

УДК 621.357.2-543.257-541.135

## **CHLORINE EMISSION MONITORING IN THE COPPER ELECTROWINNING PROCESS FROM LEACH SOLUTIONS OF CARBONATE ORES**

USHCHAPOVSKYI D.YU., LINYUICHEV O.G., TSYMBALIUK A.S.  
*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute";  
soltdim@gmail.com*

The process of compact copper electrowinning from chloride-containing solutions of carbonate ores leaching was investigated. The industrial rectifier "Kraft Flex" by Kraft Powercon was used as a DC power source. The estimation of chlorine emissions at the work of a semi-industrial cell was carried out by using the NTUU "KPI" series of two-electrode amperometric sensors. It was shown that at a concentration of chloride ion in pregnant leach solution of about 0,5 g/dm<sup>3</sup> the chlorine concentration in the air stream above the electrowinning cell in electrowinning with a current density of 5 A/dm<sup>2</sup> can achieve 4 mg/m<sup>3</sup> (four times higher than the MPC of working zone). Technological calculation confirms profitability of chlorine utilisation as a collateral product of the copper electrowinning process in the form of highly profitable product – sodium hypochlorite solution.

## **МОНІТОРИНГ ВИКИДІВ ХЛОРУ ПРИ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЙНОМУ ОТРИМАННІ МІДІ З РОЗЧИНІВ ВИЛУГОВУВАННЯ КАРБОНАТНИХ РУД**

УЩАПОВСЬКИЙ Д. Ю., ЛІНЮЧЕВ О. Г., ЦИМБАЛЮК А. С.  
*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», soltdim@gmail.com*

Досліджено процес електроекстракції компактної міді з хлорид-вмісних розчинів вилуговування карбонатних мідних руд. Здійснено оцінку обсягів викидів хлору при роботі напівпромислової лабораторної комірки. Проведено технологічні розрахунки, що підтверджують рентабельність утилізації хлору як побічного продукту при електроекстракції міді, у вигляді високоліквідного товарного продукту – медичного розчину гіпохлориту натрію.

Однією з важливих проблем, яка виникає при роботі гідрометалургійних виробництв, є утилізація відходів переробки рудних матеріалів [1]. Зокрема при гідроелектрометалургійному отриманні міді з оксидних чи карбонатних руд на стадії вилуговування в розчин можуть переходити хлорид іони, які при подальшому електроекстракційному отриманні міді 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. Виходячи з вищенаведеного можна виділити ряд важливих прикладних завдань, вирішення яких буде наведено в даній роботі:

- визначення вмісту хлору у повітряному просторі над напівпромисловою коміркою електроекстракції міді;
- прогнозування обсягів викидів хлору та вибір способу їх утилізації.

### Методологія дослідження

Для дослідження застосовувались сульфатно-кислі мідьвмісні розчини, отримані шляхом вилуговування природних карбонатних руд та модельні розчини. Вилуговування карбонатних руд здійснювали 9% розчином сульфатної кислоти. Концентрацію хлорид іонів в розчинах визначали за допомогою потенціометричного титрування 0,01 М розчином нітрату срібла. Розчини містили г/дм<sup>3</sup>: 180 – 207 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; 10 – 100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,4 – 0,8 Fe<sup>3+</sup>; 0,4 – 0,5 Cl<sup>-</sup>.

Для досліджень застосовувалася прямокутна напівпромислова комірка робочим об'ємом 9,6 дм<sup>3</sup>, виконана з пластику. В якості катода застосовувалася пластина з нержавіючої сталі Х18Н9Т із робочою площею 14 дм<sup>2</sup>. Торці катода ізолювались струмонепровідним захисним екраном. В якості анода використовувалась пластина із хімічно-чистого свинцю з робочою площею 15 дм<sup>2</sup>. Відстань між катодом та анодом у комірці становила 50 мм. Дзеркало електроліту, з метою зменшення випаровування та винесення електроліту, вкривалось шаром піно-полістирольних фрагментів. Над коміркою розташовувалась місцева вентиляційна система з продуктивністю 105 м<sup>3</sup>/год.

Електроекстракцію міді здійснювали зі ступінчастим зниженням робочої густини струму в часі, відповідно до зменшення концентрації іонів міді в розчині [2]. Перед електроосадженням міді за технологічної густини струму, на катод з нержавіючої сталі

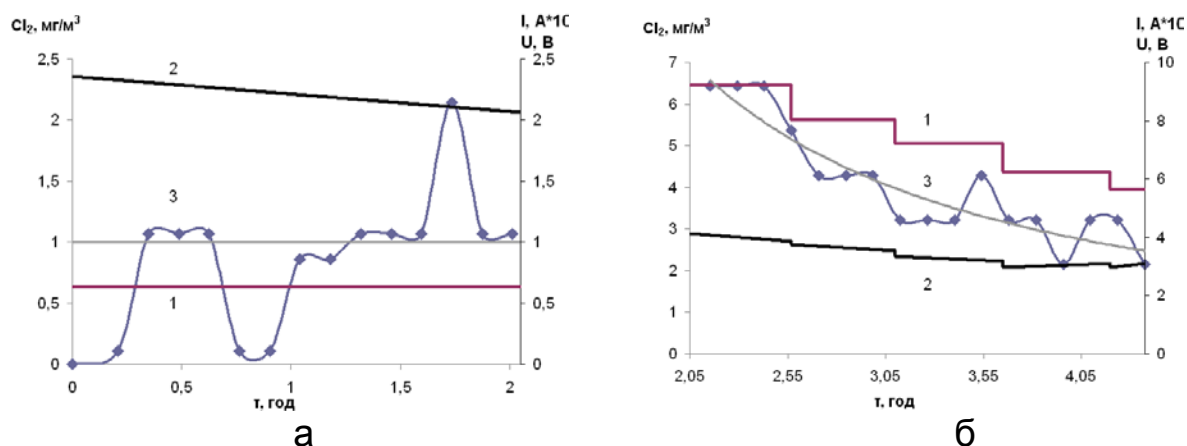
нарощували первинний шар міді за густини струму  $0,45 \text{ A/дм}^2$  (операція зтяжки). В якості джерела постійного струму використовувався промисловий двоблоковий випрямляч Kraft Flex фірми Kraft Powercon із паралельним з'єднанням блоків.

Визначення концентрації хлор у повітрі над коміркою здійснювали за допомогою уніфікованої серії газових сенсорів серії НТУУ «КПІ» [3], а саме, амперометричного сенсору хлору з діапазоном концентрацій  $0 - 5 \text{ ppm}$  ( $0 - 14 \text{ мг/м}^3$ ). Оскільки ГДК хлору у повітрі робочої зони складає  $2,8 \text{ ppm}$  ( $1 \text{ мг/м}^3$ ), тому всі виробництва потребують особливих заходів щодо техніки безпеки, складовою яких є постійний моніторинг повітряного середовища. Сенсор хлору на основі твердотільних систем з матричним електролітом придатний для використання при температурі від  $-30 \div +50 \text{ }^\circ\text{C}$ , як в умовах циклічної зміни вологості, так і при стабільно низькій відносній вологості повітряного середовища (від 10 до 98 %) [4]. Сенсор хлору НТУУ «КПІ» являє собою двоелектродну електрохімічну комірку, яка реагує на хлор, котрий є у повітрі, утворюючи при цьому неперервний струмовий сигнал. Сила струм, яка генерувалася сенсором, прямо пропорційна концентрації хлору в повітрі і реєструвалася за допомогою двопозиційного координатного самописця ПДА-1. Сенсор розміщувався на відстані 7 см від дзеркала електроліту у комірці під коробом місцевої вентиляційної системи, таким чином, щоб сенсор експлуатувався в дифузійному режимі. Чутливість сенсора хлору складала  $3,3 \text{ мкА / ppm}$  ( $1,18 \text{ мкА / мг / м}^3$ ).

### Результати та їх обговорення

Експериментальні дані, отримані при електрохімічній екстракції міді з хлорид-вмісного розчину представлено на рис. Як видно з рис. а., на першому етапі електроосадження міді (режим зтяжки катода), при накладанні сили струму  $6,3 \text{ A}$  протягом  $2,05 \text{ год}$  роботи спостерігався струмовий сигнал від сенсору, який відповідав концентрації хлору близько  $1 \text{ мг/м}^3$ . При накладанні технологічних величин струмового навантаження  $92 - 56 \text{ A}$ , спостерігалось різке зростання та подальше зниження концентрації хлору, за  $2,325 \text{ год}$ , від  $6,5$  до  $3,2 \text{ мг/м}^3$  (рис. б, крива 3), яке можна апроксимувати наступним рівнянням:

$$[\text{Cl}_2] = 15,57 e^{-0,43t} \quad (R^2 = 0,7854). \quad (1)$$



**Рис.** Зміна основних параметрів в часі процесу електрохімічної екстракції міді: а) режим зтяжки катода; б) технологічний режим електроекстракції. 1 – графік зміни робочої сили струму в часі; 2 – зміна напруги в часі; 3 – залежність зміни концентрації хлору в часі.

Середня концентрація хлору ( $mg/m^3$ ) при електроекстракції міді за технологічних величин густин струму може бути визначена шляхом інтегрування рівняння (1) за формулою 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.

Параметри, розмірність	Режим зтяжки катода	Технологічний режим електроосадження
Тривалість етапу електроосадження, год	2,05	2,33
Обсяг поглинутого повітря в процесі, $m^3$	215	244
Середня концентрація хлору у повітряному потоці, $mg/m^3$	1,00	3,94
Сумарна кількість виділеного хлору, мг	215	962
Середня величина анодної густини струму, $A/dm^2$	0,40	4,99
Середня величина робочого струму, А	6,30	74,84
Кількість електрики, $A \cdot год$	12,9	174
Вихід за струмом, %	1,30	0,42
Продуктивність хлору $mg/год$	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  $0,4 - 6,1 \text{ A/дм}^2$  є дуже малим, що зумовлено відносно малим вмістом хлорид іонів у розчині ( $0,5 \text{ г/дм}^3$ ), і не перевищує  $1,3 \%$ . Сумарна зміна концентрації хлорид іонів в розчині за весь час електролізу не перевищує  $20 \%$ , а отже зменшення концентрації хлору у потоці повітря при технологічному режимі електроекстракції в основному пов'язане зі зменшенням робочої густини струму.

Концентрація хлору у повітряному потоці над коміркою при середній анодній густині струму  $4,99 \text{ A/дм}^2$  сягала близько  $4 \text{ мг/м}^3$ , що у 4 разів вище за ГДК хлору у повітрі робочої зони. Якщо виділити замкнений об'єм робочої зони  $2 \times 2 \times 2 \text{ м}^3$ , то за відсутності засобів вентиляції при роботі лабораторної напівпромислової комірки через  $2,325$  год, концентрація хлору складатиме близько  $120 \text{ мг/м}^3$ , що в 120 разів вище за ГДК хлору у повітрі робочої зони.

Питома продуктивність хлору при електроекстракції міді за анодної густини струму  $4,99 \text{ A/дм}^2$  та відповідно катодної  $5,3 \text{ A/дм}^2$  – складає близько  $4,7 \text{ г Cl}_2 / \text{кг Cu}$ . Тобто, при електроосажденні 1 т високочистої міді з розчинів вилуговування карбонатних руд, що містять близько  $0,5 \text{ г/дм}^3$ , можна отримати близько  $4,7 \text{ кг}$  хлору. Одним з можливих шляхів утилізації хлору є його поглинання в насадкових апаратах колонного типу розчинами гідроксидів натрію або кальцію, в наслідок чого можуть бути отримані розчини хлоридів та гіпохлоритів цих металів. При повному поглинанні  $4,7 \text{ кг}$  хлору  $100 \text{ дм}^3$   $6 \%$ -вого розчину  $\text{NaOH}$  можна отримати відповідний об'єм  $5 \%$  розчину гіпохлориту натрію. Такий розчин є технологічно придатним для використання в якості медичного дезінфікуючого засобу, ринкова вартість якого складає близько  $30 \text{ грн /}0,1 \text{ дм}^3$ .

## Висновки

Здійснено оцінку обсягів викидів хлору при роботі напівпромислової комірки електроекстракції міді з хлоридвмісних сульфатно-кислих розчинів вилуговування карбонатних руд. Встановлено, що при реалізації електрохімічної екстракції міді, з розчинів, які містять близько  $0,5 \text{ г/дм}^3$  хлорид іонів, може бути досягнуто 120-ти кратне перевищення ГДК за концентрацією хлору у замкненому об'ємі робочої зони  $8 \text{ м}^3$ .

На основі технологічних розрахунків показано, що при отриманні однієї тони високочистої катодної міді з хлоридвмісних розчинів вилуговування карбонатних руд можна отримати близько  $4,7 \text{ кг}$  хлору. Запропоновано здійснення утилізації хлору шляхом поглинання розчинами гідроксиду натрію. Процес утилізації хлору є однією зі складових комплексного способу переробки багатих на

мідь окиснених та карбонатних руд [1], реалізація якого дозволить створити рентабельне, гнучке в умовах ринку, безвідходне та екологічно-безпечне виробництво.

### **Подяка**

Колектив авторів висловлює щирю вдячність фірмі Kraft Powercon за надану можливість працювати з промисловим випрямлячем Kraft Flex.

### **Список посилань**

- [1] Комплексна переробка багатих на мідь окислених та карбонатних руд / Д.Ю. Ущатовский, 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..
- [2] Разработка высокопродуктивных токовых режимов процесса электроэкстракции меди в виде компактного металла / Д. Ю. Ущатовский, М. И. Донченко, О. В. Линючева, Д. Н. Складанный // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – 6(72). – С. 48 – 55. DOI: 10.15587/1729-4061.2014.30660
- [3] Патент України №43414 Електрохімічна комірка для визначення галогенів у повітрі / В.П. Чвірук, О.В. Лінючева, С.В. Нефьодов.17.12.2001. Бюл.№11.
- [4] Чвірук В.П., Лінючева О.В. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – №1. – С. 359 – 361.