

УДК 543.552.054

Шелепенко В. В.
(Филиал № 1 «АМК» ООО «ЮГМК», г. Алчевск, ЛНР, shelepenkovl@gmail.com),
к.х.н. Смирнова И. В.
(НЦМОС ДонГТИ, г. Алчевск, ЛНР, kamerton_i@mail.ru)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АМАЛЬГАМНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В работе обозначено состояние проблемы извлечения ценных металлов из отходов. Рассмотрен процесс амальгамного электрохимического извлечения металлов, предложена его математическая модель, определены основные кинетические параметры этого процесса.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, металлосодержащие отходы, математическое моделирование, амальгамное извлечение металлов, линейная развёртка, скорость развёртки потенциала, кинетические параметры.

Проблема и её связь с научными и практическими задачами. Общеизвестно, что любые отходы различных производств представляют собой многокомпонентные системы, часто содержащие ценные составляющие. Проблема извлечения ценных компонентов из различных отходов до сих пор остаётся открытой. И причина не в том, что в этом направлении ничего не делается — делается! Но с появлением новых производств количество отходов (в том числе и металлосодержащих) всё время увеличивается, а процент их переработки и утилизации по-прежнему очень мал. Между тем, металлосодержащие отходы различных производств содержат до 5 % редких и цветных металлов, а простые и недорогие методы их переработки и утилизации практически отсутствуют.

Поэтому большинство отходов размещают на специальных полигонах, что приводит не только к нанесению вреда окружающей среде, но и к безвозвратным потерям ценных компонентов (металлов).

Сотрудники ДонГТИ уже более 10 лет занимаются разработкой амальгамного электрохимического метода извлечения цветных и редких металлов.

Уникальность этого метода заключается в поэтапном извлечении металлов с использованием ртутно-плёночных электродов ограниченного объёма (РПЭ ОО).

Существующие в мировой практике методы извлечения ценных металлов из металлосодержащих отходов [1, 2] являются энергоёмкими и требуют высоких температур (табл. 1).

Таблица 1

Методы извлечения некоторых ценных металлов

Извлек. металл	Метод извлечения	Температура, °С	Рыночная цена, руб/кг
Са	электролиз	650–715	от 8000
	металлотермия	1200–1400	
	дистилляция	950–1200	
Mg	электролиз	750–800	от 200
Ge	сульфатизирующий обжиг	450–500	110000
	возгонка GeS	800–900	
	экстракция и сорбция	200 и выше	
In	экстракция и электролиз с переплавкой под слоем щёлочи	200 и выше	34000–115000

Продолжение таблицы 1

Извлек. металл	Метод извлечения	Температура, °С	Рыночная цена, руб/кг
Sc	электролиз расплавленных галогенидов	700–800	от 500000
	металлотермия кальцием или алюминием	700–800	
Be	электролиз	400–450	10800
	металлотермия	800–1250	
Li	сернокислый	200–250	от 3500
	сульфатный	850–950	
	известковый	900–950	

Для реализации предлагаемого нами метода необходима температура не выше 50 °С, т. е. с энергетической точки зрения этот метод — низкочастотный.

Целью данной работы является математическое моделирование электрохимических процессов, которые лежат в основе амальгамного извлечения металлов из многокомпонентных систем.

Объект исследования — процесс электрохимического извлечения металлов из многокомпонентных систем с использованием ртутно-плёночных электродов ограниченного объёма.

Предмет исследования — кинетические параметры процесса амальгамного извлечения металлов из многокомпонентных систем с использованием РПЭ ОО.

$$\ell \cdot \frac{dC_{Red}(t)}{dt} = k_c \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi(t)\right) C_{Ox}(t) - k_a \exp\left(\beta \frac{zF}{RT} \varphi(t)\right) C_{Red}(t), \quad (2)$$

где $C_{Red}(t)$ — концентрация восстановленной формы металла в объёме электрода, моль/дм³;

$C_{Ox}(t)$ — концентрация окисленной формы металла в объёме раствора, моль/дм³;

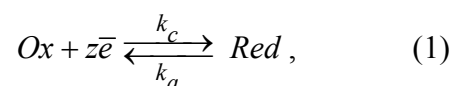
$\varphi(t)$ — потенциал электрода, В;

ℓ — толщина ртутной плёнки, в которой накапливается металл, мм;

F — число Фарадея, 96500 Кл;

α и β — безразмерные коэффициенты переноса, определяющие долю влияния энергии электрического поля на изменение энергии активации, $\alpha + \beta = 1$;

Изложение материала и его результаты. Схему электродного процесса амальгамного восстановления металла на РПЭ ОО можно представить в следующем виде:



где Ox — окисленная форма металла;

Red — восстановленная форма металла;

k_c — константа скорости процесса восстановления, см/с;

k_a — константа скорости процесса окисления, см/с;

z — количество электронов, принимающих участие в электродном процессе.

Кинетика данной $Red-Ox$ системы описывается уравнением для скорости гетерогенной реакции:

R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T — температура системы, К.

Процесс катодного осаждения металла из раствора обычно проводится при постоянном потенциале электрода φ_c , а также при интенсивном перемешивании электролита. Поэтому концентрация окисленной формы металла постоянна в пространстве и является функцией времени. Концентрацию восстановленной формы металла в объёме электрода также можно считать пространственной константой, поскольку очень мал объём электрода (плён-

ка ртути толщиной ℓ , где происходит накопление металла).

В соответствии с законом сохранения, количество веществ, вступающих в реакцию, равно количеству веществ, образующихся в результате реакции:

$$S \cdot \Delta \cdot C_{Ox}(0) = S \cdot \Delta \cdot C_{Ox}(t) + S \cdot \ell \cdot C_{Red}(t), \quad (3)$$

где S — площадь электрода, мм^2 , а Δ — расстояние между электродами, мм .

Из формулы (3) следует выражение, определяющее концентрацию окисленной формы металла:

$$C_{Ox}(t) = C_{Ox}(0) - \frac{\ell}{\Delta} C_{Red}(t). \quad (4)$$

Подставляя выражение (4) в формулу (2), получаем дифференциальное уравнение, определяющее функцию концентрации восстановленной формы металла $C_{Red}(t)$ от времени t :

$$\frac{dC_{Red}(t)}{dt} = a - b \cdot C_{Red}(t), \quad (5)$$

где

$$a = \frac{k_c}{\ell} \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_c\right) C_{Ox}(0), \quad (6)$$

$$b = \frac{k_c}{\Delta} \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_c\right) + \frac{k_a}{\ell} \exp\left(\beta \frac{zF}{RT} \varphi_c\right). \quad (7)$$

Уравнение (5) легко интегрируется, учитывая начальное условие $C_{Red}(0) = 0$:

$$C_{Red}(t) = \frac{a}{b} [1 - \exp(-b \cdot t)]. \quad (8)$$

Таким образом, концентрация восстановленной формы металла растёт со временем (рис. 1), достигая своего максимального значения C_{Red}^{\max} :

$$C_{Red}^{\max} = \frac{a}{b} = \frac{C_{Ox}(0)}{\frac{\ell}{\Delta} + \frac{k_a}{k_c} \exp\left(\frac{zF}{RT} \varphi_c\right)}. \quad (9)$$

Коэффициент b определяет скорость роста концентрации восстановленной

формы металла, а параметр $\tau = \frac{1}{b}$ является

постоянной времени, которая характеризует длительность протекания экспоненциального процесса.

Поскольку значение коэффициента b определяют константы k_c и k_a , можно оценить величины экспоненциальных множителей $\exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_c\right)$ и $\exp\left(\beta \frac{zF}{RT} \varphi_c\right)$.

При температуре 25°C величина $\frac{F}{RT}$ со-

ставляет $\frac{1}{0,02569} \left[\frac{1}{B} \right]$.

Катодный процесс восстановления металлов обычно проводят при отрицательных значениях потенциала: от -5 В .

Коэффициенты переноса α и β можно приблизительно считать равными $0,5$.

Зависимость коэффициента b от потенциала φ_c будет определять первое слагаемое в выражении (7): $\exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_c\right)$. В этом

случае коэффициент b будет увеличиваться, а параметр τ уменьшаться при смещении φ_c в отрицательную область потенциалов (рис. 1).

Из выражения (9) также следует, что уменьшение величины φ_c будет приводить к росту C_{Red}^{\max} (рис. 1).

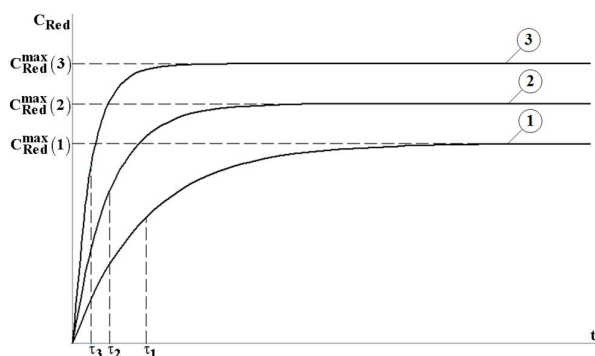


Рисунок 1 Функциональная зависимость концентрации восстановленной формы металла $C_{Red}(t)$ от времени при различных потенциалах электрода φ_c

Электрический ток, проходящий через границу раздела фаз и вызывающий электрохимическое превращение (ток Фарадея или фарадеевский ток), является производной концентрации металла по времени:

$$I_F(t) = S \cdot \ell \cdot z \cdot F \cdot \frac{dC_{Red}(t)}{dt} = S \cdot \ell \cdot z \cdot F \cdot a \cdot \exp(-b \cdot t). \quad (10)$$

В начальный момент времени ток Фарадея принимает максимальное значение, экспоненциально убывающее до нуля:

$$I_F^{max} = S \cdot \ell \cdot z \cdot F \cdot a = S \cdot z \cdot F \cdot k_c \cdot \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_c\right) C_{Ox}(0). \quad (11)$$

Суммарный ток, протекающий через электролизер, помимо тока электрохимической реакции, включает еще фоновый ток:

$$I(t) = I_F(t) + I_{fon}. \quad (12)$$

Поэтому измеряемый в системе ток убывает не до нуля, а до значения фонового тока I_{fon} (рис. 2).

Начальный максимальный ток увеличивается при смещении φ_c в отрицательную область потенциалов (рис. 2).

В случае электрохимического осаждения нескольких металлов соответствующие им фарадеевские токи суммируются.

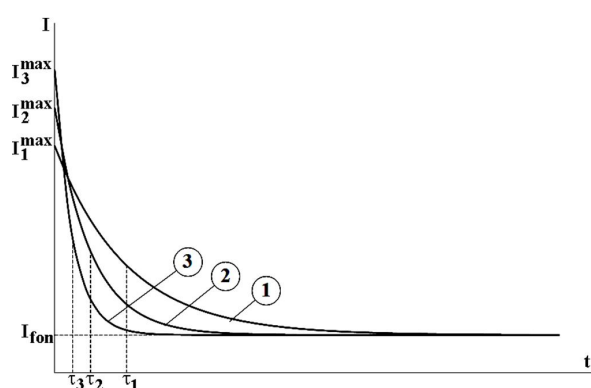


Рисунок 2 Функциональная зависимость тока I от времени t при различных потенциалах электрода φ_c

Итак, после первой стадии — накопления металлов на катоде — электроды перемещают из электролизёра в другую ёмкость с соответствующим электролитом для извлечения накопленных металлов в раствор. Вторую стадию — стадию растворения — проводят при линейной развертке потенциала, то есть при линейно изменяющемся потенциале с выбранной скоростью развертки ω , мВ/с:

$$\varphi(t) = \varphi_0 + \omega \cdot t. \quad (13)$$

Смысл линейной развертки потенциала электрода заключается в том, что при определенном значении потенциала скорость растворения металла резко возрастает и весь металл переходит в раствор в определенном узком диапазоне потенциалов катода.

Такому растворению металла соответствует ток Фарадея в форме пика (рис. 3) [3].

На рисунке 3 показаны стандартные характеристики (характеристические параметры) пика фарадеевского тока растворения металла при линейной развертке потенциала:

- потенциал пика φ_p ;
- высота пика I_p ;
- ширина полупика $\Delta\varphi_{hp}$.

Характеристики пика определяются следующим образом [4]:

$$\varphi_p = \frac{RT}{\beta zF} \ln(\omega) + \frac{RT}{\beta zF} \ln\left(\frac{\ell}{k_a} \cdot \frac{\beta zF}{RT}\right), \quad (14)$$

$$\Delta\varphi_{hp} = 2,446 \cdot \frac{RT}{\beta zF}, \quad (15)$$

$$I_p = C_{Red}(\varphi_0) \cdot \omega \cdot \frac{S \ell \beta (zF)^2}{RT} \times \exp\left[\frac{k_a}{\omega \ell} \cdot \frac{RT}{\beta zF} \exp\left(\frac{\beta zF}{RT} \varphi_0\right) - 1\right]. \quad (16)$$

Если растворяются несколько металлов, то ток, регистрируемый в электрической цепи электролизёра, состоит из суммы фонового тока и пикообразных фарадеевских токов

растворения каждого из металлов (рис. 4). Для конкретного металла параметры z , β , и k_a строго индивидуальны. Поэтому каждому металлу соответствует своя величина потенциала пика φ_p (рис. 4). Эта особенность позволяет растворять накопленные металлы индивидуально, разделяя их.

Вольтамперограмма, представленная на рисунке 4, описывается аппроксимирующей функцией, имеющей следующий вид:

$$I_F^{appr}(\varphi) = I_p \cdot \exp\left(2,446 \frac{\varphi - \varphi_p}{\Delta\varphi_{hp}}\right) \times \exp\left[1 - \exp\left(2,446 \frac{\varphi - \varphi_p}{\Delta\varphi_{hp}}\right)\right], \quad (17)$$

где φ — варьируемый согласно (14) потенциал электрода.

Анализ зависимости характеристик пика от скорости развертки потенциала показывает, что:

– потенциал пика φ_p при увеличении скорости развёртки ω смещается в положительную сторону (рис. 4);

– высота пика I_p практически пропорциональна скорости развёртки ω , то есть увеличивается с её ростом.

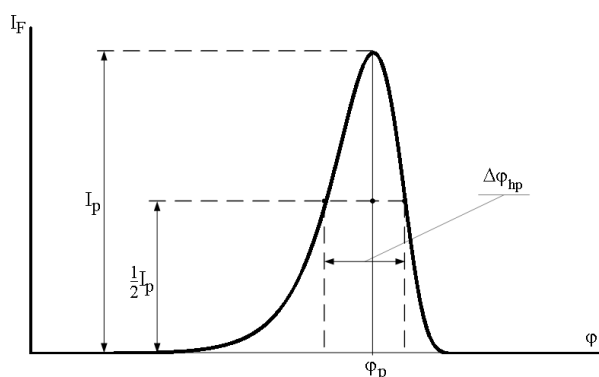


Рисунок 3 Характеристики пика фарадеевского тока растворения металла при линейной развертке потенциала

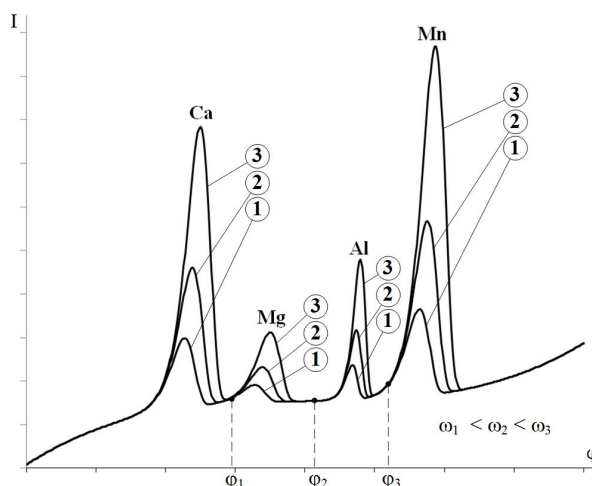


Рисунок 4 Суммарный ток растворения металлов при линейной развертке потенциала

Выводы и направление дальнейших исследований. Изложенный в работе материал позволяет сделать следующие выводы:

1. Для процесса накопления основным параметром является потенциал накопления φ_c . Чем он отрицательнее, тем больше металла концентрируется в ртутной плёнке.

2. Для процесса растворения величина тока растворения металла в основном зависит от начального потенциала растворения φ_o и скорости развёртки потенциала ω . Иными словами, начальный потенциал растворения φ_o и скорость развёртки потенциала ω являются кинетическими параметрами, которые определяют высоту пика, то есть количество извлекаемого металла.

Дальнейшие исследования будут направлены на экспериментальную проверку теоретической модели электрохимического процесса на ртутно-плёночных электродах, который должен привести к максимальной электрохимической экстракции металлов из сложных систем в малом объёме амальгамы. Теоретические и экспериментальные закономерности этих процессов могут составить основу создания низкзатратных технологий переработки рудных материалов и металлосодержащих отходов.

Библиографический список

1. ИТС 24-2020. Производство редких и редкоземельных металлов [Текст]. — М. : Бюро НТД, 2020. — 338 с.
2. Бархатов, В. И. Отходы производств и потребления — резерв строительных материалов: монография [Текст] / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский, Ю. Ш. Капкаев. — Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2017. — 477 с. — (Классический университет).
3. Карбаинов, Ю. А. Теоретическая электрохимия. Электродные процессы с химическими реакциями первого порядка на ртутных электродах ограниченного объема [Текст] : монография / Ю. А. Карбаинов. — Томск, 1993. — 90 с.
4. Смирнова, И. В. Моделирование электродных процессов в электрохимических методах анализа [Текст] : монография. / И. В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З. П. Попович. — Алчевск : ДонГТУ, 2010. — 145 с.

© Шелепенко В. В.© Смирнова И. В.

*Рекомендована к печати к.т.н., доц. каф. Э и БЖД ДонГТИ Полипенской Л. Е.,
к.т.н., доц. каф. прикладной математики ЛГУ им. В. Даля Чалой Е. Ю.*

Статья поступила в редакцию 23.03.2022.

Shelepenko V. V. (Branch office No. 1 “AISW” LLC “YuMMC”, Alchevsk, LPR, shelepenkovl@gmail.com),
Ph.D. in Chemistry Smirnova I. V. (SCEM DonSTI, Alchevsk, LPR, kamerton_i@mail.ru)

MATHEMATICAL MODEL OF THE AMALGAM EXTRACTION PROCESS FOR METALS FROM MULTICOMPONENT SYSTEMS

The paper outlines the state of the problem on extracting valuable metals from metal-containing wastes, which are multicomponent systems. The process of amalgam electrochemical extraction of metals is considered, its mathematical model is proposed, and the main kinetic parameters of this process are determined.

Key words: multicomponent systems, metal-containing wastes, mathematical modeling, amalgam extraction of metals, linear sweep, potential sweep rate, kinetic parameters.