe^{2+} up to minimal, current of discharge decreases up to zero, and process is slowing down for 2 day. At potential of discharge 0,25 V the process of leaching lasts for all the time of experiment, because of electrochemical reduction of ions Fe^{3+} , and in solution is supporting necessary concentration of ions Fe^{2+} . The maximal capacitance, determining the speed of leaching, for potential 0,25 V is observed on 6-7 day for all 4 stages on a discharging curve.

Key words: leaching, dump, potentiostatic mode.

REFERENCES

1. Golovko Je.V., Rozental' A.K., Sedel'nikov V.A., Suhodeev V.M. Himicheskoe i bakterial'noe vyshhelachivanie medno-nikelevykh rud [Golovko E.V., Rozental A.K., Sedelnikov V.A., Suhodeev V.M. Chemical and bacterial leaching of copper-nickel ore]. Leningrad, Science, 1978 (in Russian).
2. Pashkov G.L. Natural coal ash – an unconventional raw materials source of rare elements. Soros educational journal, 2001, vol. 7, no. 11, pp. 67-72 (in Russian).
3. Abhakumari and Natarajan K.A. Electrobiorecovery of chalcopyrite. [XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings]. New Delhi (India), 2012, pp. 717 (in English).
4. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Sljusarenko L.I. Electrochemical research of leaching process of metals from firm anthropogenic waste. Zbirka naukovykh prac' 14 naukovoï konferencii "Lviv's'ki himichni chytannja – 2013"[Collection research work 14th scientific conference "Lviv's chemical reading]. Lviv, 2013, p. D8 (In Ukraine).
5. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. Potentiometrycal research of bioleaching process. Materialy 2 Mezhdunarodnoj konferencii "Prikladnaja fiziko-neorganicheseskaja himija"[Materials 2th International conference "Applied physical-inorganic chemistry]. Sevastopol, 2013, pp. 293-294 (In Russian).
6. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Sljusarenko L.I. The studying of kinetics of dumps leaching of coalconcentrating with method of cyclic voltammetry. Journal of Odessa National University Herald. Chemistry, 2014, vol. 19, no. 1(49), pp. 39-44 (in Russian).
7. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Sljusarenko L.I. Electrochemical research of the oxidation-reduction processes proceeding at chemical leaching of metals. Journal of Odessa National University Herald. Chemistry, 2013, vol. 18, pp. 39-43 (in Russian).
8. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. **Determination of pH and oxidation-reduction potential for processes of chemical and bacterial leaching.** Tezy dopovidej 19 Ukrai'ns'koi konferencii z neorganichnoi himii [Theses of reports 19th Ukrainian conference on inorganic chemistry]. Odessa, 2014, p. 159 (in Russian).