ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ



International Symposium on Hydrometallurgy

Chicago, Illinois, February 25–March 1, 1973

Editors:

D. J. I. Evans
Extractive Metallurgy Division
The Metallurgical Society of AIME

and

R. S. Shoemaker
Mineral Processing Division
Society of Mining Engineers of AIME

The American Institute of Mining, Metallurgical, & Petroleum Engineers, Inc.
New York, New York, 1973

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Перевод с английского
канд. техн. наук Г. Ф. ИВАНОВА
и канд. хим. наук А. И. ЗАРУБИНА

Под редакцией
академика Б. Н. ЛАСКОРИНА

Москва „Металлургия" 1978

УДК 669.053.4

УДК 669.053.4 (06)
Г464

Гидрометаллургия. Пер. с англ. Под ред. Б. Н. Ласкорина. М., «Металлургия», 1978. 464 с. с ил.

Книга содержит избранные доклады Второго Международного симпозиума по гидрометаллургии, состоявшегося в 1973 г. в г. Чикаго (США).

Рассматриваются вопросы физической химии гидрометаллургических процессов, теории и практики выщелачивания руд и концентратов при атмосферном давлении и в автоклавах, разделения фаз, выделения металлов из растворов химическими и электрохимическими методами, сорбционного и экстракционного извлечения металлов из растворов и пульп, аппаратурного оформления гидрометаллургических процессов.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников цветной металлургии. Она может быть полезна также для преподавателей, аспирантов и студентов металлургических вузов. Ил. 216. Табл. 57. Список лит.: 407 назв.

1499668

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук

© С Перевод на русский язык. Издательство «Металлургия», 1978

Г 31006—197
040 (01) 77 Б. З.-2-16—1977

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

В книге приведены избранные доклады Второго Международного симпозиума по гидрометаллургии, состоявшегося в начале 1973 г. в Чикаго (США). Труды аналогичного первого симпозиума, состоявшегося в 1963 г. в Далласе (США), были выпущены издательством «Металлургия» в 1971 г.

Публикуемые доклады отражают итоги десятилетнего развития науки и практики в области гидрометаллургии цветных и редких металлов за рубежом и свидетельствуют о непрекращающемся расширении областей применения гидрометаллургических методов.

Гидрометаллургические методы позволяют извлекать ценные компоненты из бедных, труднообогатимых и комплексных руд и продуктов, а также облегчают решение вопросов по предотвращению загрязнения окружающей среды. Использование различных новых методов выщелачивания, интенсификация химических реакций при правильном сочетании их с экстракционными и сорбционными методами обеспечивают дальнейшее и все более широкое применение гидрометаллургии при переработке руд и концентратов цветных, редких и благородных металлов.

Вопрос о внедрении гидрометаллургических методов в практику цветной металлургии становится все более актуальным для отечественной промышленности в связи с применением для переработки более бедных руд цветных и редких металлов. Поэтому изучение зарубежных достижений науки и практики в области гидрометаллургии полезно и необходимо для научных работников и производственников, выполняющих задачи в области цветной металлургии, поставленные XXV съездом КПСС.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Е. Питерс[1] (*E. Peters*)

В гидрометаллургических процессах имеют дело с водными растворами. Водные растворы применяют для извлечения металлов из руды, затем после очистки растворов металлы осаждают из этих растворов. Все стадии переработки направлены на отделение основного металла от других металлов и примесей, присутствующих в руде. Физическая химия этих процессов связана с фундаментальным взаимодействием между раствором и твердым веществом. Физическую химию гидрометаллургических процессов целесообразно рассматривать в двух аспектах:

1. С точки зрения термодинамики, или определения условий равновесий, а также отклонения начальных условий от равновесия.

2. С точки зрения кинетики, или определения скоростей реакций, а также механизмов реакций, благодаря которым растворы и твердые вещества приходят в состояние равновесия.

Термодинамика гидрометаллургических процессов

Наиболее удобно рассмотреть равновесие твердое вещество — раствор в диаграммах E_h—pH. Такие диаграммы применяли и ранее [1, 2] для описания гидрометаллургических систем, но впервые широко использовал их Марсель Пурбэ [2] для описания термодинамики коррозии металлов. Гаррелс и Крист [4] нашли, что диаграммы такого типа удобны для описания термодинамики гидротермальных систем и процессов геологического образования минералов.

Диаграммы E_h—pH характеризуют прежде всего состав раствора или устойчивость твердой фазы в зависимости от двух переменных — электродного (восстановительного) потенциала и pH. Каждая диаграмма вычерчена в предположении, что все другие переменные фиксированы, но изменение состава раствора по одной переменной, например по концентрации иона металла, можно отобразить семейством линий. Чаще всего такие диаграммы строят для 25° С, хотя в последнее время появились диаграммы для более высоких температур [2] [5—7].

[1] Металлургический факультет университета провинции Британская Колумбая, Ванкувер, Канада.

[2] Высокотемпературными диаграммами, приведенными в работе [2], пользоваться не следует, так как в них допущены серьезные ошибки.

Линии на диаграммах E_h—pH рассчитывают по равновесию, записанному в форме

$$aA + bB + mH^+ + ne \rightleftarrows cC + dD, \qquad (1)$$

для которого можно записать уравнение обратимого (равновесного) электродного потенциала

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b a_{H+}^m}. \qquad (2)$$

В упрощенной форме это уравнение имеет следующий вид:

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{2{,}3RT}{F}\left(\frac{m}{n}\right) \mathrm{pH} - \frac{2{,}3RT}{nF} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \qquad (3)$$

Для того чтобы по уравнению (3) построить диаграмму E_h — pH, выбирают фиксированные значения a_C, a_D, a_A и a_B так, чтобы последний член имел постоянную величину. Затем строят прямую линию с ординатой $E^\circ_{(1)}$ при pH = 0 и наклоном $(2{,}3\ RT/F)\ (m/n)$. При 25° С значение $2{,}3\ RT/F$ равно 0,0591 B, поэтому наклон равен $0{,}0591\ m/n$.

Если $m = 0$, линия горизонтальна, если $n = 0$, линия вертикальна. В последнем случае уравнение (3) не пригодно для определения положения линии, поэтому вместо него применяют уравнения:

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b a_{H+}^m}, \qquad (4)$$

$$\Delta G^\circ = -2{,}3RT\,(m\mathrm{pH}) - 2{,}3RT \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \qquad (5)$$

Затем определяют значение pH для вертикальной линии по уравнению

$$\mathrm{pH}_1 = \frac{-1}{m}\left\{\frac{\Delta G^\circ_{(1)}}{2{,}3RT} + \log \frac{a_C^c a_d^D}{a_A^a a_B^b}\right\}. \qquad (6)$$

Как и ранее, для получения линии на диаграмме E_h—pH значения a_C, a_D, a_A и a_B нужно принять постоянными. Если n не равно нулю, изменение свободной энергии Гиббса и стандартный электродный потенциал [1] для уравнения (1) связаны соотношением

$$\Delta G_1^\circ = -nFE_1^\circ. \qquad (7)$$

Если температура отличается от стандартной, линии на диаграмме E_h—pH сдвигаются из-за влияния величины T в урав-

[1] Здесь используется система знаков, принятая в 1958 г. IUPAC в Стокгольме.

нениях (3) и (6), а также в результате того, что ΔG_i° и E_i° зависят от температуры. Эффекты, обусловленные первым фактором, просты, а последним — более сложны, так как по крайней мере одна из форм A, B, C или D при $n \neq 0$ должна быть ионной, а термодинамические свойства ионов в растворах при температурах, отличающихся от комнатной, известны плохо.

Нередко для нахождения ΔG_i° или E° используют уравнения изохоры Вант Гоффа:

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{d(1/T)} = \Delta H^\circ, \qquad (8)$$

$$\frac{d(E^\circ/T)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{nF}. \qquad (9)$$

Эти уравнения применимы только в тех случаях, когда ΔH° и ΔS° постоянны и не зависят от температуры. Тогда для температур, отличных от 298 К (25° С), величины ΔG° и E° находят по уравнениям:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ (T/298) + \Delta H^\circ (1/T - 1/298), \qquad (10)$$

$$E_T = E_{298}^\circ (T/298) + \frac{\Delta H^\circ}{nF}(1/T - 1/298). \qquad (11)$$

Такие формы изохор Вант Гоффа непригодны для далеких экстраполяций, так как значения ΔH° и ΔS° значительно изменяются, по крайней мере, для ионных систем при 100° С или выше. Для экстраполяции приблизительно до 60° С предпочтительно использовать данные для энтропии при высоких температурах, найденные по методу Крисса и Кобла [8], названному принципом соответствия энтропии. Эти исследователи описали метод вычисления парциальных молярных теплоемкостей ионных форм в водных растворах. Из этих величин можно непосредственно получить значения H° и S° для высоких температур. Несколько видоизмененная методика расчета описана Хельгесоном [9], который привел большое количество термодинамических данных для ионов в водных растворах до температуры 500° С.

Некоторые диаграммы E_h—pH приведены на рис. 1—5. На рис. 1 показана простая система цинк—вода, на рис. 2 — система сера—вода. На рис. 3 эти две диаграммы объединены, чтобы показать поведение системы цинк—сера—вода и зону устойчивости ZnS (сфалерита). На рис. 4 показана система железо—сера—вода с зонами устойчивости пирротина ($Fe_{1-x}S$, $0 < x < 0{,}14$) и пирита FeS_2. Существование двух сульфидных минералов осложняет диаграмму этой системы.

Для того чтобы показать сложность некоторых систем, на рис. 5 приведена диаграмма Cu—Fe—S—H_2O. Даже эта диаграмма неполная. На ней показаны зоны устойчивости для ковеллина (CuS), халькозина (Cu_2S), борнита (Cu_5FeS_4), халькопи-

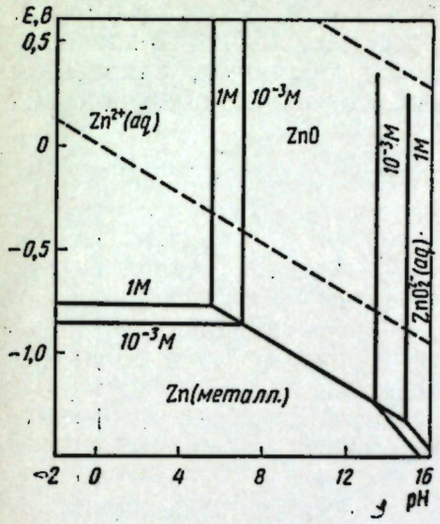


Рис. 1. Диаграмма E_h—pH для системы Zn—H_2O (стандартные условия и концентрация 10^{-3} М)

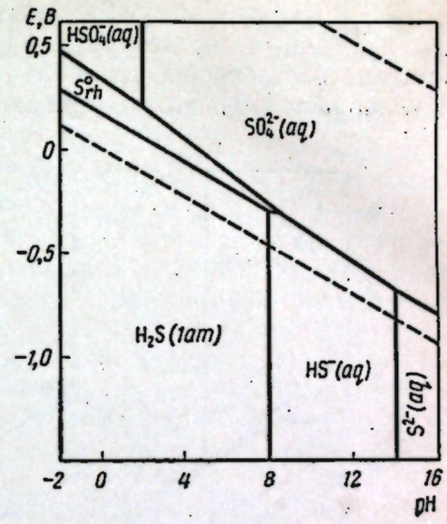


Рис. 2. Диаграмма E_h—pH для системы S—H_2O (стандартные условия)

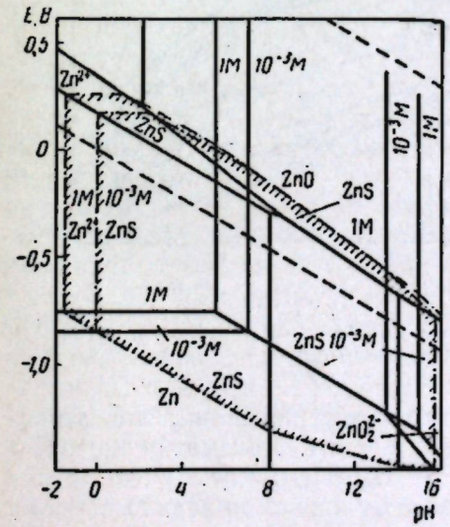


Рис. 3. Диаграмма E_h—pH для системы Zn—S—H_2O (для форм Zn стандартные условия и концентрация 10^{-3} М)

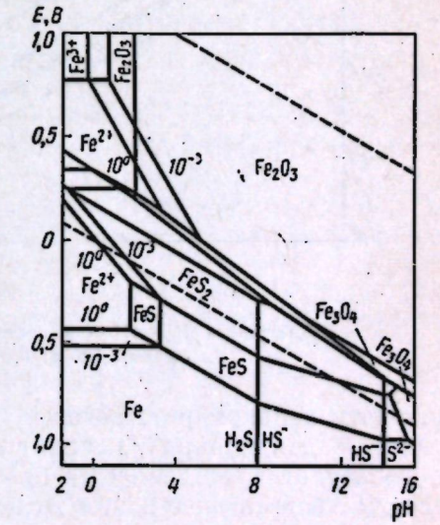


Рис. 4. Диаграмма E_h—pH для системы Fe—S—H_2O (для форм Fe стандартные условия и концентрация 10^{-3} М)

рита ($CuFeS_2$), пирита и пирротина, но не рассмотрены дигенит ($Cu_{1,8}S$), дьюрлент ($Cu_{1,96}S$), идаит (Cu_5FeS_6) и кубанит ($CuFe_2S_3$). Данную диаграмму необходимо пересчитать, приняв во внимание фазовые соотношения тройной фазовой диаграммы, построенной Куллерудом [10]. Этот автор показал, что с пиритом могут сосуще-

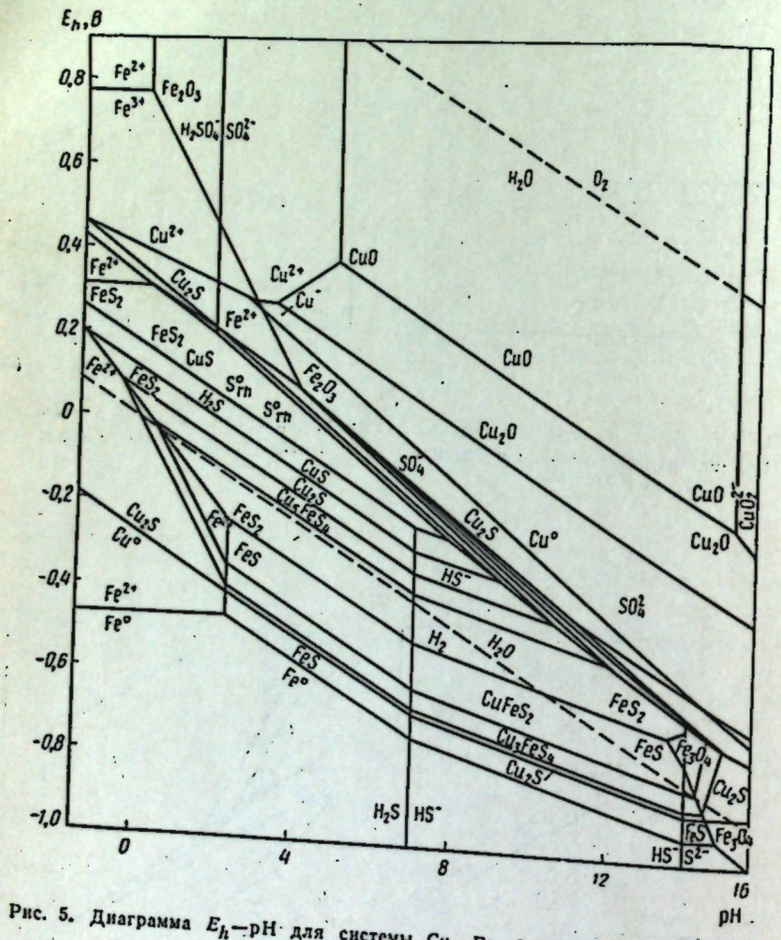


Рис. 5. Диаграмма E_h—pH для системы Cu—Fe—S—H_2O (условия: 0,1 М формы Fe, S; 0,01 М формы Cu)

ствовать халькопирит, дигенит, идаит или ковеллин, а с пирротином — халькопирит, кубанит или борнит. Халькозин, который преобладает в системе Cu—Fe—S—H_2O (см. рис. 5), не может сосуществовать ни с одним железосодержащим минералом, кроме борнита.

Диаграмму E_h — pH легче понять, если считать, что она является отображением правила фаз, так же как и фазовая диаграмма. Однако диаграмма E_h — pH требует введения некоторого компонента X для обеспечения E_h и pH в качестве независимых

переменных. Компонент X может быть кислотой (например, HCl) или щелочью (например, NaOH). Это дает возможность независимо регулировать pH системы. Для такого случая диаграмма, изображенная на рис. 1, является диаграммой четырехкомпонентной системы (Zn — O—H—X).

Правило фаз определяет для этого случая максимум четыре фазы. На диаграмме показаны три фазы (т. е. Zn°, ZnO, раствор), но концентрация цинка остается независимой переменной, тогда как pH или потенциал зависят от концентрации цинка (пунктирные линии на рис. 1). Если присутствуют только две фазы, имеется другая степень свободы, выражающаяся в движении вдоль линии, определяющей равновесие между фазами. Все площади на диаграмме, изображенной на рис. 1, являются областями существования одной фазы при независимых переменных E_h и pH.

На более сложной диаграмме, например на диаграмме, изображенной на рис. 5, имеется шесть компонентов. Участкам, ограниченным линиями равновесия, может соответствовать до трех фаз.

Использовать такие диаграммы не имеет смысла, если не определены значения других независимых переменных (содержание различных веществ в растворе).

Кинетика гидрометаллургических процессов

Если говорить о кинетике выщелачивания, то следует рассмотреть следующие процессы:

1. Процессы, протекание которых не наблюдается, несмотря на то что для этого имеются все термодинамические предпосылки, кроме возможно практически недостижимых промежутков времени (геологические масштабы времени).

2. Процессы, приводящие к образованию метастабильных соединений или фаз, в том числе пересыщенных растворов в жидком или твердом состояниях.

3. Процессы, в которых медленная (определяющая скорость) стадия гетерогенна и протекает на границе раздела фаз, например на поверхности раздела раствор—минерал.

4. Процессы, в которых медленная стадия протекает в твердом состоянии, например движение катионов, дислокаций, дефектов твердого состояния.

5. Процессы, в которых медленной стадией является диффузия через пористую пленку, в порах которой содержится жидкая или газовая фаза.

6. Процессы, в которых медленная стадия протекает в жидком граничном слое вблизи поверхности и которые определяются гидродинамическими условиями.

7. Процессы, в которых медленная стадия гомогенна и протекает в растворе, но лимитируется высокой энергией активации.

Такая классификация не охватывает некоторые процессы, по своему характеру электрохимические, например коррозию.

Действительно, электрохимический механизм может включать анодные и катодные процессы, гетерогенные (см. п. 3), перенос электронов через твердую фазу (см. п. 4) и перенос ионов через электролит (см. п. 5 и 6). Скорость может быть лимитирована каким-либо одним из этих процессов или иметь «смешанный» характер, когда имеется несколько стадий и каждая в свою очередь оказывает «сопротивление» протеканию суммарного процесса.

Ненаблюдаемые процессы. При выщелачивании халькопирита ($CuFeS_2$) растворами сульфата или хлорида окисного железа или кислородом под давлением в кислом растворе железо и медь переходят в раствор одновременно и образуется единственная новая твердая фаза — элементарная сера. Изучение диаграммы E_h — pH, показанной на рис. 5, не дает возможности предсказать этого. Область диаграммы, через которую проходит система, занята такими фазами, как борнит (Cu_5FeS_4), ковеллин (CuS) и халькозин (Cu_2S).

Система может существовать длительное время, будучи пересыщенной в отношении этих фаз, в действительности не образующихся. По-видимому, образование зародышей и рост новых фаз минералов не происходят при обычных условиях (и даже в автоклаве) за время, реальное для гидрометаллургии. Имеются, однако, и исключения: Ингрáхам с сотр. [11] сообщил об образовании ковеллина из халькозина и дигенита при выщелачивании сульфатом окисного железа. Такое же явление наблюдается в начальный период выщелачивания кислотными растворами с кислородом под давлением [12]. При выщелачивании борнита кислородом под давлением образуются как халькозин (или дигенит), так и ковеллин.

Если учесть изложенное выше, следует изменить диаграмму E_h — pH таким образом, чтобы она соответствовала фазовым соотношениям, действительно наблюдаемым при выщелачивании в течение непродолжительного времени, а не фазам, наиболее выгодным в термодинамическом смысле. Диаграмма халькопирита, построенная Майимом вне зависимости от возможности равновесия с пиритом, приведена на рис. 6. Образование ковеллина и халькозина по этой диаграмме прогнозируется в результате окисления. Для того чтобы данная диаграмма соответствовала явлениям, наблюдаемым при выщелачивании, она нуждается в дальнейшем уточнении.

Аналогичным образом при выщелачивании пирротина ($Fe_{1-x}S$) кислотой с кислородом должен образовываться пирит, в действительности же образуется только элементарная сера [1] [13].

Другой ненаблюдаемый процесс в гидрометаллургии, который следовало бы ожидать по данным термодинамики — восстановление сульфата до сульфида при потенциале цинкового катода примерно — 0,76В. Термодинамические данные для этого процесса представлены на рис. 2 и 3. Перенапряжение восстановления сульфата (движущая сила) составляет около — 1,0В. Установки по получению электролитического цинка не дают запаха сероводорода и в катодных осадках нет включений ZnS. Восстановление сульфата наблюдается в отсутствие кислорода при участии анаэробных бактерий, для которых процесс восстановления является источником энергии.

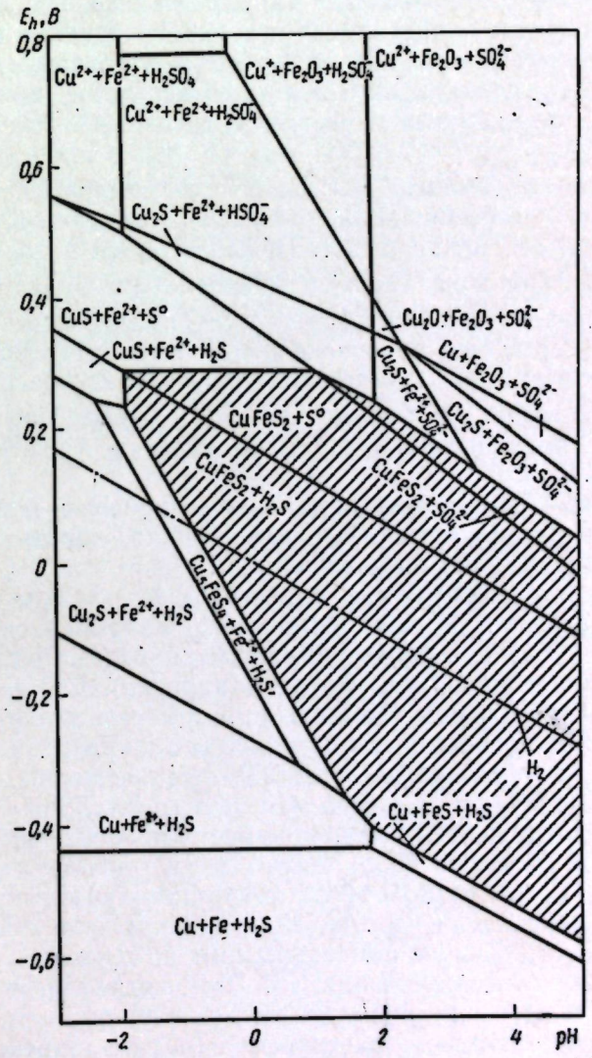


Рис. 6. Диаграмма халькопирита в отсутствие пирита (стандартные условия)

[1] Имеются некоторые признаки образования на поверхности пирротина очень тонкой пленки пирита (FeS_2). Эта пленка затрудняет или останавливает реакцию до ее окончания.

Вплотную к группе «ненаблюдаемых» реакций примыкает также реакция выделения водорода. Электролитические установки всех типов расходуют часть тока на разряд водорода. Причина выделения водорода одна и та же — низкое перенапряжение на катодных осадках. Согласно термодинамическим данным необходимости в каком-либо перенапряжении водорода нет.

В тех случаях, когда в результате последовательных реакций получаются промежуточные или конечные продукты, не являющиеся наиболее устойчивыми по термодинамическим данным, можно всегда считать, что образование наиболее устойчивого вещества — процесс ненаблюдаемый. Это обусловлено отсутствием подходящего пути реакции. Для протекания реакции очень часто требуются твердофазные процессы, чрезвычайно медленно идущие при обычных условиях, или процессы разложения молекулярных или ионных форм, имеющих высокую степень симметрии, например SO_4^{2-} или ClO_4^-.

Процессы, приводящие к образованию метастабильных веществ. При выщелачивании некоторых сульфидов, например пентландита [14] и галенита [15], наблюдается появление в растворе таких форм серы, как $S_2O_3^{2-}$ (тиосульфат), $S_3O_6^{2-}$ (тритионат) и $S_4O_6^{2-}$ (тетратионат). Эти формы существования серы термодинамически неустойчивы по отношению к диспропорционированию на сульфат и сульфид, но сравнительно длительное время существуют в растворе. Сульфамат ($NH_2SO_3^-$) также образуется в количествах, превышающих термодинамически устойчивую концентрацию.

Указанные формы серы не прогнозированы (см. рис. 2) и попадают в разряд метастабильных веществ, образующихся при прохождении реакций выщелачивания.

Часто образуются также твердые фазы, не прогнозируемые термодинамически. К ним относятся, например, гидроокиси, образующиеся вместо более устойчивых окислов, и твердые растворы таких веществ, как $Fe_{1-x}S$ (пирротин), $Cu_{1,8}S$ (дигенит), CuS (ковеллин), Cu_5FeS_4 (борнит) и т. д., состав которых выходит за пределы термодинамической устойчивости. Датризас и др. [16] наблюдали на микропробах почти 25%-ное обеднение поверхности медью в борните с образованием фазы $Cu_{3,8}FeS_4$. Диаграмма Юнда и Киллеруда [10] свидетельствует о том, что граница устойчивости этой фазы при 200° С лежит далеко от борнита и должна находиться в трехфазной области борнит—халькопирит—идаит. Вероятно, образование зародышей новой фазы высокой симметрии (низкой конфигурационной энтропии) затруднено в обычных гидрометаллургических процессах. При выщелачивании борнита образуются следующие новые фазы: халькопирит и элементарная сера (ромбическая) — в растворах сульфата окисного железа [16], халькозин, ковеллин и элементарная сера — при выщелачивании разбавленной хлорной кислотой под давлением [12].

Очень часто метастабильные фазы выделяются из растворов при пересыщении последних более устойчивыми фазами, которые, однако, не образуют зародышей. Например, при нейтрализации растворов Cu^{2+} или при кипячении медно-аммиачных растворов выделяется $Cu(OH)_2$ вместо CuO. Требуется тщательное изучение также устойчивости некоторых гидрометаллургических продуктов, таких, как основные соли, ярозиты и алуниты. Возможно, они также являются метастабильными фазами, так как не типичны для геологических отложений.

Процессы с гетерогенной медленной стадией. Обычно о выщелачивании или об осаждении говорят как о гетерогенных процессах и рассматривают кинетику процессов на границе раздела фаз. Юу, Хансен и Уодсворт провели тщательное исследование поверхностных реакций при выщелачивании халькопирита под давлением (см. с. 71). Реакции, протекающие на границах раздела фаз, обычно включают в себя стадии адсорбции и десорбции. Они могут быть молекулярными или электрохимическими. Если эти стадии определяют скорость всего процесса, то скорость перемешивания не влияет на реакцию, и энергия активации составляет обычно выше 10 ккал/моль, а иногда выше 20 ккал/моль. Подробный механизм гидрометаллургических реакций на границе раздела фаз является предметом многих академических исследований.

Процессы с медленной стадией, протекающей в твердой фазе

Обычно считают, что процессы, протекающие в твердой фазе, не могут оказывать влияние на выщелачивание и осаждение. Однако это не совсем так. При обычных условиях диффузия в твердой фазе протекает очень медленно. Травлением — селективным растворением — можно обнаружить наличие в металлах дислокаций. Показано, что именно дислокациями обусловлена пластичность большинства металлов и некоторых неметаллов, в том числе минералов. И если появление на поверхности точечных дефектов — вакансий решетки или дефектов внедрения ионов в решетку минерала — инициирует достаточно длинную цепочку элементарных актов растворения, то наличие таких дефектов может оказывать влияние на кинетику выщелачивания, даже если их концентрация очень мала.

Исследование кинетики растворения синтетического халькопирита раствором сульфата окисного железа, описанное в работе [17], позволило выявить случай, когда дефекты твердого состояния могут играть роль в общем процессе выщелачивания. Сделаны следующие важные наблюдения:

а) халькопирит выщелачивается с плоской поверхности по параболическому закону, в то время как остальные медные минералы выщелачиваются теми же растворами по линейному закону;

б) синтетический халькопирит выщелачивается по параболическому закону с константой скорости, в 20 раз превышающей константу скорости естественного халькопирита. Авторы объясняют параболический характер растворения диффузией через пленку, образующейся при растворении серы, а медленное выщелачивание естественного халькопирита — наличием в нем примесей.

Однако такие объяснения нельзя считать удовлетворительными, так как пленка серы образуется на всех медных минералах, и только халькопирит выщелачивается по параболическому закону. Кроме того, перенос ионов через пленку серы должен происходить при участии раствора, находящегося в порах (сера, образующаяся из халькопирита при низких температурах, занимает лишь $^2/_3$ объема исходного халькопирита), и величина энергии активации процесса должна быть характерной для диффузионных процессов, т. е. составлять менее 5 ккал/моль. В работе [17] эта величина равна 17 ± 3 ккал/моль.

Параболический характер может иметь не только процесс диффузии через растущую пленку, но и неустановившийся процесс диффузии в твердой фазе. Скорость может быть выражена как поток J диффундирующей формы, достигающей поверхности:

$$J = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x\to 0}, \qquad (12)$$

где J — поток, моль·см$^{-2}$·с$^{-1}$; D — коэффициент диффузии, см^2·с$^{-1}$; C — концентрация диффундирующей формы; x — расстояние от поверхности, см.

При решении уравнения неустановившегося процесса оказывается, что при постоянном t для всех значений x

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0 - C_x}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}, \qquad (13)$$

где C_0 и C_x — концентрация диффундирующей формы в массе твердого вещества (начальная) и концентрация на поверхности соответственно.

При $x = 0$ это уравнение упрощается:

$$J = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = (C_s - C_0)\sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \qquad (14)$$

Скорость любого процесса, которая зависит от поступления к поверхности диффундирующей формы, должна иметь также параболическую зависимость от времени. Синтетический халькопирит имеет значительно бóльшую концентрацию дефектов твердого состояния (C_0) по сравнению с природным минералом, так как он синтезируется при высоких температурах и не имеет выдержки в течение какого-то геологического промежутка времени, необходимой для ликвидации этих дефектов. Если $C_s \ll C_0$, то скорость растворения будет прямо пропорциональна концентрации таких подвижных дефектов в решетке кристалла. В случае природного халькопирита, как учитывается в ряде работ, такой механизм не определяет скорость процесса. При выщелачивании под давлением реакция, по-видимому, становится ближе к линейной, чем к параболической [12], и достаточно тщательных измерений в растворах сульфата железа, которые могли бы несомненно подтвердить параболический характер кинетики растворения природного халькопирита, нет. В любом случае для сравнения поведения природного и синтетического халькопирита лучше бы подвергнуть природный минерал такой же термической обработке, как и синтетический образец.

По данным Герлаха, Гокка и Гоша (см. с. 87), увеличение количества дефектов решетки, вызванное виброизмельчением, может ускорить извлечение в большей степени, чем это можно ожидать от увеличения площади поверхности.

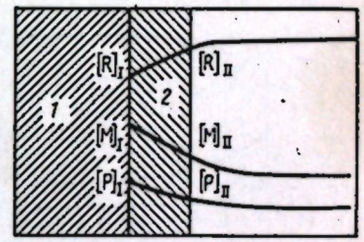


Рис. 7. Схематическая одномерная модель выщелачивания при диффузии через пористую пленку на поверхности минерала:
1 — минерал; *2* — твердый продукт, имеющий поры: R — реагент; M — ион металла; P — побочный продукт реакции

Механизм реакции, в котором общая скорость процесса выщелачивания или осаждения определяется наличием точечных дефектов или дислокаций, встречается редко. Он не характерен для процессов выщелачивания, имеющих линейный характер, и если проявится, то, очевидно, ускорить выщелачивание можно будет введением в вещество дефектов решетки путем, например, измельчения, тепловой обработки или даже обработки излучением высоких энергий.

Диффузия через пористую пленку. Если скорость выщелачивания определяется диффузией через пленку или слой вещества, толщина которого увеличивается пропорционально степени выщелачивания, то процесс имеет параболический характер. Это происходит тогда, когда пленка является осадком или остатком от растворения. Однако транспорт вещества вероятнее всего происходит через раствор, находящийся в порах, и тогда параболическая константа скорости должна иметь малую энергию активации. Модель процесса представлена на рис. 7. Лимитирующей стадией процесса в действительности может быть либо диффузия реагента R к поверхности реакции I, либо диффузия продукта реакции P к внешней поверхности II. Скорость должна зависеть от объема и «извилистости» пор, а также от толщины пленки.

Важной практической особенностью параболических процессов является зависимость их от тонины измельчения. Если процесс имеет параболический характер, уменьшение размеров частиц значительно сильнее сокращает время полного взаимодействия, чем в том случае, если процесс имеет линейный характер.

Центральная научная библиотека Академии наук СССР
479665

Другое проявление диффузионных процессов через пористую пленку в тех случаях, когда эти процессы определяют суммарную скорость, — низкая энергия активации и слабая зависимость скорости от температуры. Для увеличения скорости реакции вдвое может потребоваться увеличение температуры более чем на 30° С и тогда тонкое измельчение оказывается более выгодным способом ускорения процесса, чем повышение температуры.

Процессы в жидком граничном слое. Модель выщелачивания, в которой скорость определяется процессами, протекающими в жидком граничном слое, представлена на рис. 8. Диффузия реагентов R и (или) продуктов реакции P происходит таким образом, что их концентрация на поверхности минерала $[R]_i$ и $[P]_i$ равна равновесной концентрации. Поток реагента по направлению к поверхности выразится уравнениями:

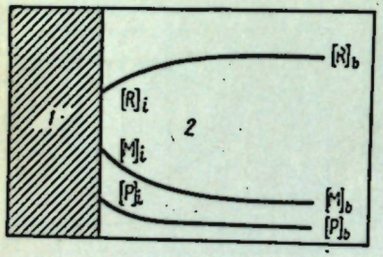


Рис. 8. Схематическая одномерная модель выщелачивания при диффузии через гидродинамический пограничный слой:
1 — минерал; *2* — раствор; R — реагент; M — ион металла; P — побочный продукт реакции

$$J_R = -D_R\left(\frac{d[R]}{dx}\right)_{x=0}, \qquad (15)$$

$$J_R = -D_R\left(\frac{[R]_0 - [R]_i}{\delta_R}\right), \qquad (16)$$

где величина δ_R определяется по условию идентичности уравнений (15) и (16).

Аналогично этому поток продуктов реакции от поверхности определится уравнением

$$J_M = D_M\left(\frac{[M]_i - [M]_0}{\delta_M}\right). \qquad (17)$$

Величины J_R и J_M соотносятся между собой в соответствии со стехиометрией химической реакции на поверхности: $J_R = k_c J_M$, где k_c — рациональный стехиометрический коэффициент химической реакции. Величины δ_R и δ_M могут быть неодинаковы, но обе зависят от степени перемешивания. Математическое соотношение между массопередачей и перемешиванием было найдено только для некоторых систем, например для вращающегося диска бесконечно большого диаметра в нетурбулентном стационарном режиме. Оно применимо к любым формам, переносимым только диффузией через граничный слой вращающегося диска. Это соотношение имеет следующий вид:

$$J_i = \pm\frac{1}{0{,}620} D_i^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(C_i - C_0), \qquad (18)$$

тогда значение δ, определенное в уравнениях (16) и (17), становится равным

$$\delta_i = \frac{1}{0{,}620} D_i^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}, \qquad (19)$$

где ν — кинематическая вязкость; ω — угловая скорость диска.

Так как эта модель математически хорошо определена, при изучении процессов выщелачивания, в которых полностью или частично лимитирующей стадией является диффузия в граничном слое, иногда используют минералы, закрепленные на вращающемся диске. В этом случае для проверки уравнения (18) строят график зависимости скорости реакции от $\omega^{1/2}$. Линейная зависимость свидетельствует о том, что скорость реакции определяется диффузией в граничном слое. Обычно скорость линейно зависит от $\omega^{1/2}$ только при малых значениях ω. Когда определяющими становятся какие-либо другие процессы, скорость приближается к некоторому предельному значению.

Для того чтобы установить, какими из участвующих в реакции веществ — реагентами или продуктами реакции — в первую очередь определяется скорость всего процесса, необходимо варьировать такой параметр, как концентрация реагентов, и определить влияние этого параметра.

При реальных условиях выщелачивания в реакторах с перемешиванием и при тонком измельчении твердых веществ в тех случаях, когда скорость процесса определяется массопередачей, условия процесса таковы, что концентрация реагентов очень мала (например, при цианировании золота реагентом является атмосферный кислород, который имеет очень малую растворимость).

Если скорость растворения определяется диффузией продуктов реакции, она всегда довольно высокая при условии, что интенсивность перемешивания достаточна для поддержания твердых частиц во взвешенном состоянии.

Диффузия на границе раздела фаз является серьезной проблемой для процессов электроосаждения и электрорафинирования металлов. В этом случае площадь поверхности электродов ограничена и сильное принудительное перемешивание невозможно из-за геометрической конфигурации ванны и необходимости периодически поднимать катоды. При сильном перемешивании возможно также загрязнение катодов твердыми частицами шлама. В ваннах с мембранами проблема еще более осложняется, так как материал мембран подавляет любую турбулентность. Перемешивание в электролитических ваннах происходит главным образом в результате естественной конвекции, вызываемой разницей плотности электролита, обусловленной изменением концентраций у анодов и катодов, а также подъемным действием пузырьков газа, образующихся на нерастворимых анодах.

Гомогенные реакции. Все реакции разделения в гидрометаллургии гетерогенны, однако имеются гомогенные реакции, играющие

важную роль в химии выщелачивания или осаждения и влияющие иногда на скорость реакций. Гомогенными называются такие реакции, которые происходят между растворенными в водной фазе реагентами и являются молекулярными по своему характеру. Типичной гомогенной реакцией является окисление тиосульфата $S_2O_3^{2-}$ или ионов закисного железа Fe^{2+} при щелочном или кислотном выщелачивании. Гомогенные реакции трудно поддаются изучению, если они происходят в пульпе, так как поверхности минералов могут выступать в качестве катализаторов. Так, при аммиачном выщелачивании пентландитовых концентратов под давлением происходит быстрое накопление тиосульфата, но его окисление катализируется поверхностью пирита. Гетерогенный катализ окисления Fe^{2+} при кислотном выщелачивании не идентифицирован, однако в работе [18] описывается катализ этой реакции активированным углем.

Легче рассматривать гомогенные реакции, протекающие при восстановлении водородом, например, серебра или меди с осаждением металлических порошков. Тщательное кинетическое исследование восстановления серебра [19] показало, что скорость реакции полностью определяется гомогенным составом раствора:

$$-\frac{d[Ag^+]}{dt} = k[H_2][Ag^+]^2 + k_1\frac{[H_2][Ag^+]^2}{[Ag^+] + (k_{-1}/k_2)[H^+]}, \qquad (20)$$

где

$$k = 13{,}6\cdot10^7 \exp[-14\,700/RT]\ M^{-2}c^{-1},$$

$$k_1 = 12\exp[-2400/RT]\ M^{-1}c^{-1},$$

$$k_{-1}/k_2 = 2{,}3\cdot10^7\exp[-14\,000/RT].$$

Аналогично этому скорость реакции восстановления меди из кислых сульфатных растворов полностью определяется гомогенными концентрациями [20], хотя математическое выражение для нее даже сложнее, чем для серебра. С другой стороны, при восстановлении водородом меди из аминокарбонатного раствора [21] реакция ускоряется в присутствии медного порошка, находящегося во взвешенном состоянии в исходном растворе. Таким образом, в этом случае в реакции участвует твердая фаза, хотя основная реакция все же гомогенная.

В Горном Бюро США были изучены некоторые процессы выщелачивания, включающие электроокисление в хлоридной среде [22]. При этом в результате электрохимического процесса образовывалось активное вещество — гипохлорит (ClO^-). Реакция образования этого иона, по-видимому, была гомогенной, и представляла собой взаимодействие образующегося на аноде хлора с образующимися на катоде гидроксильными ионами:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2\,(aq) + 2e \text{ (анод)}, \qquad (21)$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\,(g) \text{ (катод)}, \qquad (22)$$

$$Cl_2\,(aq) + 2OH^- \rightarrow OCl^- + H_2O + Cl^-. \qquad (23)$$

Если процесс происходил в пульпе, содержащей сульфидные минералы, ион гипохлорита быстро расходовался на реакцию окисления сульфида.

Некоторые дополнительные факторы, влияющие на выщелачивание. В предыдущих разделах мало говорилось об электрохимических и ничего не говорилось о морфологических факторах. Если выщелачивание или осаждение протекает по электрохимическому механизму, то анодные и катодные процессы должны быть сопряжены, но скорость может определяться либо анодным, либо катодным процессом, либо обоими процессами. Роль электрохимических факторов можно выяснить только в результате тщательных электрохимических экспериментов, включающих измерение электрических потенциалов в пульпах при выщелачивании или осаждении и измерение поляризационных кривых минеральных или металлических поверхностей, участвующих в реакциях. Такие исследования могут быть весьма академичными, но они могут дать новые идеи об эффективных способах осуществления процессов и о конструкции аппаратуры для них, а также новые сведения, которые будут полезны для практики выщелачивания. Так, например, некоторые академические исследования выщелачивания в разбавленной хлорной кислоте привели к выводу о том, что галенит, сфалерит и ковеллин в условиях повышенного давления кислорода должны выщелачиваться в присутствии пирита быстрее, чем в его отсутствие (см. таблицу). Это заставляет предположить, что при кислотном выще-

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПИРИТЕ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ КИСЛОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (1 М $HClO_4$; $p_{нач}$ = 33,75 ат; 4 ч; МИНЕРАЛЫ С РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ —0,053 + 0,044 мм)

Количество минералов, г/л	Температура, °С	Содержание, г/л			
		$Fe_{общ}$	Fe^{2+}	Me^{2+}	$S^\circ_{остат}$
110 FeS_2	100	9,1	8,1	—	3,4
170 PbS	100	—	—	28,6 Pb	4,1
110 FeS_2 + 170 PbS	100	3,8	3,8	54,3 Pb	11,0
110 FeS_2	80	4,2	2,5	—	2,6
170 PbS	80	—	—	18,3 Pb	2,8
110 FeS_2 + 170 PbS	80	1,7	1,7	89,5 Pb	17,3
110 FeS_2 + 110 PbS	60	1,0	1,0	64,0 Pb	11,9
105 CuS	100	0,2	—	21,9 Cu	5,1
110 FeS_2 + 105 CuS	100	—	1,7	39,5 Cu	11,5
95 ZnS	100	0,4	0,4	3,6 Zn	1,9
110 ZnS + 95 FeS_2	100	6,5	5,9	14,7 Zn	12,4

лачивании цинковых или медных концентратов целесообразнее оставлять часть пирита в концентратах. При этом выяснилось, что пирит в некоторой степени гальванически защищен другими минералами и в основной своей части не выщелачивается. Причиной этого может быть то, что при кислотном выщелачивании под давлением галенита, ковеллина и сфалерита скорость процесса определяется восстановлением кислорода на поверхности, а поверхности этих минералов катодные. С другой стороны, поверхность пирита анодная, и она более активна в отношении восстановления кислорода. Структура пирита, однако, более устойчива к разложению. В любых системах, где частицы минералов могут обмениваться электронами, минералы таких типов могут взаимодействовать между собой, что улучшает кинетику и разделение металлов.

Морфологические эффекты также имеют важное значение. Часто частицы минералов неизотропно реагируют при выщелачивании, а частицы металла неизотропно растут при восстановлении водородом или электроосаждении. Поэтому возникают проблемы морфологии частиц и поверхностей. Эти проблемы могут не иметь особого значения для конкретной системы выщелачивания, но представлять по крайней мере академический интерес.

Пожалуй, самый удивительный морфологический фактор обнаружился при выщелачивании окислов железа — некоторые плоскости кристаллов растворяются значительно медленнее, чем другие, в результате чего на частично растворенных минералах образуется странный рельеф (см. с. 47).

Морфологические факторы играют роль также при выделении металлов электролизом или восстановлением водородом. Выяснение роли поверхностно активных агентов, по крайней мере эмпирическое, дало возможность получать толстые катодные осадки, а при восстановлении водородом — порошки металлов с частицами сферической формы, а также материалы с другой формой частиц.

Выводы

Физическая химия гидрометаллургии — очень широкая тема, и в противоположность пирометаллургии, термодинамические факторы в гидрометаллургии не так существенны, как кинетические. Однако знание термодинамических факторов остается необходимым, и лучшим способом представления термодинамической информации для гидрометаллургических систем, по-видимому, является диаграмма E_h — pH. Такие диаграммы позволяют гидрометаллургам, минералогам и специалистам по коррозии иметь общие формы представления информации.

Кинетические аспекты гидрометаллургии изучены хуже. При обычных условиях скорости многих гидрометаллургических процессов ограничиваются не массопередачей, а иными факторами.

Однако процессы на границах раздела фаз, которые в обычных условиях определяют скорость процессов, при повышенных температурах и давлениях ускоряются, и роль диффузионной кинетики возрастает. Специалист в области гидрометаллургии должен изучать как гетерогенную, так и диффузионную кинетику, так как он постоянно имеет дело с системами, в которых важную роль играют одна из этих кинетик или обе кинетики вместе. Кроме указанных факторов, в гидрометаллургии большое значение имеют и другие кинетические факторы.

Здесь не было рассмотрено математическое моделирование гидрометаллургических процессов. Это новый раздел науки, который обещает стать интересным. Однако на нынешнем этапе еще не ясно, попадет ли математическое моделирование в раздел физической химии. Математические модели могут быть очень полезными для выяснения связей между чисто научными и практическими аспектами гидрометаллургии, не попадая все же в раздел физической химии.

Список литературы

1. Halpern J. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1957, v 209, p. 280—289.
2. Peters E., Majima H. The Physical Chemictry of Hydrometallurgy, unpublished manuscript (TMS paper selection A68—32), AIME Annual Meeting, 1968.
3. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, London and Cebelcor, Brussells, translated from French by J. A. Franklin, 1966.
4. Garrells R. M., Christ C. L. Solutions, Minerals and Equilibria, Harper and Row, N.—Y., 1965.
5. Biernat R. J., Robins R. G.. — «Electrochim. Acta», 1969, No. 14, p. 809—820.
6. Townsend H. E. — «Corrosion Science», 1970, No. 10, p. 343—358.
7. Ashworth V., Boden P. J. — «Corrosion Science», 1970, No. 10, p. 709—718.
8. Criss C. M., Cobble J. W. — «J. Am. Chem. Soc.», 1964, Dec. 20, v. 86, p. 5385—5359.
9. Helgeson H. C. — «American Journal of Science», 1969, v. 267, p. 729—804.
10. Yund R. A., Kullerud G. — «Journal of Petrology», 1966, v. 7, Part 3, p. 454—88.
11. Thomas G., Ingraham T. R., McDonald R. J. C. — «Canadian Metallurgical Quarterly», 1967, v. 6, No. 3, p. 281—292.
12. Loewen F. The Pressure Leaching of Cooper Sulphides in Perchloric Acid Solutions, M. A. Sc. Thesis, Department of Metallurgy, The University of British Columbia, May, 1967, 70 pages; Peters E., Loewen F. Pressure Leaching of Copper Minerals in Perchloric Acid Solutions, Metallurqical Transactions.
13. Downes K. W., Bruce R. W. — «Trans. Can. Inst. Mining. Met.», 1955, v. 58, p. 77—82.
14. Forward F. A., Mackiw V. N. — «Trans. Met. Soc. of AIME», 1955, v. 203, p. 457—463.
15. Vizsolyi A., Veltman H., Forward F. A. Aqueous Oxidation of Galena under Pressure in Ammonia Solutions, Unit Processes in Hydrometallurgy, Wadsworth M. E., Davis F. T., eds., The Met. Soc. of AIME Conf. v. 24, Gordon and Breach, N.—Y., 1964, p. 326—344.
16. Dutrizac J. E., McDonald R. J. C., Ingraham T. R. — «Metallurgical Transactions», 1970, v. 1, p. 225—231.
17. Dutrizac J. E., McDonald R. J. C., Ingraham T. R. — «Trans. Met. Soc. of AIME», 1969, v. 245, p. 955—959.

18. Thomas G., Ingraham T. R. Kinetics of the Carbon Catalyzed Air Oxidation of Ferrous Ion in Sulhuric Acis Solutions, Unit Processes in Hydrometallurgy, Wadsworth M. E., Davis F. T., eds., The Metallurgical Society of AIME Conferences, v. 24, Gordon and Breach, N.—Y., 1964, p. 67—79.
19. Webster A. H., Halpern J. — «J. Phys. Chem.», 1956, v. 60, No. 3, p. 280—285.
20. Von Hahn E. A., Peters E. — «Phys. Chem.», 1965, v. 69, Feb., p. 547—552.
21. Kunda W., Veltman H., Evans D. J. I. Production of Copper from Ammine Carbonate System, Copper Metallurgy, Ehrilich R. P., ed.,The Met. Soc. of AIME, N.—Y., 1970, p. 27—69.
22. Scheiner B. J., Lindstrom R. E.,Henrie T. A. Metals Recovery from Refractory, Low—Grade and Sulplide Ores by Electro — oxidation, unpublished, presented at the National A. I. Ch. E. Meeting, Nov. 28 — Dec. 2, 1971, San Francisco, Calif. *Scheiner B. J., Lindstrom R. E.* Extraction of Molybdenum from Ores by Electro — oxidation, Bureau of Mines Metals Recovery Program, Technical Progress Report — 47, January, 1972, U. S. Dept. of Interior, 9 pages.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. Дж. Квок, Р. Дж. Робинз [1] (*O. J. Kwok, R. G. Robins*)

Многочисленные исследовательские работы, выполненные в области высокотемпературной химии водных растворов, сыграли важную роль в разработке химии и химической термодинамики высокотемпературных водных процессов. Исследования высокотемпературных водных систем были направлены на изучение коррозии, электроосаждения, аналитической и структурной химии, геохимии и гидрометаллургии, а также других областей, в которых проявляются или могут найти применение гидротермальные процессы. Для предсказания химических и фазовых равновесий очень важны термодинамические расчеты, но в данном случае их применение ограничено недостатком данных для высоких температур. Большая работа была направлена на получение таких данных либо прямым экспериментом, либо с помощью различных эмпирических методов и оценок.

Использование высокотемпературных процессов под давлением в гидрометаллургии разнообразно, но основу этих процессов составляет либо гидролиз, либо окисление — восстановление. Проведение таких процессов, как выщелачивание металлов из руд или концентратов, очистка растворов после выщелачивания, последующее осаждение из этих растворов чистых металлов или их соединений при высоких температурах может быть более выгодным, чем при обычных. В работе [1] содержится подробный обзор гидрометаллургических процессов под давлением.

Термическое осаждение из кислых водных растворов включает образование твердых фаз при простом нагревании растворов до

[1] Университет штата Новый Южный Уэлс, Австралия.

сравнительно высоких температур. Осаждение является результатом реакции или ряда реакций, приводящих к образованию твердых веществ, причем таких веществ, что константы равновесия суммарной реакции с повышением температуры увеличиваются. Суммарную реакцию можно рассматривать как гидролитическую, при которой в случае простых катионов металлов образуются гидроокиси:

$$Me^{2+} + xH_2O = Me(OH)_x + xH^+. \quad (1)$$

Однако при гидролизе могут осаждаться также оксигидроокиси, гидратированные окиси и окиси металлов. Так, растворы нитрата окисного железа можно довести до таких концентраций и pH, что из них уже при температуре несколько ниже 80° С будет осаждаться гидроокись железа, при температурах между 80 и 120° С FeOOH (гетит) и при высоких температурах — Fe_2O_3 (гематит) [2]. В более сложных системах в реакции осаждения может принимать участие также анион. В сульфат-бисульфатных системах, которые представляют особенный интерес вследствие применения серной кислоты для извлечения металлов, имеется тенденция к осаждению при нагревании основных сульфатов. Присутствие других катионных форм может еще более осложнить систему и привести к осаждению двойных основных сульфатов, как это происходит, например, в ярозит-процессе [3].

Описание лабораторного исследования термического осаждения появилось в литературе уже по крайней мере 50 лет назад. Кацураи [1] описал свои многочисленные эксперименты по нагреванию водных растворов в запаянных стеклянных ампулах до температур вплоть до 300° С [4—6]. Его исследования были ограничены главным образом визуальным наблюдением изменений цветности, появления мути или осадков при медленном повышении температуры. В большинстве случаев он не идентифицировал осаждающиеся соединения. Робинз [2, 3], изучая термическое осаждение урана (VI), тория (IV), железа (III) и алюминия (III) из нитратных растворов, построил фазовые диаграммы в координатах температура — pH для этих систем. Стембау [8] обсуждал «осаждение под давлением» (в действительности, термическое осаждение) окислов и смешанных окислов циркония, кремния, урана и тория с ссылками на ряд патентов [2], в которых дано подробное изложение процессов осаждения и разделения. Хейг [9] исследовал термический гидролиз и осаждение железа из растворов, полученных при выщелачивании отходов цинкового завода. Его работа привела к созданию ярозит-процесса. Деви и Скотт [10] опубликовали подробное исследование осаждения основного сульфата алюминия из кислых растворов после выщелачивания при повышенных температурах. Сведлл с сотр. [11, с. 2433—2466]

[1] Выбраны лишь некоторые места из работ Кацураи по этому вопросу.
[2] Пат. (США), № 3090670, 1963; № 3098708; 1963; № 3119661, 1964.

изучал устойчивость водных растворов марганца (II), железа (II), кобальта (II, III), никеля (II), меди (II) и хрома (III) при температурах до 300° С и в некоторых случаях обнаружил осаждение окислов или оксигидроокисей металлов.

В большинстве опубликованных исследований не дается каких-либо термодинамических основ процесса термического осаждения. Робинз [7] указывает, что диаграммы температура — pH можно построить по данным о свободных энергиях и активностях, но не останавливается на этом подробно. Кацурai [12] привел эмпирическую формулу для определения оптимальной концентрации для гидротермального осаждения, учитывающую расстояния между частицами растворенного вещества в водных растворах. Эта формула, по-видимому, лишь случайно позволяет сделать какие-либо предсказания о термическом осаждении.

Термодинамика термического осаждения

Термодинамика водных растворов при повышенных температурах в последние годы привлекала к себе значительное внимание главным образом в связи с геохимическим изучением образования гидротермальных руд. Метод, изложенный Криссом и Кобблом [13, с. 5285—5401], Кобблом [13—15] и Хельгесоном [16—17], позволяет теперь с большой точностью предсказать поведение гидротермальных растворов и представить конечные равновесные условия в виде фазовых диаграмм.

Термодинамические диаграммы. Пурбэ [18] разработал методы построения диаграмм потенциал — pH на основании термодинамических расчетов реакций гидролиза и окисления — восстановления. Эти диаграммы отображают условия химического равновесия для водных систем. Данные для таких расчетов для температуры 298 К легко найти в таблицах термодинамических данных НБС [19] или термохимических таблицах JANF [20]. Данных для температур выше 298 К почти не имеется. Рядом авторов [21—39] построены диаграммы потенциал — pH на основании эмпирических оценок теплоемкостей различных форм вплоть до 573 К. Хельгесон [16] рассматривает возможность использования в расчетах для получения высокотемпературных данных следующих допущений: $\Delta C_p^\circ = 0$, $\Delta C_p^\circ = \Delta C_{p_{298}}^\circ$. Однако, по-видимому, наиболее правильная экстраполяция данных на высокие температуры заключается в использовании принципа соответствия энтропии, развитого Криссом и Кобблом [13, с. 5385—5391], или аналогичного метода, предложенного Ходаковским [40].

Высокотемпературные диаграммы потенциал — pH уже были использованы для предсказания возможности протекания некоторых гидрометаллургических процессов под давлением [1, 21, 27, 33].

Построение высокотемпературных диаграмм потенциал — pH основано на общей реакции восстановления в водном растворе

$$aA + xH^+ + ze^- = bB + cH_2O. \qquad (2)$$

Окислительно-восстановительный потенциал при температуре T равен

$$E_T = E_T^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^b a_{H_2O}^c}{a_A^a a_{H+}^x}. \qquad (3)$$

Если активность воды принять равной единице, то член $-\log a_{H+}$ определяют как pH. Введя $G_T^\circ = -zFE_T^\circ$, получаем

$$\frac{zFE_T}{2{,}303RT} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2{,}303RT} + \log \frac{a_A^a}{a_B^b} - x\text{pH}. \qquad (4)$$

Это соотношение линейно в диаграмме потенциал — pH. Изменение свободной энергии (ΔG_T°) для любой реакции в системе можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - \Delta T \Delta S_{298}^\circ + \Delta T \Delta C_p^\circ \Big]_{298}^{T} - T \Delta C_p^\circ \Big]_{298}^{T} \ln \frac{T}{298}, \qquad (5)$$

в том случае, если в литературе имеются значения величин ΔG_{298}°, ΔS_{298}° и теплоемкости для твердых соединений. Ионные теплоемкости оцениваются по принципу соответствия Крисса и Кобблa [13].

Типичным примером высокотемпературных диаграмм потенциал — pH могут служить диаграммы для системы Cu—S—H_2O при 25, 100 и 200° С (рис. 1). Диаграммы построены с использованием данных, приведенных в табл. 1 и 2, и принципа соответствия для ионных форм. Диаграммы построены для активностей всех участвующих в реакции форм, равных единице. Это несколько выше, чем уровень концентраций в гидрометаллургии. Растворы оказываются насыщенными сульфатом меди, последний присутствует в системе в виде $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Ранее уже были опубликованы диаграммы для системы Cu—S—H_2O [41—43] для 25° С. Как и высокотемпературные диаграммы на рис. 1, эти диаграммы охватывают только часть указанной системы.

Термическое осаждение. Для объяснения термического осаждения с точки зрения термодинамики удобно использовать диаграммы температура — pH, относящиеся к соответствующим гидролитическим реакциям. Данные диаграмм можно построить по более широким диаграммам потенциал — pH.

Для этого следует взять систему при определенной и постоянной величине потенциала (для окислительных условий) и рассчитать фазовые соотношения для различных активностей ионов. На рис. 2 показано влияние активностей ионов в окислительной области на систему Cu—S—H_2O при разной температуре. При этом было принято, что $a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}}$.

Если активности меди (II) и серы (VI) считать независимыми переменными, то для этой системы можно построить трехмерную

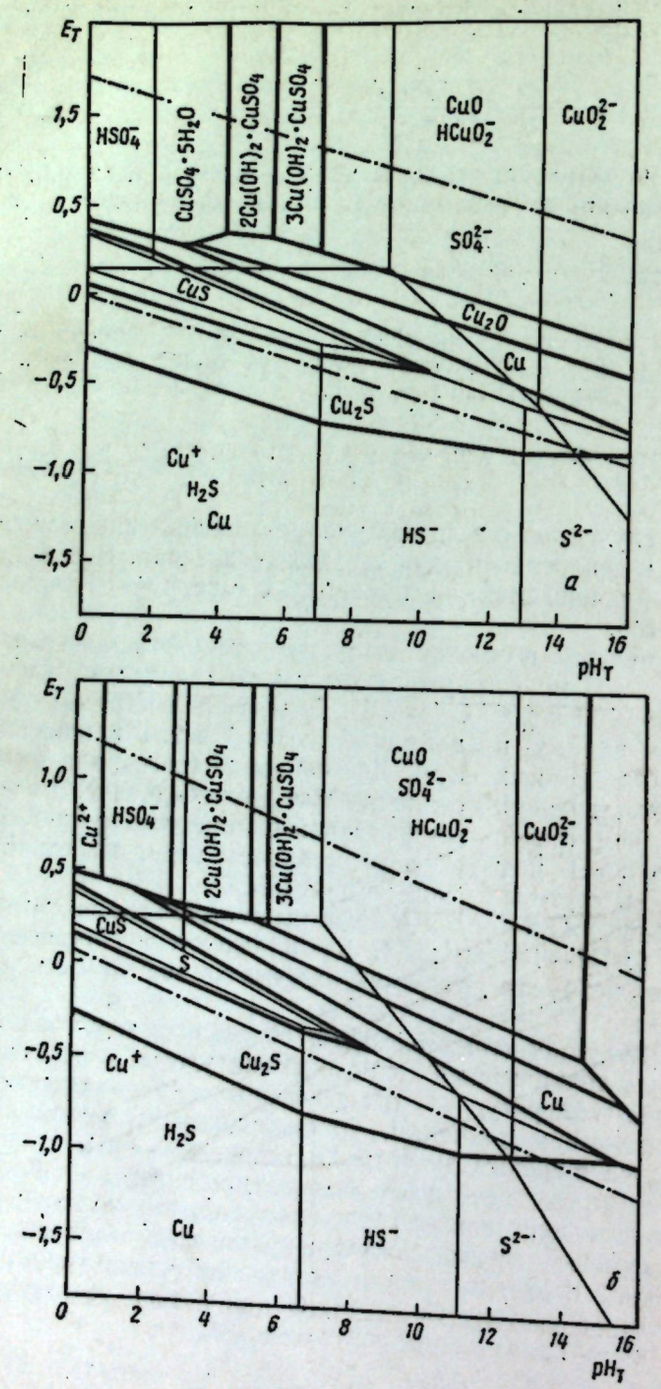


Рис. 1. Диаграмма E—pH для системы $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O при

диаграмму (рис. 3). Реакции, использованные для построения диаграмм, приведены в приложении. Эти диаграммы аналогичны диаграммам Гаррелса [44] для четверных и пятерных систем, представляющих интерес для геологии.

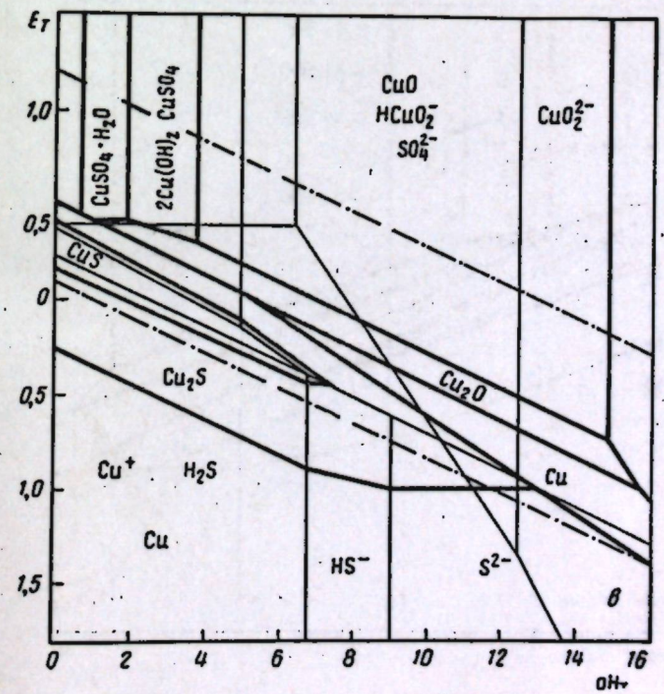
Термическое осаждение в системе медь (II) — сульфат можно рассматривать как результат двух раздельных эффектов: сдвига равновесия раствор — твердое вещество в сторону низких pH при повышении температуры (*А*) и изменения pH раствора при повышении температуры (*Б*).

На рис. 4 эти два эффекта показаны в отдельности, указана также температура осаждения t_p. Обычно линии *А* и *Б* пересекаются, как на рис. 4, в области отрицательного наклона линии *А*. Это определяется изменением теплоемкости ионных форм с температурой (данное изменение велико по сравнению с изменением теплоемкости твердых веществ).

Изменение pH раствора (линия Б) можно рассчитать, если знать все гидролитические реакции, протекающие с участием растворенных веществ. Метод расчета рассмотрен в следующем разделе.

Влияние температуры на pH и гидролиз кислых растворов сульфата меди (II). Для определения изменения pH в кислых растворах сульфата меди (II) использовали реакции:

$$H_2O \overset{K_w}{\rightleftarrows} H^+ + OH^-, \qquad (6)$$



25° C (*а*), 100° C (*б*) и 200° C (*в*) 25° C

Таблица 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. (25° С) [19]

Соединение	G°_{f298K}, кал/моль	S°_{298K}, кал/(моль·К)	C_p, кал/(моль·К)
H^+	0	0	28
H_2O	−56 687	16,71	18,1
HSO_4^-	−180 690	31,5	−35
SO_4^{2-}	−177 970	4,8	−115
H_2S (водн.)	−6 660	29	—
HS^-	2 880	15	—
S^{2-}	20 500	−3,5	—
S (кр.)	0	7,6	—
S (ж)	71	8,2	—
Cu^{2+}	15 660	−23,8	—
Cu^+	11 950	9,7	—
$HCuO_2^-$	−61 800	10 *1	—
CuO_2^{2-}	−43 900	−33 *1	—
Cu (кр.)	0	7,923	5,84
CuO	−31 000	10,19	10,11
Cu_2O (кр.)	−34 900	22,26	15,21
$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$	−345 800	52	64,6 *2
$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$	−434 500	71	84,8
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (кр.)	−449 344	71,8	67
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ (кр.)	−334 650	52,9	49
$CuSO_4 \cdot H_2O$ (кр.)	−219 460	34,9	32
CuS (кр.)	−12 800	15,9	11,43
Cu_2S (кр.)	−20 600	28,9	18,24

*1 Оценка по данным Котура и Лейддлера (—«J. Chem.», 1957, v. 35, p. 202), а также Коппика и Разулла (—«J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, p. 2206).
*2 Оценка по методу Келлога: (Appl. Fundam. Therm. Met. Processes, Proc. Conf. Thermodyn. Props. Mater., Univ. I. Pittsburgh, 357, 1964).

Таблица 2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ДЛЯ НЕИОННЫХ ФОРМ

Соединение	C_p (25—100° С)	C_p (25—200° С)	C_p (25—300° С)
H_2O *1	18,1	18,1	18,7
H_2S (водн.) *2	43,9	30,0	19,5
S (кр., орторомбич.)	5,7	—	—
S (ж.)	—	7,3	4,9
Cu (кр.) *3	4,55	5,98	6,06
CuO *3	10,86	11,11	11,36
Cu_2O *3	16,78	17,08	17,37
$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ *4	65	67	69
$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ *4	85	87	—
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ *4	50	—	—
$CuSO_4 \cdot H_2O$ *4	—	34	35
CuS (кр.) *3	$C_p = 10{,}60 + 2{,}64 \cdot 10^{-3}\,T$		
Cu_2S (кр.) *3	21,45	20,33	20,03

*1 Perry C. K. Chem. Engr. Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, 1963).
*2 Рассчитано по данным Поля («J. Chem. Eng., Data 1961, v. 6, p. 515C).
*3 Kelly K. K. Bulletin 584, U. S. Bureau of Mines, 1960).
*4 Рассчитано по аналогии с группой подобных веществ.

$$H_2SO_4 \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HSO_4^-, \tag{7}$$

$$HSO_4^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} H^+ + SO_4^{2-}, \tag{8}$$

$$CuSO_4\,(aq) \overset{K_3}{\rightleftarrows} Cu^{2+} + SO_4^{2-}, \tag{9}$$

$$Cu^{2+} + H_2O \overset{K_4}{\rightleftarrows} Cu(OH)^+ + H^+. \tag{10}$$

и соответствующие константы равновесия, выраженные концентрациями и коэффициентами активности:

$$\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}[H^+][OH^-] = K_w, \tag{11}$$

$$\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{HSO_4^-}[H^+][HSO_4^-]}{\gamma_{H_2SO_4}[H_2SO_4]} = K_1, \tag{12}$$

$$\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{SO_4^{2-}}[H^+][SO_4^{2-}]}{\gamma_{HSO_4^-}[HSO_4^-]} = K_2, \tag{13}$$

$$\frac{\gamma_{Cu^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}}[Cu^{2+}][SO_4^{2-}]}{\gamma_{CuSO_4}[CuSO_4]} = K_3, \tag{14}$$

$$\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{CuOH^+}[H^+][CuOH^+]}{\gamma_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}]} = K_4. \tag{15}$$

Соотношения материального баланса позволяют вывести три дополнительные уравнения, связывающие концентрации ионных форм в условиях равновесия:

$$[Cu_{общ}] = [CuSO_4] + [CuOH^+] + [Cu^{2+}], \quad (16)$$

$$2[H_2SO_{4\,общ}] = [H^+] + [HSO_4^-] + 2[H_2SO_4] - [CuOH^+] - [OH^-]. \quad (17)$$

Уравнение (12) выводится из формул:

$$[H_{общ}] = [H^+] + [HSO_4^-] + 2[H_2SO_4],$$

$$[H_{общ}] = 2[H_2SO_{4\,общ}] + [CuOH^+] + [OH^-],$$

$$[H_2SO_{4\,общ}] + [Cu_{общ}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [CuSO_4] + [H_2SO_4]. \quad (18)$$

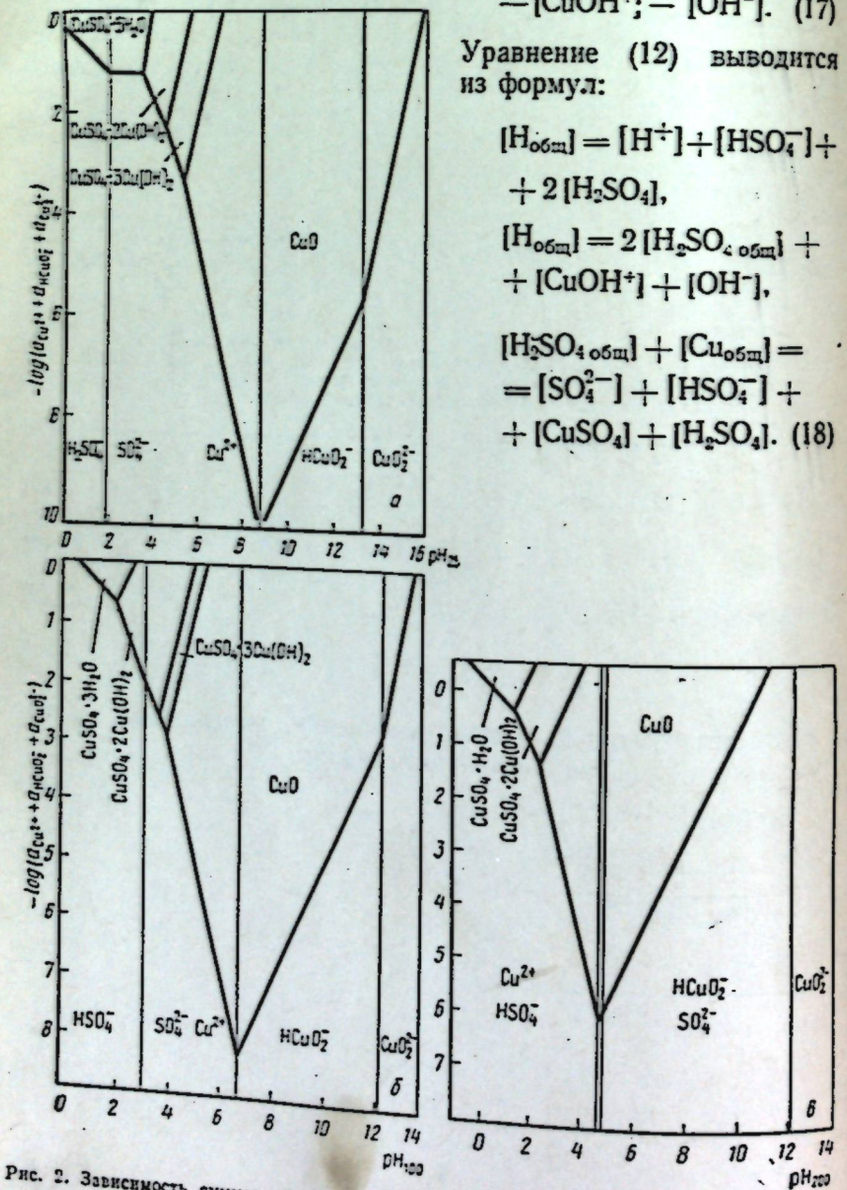


Рис. 2. Зависимость суммарной активности при 25° С (*а*), 100° С (*б*) и 200° С (*в*)

Уравнение (13) выводится из соотношений:

$$[SO_{4\,общ}] = [H_2SO_{4\,общ}] + [Cu_{общ}],$$

$$[SO_{4\,общ}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [CuSO_4] + [H_2SO_4]. \quad (19)$$

Заряды катионов в системе должны уравновешивать заряды анионов, это позволяет записать уравнение для проверки совместности приведенных выше уравнений материального баланса:

$$2[Cu^{2+}] + [H^+] + [CuOH^+] - [OH^-] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] = 0. \quad (20)$$

Для случая, когда в систему кислоту не вводят, уравнения (16)—(18) можно упростить:

$$[CuOH^+] + [Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-], \quad (21)$$

$$[CuOH^+] + [OH^-] = [H^+] + [HSO_4^-]. \quad (22)$$

Комбинируя уравнения (18)—(22), можно получить еще два уравнения:

$$[H^+]^3 + A[H^+]^2 + B[H^+] - D[HSO_4^-]^2 + E[HSO_4^-] + C = 0, \quad (23)$$

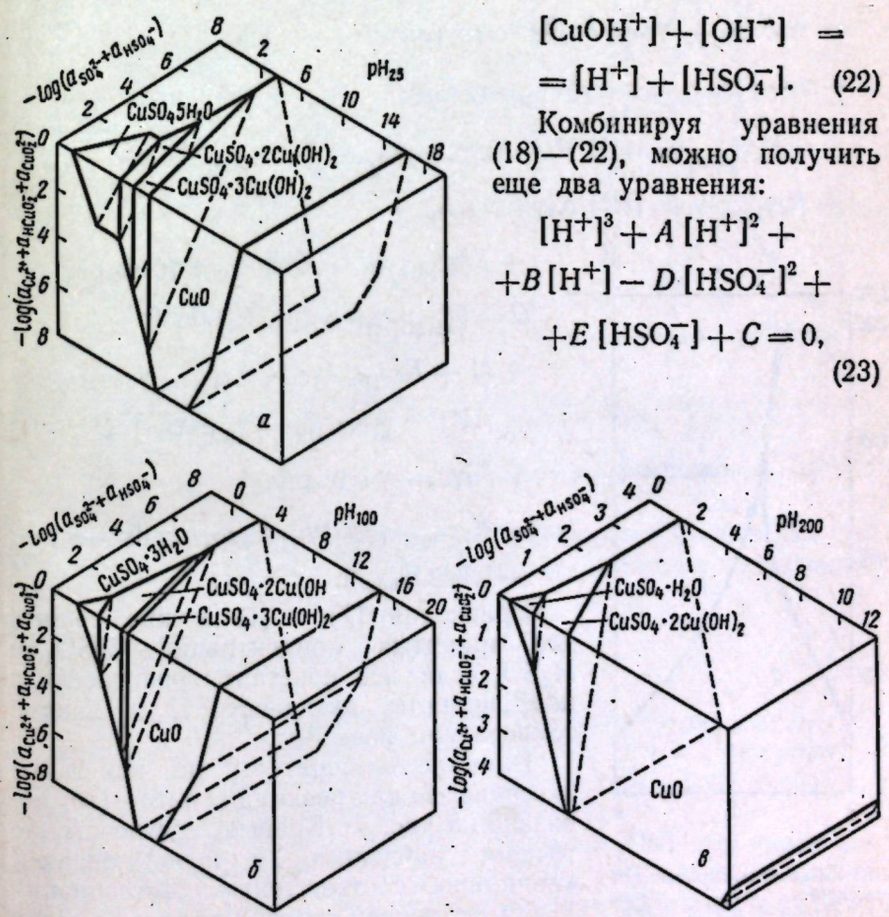


Рис. 3. Трехмерная диаграмма системы $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O при 25° С (*а*), 100° С (*б*) и 200° С (*в*)

$$-[H_2SO_{4\,общ}][H^+]^2 + K[H^+] + F[HSO_4^-]^2 + G[HSO_4^-] = 0, \quad (24)$$

где

$$A = 2[Cu_{общ}] + K_4\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{H^+}\gamma_{CuOH^+},$$

$$B = K_4\gamma_{Cu^{2+}}[Cu_{общ}] - K_w/\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-},$$

$$C = -K_4K_w\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{OH^-}\gamma_{H^+}^2\gamma_{CuOH^+},$$

$$D = -2(K_2^2\gamma_{HSO_4^-}^2\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{H^+}^2\gamma_{SO_4^{2-}}\gamma_{CuSO_4}K_3) -$$

$$-(K_2\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{Cu^{2+}}/K_3\gamma_{H^+}\gamma_{CuSO_4})[H^+],$$

$$E = (K_2\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{H^+}\gamma_{CuSO_4}K_3 - 1)[H^+]^2 -$$

$$-(K_4\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{CuOH^+}\gamma_{H^+}) + (2K_2\gamma_{HSO_4^-}/\gamma_{SO_4^{2-}}\gamma_{H^+})[H^+] -$$

$$-K_2K_w\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{Cu^{2+}}/K_3\gamma_{H^+}^2\gamma_{CuSO_4}\gamma_{OH^-} -$$

$$-2K_2K_4\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{H^+}^2\gamma_{SO_4^{2-}}\gamma_{CuOH^+},$$

$$F = K_2\gamma_{HSO_4^-}^2\gamma_{Cu^{2+}}[H^+]^2/K_1K_3\gamma_{CuSO_4}\gamma_{H_2SO_4} +$$

$$+ K_2\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{Cu^{2+}}[H^+]/K_3\gamma_{H^+}\gamma_{CuSO_4} +$$

$$+ K_2^2\gamma_{HSO_4^-}^2\gamma_{Cu^{2+}}/K_3\gamma_{H^+}^2\gamma_{SO_4^{2-}}\gamma_{CuSO_4},$$

$$G = (\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{H^+}/\gamma_{H_2SO_4}K_1)[H^+]^3 +$$

$$+ (1 + K_4\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{Cu^{2+}}/K_1\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{CuOH^+}) \times$$

$$\times [H^+]^2 + ((K_2\gamma_{HSO_4^-}/\gamma_{SO_4^{2-}}\gamma_{H^+}) +$$

$$+ K_4\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{H^+}\gamma_{CuOH^+} +$$

$$+ K_2\gamma_{HSO_4^-}\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{H^+}\gamma_{CuSO_4}K_3)([Cu_{общ}] -$$

$$-[H_2SO_{4\,общ}]).$$

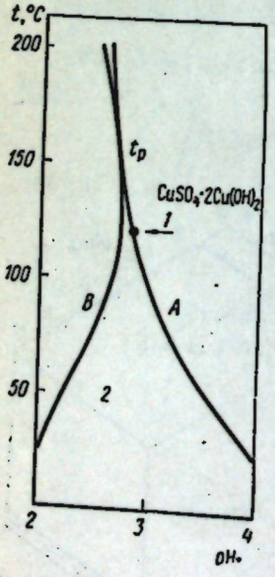


Рис. 4. Расчетные кривые для осаждения из раствора 0,1 М $CuSO_4$ + 0,01М H_2SO_4: *1* — экспериментальная точка осаждения; *2* — раствор

Уравнения (17) и (18) можно решить для принятых концентраций $CuSO_4$ и H_2SO_4, если все константы равновесия и коэффициенты активности для данной температуры известны.

Влияние температуры на константы диссоциации для реакций (1), (8)—(10) показано на рис. 5. Кривые построены по точкам, найденным с использованием «принципа соответствия». Диссоциация H_2SO_4 по первой ступени принята полной для рассматриваемого интервала pH.

Коэффициенты активности аниона HSO_4^- при комнатной температуре были рассчитаны по уравнению, приведенному в работе [45]:

$$-\log \gamma_{H^+}\gamma_{SO_4^{2-}}/\gamma_{HSO_4^-} = \frac{2{,}22\sqrt{I}}{1 + 0{,}555\sqrt{I}}, \quad (25)$$

коэффициенты активности при комнатной температуре для остальных ионных комплексов определяли с помощью «метода усредненного солевого состава» [44], а коэффициенты активности для повышенных температур рассчитывали с помощью уравнения Коббла [13]:

$$\log \gamma_{\pm}^{t_2} = \log \gamma_{\pm}^{25} - \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}(A_\gamma^{t_2} - A_\gamma^{25}). \quad (26)$$

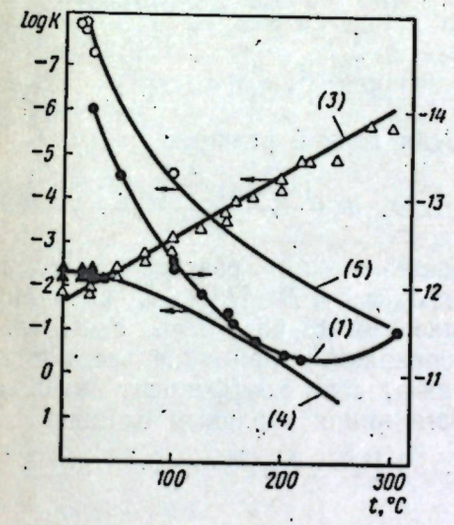


Рис. 5. Изменение log K с температурой для реакций (*1*), (*3*), (*4*) и (*5*). Данные взяты из работ [16, 54, 55]

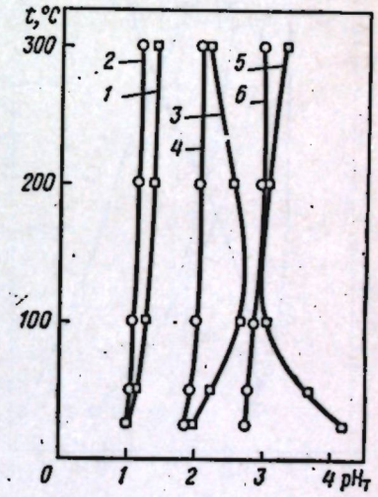


Рис. 6. Расчетные кривые t—pH для растворов $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O: *1* — 0,1М $CuSO_4$ + 0,1М H_2SO_4; *2* — 0,1М H_2SO_4; *3* — 0,1М $CuSO_4$ + 0,01М H_2SO_4; *4* — 0,01М H_2SO_4; *5* — 0,1М $CuSO_4$; *6* — 0,001М H_2SO_4

Была рассчитана зависимость pH от температуры для 0,1 М, 0,01 М и 0,001 М растворов H_2SO_4, а также для 0,1 М раствора $CuSO_4$ без добавки кислоты и с добавками 0,1 М и 0,01 М H_2SO_4. Результаты расчетов представлены на рис. 6.

В большинстве случаев попытки рассчитать pH при повышенных температурах были неудачными из-за отсутствия исходных данных, а также потому, что в системах обычно протекает слишком много ионных реакций, чтобы их можно было представить в виде небольшого числа реакций диссоциации. Приблизительно значения pH растворов сульфатов переходных металлов при

повышенных температурах можно найти, исходя из следующих соображений.

Растворы при повышенных температурах обычно гидролизуются сильнее, что приводит к понижению pH. Однако реакция сульфат—бисульфат имеет обратную температурную зависимость, вследствие чего в этих растворах при повышении температуры pH повышается. Для сульфатных растворов с pH от 0 до 4 изменение pH с температурой можно считать результатом двух реакций:

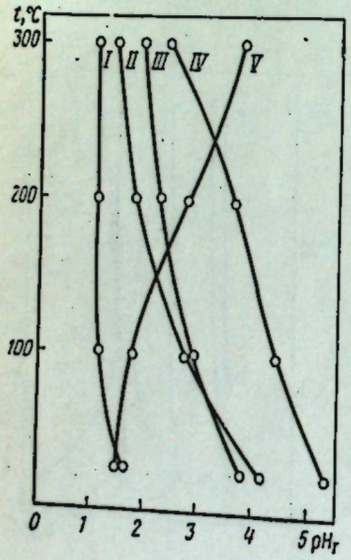


Рис. 7. Расчетные соотношения t—pH для индивидуальных ионных реакций (32)—(35):
I—V — реакции (32)—(35) соответственно

$$Me^{n+} + H_2O \overset{K_m}{\rightleftarrows} Me(OH)^{n-1} + H^+, \quad (27)$$

$$HSO_4^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} SO_4^{2-} + H^+. \quad (28)$$

Для первой реакции

$$K_m = \frac{[Me(OH)^{n-1}][H^+]}{[Me^{n+}]}, \quad (29)$$

поэтому для растворов, содержащих 0,1 М $[Me_{общ}]$, величину pH можно рассчитать с использованием «принципа соответствия», если коэффициент активности принять равным единице

$$[H^+]^2 + K_m[H^+] - 0{,}1K_m = 0. \quad (30)$$

Аналогичным образом можно оценить влияние реакции сульфат—бисульфат на величину pH.

На рис. 7 показано влияние температуры на pH для ряда ионных растворов 0,1 М концентрации, рассчитанное по упрощенному методу. При этом рассматривались следующие реакции:

$$HSO_4^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} SO_4^{2-} + H^+, \quad (31)$$

$$Cu^{2+} + H_2O \overset{K_4}{\rightleftarrows} Cu(OH)^+ + H^+, \quad (32)$$

$$Ni^{2+} + H_2O \overset{K_5}{\rightleftarrows} Ni(OH)^+ + H^+, \quad (33)$$

$$Fe^{2+} + H_2O \overset{K_6}{\rightleftarrows} Fe(OH)^+ + H^+, \quad (34)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \overset{K_7}{\rightleftarrows} Fe(OH)^{2+} + H^+, \quad (35)$$

$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \overset{K_8}{\rightleftarrows} Fe(OH)_2^+ + H^+. \quad (36)$$

Для оценки изменения pH для 0,1 М растворов сульфатов металлов анионные и катионные кривые, приведенные на рис. 7,

следует объединить. Если в систему добавлена серная кислота, то кривая сульфат—бисульфат переместится в соответствии с ее концентрацией. Ниже приведены рассчитанные значения констант равновесия (—log K) для реакций (31 — (36) в зависимости от температуры:

t, °C	pK_2	pK_4	pK_5	pK_6	pK_7	pK_8
25	—1,89	—7,34	—9,67	—6,63	—2,17	—5,00
100	—3,01	—4,59	—7,84	—4,91	—0,71	—3,78
200	—4,49	—2,49	—6,22	—3,48	—0,39	—2,37
300	—6,20	—1,13	—4,25	—2,25	1,02	—2,03

Экспериментальное определение влияния температуры на pH для кислых растворов сульфата меди (II). Для проверки расчетных данных о влиянии температуры на pH растворов сульфата меди провели некоторые измерения со стеклянным электродом. Стеклянный электрод сначала калибровали по 0,1; 0,01 и 0,001 М раствором HCl до температуры 100° С. При калибровке пользовались величинами констант равновесия и коэффициентов активности для диссоциации соляной кислоты, приведенными в работах [46—48]. Результаты экспериментов при 100° С представлены на рис. 8, из которого следует, что по крайней мере при указанной температуре экспериментальные кривые вполне согласуются с расчетными кривыми, приведенными на рис. 6.

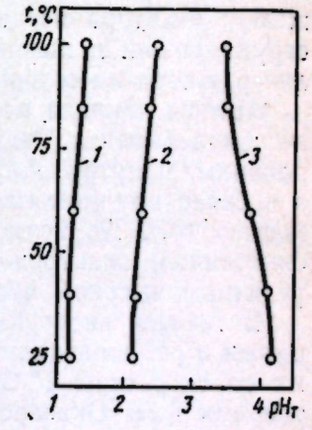


Рис. 8. Экспериментальные кривые t — pH для растворов $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O:
1 — 0,1М $CuSO_4$ + 0,1М H_2SO_4;
2 — 0,1М $CuSO_4$ + 0,01М H_2SO_4;
3 — 0,1М $CuSO_4$

Прогноз термического осаждения. Теоретическое предсказание возможности термического осаждения из водных растворов можно сделать, рассмотрев влияние температуры на pH совместно для двух реакций A и B (см. рис. 4). Осаждение будет наблюдаться в точке пересечения двух кривых. Осаждение можно предсказать, рассмотрев сразу совместно две реакции, однако в предыдущем разделе для ясности два эффекта были рассмотрены раздельно.

Кривые на рис. 4 в действительности показывают рассчитанное соотношение температура — pH для раствора 0,1 М $CuSO_4$ + + 0,01 М H_2SO_4. Реакция A — это кривая 2 из рис. 6, а реакция B получена по точкам, взятым для соответствующих концентраций меди и сульфата из рис. 3.

Ниже указывается, что экспериментальная температура осаждения для этого раствора составляет 122° С. На границе (см. рис. 6) можно видеть, что две расчетные линии очень близки к пересечению приблизительно при этой температуре. Это свидетельствует о точности теоретического прогноза.

Изложенные ниже эксперименты были предприняты для уточнения фазовых соотношений, которые могли бы быть использованы при построении диаграмм температура — pH. При изучении фазовых равновесий чаще всего используют метод прямого определения состава фаз. Этот метод является наиболее надежным. Границы существования фаз определяют путем анализа продуктов реакций в серии экспериментов с переменными концентрациями реагентов. Эксперименты проводят чаще всего следующим образом. Содержимое реактора выдерживают при постоянном объеме в течение времени, достаточного для установления равновесия, после чего реактор быстро охлаждают, и твердые фазы в содержимом реактора исследуют различными оптическими, рентгеноструктурными и химическими методами. Производят также анализ раствора на содержание растворенных веществ.

Авторы доклада использовали следующую методику проведения эксперимента. Растворы известного состава нагревали в облицованных изнутри стеклом металлических трубках емкостью 50 мл, а в более крупном масштабе — в металлических автоклавах емкостью 1 л. По возможности, кислотность растворов измеряли стеклянным электродом. Для всех экспериментов использовали реактивы высокой чистоты и деионизованную воду.

В первых экспериментах растворы с известными концентрациями и pH помещали в стеклянные пробирки и затем нагревали их со скоростью 1° С в минуту. Отмечали моменты появления твердых фаз. Оказалось, что границы появления твердых фаз, определенные по этому методу, не отвечают условиям равновесия. В последующих экспериментах растворы нагревали до известной температуры выше точки осаждения, некоторое время выдерживали при этой температуре и затем отбирали пробы растворов для определения концентрации и pH. Твердые фазы в последующем идентифицировали на порошкообразных пробах рентгенодифракционным методом. Условия равновесия для заданных концентраций определяли путем интерполяции экспериментальных данных. Таким путем получили равновесные кривые (рис. 9—13). Эти кривые очерчивают области существования твердой и водной фаз. Обозначения на каждом участке диаграммы указывают на состав твердой фазы. Необходимо отметить, что pH определено при 25° С, так что для нахождения температуры осаждения из какого-либо раствора нужно проводить вертикальные линии.

Система $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O. На рис. 9 приведена фазовая диаграмма для этой системы, найденная указанным выше методом. Осаждающаяся из растворов с низкими pH при температурах выше 90° С твердая фаза идентифицируется как хорошо кристаллизованный антлерит [$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$]. При более низких температурах и более высоких pH образуется светлый зеленовато-голубой брошантит [$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$].

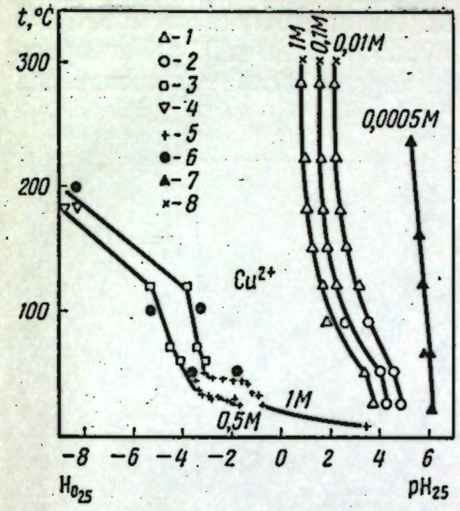


Рис. 9. Равновесная диаграмма t—pH для осаждения в системе $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O:
1 — $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$; *2* — $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$; *3* — $CuSO_4 \cdot H_2O$; *4* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *5* — $CuSO_4$; *6* — данные Позняка [52]; *7* — CuO; *8* — данные Маршалла [53]

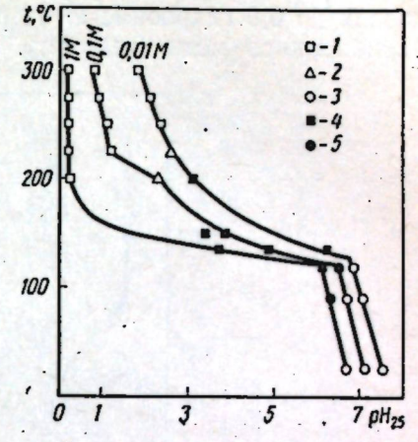


Рис. 10. Равновесная диаграмма t—pH_{25} для системы $NiSO_4$—H_2SO_4—H_2O:
1 — $NiSO_4 \cdot H_2O$ [54]; *2* — $2NiSO_4 \cdot Ni(OH)_2$ и $2NiSO_4 \cdot 3Ni(OH)_2$; *3* — $Ni(OH)_2$; *4* — соединение I; *5* — соединение II

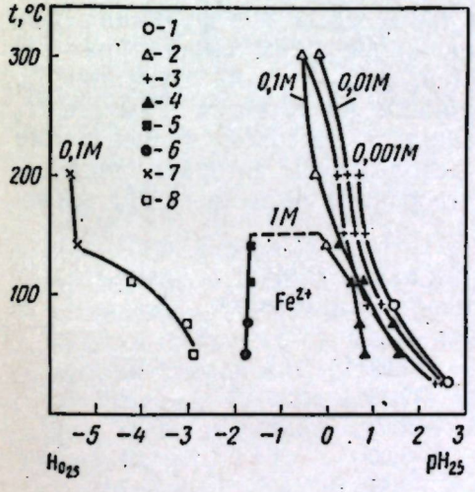


Рис. 11. Равновесная диаграмма t—pH для осаждения из 0,1 и 0,01М растворов в системах $Fe_2(SO_4)_3$—H_2O и $Fe_2(SO_4)_3$—Na_2SO_4—H_2SO_4—H_2O:
1 — FeOOH; *2* — $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$; *3* — $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$; *4* — $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ [54]; *5* — $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 6H_2O$ [54]; *6* — $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7H_2O$ [54]; *7* — $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3$ [54]; *8* — $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ [54]

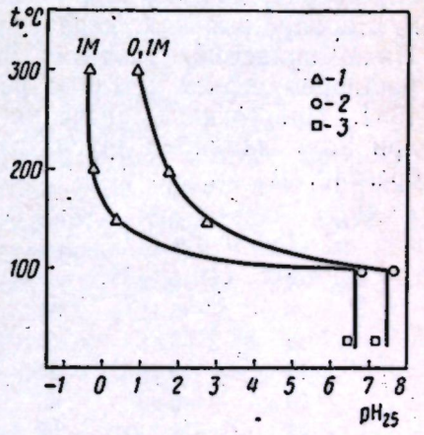


Рис. 12. Равновесная диаграмма t—pH_{25} для осаждения в системе $FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O:
1 — $FeSO_4 \cdot H_2O$; *2* — $FeSO_4 \cdot 4H_2O$; *3* — $Fe(OH)_2$ (?)

Часто упоминаемая в литературе $Cu(OH)_2$ при проведении данного исследования не встречалась. Из выдержанного в течение 3 мес при 25° С 0,001 М раствора сульфата меди (II), pH которого довели до 6,0 гидроокисью натрия, хорошо выкристаллизовалась черная окись меди (тенорит).

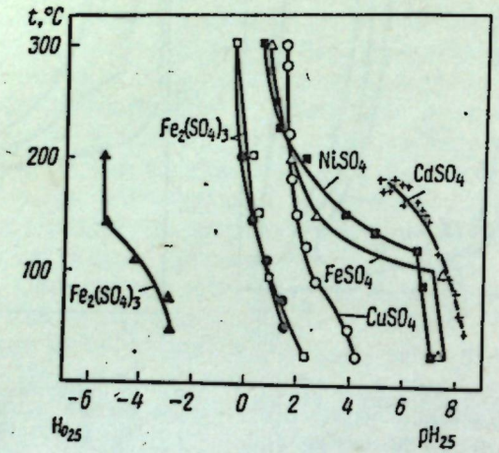


Рис. 13. Равновесные температуры осаждения для различных растворов при 0,1 М концентрации

В концентрированных кислотных растворах устойчивы гидраты сульфата меди (II). Для таких растворов функция pH не определена, поэтому для расширения диаграмм температура—pH в сторону высоких кислотностей использовали функцию H_0. Ниже приведены значения функции кислотности Гаммета H_0 растворов серной кислоты различной массовой концентрации [55]. Приведенные значения использованы авторами доклада, при этом влиянием других растворенных веществ на H_0 пренебрегали.

H_2SO_4, % (по массе)	$H_0^{25°C}$	H_2SO_4, % (по массе)	$H_0^{25°C}$	H_2SO_4, % (по массе)	$H_0^{25°C}$
4	0,22				
8	—0,18	36	—2,09	64	—4,85
12	—0,46	40	—2,39	68	—5,39
16	—0,73	44	—2,69	72	—5,96
20	—0,99	48	—3,00	76	—6,54
24	—1,24	52	—3,44	80	—7,17
28	—1,49	56	—3,87	84	—7,79
32	—1,79	60	—4,35	88	—8,44

Система $NiSO_4$—H_2SO_4—H_2O (*рис. 10*). Эта система подробно изучена Маршаллом и др. [49] для температур выше 150° С. При низких температурах в области высоких pH (при корректировке pH едким натром) образуются три различных соединения. Одно

из этих соединений идентифицировано рентгено-дифракционным методом как гидроокись $Ni(OH)_2$, а два других идентифицировать этим методом не удалось. Рентгено-дифракционные данные для двух соединений приведены ниже:

Соединение I *

d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
10,12	84	4,05	25	2,56	34	2,16	32
5,91	18	3,40	53	2,51	43	2,12	30
5,44	22	3,09	32	2,48	30	2,03	71
5,10	100	2,93	30	2,43	36	1,90	30
4,66	22	2,82	23	2,39	32	1,74	27
4,35	28	2,70	50	2,34	46	1,71	32
4,21	24	2,64	37	2,26	34		

Соединение II

d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
11,63	46	5,07	85	2,94	77	2,23	100
10,28	42	4,15	54	2,74	62	1,99	58
8,04	46	3,93	62	2,56	68	1,97	54
6,81	73	3,85	73	2,46	58	1,54	46
5,79	50						

Система $Fe_2(SO_4)_3$—H_2SO_4—H_2O. На рис. 11 наряду с результатами настоящей работы представлены данные Позняка и Мервина [50]. Для показанных на рисунке областей идентифицировано несколько основных сульфатов.

Для выявления области осаждения $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (натриевого ярозита) было изучено влияние добавок ионов натрия. В растворы вводили серную кислоту в таком количестве, чтобы при нейтрализации ее едким натром до соответствующего pH в растворе получалось соотношение $3\,[Na^+] \geqslant [Fe^{3+}]$. Из раствора, содержащего 0,1 М раствор железа (III) натриевый ярозит осаждался так, как это показано на рис. 11, но только при pH_{25} ниже 0 (t = = 200° С). При более низких значениях pH и при температурах около 300° С образуется $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$, так же как и в растворах железа (III) без добавок натрия. Следует отметить, что область устойчивости натриевого ярозита очень близка к области устойчивости основного сульфата железа в отсутствие натрия (для аналогичных значений pH).

Твердый FeOOH (гетит) образуется в 0,001 М растворе железа (III) при температурах ниже 90° С (в растворах, содержащих Na^+).

Система $FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O. Кривые температура — pH для этой системы представлены на рис. 12. Все эксперименты с железом (II) выполнены при давлении водорода 2,1 ат для предотвращения окисления железа до трехвалентного состояния. В этой системе при высоких температурах образуются только моногидрат $FeSO_4 \cdot H_2O$ (жомолнокит) и тетрагидрат $FeSO_4 \cdot 4H_2O$. При

* Подобно соединению, описанному Маршаллом с сотр. [48].

25° С часто образуются гели от светло-серого до зеленого цвета (цвет является свидетельством загрязнения осадка трехвалентным железом).

Другие системы. Исследовано также термическое осаждение в других системах. Результаты обрабатывали в виде кривых температура — pH, представленных на рис. 13. Для того чтобы выявить области, где возможно разделение металлов, на рис. 13 приведены также некоторые кривые из рис. 9—12.

Выводы

Результаты экспериментов можно обрабатывать и представлять различными способами в соответствии с различными методами измерений. При этом строятся зависимости от тех переменных, влияние которых хотят подчеркнуть. Диаграммы потенциал—pH очень удобны для обобщения тех аспектов химического равновесия в водных растворах, которые нужны именно для гидрометаллургических исследований. Эти диаграммы можно видоизменить таким образом, чтобы они отражали различные аспекты поведения системы (например, концентрации различных компонентов, влияние температуры и давления), а также влияние дополнительных компонентов. Термическое осаждение в водных растворах удобно рассматривать с точки зрения термодинамики через соотношение температура — pH. В системах с растворами кислот (в частности, серной кислоты), где уровень кислотности превышает пределы, охватываемые измерениями pH, степень кислотности можно выражать с помощью кислотной функции и строить диаграммы в координатах температура — H_0. Для растворов с не высокой концентрацией можно допустить, что активность воды равна единице, но во многих случаях при построении таких диаграмм требуются более точные расчеты.

В настоящей работе показано, что условия термического осаждения для простых систем прогнозируются достаточно точно. Результаты таких прогнозов использованы для определения возможностей и условий высокотемпературного разделения компонентов раствора.

Некоторые предложения [1, 50] по разделению в водных растворах при высоких температурах были основаны на неверной интерпретации данных о растворимости [1], что может привести к значительным ошибкам. Так, в работе Герлаха и Паулека [51] растворимости сульфатов металлов представлены в виде графиков температурной зависимости (рис. 14). Если судить по этим графикам, то при нагревании растворов, содержащих сульфаты железа, никеля и меди в 1 М концентрации, должны выделяться твердые гидратированные сульфаты при температурах 130, 170 и 285° С соответственно. Однако, как показали, авторы, из этих растворов выделяются основные сульфаты и при значительно более низких

[1] Пат. (США), № 2780530, 1957.

температурах (114, 140 и 50° С соответственно). Причины такого расхождения заключаются в различной кислотности растворов. В работе Герлаха и Паулека концентрация в условиях осаждения была очень большой (4—5 М), а значит, и кислотность была высокой. Такое расхождение в способах интерпретации данных о растворимости подчеркивает необходимость введения параметра кислотности (pH, H_0 и т. д.) для построения диаграмм растворимости или осаждения.

Диаграммы температура—pH, приведенные в данной работе, в другие диаграммы такого рода, полученные авторами, определяют направление продолжения работ по разделению в сульфатных растворах. Возможность разделения меди, никеля и железа стала очевидной, и эксперименты по разделению меди и никеля, результаты которых будут опубликованы авторами, дают дополнительные доказательства возможности такого разделения. Возможность разделения железа и цинка была показана в промышленном масштабе фирмой «Электролит цинк Компани оф Австралия». В этой фирме на основании работы Хейга [9] был разработан ярозит-процесс, используемый в практике. Авторы в настоящее время исследуют процесс выделения цинка из растворов, содержащих медь, никель и хром. Показана и в настоящее время изучается дальше возможность разделения хрома и железа.

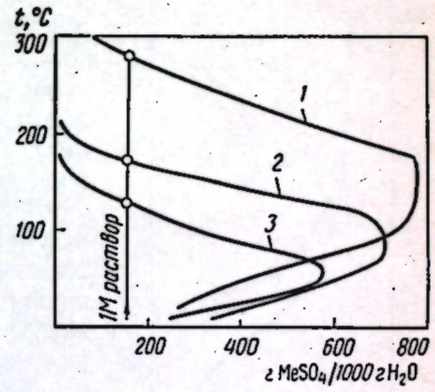


Рис. 14. Растворимость $CuSO_4$ (*1*), $NiSO_4$ (*2*) и $FeSO_4$ (*3*) в воде при повышенных температурах [51]

Образование основных сульфатов при термическом осаждении приводит к увеличению кислотности. Так, в случае растворов сульфата меди протекает следующая реакция:

$$3Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + 2HSO_4^- + 2H^+. \quad (37)$$

При нагревании раствора сульфата меди, моляльность которого равна 1 (pH = 3,4), величина pH изменяется сначала еще до осаждения, а затем — в результате осаждения основного сульфата. Ход изменения pH характеризует кривая *1* на рис. 15. «Равновесную» границу устойчивости твердой фазы — кривая *2*. Можно видеть, что условия существования раствора в точке начала осаждения находятся в области устойчивости твердой фазы. К концу реакции осаждения, продолжающейся около 2 ч, из раствора выделяется только около 40% меди, что объясняется кинетическими факторами. Изменение pH, естественно связанное с этой реакцией, также еще не заканчивается.

Чтобы увеличить полноту и скорость осаждения, следовало бы вводить щелочь для нейтрализации образующейся в результате реакции кислоты. Для этой цели можно применять каустическую соду или аммиак, но в некоторых случаях это приведет к образованию двойных солей аммония или натрия, как например, в растворах сульфата железа (III) в ярозит-процессе (см. область устойчивости фазы натриевого ярозита на рис. 11).

В настоящее время авторы изучают кинетику реакций осаждения. Здесь достаточно сказать, что для достижения равновесия может потребоваться 20 ч или более и что по этим причинам для полного осаждения нужно, чтобы состояние раствора соответствовало области существования твердой фазы, указанной на диаграмме температура—pH, и находилось далеко от границы ее существования.

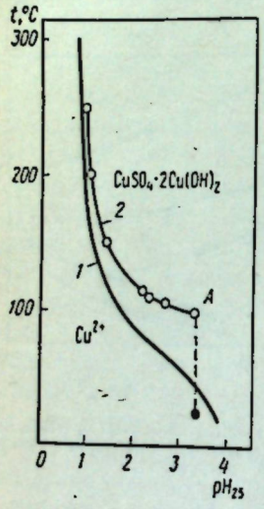


Рис. 15. Изменение pH и температуры в ходе реакции осаждения из 1 М раствора $CuSO_4$. Осаждение начинается в точке *A*

Для извлечения металлов из кислых растворов и их разделения часто применяют осаждение гидроокисей щелочью. Осадки гидроокисей очень часто представляют собой гелеобразные вещества со слабой кристалличностью. Их трудно фильтровать, они захватывают много воды и адсорбируют большое количество примесей. Для преодоления этих недостатков широко применяют осаждение при температурах вплоть до 100° С. При таких температурах обычно образуются более кристаллические и легко фильтрующиеся осадки, но для некоторых веществ проблемы загрязненности и плохой фильтруемости все же остаются. Показано, что при температурах выше 100° С происходит дальнейшее улучшение размеров частиц и фильтруемости осадков. Часто фазовые соотношения при повышенных температурах позволяют получать более полезные соединения и облегчают возможность разделения компонентов. Методы гомогенного и непрерывного осаждения позволяют лучше регулировать свойства частиц, и сочетание их с термическим осаждением значительно расширит сферу их применения.

Термическое осаждение может найти применение и в других областях технологии, в том числе при производстве смешанных окислов и твердых растворов, а также при нанесении на металлы покрытий с целью повышения поверхностной твердости или при получении измерительных электродов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Реакции, использованные при построении диаграммы для систем $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O (рис. 2—3).

I. Две водные формы:

$$H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-.$$

$$3H^+ + HCuO_2^- = Cu^{2+} + 2H_2O,$$

$$CuO_2^{2-} + H^+ = HCuO_2^-.$$

II. Твердые и водные формы:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O + H^+ = Cu^{2+} + HSO_4^- + 5H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 5H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O + H^+ = Cu^{2+} + HSO_4^- + 3H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O = Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 3H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O + H = Cu^{2+} + HSO_4^- + H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O = Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 4H^+ = 3Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 5H^+ = 3Cu^{2+} + HSO_4^- + 4H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 7H^+ = 4Cu^{2+} + HSO_4^- + 6H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 6H^+ = 4Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 6H_2O,$$

$$CuO + 2H^+ = Cu^{2+} + H_2O,$$

$$HCuO_2^- + H^+ = CuO + H_2O,$$

$$CuO_2^{2-} + 2H^+ = CuO + H_2O.$$

III. Две твердые формы:

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 11H_2O + 4H^+ = 3CuSO_4 \cdot 5H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2HSO_4^- + 11H_2O + 2H^+ = 3CuSO_4 \cdot 5H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 5H_2O + 4H^+ = 3CuSO_4 \cdot 3H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2HSO_4^- + 5H_2O + 2H^+ = 3CuSO_4 \cdot 3H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ = 3CuSO_4 \cdot H_2O + H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2HSO_4^- + 2H^+ = 3CuSO_4 \cdot H_2O + H_2O,$$

$$3CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ = 4CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2H_2O,$$

$$3CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + HSO_4^- + H^+ = 4CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2H_2O,$$

$$3CuO + HSO_4^- + H_2O + H^+ = CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2,$$

$$3CuO + SO_4^{2-} + H_2O + 2H^+ = CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2,$$

$$4CuO + SO_4^{2-} + 2H_2O + 2H^+ = CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2,$$

$$4CuO + HSO_4^- + 2H_2O + H^+ = CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2.$$

Список литературы

1. Derry R. — «Minerals Sci. Engng», 1972, v. 4 (I), p. 3—24.
2. Robins R. G. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1967, v. 29, p. 431—435.
3. Haigh C. J., Pickering R. W. The treatment of zinc plant residue at the Risdon works of the Electrolytic Zinc Company of Australia, Ldt., Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, Chapter 16, Cotterill C. H., Cigan J. M. eds., NY AIME, 1970, v. 2, p. 423—448.
4. Katsurai T. — «Kolloid Z.», 1933, v. 64 (3), p. 317—319.
5. Katsurai T. — «Kolloid Z.», 1960, v. 170 (1), p. 57—60.
6. Katsurai T., Uda M. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1970, v. 43, p. 3306—3307.
7. Robins R. G. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1966, v. 28, p. 119—123.
8. Stambaugh E. P. — «Batelle Technical Review», 1968, Feb., p. 3—7.
9. Haigh C. J. — «Proc. Aust. Inst. Min. Met.», 1967, No. 223, p. 49—56.
10. Davey P. T., Scott T. R. — «Aust. J. Appl. Sci.», 1962, v. 13, p. 229—241.
11. Swaddle T. W. e. a. — «Can. J. Chem.», 1971, v. 49, p. 2433—2441.
12. Katsurai T. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1971, v. 44, p. 3207.
13. Criss C. M., Cobble J. W. — «J. Am. Chem. Soc.», 1964, v. 86, p. 5385—5393.
14. Cobble J. W. — «Science», 1966, v. 152, p. 1479—1485.
15. Cobble J. W. Thermodynamics, in Eyring H., ed. Annual review of physical chemistry, p. 15—36 (Palo Alto, Calif., Ann. Rev. Inc. 1966).
16. Helgeson H. C. — «J. Phys. Chem.», 1967, v. 71, p. 3121—3136.
17. Helgeson H. C. — «Am. J. Sci.», 1969, v. 267, p. 729—804.
18. Pourbaix M. J. N. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions at 25° C, Oxford, Pergamon, 1966.
19. Wagman D. D. e. a. Selected values of chemical thermodynamic properties, NBS Technical Note 270, parts 1—6, NBS, Washington, 1966—1971.
20. Stull D. R. e. a. JANF Thermochemical tables, Midland, Michigan, Dow Chem. Co., 1965.
21. Barnes H. L., Kellerud G. — «Econ. Geol.», 1961, v. 56, p. 648—688.
22. Robins R. G. The production of UO_2 by hydrothermal reduction, Recent progress in research in chemical and extractive metallurgy, Aust. Inst. Min. Met. Conference, Sydney, 1965.
23. Robins R. G. — «J. Appl. Chem.», 1960, v. 16, p. 187—190.
24. Majima H., Peters E. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1966, v. 236, p. 1409—1413.
25. Robins R. G. The application of potential — pH diagrams to the production of reactions in pressure hydrothermal processes, Stevenage, Warren Spring Laboratory, LR80 (MS7), 1968.
26. Dyachkova I. B., Khodakovskiy I. L. — «Geochem. Interl.», 1968, v. 5 (6), p. 1108—1125.
27. Letowski F. Some equilibria relating to the reduction reactions under pressure in aqueous solutions of copper and nickel suphate (in Polish), Thesis, Wroclaw, 1968.
28. Niemiec J. e. a. The preparation of copper and nickel powder by the hydrogen reduction of their solutions (in German) Frieberger Forschungshefte, B, 1969, v. 128, p. 19—24.
29. Biernat R. J., Robins R. G. — «Electrochem. Acta», 1969, v. 14, p 809—820.
30. Sergeyeva E. I., Khodakovskiy I. L. — «Geochem. Interl.», 1969, v. 6 (4), p. 681—694.

31. Edenborough B. W., Robins R. G. — «Electrochem. Acta», 1969, v. 14, p. 1285—1295.
32. Lewis D. Studies of redox equilibria at elevated temperatures. I. The estimation of equilibrium conctants and standard potentials for aqueous systems up to 374° C, USAEC Report AE—377, 1969.
33. Townsend H. E. — «Corros. Sci.», 1970, v. 10 (5), p. 343—358.
34. Ashworth V., Boden P. J. — Corros. Sci.», 1970, v. 10 (10), p. 709—718.
35. Bardal E. — «Corros. Sci.», 1971, v. 11 (6), p. 371—382.
36. Brook P. A. — «Corros. Sci.», 1971 v. 11 (6), p. 389—396.
37. Ellis A. J., Giggenbach W. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1971, v. 35, p. 247—260.
38. Lowson R. T. Potential — pH diagrams at temperatures above 298K, Parts 1 and 2, Aust. Atom. Energy Comm., Report AAEC/E219, 1971.
39. Manning G. D., Melling J. Potential (Eh) — pH diagrams af elevated temperatures — a survey, Stevenage, Warren Spring Laboratory, LR128 (ME), 1971.
40. Khodakovskiy I. L. — «Geochem. Interl.», 1969, v. 6 (1), p. 29—34.
41. Bustorff A., Van Muylder J. — «Electrochem. Acta», 1964, v. 9, p. 607—612.
42. Letowski F., Niemiec J. — «Roczniki Chemii Ann. Soc. Pol.», 1966, v. 40, p. 1149—1157.
43. Ford R. J., Groves D. I., Klominsky J. — «Proc. Aust. Inst. Min. Met.», 1970, No. 235, p. 87—92.
44. Garrels R. M., Christ C. L. Solution minerals and equibria, Harper and Row., N.—Y., 1965.
45. Young T. F. — «Recond. Chem. Prag.», 1951, v. 12 (2), p. 81.
46. Greely R. S., Smith W. T., Lietzke M. H., Stoughton R. W. — «J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, p. 1445.
47. Ingraber O. V. — «Svensk Papperstidning», 1962, v. 65, p. 448.
48. Robinson R. A., Stokes R. H. — Electrolyte Solutions, Academic, N.—Y., 1955.
49. Marshall W. L. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1962, v. 24, p. 889.
50. Posnjak E., Merwin H. W. — «J. Am. Chem. Soc.», 1922, v. 44, p. 1965—1994.
51. Bruhn G., Gelach J., Pawlek F. — «Z. Anorg. Allgem. Chem.», 1965, v. 337, p. 68—79.
52. Posnjak E., Tunell G. — «Am. J. Sci.», 1929, v. 218, p. 1.
53. Marshall W. L., Gill J. S. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1961, v. 22, p. 115 — 132.
54. Sillen L. G., Martell A. E. Stability Constants, Special Publication No. 25, L., Chem. Soc., 1971.
55. Dobson J. V., Thirsk H. R. — «Electrochem. Acta», 1971, v. 16, p. 315—338.
56. Rochester C. H. Acidity functions, Academic, N.—Y., 1970.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

И. Г. Уоррен, Е. Девуйст [1] (*I. H. Warren, E. Devuyst*)

Металлы могут быть выщелочены из их окислов путем непосредственного взаимодействия с водными растворами кислот или щелочей или путем взаимодействия с одним из этих реагентов в при-

[1] Металлургический факультет Университета провинции Британская Колумбия, Ванкувер, Канада.

сутствии окислителя или восстановителя. К реакциям первого типа можно отнести, например, известный процесс Байера для получения окиси алюминия [1], а также ярозитный процесс извлечения цинка из феррита цинка [2], к реакциям второго типа — выщелачивание окислов урана раствором серной кислоты в присутствии кислорода [3] и выщелачивание двуокиси марганца раствором сернистой кислоты [4]. В последние годы было опубликовано много материалов по термодинамике металлов в системах окисел — водный раствор [5], однако кинетика и механизм реакций выщелачивания окислов исследовались только отрывочно, несмотря на важность этих вопросов для гидрометаллургии.

Баркин [6] в своем обзоре работ по химии гидрометаллургических процессов кратко касается вопросов кинетики выщелачивания окиси железа и закиси меди в растворах кислот и двуокиси урана в карбонатных растворах в присутствии кислорода. Хабаши [7] собрал обширную библиографию по выщелачиванию окислов, но не сделал никаких попыток критически рассмотреть и обобщить данные по кинетике и механизму выщелачивания.

В настоящем докладе рассматриваются данные ряда исследователей по выщелачиванию некоторых окислов металлов и результаты их исследований сравниваются с результатами, полученными авторами доклада и их сотрудниками. На основании всего этого обсуждаются физические и химические аспекты процесса выщелачивания.

Физические аспекты

Анизотропия выщелачивания. Главная трудность рассмотрения уже проведенных работ и попыток выведения на основании их результатов общих закономерностей механизма выщелачивания окислов металлов состоит в том, что ранее мало исследовалось выщелачивание монокристаллических окислов. Кроме того, эксперименты по выщелачиванию одних и тех же окислов разными исследователями проводились в неодинаковых условиях. Прайор и Эванс [8] определяли скорость выщелачивания частиц синтетической α-Fe_2O_3 при 25° С в растворах различных минеральных кислот и нашли, что скорость уменьшалась со временем, хотя в большинстве их опытов выщелачивалось менее 0,15% окисла. Считалось, что результаты Прайора и Эванса подтверждают предположение о том, что активными точками для выщелачивания являются дефекты (участки, занятые Fe^{2+}) и что поверхностный слой окисла имеет более высокую концентрацию таких дефектов, чем последующие слои. Однако Симнад и Смолуковский [9] в своих экспериментах, проведенных в несколько иных условиях, нашли, что скорость выщелачивания синтетической α-Fe_2O_3 в 1н, соляной кислоте при 30° С увеличивалась со временем и что протонное облучение увеличивало число дефектов, которые были активными точками выщелачивания. В противоположность предположению Прайора и Эванса [8] было высказано мнение о том, что дефекты

вблизи поверхности диффундируют и исчезают, а удаление поверхностного слоя с низкой концентрацией дефектов и последующее обнажение при выщелачивании слоев с более высокой концентрацией дефектов способствуют увеличению скорости выщелачивания. Азума и Каметани [10] также обнаружили увеличение скорости выщелачивания со временем в большинстве своих опытов по выщелачиванию образцов синтетической α-Fe_2O_3 в растворах различных минеральных кислот. В этих опытах выщелачивание осуществлялось практически до конца, и, так как в большинстве случаев оно велось при 25° С, продолжительность выщелачивания была очень большой (до 5000 ч). Азума и Каметани [10, 11], детально анализируя результаты своих опытов и используя графические зависимости логарифма степени извлечения железа от логарифма времени, выделили три стадии процесса выщелачивания. Первая стадия, которую нельзя заметить из-за очень высокой скорости при высокой температуре или при высокой концентрации кислоты, соответствует выщелачиванию всего лишь 0,5% окисла. На этой стадии степень извлечения железа пропорциональна времени в степени $^1/_3$, что приблизительно соответствует данным Прайора и Эванса [8]. На второй стадии, когда выщелачивается примерно до 30% железа, происходит увеличение скорости выщелачивания со временем, как это наблюдали Симнад и Смолуковский [9]. По мнению Азумы и Каметани [11], увеличение скорости на второй стадии связано с разрушением крупных агрегатов окислов на более мелкие в ходе выщелачивания. На конечной стадии скорость выщелачивания уменьшается со временем, как этого и можно ожидать в связи с уменьшением количества присутствующего материала.

В ранней работе Клея и Томаса [12] по выщелачиванию порошков синтетической водной окиси алюминия [$Al_2O_3(2{,}7 \div 2{,}9)H_2O$] показано, что скорость выщелачивания уменьшается со временем за весь период процесса выщелачивания. Было замечено, что абсолютные величины скоростей выщелачивания зависят как от условий приготовления окиси алюминия (температуры осаждения), так и от характера и концентрации используемой для выщелачивания кислоты. Хотя и не относятся к области выщелачивания окислов металлов, но все же представляют большой интерес результаты работы Бергмана с сотр. [13] по выщелачиванию измельченного кварца в разбавленной щелочи и плавиковой кислоте. Полученные ими кривые выщелачивания частиц кварца диаметром более 2 мкм характерны для процесса ускоряющегося выщелачивания, подобного процессу, который наблюдали Симнад и Смолуковский [9], а также Азума и Каметани [10] при работе с α-Fe_2O_3. Бергман с сотр. [13], исключив возможность автокатализа, на основании исследования выщелоченных поверхностей под электронным микроскопом высказал предположение о том, что увеличение скорости выщелачивания со временем можно объяснить анизотропией выщелачивания. Кеннеди

[14] в свое время приводил доводы в пользу более быстрого выщелачивания водой или плавиковой кислотой базовой плоскости кристалла кварца по сравнению с другими плоскостями. Бергманом [13] при исследовании выщелачивания частиц кварца диаметром менее 2 мкм было показано, что скорость выщелачивания первоначально уменьшается со временем. Он объяснил это выщелачиванием нарушенных слоев, относительная глубина которых у частиц диаметром 2 мкм больше, чем у частиц диаметром 4 мкм, а также тем, что выщелачивание этих нарушенных слоев происходило практически изотропно. Так как растворение кристалла —

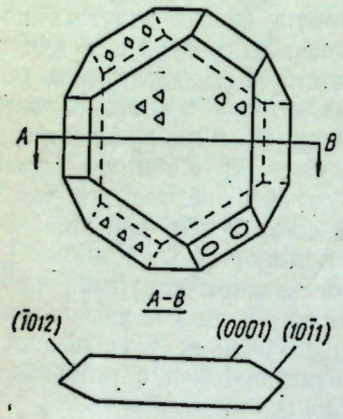


Рис. 1. Особенности роста из расплава кристалла корунда. Показана ориентация ямок травления, полученных на плоскостях (0001), (10$\bar{1}$1) и (1012) [15]

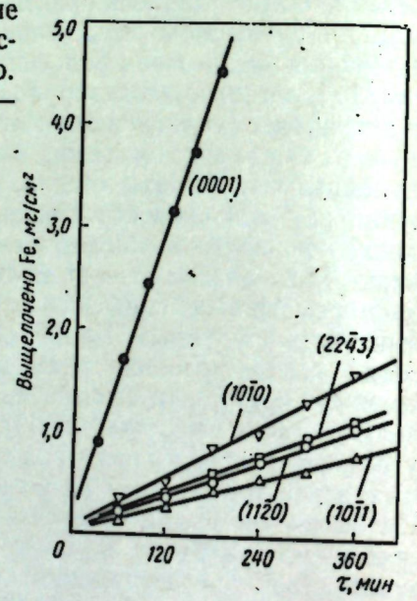


Рис. 2. Типичные кривые выщелачивания природного монокристалла гематита в 5 н. HCl при 85° С

процесс, обратный росту, то концепция об анизотропном и изотропном выщелачивании выглядит весьма логичной, поскольку важность кристаллической структуры в механизме роста кристалла известна уже в течение многих лет. Так, было показано [15], что рост из расплава кристаллов корунда α-Al_2O_3 происходит слоями, параллельными базовой (0001) плоскости, путем добавления слоев к ромбоэдрическим плоскостям (1011) и (1012) (рис. 1). Подобным же образом Синагава [16] установил, что рост кристаллов α-Fe_2O_3 происходит путем наращивания слоев, параллельных базовой плоскости, а также, и это очень важно, что травление кристаллов имеет обратный механизм. Связь между травлением и выщелачиванием хорошо демонстрируют опыты Чемпиона и Клеменса [15] и Дейвиля и Клингера [17] с кристаллами α-Al_2O_3. По данным Чемпиона и Клеменса, форма и ориентация ямок травления на кристаллах α-Al_2O_3 характерны для каждой плоскости, и ямки травления на плоскостях (0001) ориентированы относительно ребер, образованных пересечением базовых плоскостей и плоскостей (1010). По данным Дейвиля и Клингера, базовая плоскость α-Al_2O_3 выщелачивалась в кислотах в 40 раз быстрее, чем призматическая плоскость (1120).

Уоррен с сотр. [18] опубликовал работу, посвященную выщелачиванию монокристаллов α-Fe_2O_3 в соляной кислоте. В ней указывается, что скорость выщелачивания железа из различных плоскостей кристаллической решетки изменяется по меньшей мере на порядок (рис. 2) и что быстрее всего идет выщелачивание базовой плоскости, а медленнее всего плоскости (10$\bar{1}$1). При выщелачивании монокристалла α-Fe_2O_3 в виде шара образуются хорошо различимые грани (рис. 3).

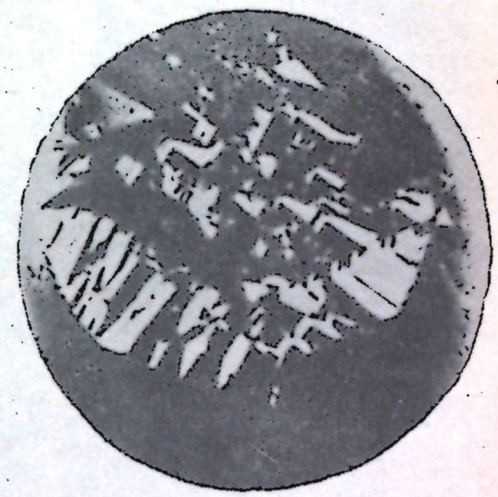


Рис. 3. Шар из монокристалла природного гематита после выщелачивания в 6н HCl при 95° С в течение 41 ч, ×10

Геймани с сотр. [19] показал, что растворение TiO_2 в форме рутила в различных расплавах и кислотах происходит также по анизотропному механизму. Расположение мест, подвергаемых выщелачиванию на данной плоскости, определяется, по-видимому, присутствием точечных и линейных дефектов. Томас [20, 21] отчетливо показал повышенную реакционную способность в местах дислокации при термическом разложении, химическом травлении и декорировании кристаллов.

Предположение о том, что степень анизотропии выщелачивания может зависеть от типа аниона выщелачивающей кислоты, было высказано Уорреном с сотр. [18] на основании работы с гематитом и Уорреном и Сурана [22] на основании исследований по выщелачиванию гетита. Это предположение было подтверждено для гематита (α-Fe_2O_3) при изучении под сканирующим электронным микроскопом базовой плоскости монокристалла минерала после выщелачивания в растворах хлорной и соляной кислот. После выщелачивания в 9 М растворе хлорной кислоты при 85° С в течение 5 сут на поверхности не было ямок травления (рис. 4 и 5). В противоположность этому выщелачивание в 6 М растворе соляной кислоты при 65° С в течение 10 мин, в результате которого в раствор перешло эквивалентное количество железа, сопровождалось очень неравномерным разъеданием поверхности, как это видно на рис. 6. Предпочтительное взаимодействие с растворите-

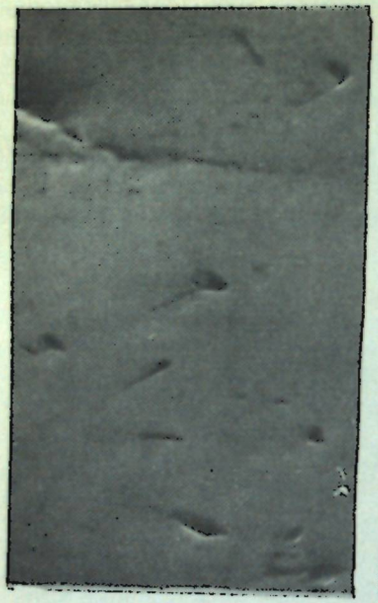


Рис. 4. Базовая плоскость монокристалла гематита перед выщелачиванием, ×2000

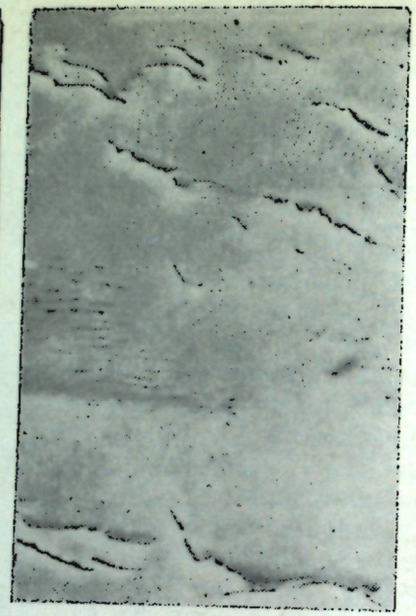


Рис. 5. Базовая плоскость монокристалла гематита после выщелачивания в 9М $HClO_4$ при 85° С в течение 5 сут, ×2000





Рис. 6. Базовая плоскость монокристалла гематита после выщелачивания при 65° С в 3 М HCl в течение 1 ч (*а*) и в 6 М HCl в течение 10 мин (*б*), ×2000

лем соответствующим образом ориентированных зерен полированных поликристаллических поверхностей как гематита, так и гетита было продемонстрировано в работе Роча [23], который показал, что это приводит к появлению характерных красных и желтых пористых слоев невыщелоченных зерен соответствующих окислов. Эффект ускорения, обнаруженный ранее при выщелачивании гематита другими исследователями, и при выщелачивании

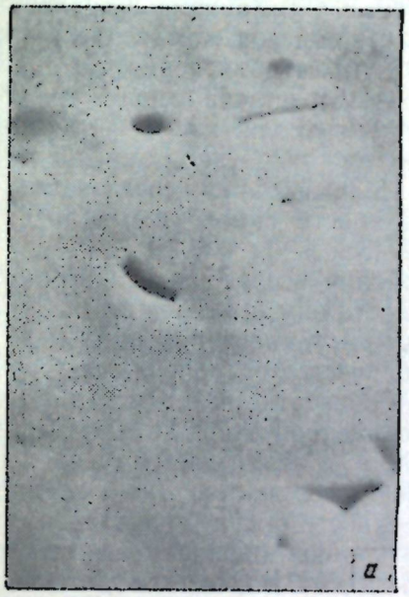




Рис. 7. Поликристаллический гематит перед выщелачиванием (*а*) и после выщелачивания в горячей фосфорной кислоте в течение 10 мин (*б*), ×4000

гетита — Уорреном и Сураной [22], был приписан Уорреном и Рочем [24] предпочтительному выщелачиванию соответствующим образом ориентированных зерен в частице, ведущему или к разрушению данной частицы, как это предполагали Азума и Каметани [11], или, возможно, к раскрытию прилегающего слоя с большей величиной поверхности. Характерные особенности этого слоя хорошо видны на микрофотографиях частично выщелоченной поверхности поликристаллического гематита (рис. 7). Протекание процесса выщелачивания с ускорением или по линейному закону зависит, по-видимому, от соотношения между размерами зерен и выщелачиваемой частицы [24].

Снижение скорости, обнаруженное Прайором и Эвансом [8] и Азумой и Каметани [10], на самых начальных стадиях выщелачивания гематита, по-видимому, было вызвано явлением, совершенно не связанным с анизотропией выщелачивания, и скорее всего наличием слоя, имеющего высокую концентрацию дефектов,

как это предполагали Симанд и Смолуковский [9], аналогично предположению Бергмана с сотр. [13] о существовании нарушенного слоя на поверхности частиц измельченного кварца. Проссер [25] в общем обзоре влияния минералогических факторов на скорость химического взаимодействия минералов отмечает возможность влияния механической обработки на выщелачивание.

Гидратация и дегидратация поверхности окислов

Поскольку первой ступенью общего механизма выщелачивания является гидратация поверхности окислов, как это было предложено Маккеем и Удсвортом [26] для объяснения механизма выщелачивания UO_2 в разбавленном растворе серной кислоты в присутствии кислорода и Уорреном и Сураной [22] — для механизма выщелачивания гетита, кинетика гидратации окислов представляет значительный интерес. Полный обзор исследований по гидратации и дегидратации поверхности окислов, выполненных до 1967 г., составлен Хайром [27].

Перри и Ганнан [28] на основании исследования инфракрасных спектров нашли, что поверхность окиси алюминия, полученной путем прокаливания γ-Al_2O_3 при температуре выше 800° С, все еще удерживает некоторое количество гидроксильных групп, но их число не увеличивается при обработке поверхности парами воды. Однако при нагревании прокаленной окиси до 300° С в присутствии воды происходит реакция и наблюдается увеличение числа гидроксильных групп на поверхности. Гидроксильные группы, присутствующие на поверхности окиси, прокаленной при 800° С, были подразделены на пять типов в зависимости от числа ближайших соседей в структуре окиси [29]. Оказалось, что гидроксильные группы локализованы на этих особых участках поверхности, и, по-видимому, ведут себя подобно гидроксильным группам, которые получаются на поверхности окиси кремния, прокаленной при температуре выше 400° С. Было установлено [30, 31], что вокруг этих изолированных гидроксилов группируются молекулы воды, не вступая во взаимодействие с соседними силанольными группами.

Беланский и Седзимир [32], исследуя адсорбцию паров воды на бемите, прокаленном при температуре 500—1300° С, показали что скорость адсорбции воды снижается по мере повышения температуры прокаливания, и при температуре 1100—1300° С получается окись (α-Al_2O_3) с практически гидрофобной поверхностью, как это следует из рис. 8. Интересно, что α-Al_2O_3, как это было показано экспериментально, является очень стойкой по отношению к выщелачиванию растворами серной и соляной кислот [33]. При выщелачивании окиси алюминия крупностью —0,21 + 0,1 мм 6 М раствором соляной кислоты при 80° С за 4 ч в раствор перешло менее 0,02% алюминия [33].

В противоположность поведению окислов алюминия и кремния окись железа, дегидратированная прокаливанием, хорошо реагирует с водой. Было высказано предположение [34], что реакция протекает путем взаимодействия на поверхности группы Fe—O с молекулой воды, в результате чего образуются две поверхностные гидроксильные группы. Прокаленный гематит ведет себя и при выщелачивании также совершенно по-иному, чем прокаленная окись алюминия. Выщелачивание прокаленного гематита в условиях, указанных выше для окиси алюминия, сопровождается переходом в раствор очень большого количества железа. Хотя на скорость выщелачивания могут оказывать влияние и некоторые другие факторы, такие, например, как способность ионов хлорида образовывать прочные комплексы с ионами трехвалентного железа, а не с ионами алюминия [35], приведенные выше данные свидетельствуют о том, что общая скорость выщелачивания окиси алюминия, прокаленной при высокой температуре, по-видимому, определяется кинетикой гидроксилирования. Вопрос о том, является ли гидроксилирование поверхности окисла во всех случаях важной предварительной стадией процесса выщелачивания, остается пока открытым. Уодсворт и Уэйдиа [36], например, предложили механизм выщелачивания куприта (Cu_2O) в растворе серной кислоты, согласующийся с результатами их экспериментов и предусматривающий адсорбцию недиссоциированной H_2SO_4 путем образования ионной пары на негидроксилированной и незаряженной поверхности. Аналогичным образом Коуч [37], исследуя процесс выщелачивания окиси бериллия (BeO), предложил механизм, включающий адсорбцию по методу образования ионной пары на незаряженной поверхности окисла.

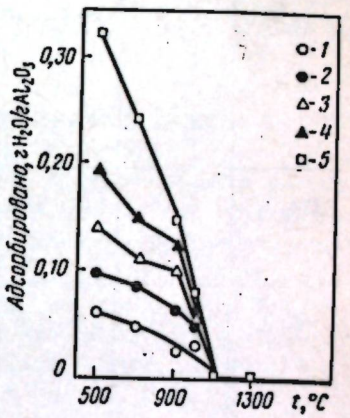


Рис. 8. Адсорбция паров воды на окиси алюминия, прокаленной при температурах от 500 до 1300° С [34]. Продолжительность прокаливания 4 ч, продолжительность адсорбции 0,5 ч (*1*), 4 ч (*2*), 12 ч (*3*), 25 ч (*4*), 176 ч (*5*)

Точка нулевого заряда. Хорошо известно, что гидроксилированные поверхности окислов имеют отрицательные и положительные заряды и действуют как катионо- или анионообменники в зависимости от pH электролита, в который они погружены [38], в соответствии со следующими общими уравнениями:

$$-MeOH + H^+ \rightarrow -MeOH_2^+ \rightleftarrows -Me^+ + H_2O, \quad (1)$$

$$-MeOH + OH^- \rightarrow -Me(OH)_2^- \rightleftarrows -MeO^- + H_2O. \quad (2)$$

Проведено большое число исследований по определению влияния различных факторов, таких, например, как структура кристалла, на значение pH раствора, при котором общий заряд

Таблица 1

ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛОВ

Общая формула окисла	Координация	т. н. з. (pH)	Структура	Примеры т. н. з. (при ~25° С)
Me_2O	2—4	>11,5	Октаэдрическая	Cu_2O
MeO	6—6	8,5—12,5	Кубическая	MgO, 12,4
			»	CdO, 10,4
			»	NiO, 10,3
			»	CuO, 9,5
	4—4		Гексагональная	ZnO, 9—10
Me_2O_3	6—4	6,5—10,4	Гексагональная	α-Al_2O_3, 6,5—9,5
			Ромбоэдрическая	α-Fe_2O_3, 8,5
			»	α-Cr_2O_3, 7,0
MeO_2	8—4	0—7,5	Кубическая	UO_2, 3,5—6,5
			»	ThO_2, 8,5—11
			Моноклинная	ZrO_2, 4—6,7
	6—3		Тетрагональная	TiO_2, 4,7
			»	SnO_2, 5,5
			»	β-MnO_2, 7,0
	4—2		Гексагональная	α-SiO_2, 2,2
MeO_3	6—2	<0,5	Ромбоэдрическая	WO_3, 0,5

поверхности окисла равен нулю. Такое значение pH называется точкой нулевого заряда (т. н. з.) или изоэлектрической точкой. В табл. 1 приведен ряд значений т. н. з. по данным работы [39].

Образование заряда на поверхности окислов является составной частью механизма процесса выщелачивания, предложенного некоторыми авторами для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей. Маккей и Уодсворт [26] при исследовании кислотного автоклавного выщелачивания двуокиси урана с использованием в качестве окислителя кислорода высказали предположение об адсорбции кислорода на незаряженной гидроксилированной поверхности данного окисла. Предложенный ими механизм состоял из следующих стадий, среди которых стадия окисления [уравнение (5)] была самой медленной:

Быстрый процесс гидроксилирования вновь обнаженной поверхности

$$\Big|_{\text{п}} UO_2 + H_2O \rightarrow \Big|_{\text{п}} OU\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad (3)$$

Обратимый процесс в состоянии равновесия

$$\Big|_{\text{п}} OU\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \overset{K_2}{\rightleftarrows} \Big|_{\text{п}} OU\begin{matrix}O^-\\O^-\end{matrix} + 2H^+ \qquad (4)$$

$$\Big|_{\text{п}} OU\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + O_{2aq} \xrightarrow{k'} \Big|_{\text{п}} \text{активированный комплекс} \Big| \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\Big|_{\text{п}} = \text{поверхность окисла}\right) + UO_2^{2+} + HO_2^- + OH^-. \qquad (5)$$

Поскольку данный механизм предусматривает адсорбцию кислорода на нейтральной гидроксилированной поверхности UO_2, то, учитывая, что эта поверхность может быть заряжена за счет протекания процесса, описываемого уравнением (2), уравнение скорости должно обязательно включать член, характеризующий равновесное состояние (4). Маккей и Уодсворт использовали в качестве выщелачивающего реагента разбавленную кислоту и проводили свои опыты при высоких температурах (>200° С), поэтому можно с достаточным основанием приписать поверхности двуокиси урана отрицательный заряд, а не положительный, что можно было предположить на основании данных о т. н. з. для UO_2 при комнатной температуре (см. табл. 1). Однако при повышенных кислотностях можно ожидать протонирования поверхности UO_2 с вытекающим отсюда выводом о возможности прохождения величины скорости выщелачивания через максимум (при т. н. з., соответствующей температуре опытов).

Пирсон и Уодсворт [40], а также Питерс и Халперн [40] в опытах по карбонатному выщелачиванию соответственно UO_2 и U_3O_8 считали взаимодействие кислорода, адсорбированного на негидроксилированной и незаряженной поверхности окислов, с ураном, находящимся в низшем валентном состоянии, стадией, определяющей скорость процесса. Это не противоречит концепции о гидроксилировании и образовании заряда на поверхности окислов, так как при карбонатном выщелачивании изменение pH может быть очень небольшим, а значение pH может быть настолько далеким от т. н. з. окислов, что соотношение величин заряженных и незаряженных поверхностей будет практически постоянным. В исследованиях по выщелачиванию гетита Уоррен и Монгемиус [42] для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей предложили механизм, включающий быстрое гидроксилирование и протонирование поверхности с последующей быстрой адсорбцией анионов на протонированных участках. Для процесса восстановительного выщелачивания MnO_2 раствором карбамата аммония в присутствии гидразина Уоррен и

Девуйст [43] предложили механизм, состоящий из следующих стадий:

$$|_{\text{п}}\,MnO_2\cdot MnO_2 + H_2O \rightleftarrows |_{\text{п}}\,MnO_2\cdot MnO_2\cdot H_2O. \qquad (6)$$

Поскольку Хили с сотр. [44] показал, что т. н. з. для β-MnO_2 находится примерно при pH = 7, то второй стадией может быть:

$$|_{\text{п}}\,MnO_2\cdot MnO\cdot H_2O \rightleftarrows |_{\text{п}}\,MnO_2\cdot MnO_2OH^- + H^+. \qquad (7)$$

Отрицательно заряженная поверхность может затем адсорбировать катионы гидразина:

$$|_{\text{п}}\,MnO_2\cdot MnO_2OH^- + N_2H_5^+ \rightleftarrows |_{\text{п}}\,MnO_2\cdot MnO_2OH\cdot N_2H_5. \qquad (8)$$

Таким образом, хотя в некоторых случаях для объяснения механизма выщелачивания можно и не прибегать к постулированию гидроксилирования и последующего заряжения поверхности окислов, не менее очевидно также и то, что если гидроксилирование все же происходит, то заряжение поверхности необходимо принимать во внимание при объяснении как адсорбции, так и образования активных участков для выщелачивания. Роль т. н. з. при выщелачивании трудно определить без получения дополнительных данных по кинетике гидроксилирования поверхности окислов и без проведения экспериментов по выщелачиванию в более широком диапазоне pH, как это было отмечено выше для UO_2.

Химические аспекты

Непосредственное растворение окислов в растворах неорганических кислот. Исследование выщелачивания гетита и гематита в растворах хлорной, серной и соляной кислот показало по данным ряда авторов, что скорость выщелачивания этих окислов увеличивается при переходе от хлорной к серной и от серной к соляной кислоте. Типичные коэффициенты увеличения скорости выщелачивания (в мг Fe/мин/a_{H^+}), по данным Сураны [22], для указанных выше кислот в порядке их расположения составляют 0,0047, 0,085 и 0,16. Из-за сильного изменения площади поверхности при выщелачивании в растворе HCl невозможно отнести величины скоростей выщелачивания в различных кислотах к эквивалентной площади поверхности. При одинаковых условиях частицы гетита выщелачивались практически с такой же скоростью, как и частицы гематита [24]. Величины энергии активации процесса выщелачивания каждого окисла в указанных трех кислотах были также практически одинаковыми (табл. 2). В противоположность приведенным в табл. 2 результатам наблюдения авторов данного доклада показали, что скорость выщелачивания гидратированной окиси алюминия (гиббсита) в соляной кислоте (1,2 М) всего лишь примерно в два раза выше скорости выщелачивания этого окисла в хлорной кислоте (рис. 9). В опытах Клея и Томаса [12] выщелачивание синтетической гидроокиси алюминия ($Al_2O_3\cdot 2{,}7 \div 2{,}9H_2O$) в серной кислоте происходило значительно быстрее, чем в соляной кислоте такой же концентрации, и в то же время скорость выщелачивания в растворе серной кислоты была лишь незначительно выше скорости выщелачивания в растворе азотной кислоты (рис. 10).

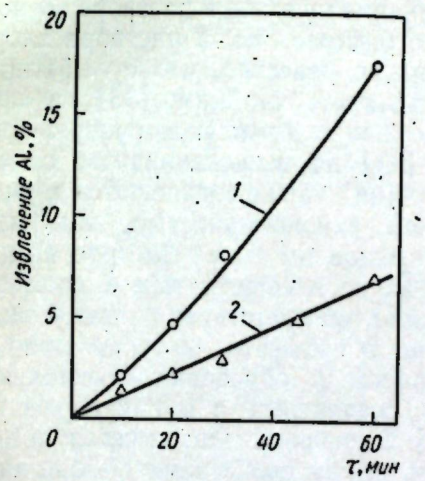


Рис. 9. Скорость выщелачивания гиббсита в растворах соляной и хлорной кислот при 80° С:
1 — 12 М HCl; *2* — 16 М $HClO_4$

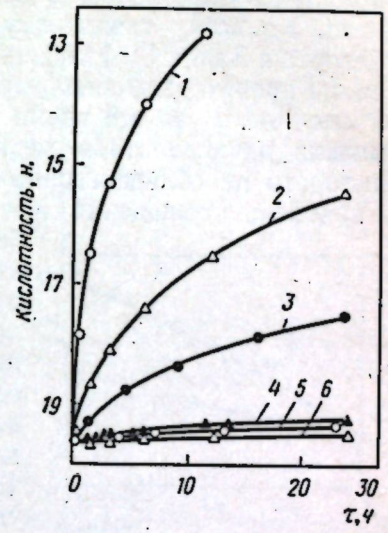


Рис. 10. Реакционная способность гидроокиси алюминия по отношению к различным кислотам [12]:
1 — H_3PO_4; *2* — $H_2C_2O_4$; *3* — H_2SO_4; *4* — HNO_3; *5* — HCl; *6* — $HClO_4$

Таблица 2

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ, ккал/моль, ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЕТИТА И ГЕМАТИТА В РАСТВОРАХ $HClO_4$, H_2SO_4 и HCl

Кислота	Гематит, по данным работ			Гетит по данным работ	
	[19]	[25]	[10]	[23]	[25]
HCl	21,6	22,9	21,9	22,5	21,1
H_2SO_4	—	—	18,2	19,9	—
$HClO_4$	20,8	—	19,2	17,8	—

Азума и Каметани нашли, что соляная кислота выщелачивает α-Fe_2O_3 в десять раз быстрее, чем азотная кислота. Они установили прямую зависимость между скоростями выщелачивания в различных кислотах и константами комплексообразования анионов этих кислот с ионом трехвалентного железа. Подобная зависимость, по-видимому, применима и для выщелачивания гидратов окиси алюминия, поскольку сульфат является довольно хорошим комплексообразователем для ионов алюминия [36], в то время как ни хлорид, ни нитрат не обнаруживают значительной способности

к комплексообразованию с ионами этого металла. Различие скоростей выщелачивания гетита и гиббсита в растворах соляной кислоты можно также объяснить различной способностью хлорида к комплексообразованию с ионами алюминия и трехвалентного железа. Ко всему сказанному можно добавить, что по данным Уодсворта и Вадна [37] выщелачивание куприта в растворе серной кислоты происходило значительно быстрее, чем в растворе хлорной кислоты. В то же время хорошо известно, что сульфатный комплекс двухвалентной меди является стойким [36], а ион перхлората не обладает способностью к комплексообразованию. И, наконец, наблюдения Коча [38] по выщелачиванию окиси бериллия также согласуются с указанной закономерностью, так как отмеченное им более быстрое выщелачивание в серной, чем в соляной кислоте, соответствует большей способности сульфата по сравнению с хлоридом к образованию комплексных соединений с ионом бериллия [36]. В то время как имеется явная связь между свойствами аниона кислоты и скоростью выщелачивания, пока что не установлено такой связи между концентрацией кислот и скоростями выщелачивания различных окислов. Это хорошо демонстрируется графиками, приведенными на рис. 11—17. Удовлетворительная общая гипотеза механизма непосредственного растворения окислов должна объяснять, помимо влияния анионов на относительные скорости и физические аспекты выщелачивания, по меньшей мере также следующие наблюдаемые явления:

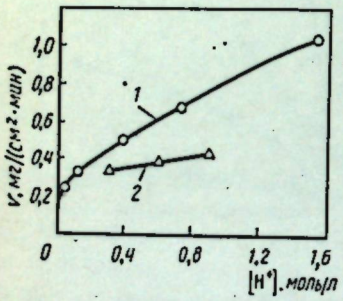


Рис. 11. Скорость выщелачивания куприта (Cu_2O) v в растворах серной и хлорной кислот при 31° С при различных концентрациях ионов водорода [38]:
1 — H_2SO_4; *2* — $HClO_4$

(а) плавную зависимость скоростей выщелачивания α-Fe_2O_3 и α-FeOOH в хлорной кислоте от $[H^+]$ или $[HClO_4]$ во всем исследованном диапазоне концентраций, в то время как скорость выщелачивания Cu_2O в этой же кислоте имеет характер насыщения и затем изменяется пропорционально $([H^+] + C)$ или $([HClO_4] + C)$, где C — константа;

б) пропорциональность скоростей выщелачивания α-Fe_2O_3 и α-FeOOH в разбавленных растворах соляной кислоты (<2,5 М HCl) величинам a^2_{H+} и a^2_{Cl-} или $a_{H+} \cdot a_{Cl-}$, а в концентрированных растворах — величинам a_{H+} или a_{Cl-}, где a — активности соответствующих ионов;

в) неравномерное изменение с концентрацией кислоты скорости выщелачивания Cu_2O в разбавленных растворах серной кислоты, когда кривая скорости имеет характер насыщения и, по-видимому, аналогичное поведение гетита, что приводит к зависимости скорости выщелачивания этих окислов в более концентрированных

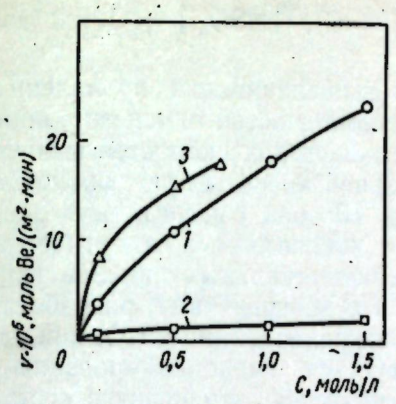


Рис. 12. Скорость выщелачивания порошка BeO v в растворах кислот различной концентрации c при 40° С [39]:
1 — H_2SO_4, $v = k_1 [H_2SO_4]^{0,70}$; *2* — HCl, $v = k_2 [HCl]^{0,53}$; *3* — $H_2C_2O_4$, $v = k_3 [H_2C_2O_4]^{0,42}$

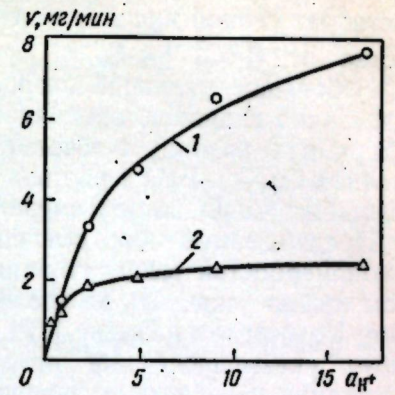


Рис. 13. Влияние активности ионов водорода на скорость выщелачивания v окислов алюминия раствором соляной кислоты при 80° С:
1 — $Al(OH)_3$; *2* — γ-Al_2O_3

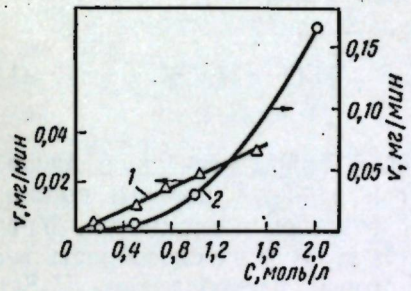


Рис. 14. Влияние концентрации кислоты c на скорость выщелачивания v окиси железа:
1 — $HClO_4$; гетит, 110° С; *2* — HCl, гематит, 85° С

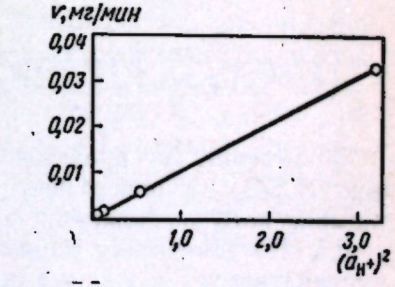


Рис. 15. Зависимость скорости выщелачивания v порошкообразной α-Fe_2O_3 в разбавленных растворах соляной кислоты от квадрата активности ионов водорода

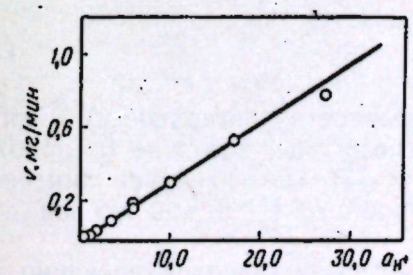


Рис. 16. Влияние активности ионов водорода на скорость выщелачивания v порошкообразной α-Fe_2O_3 в растворе соляной кислоты при 85° С

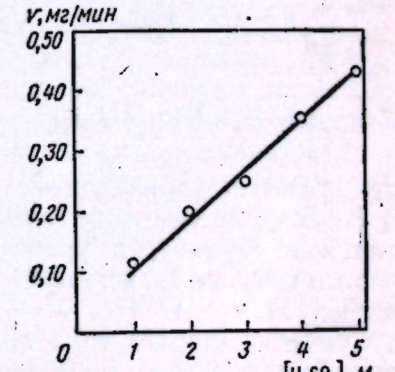


Рис. 17. Влияние концентрации серной кислоты на скорость выщелачивания v гетита при 85° С

растворах серной кислоты от ($[H^+] + C$), ($[HSO_4^-] + C$) или возможно от ($[SO_4^{2-}] + C$);

г) большое различие скоростей выщелачивания прокаленной и частично гидроксилированной разновидностей окиси алюминия и огромную разницу в абсолютных величинах скоростей выщелачивания Cu_2O и BeO в растворах серной кислоты при одинаковых условиях (Cu_2O выщелачивается в 10^6 раз быстрее, чем BeO).

Предложенные для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей выщелачивания индивидуальных окислов гипотезы можно разделить на два типа. По первому типу, разработанному Уодсвортом и Вадиа [37] для выщелачивания Cu_2O, как уже ранее указывалось, не предполагается гидроксилирование и заряжение поверхности окисла и считается, что процесс состоит из следующих стадий:

$$\Big|_{\text{п}} Cu_2O + H_2SO_4 \overset{K_1}{\rightleftarrows} \Big|_{\text{п}} Cu_2O \cdot H_2SO_4, \tag{9}$$

$$\Big|_{\text{п}} Cu_2O \cdot H_2SO_4 \xrightarrow{k_1} Cu^{2+} + Cu^0 + H_2O + SO_4^{2-}, \tag{10}$$

$$\Big|_{\text{п}} Cu_2O \cdot H_2SO_4 + H^+ \xrightarrow{k_2} Cu^{2+} + Cu^{\circ} + H_2O + HSO_4^-. \tag{11}$$

Уравнение (9) представляет собой гидролитическую адсорбцию H_2SO_4 на поверхности Cu_2O и реакцию первого порядка термического разложения занятых участков поверхности. Уравнение (11) показывает влияние ионов H_3O^+ и их способность взаимодействовать с участками, на которых адсорбирована H_2SO_4. После этого может быть составлено уравнение скорости (13), которое включает уравнение типа Ленгмюра (12) для доли участков поверхности θ_x, занятых H_2SO_4:

$$\theta_x = \frac{K_1 [H_2SO_4]}{1 + K_1 [H_2SO_4]} \tag{12}$$

и

$$R_T = \theta_x [k_0 k_2' [H^+] + k_0 k_1'] \tag{13}$$

(k_0 включает коэффициент неровности поверхности). Когда $K_1 [H_2SO_4]$ значительно больше единицы, значение θ_x приближается к единице, и уравнение (13) характеризует линейный участок графика зависимости скорости от $[H^+]$, как это показано на рис. 11.

Гипотезы второго типа предполагают гидроксилирование поверхности окисла с последующим получением ею заряда путем протонирования или ионизации, как это было уже представлено уравнениями (3—5) для двуокиси урана и представляются уравнениями (14—16) для случая выщелачивания гетита разбавленным раствором соляной кислоты [22]:

$$\Big|_{\text{п}} O - Fe - OH + H_3O^+ \overset{K_1}{\rightleftarrows} \Big|_{\text{п}} O - Fe^+ + 2H_2O, \tag{14}$$

$$\Big|_{\text{п}} O - FeO^+ + Cl^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} \Big|_{\text{п}} O - Fe - Cl, \tag{15}$$

$$\Big|_{\text{п}} O - Fe - Cl \xrightarrow{k_1} FeOCl_{(aq)}. \tag{16}$$

(стадия, определяющая скорость процесса)

Это приводит к простому уравнению скорости, имеющему следующую форму:

$$R = K \left[\Big|_{\text{п}} O - Fe - OH \right] a_{H^+} a_{Cl^-}. \tag{17}$$

$(k = k_1 + k_2 + k_1)$

В уравнении (17) предполагается, что величина $\left[\Big|_{\text{п}} O—Fe—OH \right]$ значительно превышает величину $\left[\Big|_{\text{п}} O—Fe^+ \right]$. Для случая выщелачивания в растворе хлорной кислоты адсорбции аниона не ожидается [45], и тогда стадией, определяющей скорость процесса, становится десорбция с просто протонированного участка. Ясно, однако, что уравнение (17) не может описать выщелачивание гетита растворами с высокой концентрацией соляной кислоты, оно также не применимо для случаев выщелачивания гетита и куприта растворами серной кислоты, когда ход кривой скорости имеет характер насыщения. Эти отклонения будут рассмотрены ниже.

Непосредственное растворение окислов в растворах органических кислот. Так как скорость выщелачивания окислов металлов в растворах неорганических кислот, по-видимому, непосредственно связана со способностью аниона соответствующей кислоты к образованию комплексных соединений с ионом металла, представляет значительный практический и теоретический интерес поведение при выщелачивании органических кислот, способных к образованию прочных комплексных соединений с ионами металлов. Известно, что одним из наиболее сильных комплексообразователей для ионов трехвалентного железа является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК). Десятичный логарифм константы комплексообразования для иона $ЭДТК^{4-}$ равен 25 ($\log_{10} K = 25$), ионы с меньшим зарядом образуют менее прочные комплексы с ионами трехвалентного железа [46]. При кислотностях, обычно используемых в процессе выщелачивания гематита и гетита растворами неорганических кислот (pH < 1,5), большая часть ЭДТК присутствует в растворе в неионизированном состоянии, как это следует из рис. 18, и растворимость ее мала (<0,5 г/л). В опытах

авторов доклада с растворами, имеющими pH = 4,2 и концентрацию ЭДТК, равную 4,0 г/л, выщелачивание гетита и гематита не происходило. Для выщелачивания окисленных медных руд были успешно применены щелочные растворы ЭДТК [47], при этом интересно отметить, что максимальная скорость выщелачивания была достигнута при pH = 8,5 ÷ 10, когда в растворах преобладали ионы $ЭДТК^{3-}$ и $ЭДТК^{4-}$. Исследовали выщелачивание гетита 0,2 М раствором щавелевой кислоты [48]. Эта кислота образует прочные комплексы с ионами как трехвалентного, так

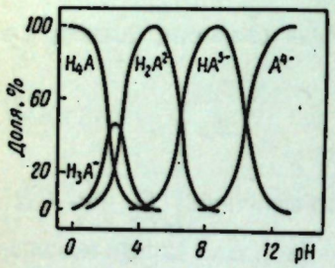


Рис. 18. Зависимость относительной доли различных ионных частиц ЭДТК в растворе от pH

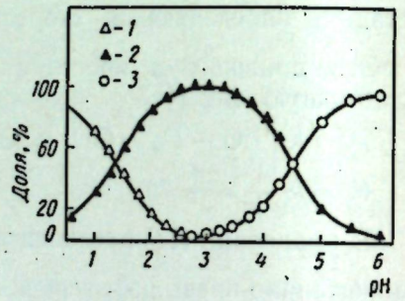


Рис. 19. Относительная доля различных ионных частиц в 0,2 М растворе щавелевой кислоты при 80° С:

1 — $H_2C_2O_4$; 2 — $HC_2O_4^-$; 3 — $C_2O_4^{2-}$

и двухвалентного железа (табл. 3), имеет очень высокую по сравнению с ЭДТК растворимость, является сравнительно сильной, о чем свидетельствуют уравнения

$$HC_2O_4^- + H^+ \overset{K_1}{\rightleftarrows} H_2C_2O_4 \qquad (18)$$

$\log_{10} K_1 = 1{,}40$ при $t = 80°$ С,

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \overset{K_2}{\rightleftarrows} HC_2O_4^- \qquad (19)$$

$\log_{10} K_2 = 4{,}5$ при $t = 80°$ С

(значения K_1 и K_2 получены путем экстраполяции данных соответственно Курца и Фаррана [49] и Пинчинга [50] для температур от 25 до 55° С) и поэтому имеет в кислых растворах более высокую концентрацию ионизированных форм, чем ЭДТК (рис. 19).

Скорость выщелачивания гематита 0,2 М раствором щавелевой кислоты, имеющим pH = 1,05, была примерно на порядок выше, чем эквивалентным раствором хлорной кислоты. Кроме того, было замечено, что при добавке к выщелачивающему раствору небольшого количества оксалата двухвалентного железа (от 10^{-5} до 10^{-4} моль/л) в отсутствии кислорода происходило увеличение скорости выщелачивания на три порядка. В процессе выщелачивания не происходило изменения количества оксалата двухвалентного железа в растворе, и поэтому было высказано предположение

Таблица 3

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ($\log_{10} K$) ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Реакция	25° С			80° С, по данным авторов
	[52]	[53]	[54]	
$Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows FeC_2O_4$	—	—	—	4,0
$Fe^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftarrows Fe(C_2O_4)_3^{2-}$	5,1	4,52	9,57	6,3
$Fe^{2+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftarrows Fe(C_2O_4)_3^{4-}$	6,21	5,22	—	7,1
$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftarrows Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	19,22	18,0	—	—

о том, что оксалат двухвалентного железа играет роль катализатора при выщелачивании. В широком диапазоне pH была определена скорость выщелачивания α-Fe_2O_3 при добавке к раствору щавелевой кислоты одного и того же количества оксалата двухвалентного железа. Полученные результаты представлены на рис. 20.

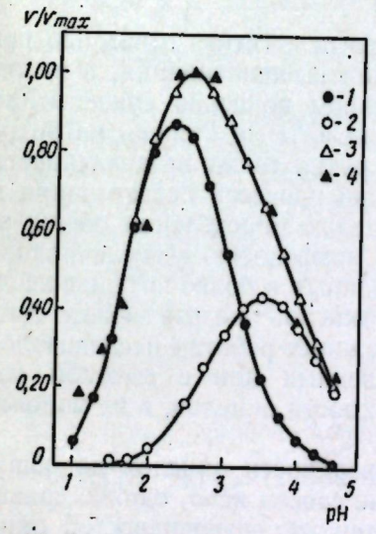


Рис. 20. Экспериментальное и расчетное значения относительного отклонения скорости выщелачивания α-Fe_2O_3 в 0,2М растворе щавелевой кислоты при температуре 80° С и содержания в растворе 10^{-4} моль/л $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$:

1 — $v = k_1[Fe(C_2O_4)_2^{2-}][H^+]$; 2 — $v = k_2[Fe(C_2O_4)_3^{4-}][H^+]$; 3 — расчетные данные; 4 — экспериментальные данные

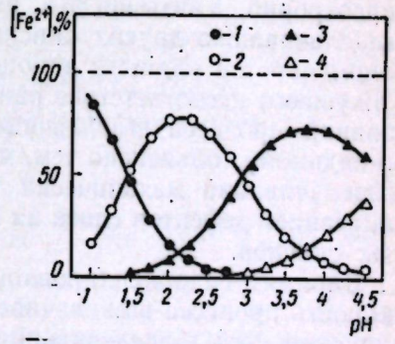


Рис. 21. Расчетная относительная концентрация отдельных форм двухвалентного железа в 0,2 М растворе щавелевой кислоты при 80° С и различных значениях pH для общей концентрации двухвалентного железа, равной 10^{-4} моль/л:

1 — Fe^{2+}; 2 — FeC_2O_4; 3 — $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$; 4 — $Fe(C_2O_4)_3^{4-}$

На рис. 21 показана для сравнения концентрация отдельных форм двухвалентного железа при различных pH раствора. Если принять, что на поверхности окиси железа, заряженной

в результате протонирования, адсорбируются как ионы $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$, так и ионы $Fe(C_2O_4)_3^{4-}$, то получается хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных величин скоростей выщелачивания. Уравнение скорости выщелачивания в этом случае может быть представлено следующим образом:

$$v = k_1 [Fe(C_2O_4)_2^{2-}][H^+] + k_2 [Fe(C_2O_4)_3^{4-}][H^+], \quad (20)$$

где k_1 и k_2 — константы.

Были проведены также опыты с малоновой кислотой, и в этом случае опять было обнаружено каталитическое влияние малоната двухвалентного железа и найдена аналогичная зависимость между скоростью выщелачивания и концентрацией многозарядных комплексных малонатных ионов двухвалентного железа. Максимальная скорость выщелачивания раствором малоновой кислоты наблюдалась при pH = 4,8, а раствором щавелевой кислоты — при pH = 2,8, что согласуется с характером зависимости концентрации различных форм комплексов двухвалентного железа для этих кислот от pH [48].

Выводы

На примере выщелачивания гематита и гетита отчетливо продемонстрировано явление анизотропии выщелачивания, а наблюдениями под электронным микроскопом показано существенное влияние аниона выщелачивающей кислоты на степень анизотропии выщелачивания. Показано, что рутил также выщелачивается анизотропно. Учитывая это, интересно провести исследования по выщелачиванию других окислов с целью определения общих закономерностей влияния анионов на морфологию выщелачивания. Кажущееся несоответствие ранних данных и более поздних исследований процесса выщелачивания окислов железа может быть, по-видимому, объяснено тем, что в ранних работах исследовалось выщелачивание механически нарушенных или с высокой концентрацией дефектов слоев на поверхности окислов, а не монолитных окислов.

Влияние гидроксилирования поверхности окислов на общую скорость процесса выщелачивания не совсем ясно, однако сравнение скоростей выщелачивания различных разновидностей окиси алюминия показывает, что для некоторых окислов кинетика гидроксилирования при определенных условиях может оказывать решающее влияние на скорость выщелачивания.

Зависимость, которую можно проследить при выщелачивании окислов железа в растворах неорганических кислот между скоростью выщелачивания и прочностью комплексов, образуемых анионами кислот с ионами трехвалентного железа, нельзя применить для выщелачивания в растворах органических кислот из-за низкой концентрации комплексообразующих частиц при некоторых значениях pH.

Из-за недостаточности данных о выщелачивании окислов металлов постулирование общего механизма выщелачивания будет пока, по-видимому, преждевременным. Однако предлагаемый авторами простой примерный механизм может, вероятно, объяснить большую часть имеющихся в настоящее время данных и сыграть положительную роль при постановке последующих исследований. Этот механизм состоит из следующих стадий:

I стадия — гидроксилирование поверхности:

$$|_{\text{п}} - Me_2O + H_2O \rightleftarrows |_{\text{п}} - Me_2(OH)_2, \quad (21)$$

II стадия — протонирование поверхности:

$$|_{\text{п}} - Me - OH + H_3O^+ \overset{K_1}{\rightleftarrows} |_{\text{п}} - MeOH_2^+ + H_2O, \quad (22)$$

III стадия — адсорбция анионов:

$$|_{\text{п}} - MeOH_2^+ + X^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} |_{\text{п}} - MeOH_2X, \quad (23)$$

IV стадия — десорбция:

$$|_{\text{п}} - MeOH_2X \xrightarrow{k_1} |_{\text{п}} + MeOH_2X_{(aq)}. \quad (24)$$

Как уже ранее объяснялось, скорость выщелачивания может определяться I стадией. В противном случае при равновесной адсорбции анионов [уравнение (23)] общая скорость будет определяться стадией десорбции [уравнение (24)] с константой k_1. При очень слабой адсорбции (например, для NO_3^- и ClO_4^- в случае выщелачивания окиси железа [45]) может происходить десорбция частиц $MeOH_2^+$, образовавшихся по уравнению (22):

$$|_{\text{п}} - MeOH_2^+ \xrightarrow{k_2} |_{\text{п}} + MeOH_2(aq). \quad (25)$$

Если доли поверхности в виде $|_{\text{п}}$—Me—OH, $|_{\text{п}}$—$MeOH_2^+$ и $|_{\text{п}}$—$MeOH_2X$ равны соответственно θ_1, θ_2 и θ_3, то $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$ (предполагается, что величина θ_3 мала по сравнению с θ_1 и θ_2).

Общая скорость выщелачивания при адсорбции аниона X^- будет выражаться уравнением

$$v = k_1 \left[|_{\text{п}} - MeOH_2X \right]. \quad (26)$$

После подстановки соответствующих значений, взятых из предыдущих уравнений равновесных состояний

$$\left[|_{\text{п}} - MeOH_2X \right] = K_2 [X^-][\theta_2],$$

где $[\theta_2] = K_1 [\theta_1][H_3O]^+$ и $\theta_1 = \frac{1}{1 + [H_3O^+] K_1}$,

уравнение скорости выщелачивания принимает следующий вид:

$$v = k_1 K_1 K_2 \frac{[H_3O^+][X^-]}{1 + K_1[H_3O^+]}. \qquad (27)$$

В случае слабой адсорбции аниона при десорбции частиц $MeOH_2^+$ уравнение скорости выщелачивания имеет вид

$$v = k_2 K_1 \frac{[H_3O^+]}{1 + K_1[H_3O^+]}. \qquad (28)$$

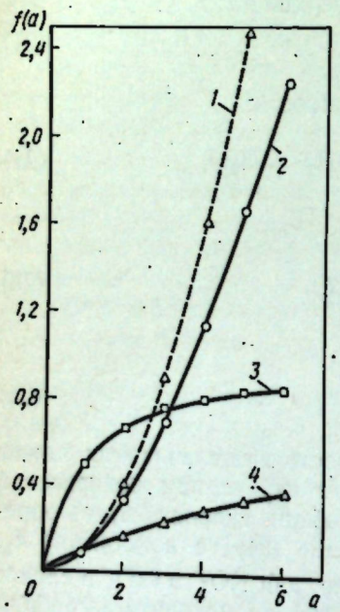


Рис. 22. Графики для выражений скорости по уравнениям (29) и (30) для различных значений K_1:
$1 - f_1(a) = \frac{0,1a}{1+0,1a}$; $2 - f_2(a) = \frac{a}{1+a}$; $3 - f_3(a) = \frac{0,1a^2}{1+0,1a^2}$; $4 - f_4(a) = 0,1a^2$

В присутствии адсорбированного аниона скорость выщелачивания должна получаться путем суммирования уравнений (27) и (28). Однако из сравнения скоростей выщелачивания гематита растворами, например соляной и хлорной кислот, следует, что скорость выщелачивания раствором соляной кислоты значительно больше скорости выщелачивания раствором хлорной кислоты и это позволяет пренебречь скоростью выщелачивания по уравнению (28). Графики $f(a)$ для двух упрощенных выражений скорости выщелачивания:

$$v = K \frac{K_1 a^2}{1 + K_1 a} \quad (K = k_1 K_2) \qquad (29)$$

и

$$v = K' \frac{K_1 a}{1 - K_1 a} \quad (K' = k_2) \qquad (30)$$

приведены на рис. 22. График, соответствующий уравнению (29), очень близок к кривой скорости выщелачивания гематита и гетита в растворе соляной кислоты при условии, что в уравнении скорости используются активности, а не концентрации ионов водорода. График, соответствующий уравнению (30) для малых значений K_1, напоминает кривую скорости выщелачивания гематита и гетита в растворе хлорной кислоты, а для больших значений K_1 — кривую скорости выщелачивания куприта в растворе хлорной кислоты и кривую скорости выщелачивания окиси бериллия во всех кислотах. Весьма существенно, что куприт и окись бериллия имеют высокое значение т. н. з. (pH $\approx$ 10) и для них можно ожидать большое значение K_1 по сравнению с гетитом и гематитом, для которых т. н. з. находится примерно при pH = 8. Результаты выщелачивания окислов железа и куп-

рита в растворе серной кислоты трудно интерпретировать с позиций изложенного выше простого механизма. Эта трудность обусловлена изменением активностей различных ионов, образующихся при диссоциации серной кислоты до H_3O^+, HSO_4^- и SO_4^{2-}, а также различной прочностью комплексных соединений, образуемых HSO_4^- и SO_4^{2-} с ионами металлов. Можно показать, что уравнение

$$v = \frac{K_1 a_{H+}}{1 + K_1 a_{H+}} [k'' K'' a_{SO_4^{2-}} + k' K' a_{HSO_4^-}], \qquad (31)$$

где k'' и k' — константы скоростей десорбции комплексов металл — SO_4^{2-} и металл — HSO_4^-; K'' и K' — константы равновесия для адсорбции ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- по уравнению (23), соответствует наблюдаемым зависимостям скоростей выщелачивания гематита и гетита от активности ионов водорода, однако, к сожалению, сделать определенное заключение не представляется возможным из-за отсутствия количественных данных, о чем говорилось выше. Поскольку медь образует прочные хлоридные комплексы, представляло бы большой интерес иметь данные о скорости выщелачивания куприта раствором соляной кислоты. В этом случае активности образующихся частиц легко поддаются расчету и можно было бы провести дальнейшее сравнение процессов выщелачивания куприта и гематита.

Выщелачивание гематита раствором щавелевой кислоты можно, по-видимому, также объяснить, используя механизм, предусматривающий адсорбцию анионов на протонированной поверхности окисла. Однако каталитическое влияние оксалатных комплексов двухвалентного железа, для которых также предполагается адсорбция на поверхности, делает эту систему значительно более трудной для полного анализа на данной стадии. Представляло бы значительный теоретический, а возможно и практический интерес иметь больше данных об этом катализе, а также определить, не происходят ли подобные же каталитические явления при выщелачивании других окислов.

Список литературы

1. Pearson T. G. The Chemical Background of the Aluminum Industry, Royal Institute of Chemistry, Monograph No. 3, 1955.
2. Steintveit G. Treatment of Zinc Plant Residues by the Jarosite Process, Paper No. 29, at Symposium on Advances in Extractiv Metallurgy and Refining, L., Oct., 1971.
3. Uranium Ore Processing, edited by J. W. Clegg and D. D. Foley, Addison—Wesley, Reading, Penn, 1958.
4. Sully A. H. Manganese, Butterworths Scientific Publications, L., 1955.
5. Porbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, L., 1966.
6. Burkin A. R. The Chemistry of Hydrometallurgical Processes, Spon, L., 1966.
7. Habashi F. Principles of Extractive Metallurgy, v. 2, Gordon and Breach. N.—Y., 1970.
8. Pryor M. J., Evans U. R. — «J. Chem. Soc.», 1949, p. 3330—3336.

9. Simnad M., Smoluchowki R. — «J. Chem. Phys.», 1955, v. 23, p. 1961—1962.
10. Azuma K., Kametani H. — «Trans. AIME», 1964, v. 230, p. 853—862.
11. Azuma K., Kametani H. — «Trans. AIME», 1968, v. 242, p. 1025—1034.
12. Clay J. P., Thomas A. W. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1938, v. 60, p. 2384—2389.
13. Bergman I., Cartwright J., Bentley R. A. — «Nature», 1962, v. 196, p. 248—250.
14. Kennedy G. C. — «Econ. Geol.», 1950, v. 45, p. 629—653.
15. Champion J. A., Clemence M. A. — «J. Met. Sci.», 1967, v. 2, p. 153—159.
16. Sunagawa I. — «Amer. Miner.», 1962, v. 47, p. 1332—1345.
17. Dawihl W., Klinger E. — «Ber. Deut. Keram. Ges.», 1967, v. 44, p. 1—4.
18. Warren I. H. e. a. — «Trans. Inst. Min. Metall.» (Sect C. Mineral Process Extr. Metall), 1969, v. 78, p. C21—27.
19. Heimann R., Franke W. — «J. of Crystal Growth», 1971, v. 13/14, p. 202—206.
20. Thomas J. M. — «Adv. Cat. Rel. Subj», 1969, v. 19, p. 293—400.
21. Thomas J. M. — «Chem. in Brit.», 1970, v. 6, p. 60—64.
22. Surana V. S., Warren I. H. — «Trans. Inst. Min. Metall» (Sect. C, Mineral Process Extr. Metall), 1969, v. 78, p. C133—139.
23. Roach G. I. D. A Study of the Leaching of Goethite and Hematite, MASc Thesis, University of British Columbia, 1950.
24. Warren I. H., Roach G. I. D. — «Trans. Inst. Min. Metall» (Sect. C, Mineral. Process Extr. Metall), 1971, v. 80, p. C152—155.
25. Prosser A. P. Influence of Mineralogical Factors on the Rates of Chemical Reaction of Minerals. Paper No. 20, Ninth Mining and Metallurgical Congress, L., 1969.
26. Mackay T. L., Wasworth M. E. — «Trans. AIME», 1958, v. 212, p. 597—603.
27. Hair M. L. Infra—Red Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker Inc., N. Y., 1967.
28. Peri J. B., Hannan R. B. — «J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, p. 1526—1530.
29. Peri J. B. — «J. Phys. Chem.», 1965, v. 69, p. 220—230.
30. Young G. J. — «J. Colloid Sci.», 1958, v. 13, p. 67—85.
31. Fripiat J. J., Gastuche M. C., Brichard R. — «J. Phys. Chem.», 1962, v. 66, p. 805—812.
32. Bielanski A., Sedzimir A. Proc. Fourth Inten. Symp. on Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960, p. 301—309.
33. Gitzen W. H. (Editor), Alumina as a Ceramic Material, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1970.
34. Blyholder G., Richardson E. A. — «J. Phys. Chem.», 1962, v. 66, p. 2597—2602.
35. Sillen L. G., Martell A. E. — «The Chem. Soc.», L., Special Publication, No. 17, 1964.
36. Wadsworth M. E., Wadia D. R. — «Trans. AIME», 1955, v. 203, p. 755—759.
37. Koch G. — «Z. Electrochem.», 1965, v. 69, p. 141—145.
38. Amphlet C. B. Inorganic Ion Exchangers, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1964.
39. Parks G. — «Chemical Reviews», 1965, v. 65, p. 177—198.
40. Pearson R. L., Wadsworth M. E. — «Trans. AIME», 1958, v. 212, p. 294—300.
41. Peters E., Halpern J. — «Trans. Canada. Inst. Min. Met.», 1953, v. 56, p. 7—11.
42. Warren I. H., Monhemius A. J. The Dissolution of Iron Oxide in Aqueous Solutions of Sulphur Dioxide, Paper No. 5, The Conference of Metallurgists, Toronto, 1966.
43. Warren I. H., Devuyst E. A. The Leaching of Iron and Manganese with Ammonium Carbamate, AIME Preprint No. 71—B—332 (presented at the S. M. E. Fall Meeting in Seattle), 1971.

44. Healey T. W., Herring A. P., Fursteneau D. W. — «J. Colloid Science», 1966, v. 21, p. 435—444.
45. Ahmed S. M., Maksimov D. Studies of the Double Layer at the Oxide—Solution Interface, Department of Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa, 1968.
46. Keys to Chelation, Dow Chemical Company, Designed Products Department, Midland, Michigan, 1964.
47. Bauer D. J., Lindstrom R. E. — «J. Metals.», 1971, May, p. 31—33.
48. Warren I. H., Devuyst E. Paper presented at the Electrochemical Society Fall Meeting, Miami, 1972.
49. Kurz J. L., Farrar J. M. — «J. Am. Chem. Soc.», 1969, v. 91, p. 6057—62.
50. Pinching G. D., Bates R. G. — «J. Res. Nat. Bur. Standards», 1948, v. 40, No. 5, p. 405—416.
51. Lingane J. J. — «J. Am. Chem. Soc.», 1946, v. 68, p. 2448—2453.
52. Schaap W. B., Laitinen H. A., Bailar J. C. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1954, v. 76, p. 5868—5872.
53. Toropova V. F. — «J. Gen. Chem. U. S. S. R.», 1941, v. 11, p. 1211.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ[1]

П. Х. Юу, К. К. Хансен, М. Е. Уодсворт
(P. H. Yu, C. K. Hansen, M. E. Wodswort)

В течение многих лет в промышленном масштабе с помощью выщелачивания извлекают металлы из бедных руд и отвалов горных разработок [1]. Благодаря работам Форварда и др. [2—4] осуществлен процесс выщелачивания под давлением для извлечения металлов из сульфидных концентратов. Среди различных процессов, внедренных в промышленность, заслуживает особого внимания процесс аммиачного выщелачивания концентратов фирмы «Шерритт Гордон».

В настоящее время повысился интерес к процессам, не требующим переплавки, так как они меньше загрязняют воздух и окружающую среду.

При довольно низких температурах (95° С) в присутствии кислорода халькопирит ($CuFeS_2$) выделяет элементарную серу в соответствии с реакцией

$$4H^+ + CuFeS_2 + O_2 = Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^\circ + 2H_2O. \qquad (1)$$

Железо при этом находится преимущественно в окисной форме. Дутризяк и др. [5] показали, что при растворении халькопирита в кислых растворах сульфата окисного железа в интервале температур 50—94° С выход элементарной серы и закисного железа

[1] Факультет горного дела, металлургии и топлива Университета штата Юта, Солт Лейк Сити, США.

практически количественный. Визолий и др. [6] получили 85%-ный выход элементарной серы при избыточном давлении кислорода 35,2 ат и температуре 115,6° С. В условиях высокой кислотности образуется ион закисного железа. При уменьшении концентрации кислоты железо окисляется, гидролизуется и осаждается. Суммарная реакция имеет следующий вид:

$$CuFeS_2 + H_2SO_4 + {}^5/_4O_2 + {}^1/_2H_2O = \\ = CuSO_4 + Fe(OH)_3 + 2S^\circ. \qquad (2)$$

Вместе с гидроокисью окисного железа соосаждается некоторое количество основных сульфатов железа.

Некоторые исследователи изучали кинетику и механизм кислотного растворения халькопирита в условиях автоклава. Уоррен [7] сообщает, что скорость растворения при температурах от 120 до 180° С определяется площадью поверхности и не зависит от давления кислорода, если оно превышает некоторую величину. Экспериментальное значение энергии активации оказалось равным 23 ккал/моль. Доброхотов и Майорова [8] изучали выщелачивание халькопирита между 125 и 175° С при воздействии кислорода. Они обнаружили, что скорость изменяется прямо пропорционально кислотности, пропорционально давлению кислорода в степени $^1/_2$ и имеет экспериментальное значение энергии активации 7170 кал/моль. Форвард и Уоррен [9] рассмотрели различные определяющие скорость стадии при выщелачивании сульфидных минералов и показали, что ниже примерно 118° С при различных значениях pH скорость выщелачивания определяется переносом вещества через пористую пленку элементарной серы, образующейся на поверхности минерала. Кроме элементарной серы, могут образовываться также пленки окислов железа или нерастворимых сульфатов. Вудкок [10] рассмотрел кинетические характеристики выщелачивания для нескольких сульфидных систем в водных растворах. Он подчеркнул, что полученные из различных источников разные результаты для образцов одного и того же минерала свидетельствуют о большом значении примесей и дефектов. Он подчеркнул также значение электрохимических явлений при выщелачивании сульфидов. Станчик и Рампачек [11] выщелачивали различные сульфидные минералы, в том числе халькопирит, при различных температурах, времени реакции и парциальных давлениях кислорода. Халькопирит труднее выщелачивается при всех изученных условиях, однако при 200° С и парциальном давлении кислорода более 6,3 ат при тонине помола —325 меш он практически полностью растворяется за 30 мин. Питерс и др. [12, 13] измеряли расход кислорода при автоклавном выщелачивании и определяли энергию активации, оказавшуюся равной 17 ± 3 ккал/моль. Авторы считают, что медленной стадией, определяющей скорость растворения, является процесс диффузии сульфата окиси железа при концентрации ниже 0,01 М через утолщающуюся пленку серы, образующуюся на поверхности халькопирита. При более высоких концентрациях сульфата окиси железа скорость не зависит от концентрации сульфата железа и авторы считают, что скорость процесса определяется диффузией сульфата закиси железа от зерна во внешний раствор. Скорость не зависит от концентрации ионов водорода при концентрациях H_2SO_4 от 0,001 до 1,0 М.

В данном докладе делается попытка объяснить кинетические данные для сильно кислых растворов и таких высоких температур, при которых все продукты реакции растворимы. Основные изученные параметры: размеры частиц, кислотность, температура и парциальное давление кислорода.

Оборудование и методика эксперимента

Материалы. При исследовании использовали халькопиритовый концентрат, полученный ручным отбором из рудника «Уокер Майн» (Калифорния).

Для удаления окисленного поверхностного слоя материал очищали следующим образом. Взвесь концентрата кипятили в 1 н. H_2SO_4 в течение 5 мин. После этого порошок тщательно промывали дистиллированной водой, а затем абсолютированным этиловым спиртом. Промытый порошок сушили этиловым эфиром, выдерживали в накрытых стаканах до тех пор, пока не испарился весь эфир. Такая обработка была необходима для получения воспроизводимых результатов. Анализ, результаты которого приведены ниже, был выполнен с помощью атомного абсорбционного спектрофотометра после соответствующей подготовки пробы:

	Cu	Fe	S
Содержание в концентрате, %	30,6	32,4	33,8
Формульный состав, %	34,6	30,4	35,0

Содержание серы определяли осаждением сульфата бария. Для выщелачивания применяли главным образом фракцию концентрата тониной —48 + 65 меш. Рентгенодифракционный анализ показал, что концентрат содержит наряду с халькопиритом заметные количества магнетита и пирита. По содержанию меди (30,6%) рассчитали, что концентрат содержит 88,4% $CuFeS_2$; 5,29% FeS_2; 4,13% Fe_3O_4 и 2,08% силикатной породы.

Автоклавное оборудование. Все описываемые ниже эксперименты проведены в автоклавах из нержавеющей стали 316 емкостью 1 л. Твердые образцы были полностью отделены от раствора вплоть до достижения термического равновесия. Для этого навески концентрата помещали в тонкостенные стеклянные ампулы. После достижения заданной температуры ампулы разбивали. Внутрь автоклава был вставлен стеклянный стакан, мешалка изготовлена из тефлона, поэтому частицы минерала нигде не находились в контакте с металлической поверхностью. Во всех

экспериментах на объем раствора, равный 350 мл, вводили 1 г навески $CuFeS_2$.

Температуру внутри автоклава поддерживали с помощью регулирующего устройства. Датчиком служили две железоконстантановые термопары, соединенные последовательно и расположенные вблизи нагревательного элемента печи. Ртутное реле, расположенное между регулятором и печью, поддерживало заданную температуру в зоне реакции с точностью ±1° С. При температуре, примерно на 2° С ниже заданной, ампулу разбивали и начиналась реакция. До достижения истинного теплового равновесия после пуска мешалки проходит от 3 до 5 мин. Для извлечения проб раствора из автоклава во время реакции служило специальное приспособление. Раствор фильтровали через тонкий пористый фильтр диаметром 9,5 мм, размещенный в реакционном сосуде. Фильтр был соединен с пробоотборной трубкой диаметром 3,2 мм из нержавеющей стали с помощью плотно подогнанной тефлоновой втулки. Пробы раствора выдавливались в результате внутреннего давления через трубку из нержавеющей стали, снабженную холодильником, и далее — через игольчатый клапан из нержавеющей стали 316. При отборе пробы 4 мл раствора удаляли для промывки линии. Затем 4 мл раствора отбирали в пробирку с делениями емкостью 10 мл. Из этой пробирки отбирали пробы по 1 мл и в мерной колбе разбавляли до 100 либо 250 мл. Пробы таких разбавленных растворов анализировали атомно-абсорбционным методом.

Результаты экспериментов

Данные о скорости реакции представляют собой результаты измерений концентрации ионов меди (II) в кислых сульфатных растворах в области температур 125—175° С при парциальном давлении кислорода от 5,26 до 28,1 ат. Большая часть опытов сделана в 0,5 н. серной кислоте. Для большинства опытов использовали фракции —48 +65 и —65 +100 меш. Частицы вещества после выщелачивания исследовали под микроскопом. Острые углы были сглажены, поверхность имела чистый вид; никаких признаков пленки, состоящей из продуктов реакции, не наблюдали. Рентгенодифракционный анализ частиц после неполного растворения позволил обнаружить такие же пики, как в исходном халькопирите.

Общая стехиометрия реакции растворения халькопирита в этих условиях может быть аппроксимирована уравнением

$$2CuFeS_2 + {}^{17}/_{2}O_2 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O. \qquad (3)$$

В растворе после выщелачивания осталось некоторое количество сульфата закиси железа — около пятой части общего содержания железа в растворе. Кроме того, приблизительно 4% общей сульфидной серы превращалось в элементарную серу, которую обнаруживали в верхних частях стенок автоклава. При повышении температуры от 125 до 165° С количество образующейся элементарной серы несколько уменьшалось. Ни H_2S, ни SO_2 не были обнаружены.

При изучении скорости реакции было решено исключить перемешивание из числа переменных параметров процесса. С этой целью в специальных опытах определили количество растворяющейся из халькопирита меди за 3 ч в 500 мл дистиллированной воды при 200° С и парциальном давлении кислорода 42,2 ат при различных скоростях перемешивания — от 600 до 1500 об/мин. Скорости растворения увеличивались при увеличении скорости перемешивания до 1200 об/мин и после этого оставались примерно на одном уровне. Поэтому для всех последующих опытов была выбрана скорость перемешивания 1200 об/мин.

Геометрические параметры проб сильно влияли на кинетику реакции вследствие изменения площади поверхности при выщелачивании. При анализе данных вводили геометрические поправки на изометрические формы. Если скорость процесса лимитируется реакцией на поверхности, то, в соответствии с данными работы [14], уравнение для изометрических частиц будет иметь вид:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_0 k' t}{r_0} = \frac{k_l}{r_0} t, \qquad (4)$$

где $k_0 = S_0 v$; α — доля вещества, прореагировавшая к времени t (мин), k' — константа скорости для реакции на поверхности, содержащая концентрационную зависимость; r_0 — начальный радиус частицы, см; S_0 — число реакционных мест на 1 см² площади поверхности; v — объем каждой реагирующей частицы; k_l — линейная константа скорости, см·мин$^{-1}$, выражающая скорость передвижения границы халькопирит—раствор в результате растворения.

На рис. 1 приведена зависимость α от времени, типичная для всех экспериментов. На рис. 1 показана также корреляция, выполненная с помощью уравнения (4) с учетом поправки на изменение площади поверхности в результате растворения. Как показали эксперименты, поверхность реакции передвигалась с постоянной скоростью (линейная кинетика) и реакция не ингибировалась продуктами реакции. Во всех опытах наблюдался индукционный период, продолжающийся от 5 до 10 мин, и при этом более короткий индукционный период был характерен для более высоких температур. Это можно объяснить наличием пассивирующего слоя на поверхности минерала, которую нужно удалить прежде, чем начнется реакция растворения.

На рис. 2 показано влияние концентрации кислоты на скорость выщелачивания при 135° С и давлении O_2 10,55 ат. Оказалось, что скорость быстро увеличивается при добавлении небольших количеств кислоты, затем достигает широкого максимума

в пределах концентраций H_2SO_4 от 0,20 до 0,5 н. Выше 0,5 н. скорость несколько уменьшается с увеличением концентрации кислоты. Данные, полученные при более высоких температурах (150° С) и давлении кислорода 7,03 ат на крупном материале (—48 +65 меш), свидетельствуют о такой же общей зависимости от кислотности: увеличение скорости до концентрации кислоты 0,25 н. и затем постепенное уменьшение при более высоких концентрациях. При концентрациях кислоты более 1,0 н. было трудно применять автоклавы, так как начиналась сильная коррозия пробоотборной трубки из нержавеющей стали.

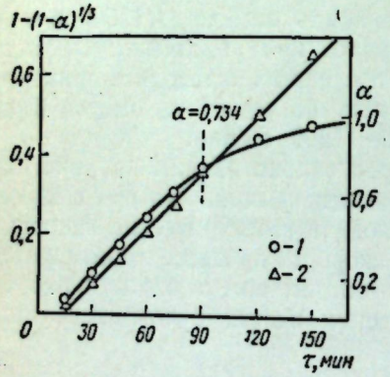


Рис. 1. Зависимость α и $1-(1-\alpha)^{1/3}$ от времени τ; 160° С; 17,6 ат O_2; 0,5 н. H_2SO_4; 2 г $CuFeS_2$:
1 — α; *2* — $1-(1-\alpha)^{1/3}$

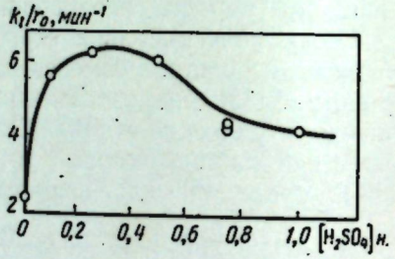
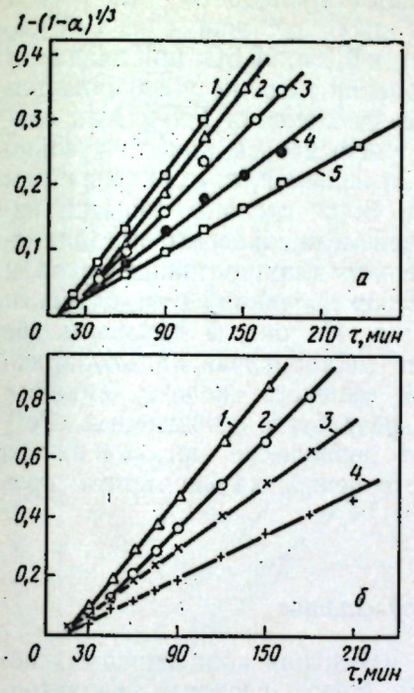


Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 на скорость выщелачивания халькопирита при 135° С. Крупность — 65 + 100 меш

При концентрациях серной кислоты 0,1 и 0,25 н. и при температурах 135 и 150° С соответственно железо гидролизуется. Рентгенодифракционный анализ показал, что осаждается α-Fe_2O_3. Обнаружена также пленка Fe_2O_3 на поверхности частиц. Пленка не защищает поверхность от растворения, так как в присутствии этих продуктов в системе наблюдается самая высокая скорость растворения. Для того чтобы все ионы переходили в раствор, последующие эксперименты проводили в 0,5 н. серной кислоте. На рис. 3 приведены типичные результаты, полученные для 150, 160 и 175° С и давлений кислорода между 7,03 и 28,12 ат. Если скорость определяется поверхностной реакцией, графики должны быть прямолинейными. При наиболее высокой температуре (175° С) и давлении кислорода 22,85 ат более 90% $CuFeS_2$ массой 2,0 г крупностью —48 +65 меш растворяется за 1 ч.

Влияние площади поверхности на скорость выщелачивания изучено на фракциях —48 +65 и —65 +100 меш. На рис. 4 приведены графики зависимости $r_0\,[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ от времени, где r_0 — геометрически средний радиус частиц; значения r_0 для фракций —48 +65 и —65 +100 меш равны 0,124 и 0,10875 мм соответственно. Наклоны двух прямых линий оказались одина-



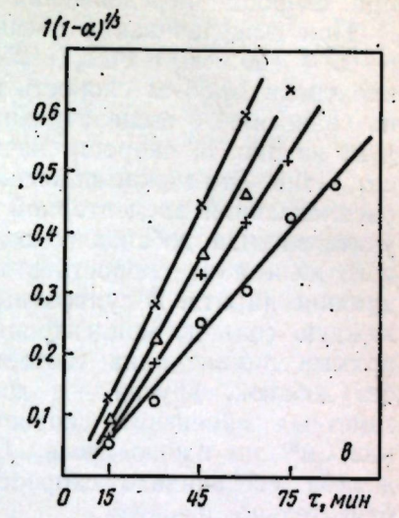


Рис. 3. Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}$ от времени τ для различных парциальных давлений кислорода при 150° С (*а*), 160° С (*б*) и 175° С (*в*); 0,5 н. H_2SO_4; крупность —48 + + 65 меш:
1 — 28 ат O_2; *2* — 22,4 ат; *3* — 17,6 ат; *4* — 12,3 ат; *5* — 7,0 ат

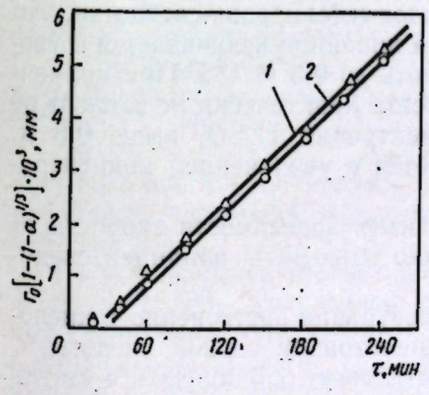


Рис. 4. Зависимость $r_0\,[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ от времени при 125° С и давлении кислорода 17,6 ат; 0,5н. H_2SO_4:
1 — —48 + 65 меш; *2* — —65 + 100 меш

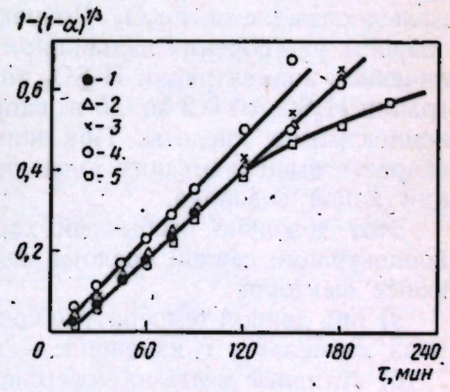


Рис. 5. Влияние добавок пирита и ионов Cu^{2+}, Fe^{II} и Fe^{III} на скорость растворения халькопирита. 160° С, 10,6 ат O_2. —65 + + 100 меш, 0,5 н. H_2SO_4:
1 — добавка ионов Fe^{3+}; *2* — Fe^{2+}; *3* — Cu^{2+}; *4* — $CuFeS_2$ без добавок; *5* — добавка FeS_2

ковыми, что показывает хорошую корреляцию с уравнением (4) при скорости передвижения границы (k_1) $2{,}56 \cdot 10^{-6}$ см·мин$^{-1}$.

При выщелачивании смешанных проб, состоящих из $CuFeS_2$ (—65 + 100 меш) и FeS_2 (—250 меш), в 0,5 н. H_2SO_4 при давлении кислорода 10,55 ат скорость растворения меди не увеличивается по сравнению с выщелачиванием без добавления FeS_2. Как следует из рис. 5, скорость начинает уменьшаться приблизительно с $\alpha = 0{,}8$. Это можно объяснить агломерацией, т. е. склеиванием расплавленной элементарной серой. Были сделаны попытки изучить влияние добавок ионов окисной меди, окисного или закисного железа на скорость в тех же условиях, в каких изучали влияние пирита. В сульфатный раствор добавляли в отдельности каждую соль до концентрации 1 г/л. На рис. 5 показаны две прямые линии: одна соответствует растворению халькопирита без добавок, другая — с добавкой окисного железа; никаких заметных изменений скорости в результате добавления Fe^{2+} или Cu^{2+} не наблюдалось. Однако добавление трехвалентного железа увеличивало скорость растворения халькопирита приблизительно на 13%.

Обсуждение результатов

Как следует из рис. 2, влияние изменения концентрации кислоты на скорость выщелачивания имеет сложный характер. График можно разделить на три участка. При низкой концентрации кислоты скорость увеличивается при увеличении концентрации кислоты, несмотря на то что в результате гидролиза окисного железа осаждается Fe_2O_3. Доброхотов и Майорова сообщили, что скорость растворения халькопирита линейно увеличивается с увеличением концентрации H_2SO_4 вплоть до 0,3 М [8]. При концентрации H_2SO_4 от 0,2 до 0,5 н. скорость практически не зависит от концентрации кислоты. При концентрации H_2SO_4 выше 0,5 н. скорость выщелачивания уменьшается с увеличением концентрации ионов водорода.

Этот довольно необычный характер зависимости скорости от концентрации серной кислоты можно объяснить влиянием следующих факторов:

а) при данной температуре концентрация растворенного кислорода изменяется с изменением концентрации серной кислоты;

б) активные места на поверхности могут блокироваться кислотой или молекулами сульфата, адсорбирующимися на поверхности наряду с кислородом.

Бруни с сотр. опубликовал данные о растворимости кислорода в серной кислоте выше 100° С [15] для концентраций H_2SO_4 от 0,1 до 0,5 н. Эти результаты нужно экстраполировать на более высокие концентраты, так как в нашем исследовании были охвачены более широкие пределы концентрации (см. ниже):

t, °С	A	B	K_h
	см·мин$^{-1}$·ат$^{-1}$	ат$^{-1}$	моль$^{-1}$·ат$^{-1}$
125	$1{,}42 \cdot 10^{-7}$	$3{,}52 \cdot 10^{-3}$	$6{,}90 \cdot 10^{-4}$
135	$4{,}19 \cdot 10^{-7}$	$7{,}70 \cdot 10^{-3}$	$7{,}11 \cdot 10^{-4}$
150	$1{,}92 \cdot 10^{-6}$	$2{,}27 \cdot 10^{-2}$	$7{,}65 \cdot 10^{-4}$
160	$4{,}92 \cdot 10^{-6}$	$4{,}62 \cdot 10^{-2}$	$7{,}85 \cdot 10^{-4}$
175	$2{,}45 \cdot 10^{-5}$	$1{,}42 \cdot 10^{-1}$	$8{,}79 \cdot 10^{-4}$

Примечание. A и B — зависящие от температуры константы.

Экстраполированные значения показывают, что только уменьшением растворимости нельзя объяснить уменьшение скорости реакции при концентрации H_2SO_4 выше 0,5 н. По-видимому,

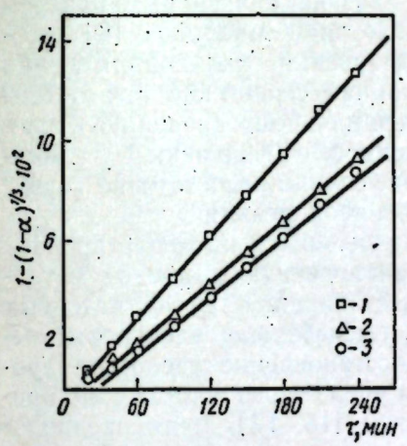


Рис. 6. Влияние добавок 0,1М $KHSO_4$ и 0,1 М K_2SO_4 на скорость растворения халькопирита. 135° С, 0,5н. H_2SO_4, —65 + + 100 меш, 10,6 ат O_2:
1 — $CuFeS_2$ без добавок; *2* — добавка 0,1 М $KHSO_4$; *3* — добавка 0,1 М K_2SO_4

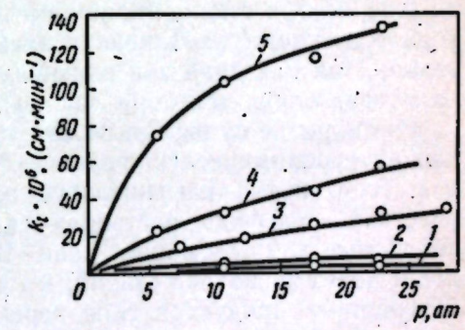


Рис. 7. Влияние парциального давления кислорода p на скорость растворения халькопирита k_1:
1 — 125° С; *2* — 135° С; *3* — 150° С; *4* — 160° С; *5* — 175° С

при высоких концентрациях серной кислоты происходит конкурирующая адсорбция или блокирование активных мест на поверхности.

Было проверено влияние добавок 0,1 М $KHSO_4$ и 0,1 М K_2SO_4 к 0,5 н. H_2SO_4. Результаты представлены на рис. 6. Скорости выщелачивания в обоих случаях уменьшаются приблизительно в одинаковой степени. При добавке 0,1 М K_2SO_4 образовался желтый осадок, который рентгенодифракционным анализом был идентифицирован как ярозит $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$.

На рис. 7 приведены зависимости скорости выщелачивания от парциального давления кислорода для пяти различных температур. В каждом случае при увеличении давления скорость выравнивалась и приближалась к некоторому предельному значению. Наличие таких предельных значений интерпретируется как признак полного насыщения поверхности кислородом.

Константа скорости k_l может быть представлена эмпирическим уравнением

$$k_l = Ap_{O_2}/(1 + Bp_{O_2}). \quad (5)$$

Кривые на рис. 7 рассчитаны в соответствии с уравнением (5). Значения A и B приведены выше. Как следует из уравнения (5), скорость растворения зависит от парциального давления кислорода в первой степени, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Если бы при адсорбции молекулы кислорода распадались на атомы, следовало бы ожидать зависимости от степени $^1/_2$, что хуже согласуется с экспериментальными данными. Это не означает, что диссоциации на поверхности не происходит, так как диссоциация может быть связана с активным центром и не проявится в кинетике. Доброхотов и Майорова [8] сообщают, однако, что скорость растворения халькопирита при температуре 165° С и при концентрациях серной кислоты от 0,02 до 0,04 моль/л пропорциональна парциальному давлению кислорода в степени $^1/_2$. Линейная зависимость от степени $^1/_2$ сомнительна, так как диапазон изменения условий недостаточно велик, для того, чтобы четко различить порядок реакции.

Растворение сульфидных материалов можно интерпретировать как электрохимическую реакцию, аналогичную коррозии металлов. В то время как кислород восстанавливается на катодных участках, сульфиды растворяются, высвобождая электроны, необходимые для замыкания цепи. Восстановление кислорода проходит через несколько стадий, в том числе через образование промежуточных продуктов типа перекиси [16, 17]. Если предположить, что при выщелачивании халькопирита в кислых растворах под давлением кислорода протекает электрохимический процесс, то, вероятно, при этом происходят катодные реакции:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2, \quad (6)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O \quad (7)$$

и анодные реакции:

$$CuFeS_2 + 8H_2O = Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 16e^-, \quad (8)$$

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-. \quad (9)$$

Суммарная реакция выражается следующим уравнением:

$$4CuFeS_2 + 17O_2 + 4H^+ = 4Cu^{2+} + 4Fe^{2+} + 8SO_4^{2-} + 2H_2O. \quad (10)$$

Как следует из рис. 7, скорость всего процесса определяется реакциями на катоде. Однако скорость, по-видимому, не зависит от напряжения в условиях данного исследования. Действительно, на скорость не оказывает влияние накопление Cu^{2+} в растворе. Из эмпирического уравнения (5) следует, что характер процесса соответствует обычной изотерме Ленгмюра. Такая корреляция

свидетельствует о том, что перенапряжение, обусловленное медленным разрядом кислорода, имеет химическую природу и не связано с медленным переносом заряда.

Если считать, что поверхностной реакции предшествует установившийся процесс адсорбции кислорода на твердой поверхности, то можно предположить следующие его стадии:

$$|S + O_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S\cdot O_2 \quad (11)$$

$$(1-\theta)\,(\theta),$$

$$|S\cdot O_2 \xrightarrow[(\theta)]{k_3} \|^* \rightarrow \text{продукты}, \quad (12)$$

где S — активный центр на поверхности; $S\cdot O_2$ — кислород, адсорбированный на поверхности; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций по уравнению (11) соответственно; k_3 — константа скорости для реакции (12); θ — часть поверхности, занятой кислородом; $(1-\theta)$ — доля незанятой кислородом поверхности.

Под приближением стационарного процесса понимают, что в течение реакции величина θ не изменяется, т. е. скорость образования $|S\cdot O_2$ уравновешивает скорость исчезновения этих группировок. Согласно такому предположению

$$d\theta/dt = (1-\theta)\,k_1\,(O_2) - \theta k_2 - \theta k_3 = 0. \quad (13)$$

Из уравнения (13) можно вывести величину θ:

$$\theta = \frac{\frac{k_1}{k_2+k_3}(O_2)}{1+\frac{k_1}{k_2+k_3}(O_2)}. \quad (14)$$

Это — типичное уравнение адсорбции на активных центрах одного типа, выведенное Ленгмюром. Скорость реакции с учетом доли занятой поверхности можно записать следующим образом:

$$k_l\ (\text{см}\cdot\text{мин})^{-1} = k_0 k' = k_0 k_3 \theta, \quad (15)$$

где k_0 и k' определяют из уравнения (4).

Комбинируя уравнения (14) и (15), получаем:

$$k_l = \frac{k_0 k_3 \frac{k_1}{k_2+k_3}(O_2)}{1+\frac{k_1}{k_1+k_2}(O_2)} \quad (16)$$

или, подставив для (O_2) выражение $K_h p_{O_2}$, где K_h — константа Генри, получим

$$k_l = \frac{k_0 k_3 \frac{k_1 K_h}{k_2+k_3} p_{O_2}}{1+\frac{k_1 K_h}{k_2+k_3} p_{O_2}}. \quad (17)$$

Уравнение (17) имеет ту же форму, что и эмпирическое уравнение (5), если

$$A = \frac{k_0 k_1 k_2 k_h}{k_2 + k_3} \text{ и } B = \frac{k_1 K_h}{k_2 + k_3}.$$

Так как константы скорости изменяются с температурой, при каких-то температурах либо k_2, либо k_3 будут, как правило, пренебрежимо малы. Член $k_1/(k_2 + k_3)$ приближается к константе равновесия K (для реакции 11), если k_3 будет мал по сравнению с k_2, так как $K = k_1/k_2$. Следовательно, отношение B/K_h должно приближаться к K — константе равновесия для адсорбции кислорода на халькопирите. И наоборот, если $k_2 \ll k_3$, величина B/K_h должна равняться k_1/k_3, что соответствует условиям стационарного режима. B/K_h увеличивается с ростом температуры. Поскольку все процессы адсорбции на поверхности должны быть экзотермичными, величина K (или B/K_h) должна, казалось бы, уменьшаться с ростом температуры. Но так как величина B/K_h с температурой увеличивается, можно предположить, что равновесие не достигается и что $k_3 \gg k_2$, что соответствует условиям стационарного процесса. Поэтому уравнение (17) можно упростить следующим образом:

$$k_l = \frac{k_0 k_1 K_h p_{O_2}}{1 + \frac{k_1}{k_3} K_h p_{O_2}}. \qquad (18)$$

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [18] удельная константа скорости K_l может быть представлена следующим образом:

$$k_l = K \frac{kT}{h} e^{-\Delta H_l^*/RT} e^{\Delta S_l^*/R}, \qquad (19)$$

где k — постоянная Больцмана; K — коэффициент перехода (обычно принимается за единицу); h — постоянная Планка; ΔH_l^* и ΔS_l^* — энтальпия и энтропия активации соответственно для равновесия между реагентами и активированным состоянием.

Сочетая приближение стационарного процесса с теорией абсолютных скоростей реакции, получим:

$$\frac{B}{K_h} = \frac{k_1}{k_3} = e^{-(\Delta H_1^* - \Delta H_3^*)/RT} e^{(\Delta S_1^* - \Delta S_3^*)/R} \qquad (20)$$

и

$$\log \frac{B}{K_h} = \log \frac{k_1}{k_3} = -\frac{(\Delta H_1^* - \Delta H_3^*)}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{(\Delta S_1^* - \Delta S_3^*)}{2{,}3R}. \qquad (21)$$

На рис. 8 приведена зависимость логарифма B/K_h от обратной температуры. Наклон прямой линии соответствует величине теплоты активации $\Delta H_1^* - \Delta H_3^* = 23{,}8$ ккал/моль. Аналогично можно показать, что:

$$\frac{A}{K_h} = k_0 k_1 = \frac{k_0 kT}{h} e^{-\frac{\Delta H_1^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S_1^*}{R}} \qquad (22)$$

и

$$\log \frac{A}{K_h T} = \log \frac{k_0 k_1}{T} = -\frac{\Delta H_1^*}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_1^*}{2{,}3R} + \log \frac{k_0 k}{h}. \qquad (23)$$

На рис. 9 представлена зависимость $\log (A/K_h T)$ от $1/T$ в соответствии с уравнением (23). Найденное по наклону прямой

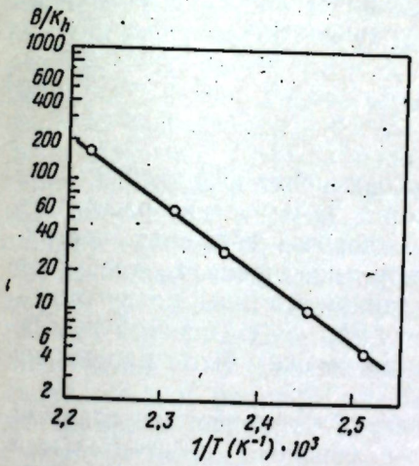


Рис. 8. Логарифмический график для определения $\Delta H_1^* - \Delta H_3^*$

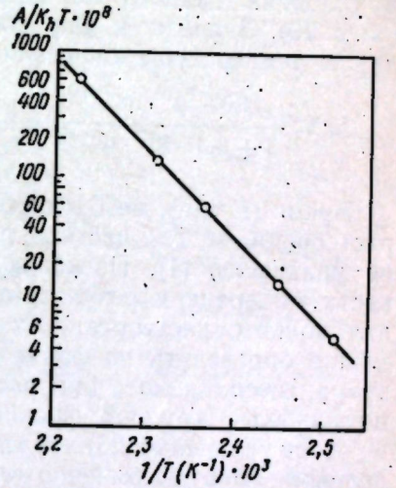


Рис. 9. Логарифмический график для определения энтальпии активации для адсорбции кислорода

значение теплоты активации ΔH_1^* равно 32,7 ккал/моль для адсорбции кислорода на поверхности халькопирита. По разности $\Delta H_1^* - \Delta H_3^*$ находим, что теплота активации ΔH_3^* равна 8,9 ккал/моль.

Эти результаты интересны тем, что при очень малых давлениях кислорода уравнение (18) превращается в выражение

$$k_l = k_0 k_1 K_h p_{O_2}. \qquad (24)$$

В этих условиях энтальпия активации должна быть очень большой (~33 ккал/моль), и скорость должна быть пропорциональна давлению кислорода. При высоких давлениях уравнение (18) принимает вид

$$k_l = k_0 k_3. \qquad (25)$$

Согласно этому уравнению энтальпия активации должна быть, по-видимому, сравнительно низкой (~9 ккал/моль), и скорость не должна зависеть от p_{O_2}. Следовательно, если скорость зависит

от давления кислорода и температуры, то величина кажущейся энергии активации должна находиться между 9 и 33 ккал/моль. Это, очевидно, и является причиной значительного расхождения данных для энергии активации растворения халькопирита, определенных разными авторами.

Из этого следует также, что константы скорости k_1 (адсорбции кислорода) и k_3 (реакции на поверхности или десорбции) не зависят от напряжения. Следовательно, процессы переноса заряда не являются определяющими скорость стадиями при растворении халькопирита.

Обобщенное уравнение скорости для растворения халькопирита в условиях данного исследования можно вывести из данных (см. с. 79). Значение k_l для любых заданных давлений кислорода p_{O_2} и температуры определяется уравнением

$$k_l = \frac{4{,}01 \cdot 10^{12} \cdot 10^{-7750/T} p_{O_2}}{1 + 3{,}07 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-5560/T} p_{O_2}}. \qquad (26)$$

Время (в мин), необходимое для достижения заданной степени растворения α, для частицы радиусом r_0 (в см) можно рассчитать по уравнению (4). Поскольку k_l — скорость движения поверхности минерала в результате растворения, время t_r, требуемое для полного растворения ($\alpha = 1$) данной частицы радиусом r_0, можно определить по формуле $t_r = r_0/k_l$. В смешанной пульпе время, необходимое для растворения, может быть рассчитано по наиболее крупной фракции.

Хотя уравнение (26) хорошо согласуется с экспериментальными данными, оно несомненно слишком упрощает действительный механизм процесса. Это хорошо иллюстрируется тем, что коэффициент B не зависит от температуры. Из уравнений (20) и (26) следует, что суммарный энтропийный член ($\Delta S_1^{\ddagger} - \Delta S_3^{\ddagger}$) положителен и велик по значению (~63 э. е.), тогда как обычно он отрицателен. В свете предложенной модели энтропия активации для адсорбции могла бы быть положительной только в том случае, если бы адсорбированные формы или решеточные ионы были бы замещены на поверхности. Общая энтропия могла быть положительной также в том случае, если бы энтропия активации $\Delta S_3^{\ddagger}$ была отрицательной и большой по абсолютной величине. Это в свою очередь может быть объяснено стерическими помехами, реакцией с растворенным веществом или участием H^+ в реакции (12).

Преимущество низкотемпературного процесса, предложенного Визолием и др. [6], заключается в образовании элементарной серы и удалении железа в виде Fe_2O_3 или основных сульфатов. При высоких температурах, которые применялись в описываемом исследовании, сера удаляется почти полностью вместе с железом в виде основного сульфата железа. Образующиеся соединения зависят от температуры, но при уменьшении концентрации кислоты в результате реакции должны образовываться такие же соединения, какие образуются при низких температурах. В зависимости от температуры образуются различные соединения железа и сульфата [19]. При 140° С будут образовываться последовательно Fe_2O_3, $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$; при 200° С это будут Fe_2O_3, $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$. Как было показано, наличие этих соединений не замедляет реакцию.

Главное преимущество высокотемпературного процесса заключается в резком увеличении скорости реакции, что приводит к уменьшению времени растворения. На рис. 10 показана зависимость времени растворения от p_{O_2} для различных температур. Время полного растворения рассчитано для фракции 325 меш ($r_0 = 0{,}0022$ см) по уравнению t_r (ч) $= r_0/60\, k_l$, где k_l определено по уравнению (26). Из рис. 12 следует, что при температуре 150° С и выше для вполне приемлемых давлений кислорода достигается время растворения менее 1 ч. При 175°С давление выше 14 ат мало сказывается на времени растворения. При 14 ат время растворения уменьшается до 16 мин, или на 24%. При меньших температурах давление влияет более существенно. Так, при 125° С увеличение давления p_{O_2} с 14 до 35,2 ат уменьшает время растворения с 20 до 8,51 ч, или на 54%. Для достижения времени растворения 1 ч (см. рис. 10) требуется давление кислорода ~2,46 ат при общем давлении (O_2 + пар) ~11,5 ат. При 150° С времени растворения 1 ч соответствует давление $p_{O_2} \approx 25{,}3$ ат при общем давлении в автоклаве 30,2 ат. Эти цифры иллюстрируют высокую энергию активации, которая позволяет достичь при 175° С таких же кинетических характеристик, которые достигаются при 150° С и общем давлении в автоклаве, составляющем лишь 40% от давления при 150° С.

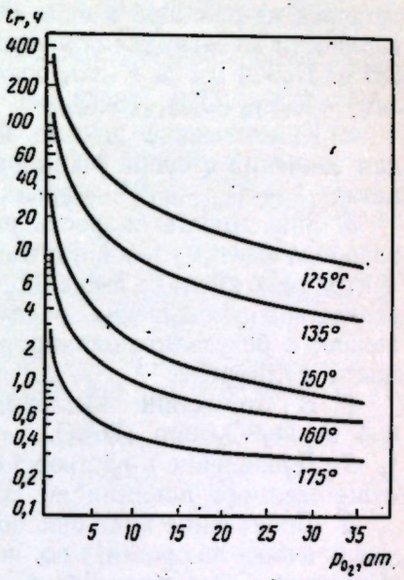


Рис. 10. Зависимость времени полного растворения фракции —325 меш от давления кислорода при различных температурах

Выводы

1. Очищенный с поверхности халькопирит растворяли в растворах кислоты в автоклаве при различном парциальном давлении кислорода (5,27—28,12 ат) в диапазоне температур от 125 до 175° С. Для достижения достаточно высокой скорости раствори-

ния необходимо было добавлять в раствор в начале эксперимента серную кислоту в небольшой концентрации.

2. При растворении халькопирита в растворах 0,5 н. H_2SO_4 при различном давлении кислорода все продукты реакции переходят в раствор, за исключением небольшого количества элементарной серы (приблизительно 4% от общей сульфидной серы).

3. При 150° С и концентрации H_2SO_4 до 0,25 н. железо осаждалось из раствора в виде Fe_2O_3. Пленка Fe_2O_3 на твердой поверхности не затрудняла растворения. При добавлении к раствору 0,5 н. H_2SO_4 0,1 М K_2SO_4 осаждался желтый синтетический ярозит — $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$.

4. Кинетические данные выразились в линейных графиках для значений степени растворения (α) между 0,1 и 0,9 в координатах $1-(1-\alpha)^{1/3}$ — время.

5. Зависимость скорости растворения от концентрации ионов водорода имеет нулевой порядок для 0,2—0,5 н. кислоты. При концентрациях кислоты выше 0,5 н. скорость уменьшается, вероятно, вследствие уменьшения растворимости кислорода и, что более важно, в результате блокирования активных центров на поверхности сульфатом.

6. В отсутствие кислорода халькопирит не растворяется в 1 н. H_2SO_4 при 175° С.

7. Добавление в раствор FeS_2, $FeSO_4$ или $CuSO_4$ не оказывало существенного влияния на скорость растворения халькопирита.

8. Добавление иона окисного железа приводило к небольшому увеличению скорости, но не пропорционально добавленному количеству. Это может быть связано с образованием в растворе прочных комплексов сульфата окисного железа, ограничивающих концентрацию Fe^{3+}.

9. Принятая для объяснения кинетических данных модель включала адсорбцию кислорода на поверхности (в режиме стационарного процесса) с последующей реакцией на поверхности. Зависимость скорости от парциального давления кислорода имела первый порядок, и при высоких давлениях кислорода величина скорости приближалась к некоторой постоянной.

10. Энтальпия активации для адсорбции кислорода составила 33,7 ккал/моль, а для реакции на поверхности — 8,9 ккал/моль. Величина экспериментальной кажущейся энергии активации должна находиться между этими значениями, и зависеть от температуры и парциального давления кислорода.

11. Несмотря на то что растворение халькопирита является, несомненно, реакцией электрохимической, данные о скорости не отражают зависимости от напряжения. Очевидно, в условиях данного исследования скорость определяется не процессами переноса заряда, а химической реакцией.

12. Для одних и тех же скоростей растворения при низких температурах требуется более высокое давление кислорода, чем при высоких температурах.

13. При тонине помола 325 меш, умеренных давлениях в автоклаве и температуре 150° С или выше время растворения составляло менее 1 ч.

Список литературы

1. Sheffer H. W., Evans L. G. Copper Leaching Practices in the Western United States, U. S. Bureau of Mines, I. C. 8341, 1968.
2. Forward F. A. — «Trans. Can. Inst. Min. Metall», 1953, v. 56, p. 373—380.
3. Forward F. A., Mackiw V. N. — «Trans. Met. Soc. of AIME», 1955, v. 203, p. 457—463.
4. Forward F. A., Halpern J. — «Trans. Inst. Min. Met.», 1956, v. 66, p. 191—218.
5. Dutrizac J. E., MacDonald R. J. C., Ingraham T. R. — «Trans. Met. Soc. of AIME», 1969, v. 245, p. 955—959.
6. Vizsolyi A. e. a. — «J. Metals», 1967, v. 19, p. 52—58.
7. Warren I. H. — «Aust. J. Appl. Sci.», 1958, v. 9, p. 36—51.
8. Dobrokhotov G. R., Maiorova E. V. — «Zhurnal Prikladnoi Khimii», 1962, v. 35, p. 1702—1709.
9. Forward F. A., Warren I. H. — «Met. Rev.», 1960, v. 5, p. 137—164.
10. Woodcock J. T. — «Aust. Inst. Min. Met. Proc.», 1961, No. 198, p. 47—84.
11. Stanczyk M. H., Rampacek C. Oxidation Leaching of Copper Sulfides in Acidic Pulps at Elewated Temperatures and Pressures, U. S. Bureau of Mines, R. I., 6193, 1963.
12. Peters E., Loewan E. Pressure Leaching of Copper Minerals in Perchloric Acid Solutions, TMS—AIME, Paper A68—33, 1968, 345 Eeast 47th Street, N.—Y., N. Y.
13. Majima H., Peters E. — «Trans. Met. Soc. of AIME», 1966, v. 236, p. 1409—1413.
14. Spencer W. D., Topley B. — «J. Chem. Soc.», 1929, v. 50, p. 2633—2650.
15. Bruhn G., Gerlach J., Pawlek F. — «Z. Anorg. Allg. Chem.», 1965, v. 337, p. 68—79.
16. Latimer W. M. The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd Edition, Prentice Hall, Inc., N.—Y., N. Y., 1958.
17. Sato M. — «Economic Geology», 1960, v. 55, p. 928—961.
18. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H. The Theory of Rate Processes, McGray—Hill Book Co., Inc., N.—Y., N. Y., 1941.
19. Posnjak E., Merwin H. E. — «J. Am. Chem. Soc.», 1922, v. 44., p. 1965—1994.

АКТИВАЦИЯ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАЗБАВЛЕННЫМ РАСТВОРОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Я. К. Герлах, Е. Д. Гокк, Ш. К. Гош [1]
(*J. K. Gerlach, E. D. Gock, S. K. Ghosh*)

В результате ограничений на выброс в воздух сернистого газа возрос интерес к окислительному выщелачиванию сульфидного сырья разбавленным раствором серной кислоты с целью получения сульфатов металлов и элементарной серы. Такие простые

[1] Металлургический институт технического университета, Западный Берлин.

сульфиды меди, как Cu_2S и CuS, могут быть нацело разложены в разбавленном растворе серной кислоты при повышенных температуре и давлении кислорода. Выщелачивание при этих же условиях халькопирита и других сложных сульфидов меди обычно дает довольно низкое извлечение ценных компонентов.

Сульфидные минералы могут быть легко выщелочены аммиаком под давлением в присутствии кислорода, но сульфидная сера при этом переходит не в элементарное состояние, а в сульфатную форму. Более того, данный процесс требует большого расхода аммиака, который нельзя регенерировать для повторного использования.

В литературе описаны различные методы кислотного выщелачивания халькопирита. Делалось много попыток упростить процесс выщелачивания, повысить извлечение и получить серу в элементарном состоянии. Разработаны непрерывные процессы, которые не дают отходящих газов, содержащих сернистый ангидрид, и поддаются автоматизации.

Гавер и Вонг [1] предложили процесс выщелачивания тонкоизмельченного халькопирита (98,9% — 0,044 мм) раствором хлорида трехвалентного железа. Однако этот процесс дает высокое извлечение только меди, которая затем должна подвергаться огневому рафинированию и электролизу. Образующийся при выщелачивании хлорид двухвалентного железа необходимо подвергать окислению для перевода его в хлорид трехвалентного железа.

Другой известный процесс [2] предусматривает тонкое измельчение халькопирита или борнита (по меньшей мере до 99,5% — 0,044 мм) и последующее сернокислотное выщелачивание при 99—121° С и повышенном давлении. В этом случае медь переходит в раствор, большая часть сульфидной серы окисляется до элементарного состояния, а железо остается в остатке от выщелачивания. При оптимальных условиях — температуре 110—115° С, давлении 38,7 ат, продолжительности 2,5 ч и 50%-ном избытке концентрата по отношению к стехиометрическому количеству серной кислоты для связывания меди — в раствор при выщелачивании извлекается только около 65% меди. Для извлечения остальной меди требуются флотация, отделение серы, повторное измельчение и возврат медьсодержащего продукта на выщелачивание. Хвосты флотации содержат 1,4% меди.

По способу, предложенному Пратером [3], тонкоизмельченный халькопирит подвергают выщелачиванию азотной кислотой при атмосферном давлении. На первой стадии выщелачивания извлекается 65% меди. Полное извлечение достигается на второй стадии после дополнительного измельчения.

Недостатками перечисленных выше процессов являются возврат больших количеств концентрата на повторное выщелачивание и сложная переработка остатка после выщелачивания (отделение серы, флотация и т. д.). Необходимо также отметить, что

флотация очень тонкого материала связана с целым рядом трудностей [4].

Способ азотнокислотного выщелачивания халькопирита описан также Биорлингом с сотрудниками [5]. Он получал хорошие показатели по извлечению, производя предварительный нагрев халькопирита с добавкой металлической меди в отсутствии воздуха при 450° С. Такая обработка превращала халькопирит в растворимые Cu_2S и FeS [6].

В настоящее время установлено, что основные недостатки этих процессов могут быть устранены с помощью активации сложных сульфидов путем измельчения особым способом и последующего одностадийного выщелачивания с добавкой серной кислоты не менее чем в стехиометрическом количестве в присутствии кислорода. Процесс активации лучше всего происходит в осциллирующих мельницах, которые называют также вибромельницами. Благодаря специфическому механическому воздействию этих мельниц происходит не только измельчение минеральных частиц, но и сильное искажение кристаллической решетки. Результаты выщелачивания материала, измельченного в вибромельнице, сильно отличались от результатов выщелачивания того же материала, подвергнутого предварительному измельчению в обычной шаровой мельнице.

Халькопиритовый концентрат, с которым проводили исследования, имел следующий состав, %: 29,0 Cu; 29,0 Fe; 0,2Ni; 32,5 S; 5,4 — нерастворимый остаток.

Процесс выщелачивания вели в свинцовом стакане объемом 2 л, который помещали в автоклав из нержавеющей стали объемом 3,7 л. Скорость перемешивания пульпы была во всех опытах постоянной и составляла 800 об/мин.

Процесс выщелачивания халькопирита может быть представлен следующей реакцией:

$$2CuFeS_2 + 5H_2SO_4 + {}^5/_2O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 5H_2O + 4S.$$

Наиболее важными особенностями процесса являлись выщелачивание халькопирита за одну стадию и окисление большей части сульфидной серы до элементарного состояния. Если количество серной кислоты брать из расчета только на цветные металлы концентрата, то железо подвергается гидролизу и выпадает в осадок в виде основного сульфата и гидроокиси. В этом случае выщелачивание халькопирита и отделение меди от железа происходит в одну стадию.

Для определения оптимальных кинетических условий было исследовано влияние следующих параметров: продолжительности активации халькопирита с помощью измельчения, концентрации серной кислоты, температуры, давления кислорода, содержания твердого в 1 л пульпы.

На рис. 1 показано влияние продолжительности активации и продолжительности автоклавного выщелачивания на извлечение меди. Продолжительность активации халькопирита оказывает значительное влияние на скорость выщелачивания меди. Из рис. 1 следует, что измельчение в течение 3 ч обеспечивает 100%-ное извлечение меди при продолжительности выщелачивания, равной 60 мин. Выщелачивание проводили при следующих условиях: температура 110° С, содержание твердого в пульпе 50 г/л, концентрация серной кислоты 64,4 г/л, давление кислорода 20 ат. При

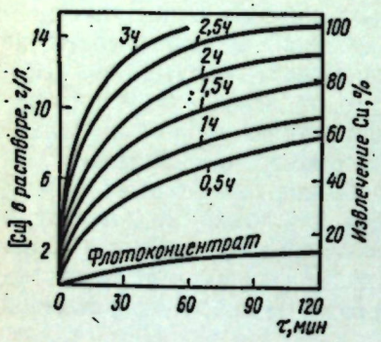


Рис. 1. Влияние продолжительности активации на извлечение меди при различном времени выщелачивания τ

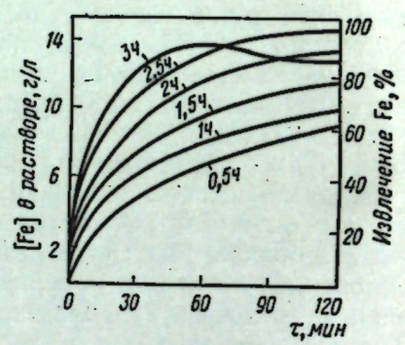


Рис. 2. Влияние продолжительности активации на извлечение железа

этих же условиях выщелачивания из флотационного халькопиритового концентрата, не подвергнутого дополнительному измельчению, извлекалось только 15% меди. На рис. 2 приведены кривые для извлечения железа, полученные при 100° С, концентрации H_2SO_4 64,4 г/л, $CuFeS_2$ — 50 г/л.

На рис. 3 и 4 показано влияние начальной концентрации серной кислоты на извлечение меди и железа. Выщелачивание меди (рис. 3) проводили при 100° С, давлении кислорода 25 ат, содержании твердого в пульпе 50 г/л. Концентрация серной кислоты изменялась от 18,4 до 55,2 г/л. При концентрации 18,4 г/л за 2 ч выщелачивания можно было извлечь 92% меди. Увеличение концентрации кислоты до 36,8 г/л позволяло извлекать медь на 100%.

Из рис. 4 следует, что при начальной концентрации серной кислоты 55,2 г/л содержание железа в растворе в течение первого часа выщелачивания возрастает, а затем начинает снижаться вследствие образования нерастворимого основного сульфата трехвалентного железа. По мере увеличения начальной концентрации серной кислоты осаждаются все менее и менее растворимые основные сульфаты и гидроокислы железа. При начальной концентрации кислоты, равной 64,4 г/л, pH снижается настолько, что гидролиз прекращается. Хотя на графиках, приведенных на рис. 3 и 4, не видно взаимосвязи между степенью извлечения меди и полнотой

осаждения железа, все дальнейшие эксперименты проводили при начальной концентрации серной кислоты 64,4 г/л.

Влияние температуры на скорость выщелачивания (рис. 5) исследовали в пределах от 50 до 110° С. Остальные параметры

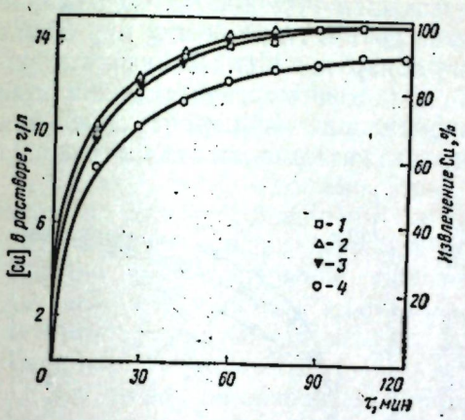


Рис. 3. Влияние начальной концентрации серной кислоты на извлечение меди при различном времени выщелачивания τ:
1 — 30 мл; *2* — 25 мл; *3* — 20 мл; *4* — 10 мл

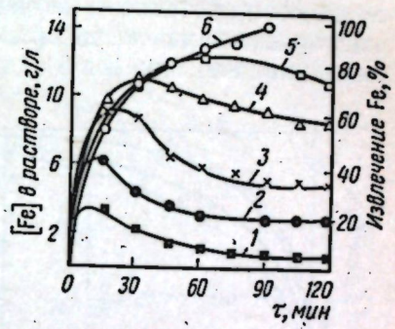


Рис. 4. Влияние начальной концентрации серной кислоты на извлечение железа:
1 — 10 мл; *2* — 15 мл; *3* — 20 мл; *4* — 25 мл; *5* — 30 мл; *6* — 35 мл

были при этом следующими: концентрация серной кислоты 64,4 г/л, содержание твердого в пульпе 50 г/л, давление кислорода 20 ат. Как и ожидалось, скорость выщелачивания меди (рис. 5, *а*) с повышением температуры увеличивалась. При 110° С за 1 ч

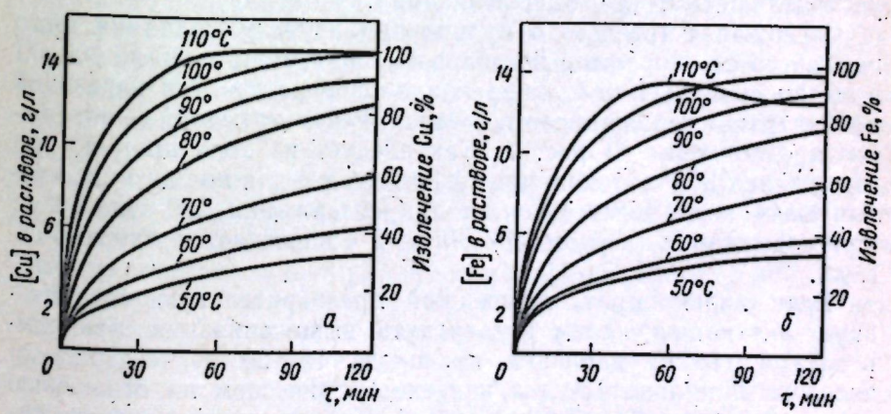


Рис. 5. Влияние температуры на извлечение меди (*а*) и железа (*б*)

выщелачивания извлекли 100% меди, в то время как при 50° С за 2 ч можно было извлечь только 30% меди.

Кривые извлечения железа (рис. 5, *б*) идентичны кривым извлечения меди до 100° С. При 110° С после 1 ч выщелачивания

содержание железа в растворе начинает снижаться из-за образования основного сульфата.

Влияние давления кислорода на скорость выщелачивания меди и железа исследовали в пределах от 2 до 20 ат при концентрации серной кислоты 64,4 г/л и температуре 100° С. Содержание твердого в пульпе было увеличено до 150 г/л, так как при 50 г/л влияние давления кислорода не обнаруживали. Полученные результаты представлены на рис. 6, из которого следует, что давление кислорода оказывает значительное влияние на скорость окисления халькопирита. При 2 и 5 ат и продолжительности выщелачивания

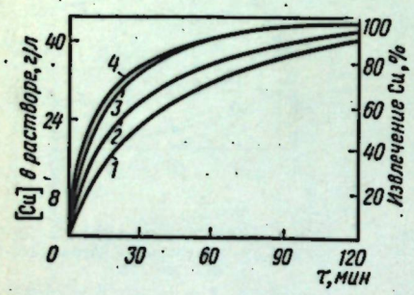


Рис. 6. Влияние давления кислорода на извлечение меди:
1 — 2 ат; *2* — 5 ат; *3* — 15 ат; *4* — 20 ат

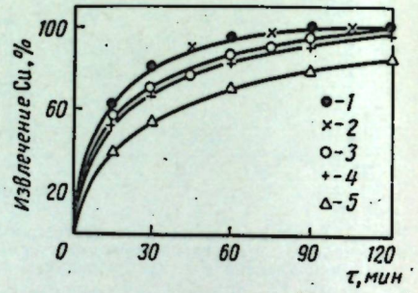


Рис. 7. Влияние содержания твердого в пульпе на извлечение меди:
1 — 50 г/л; *2* — 100 г/л; *3* — 150 г/л; *4* — 200 г/л; *5* — 300 г/л

2 ч в раствор извлекали соответственно 90 и 98% меди. Повышение давления кислорода с 15 до 20 ат приводило к незначительному увеличению скорости выщелачивания.

Содержание твердого в пульпе при изучении влияния этого параметра на скорость выщелачивания изменяли от 50 до 300 г/л при температуре 100° С, давлении кислорода 20 ат и начальной концентрации серной кислоты 64,4 г/л. Результаты этой серии опытов представлены на рис. 7. Как следует из хода кривых, при содержании 50 г халькопирита в 1 л пульпы для полного извлечения меди необходимо 1,5 ч, а при содержании 200 г/л — 2 ч. При содержании твердого 300 г/л за 2 ч извлекается только 86% меди.

Если халькопирит, прошедший предварительную механическую активацию, затем подвергнуть выщелачиванию при температуре 110° С, давлении кислорода 15—20 ат, содержании твердого в пульпе 150 г/л и стехиометрическом по отношению к цветным металлам расходе серной кислоты, то при этом достигается такая высокая скорость процесса, что минерал может быть полностью растворен за одну стадию в течение одного или двух часов. Сульфидная сера на 80—85% окисляется до элементарного состояния.

Такой эффект измельчения кристаллического минерального вещества в вибромельнице объясняется тем, что при измельчении

происходит не только уменьшение крупности частиц, но и нарушение структуры кристаллической решетки, в результате которого вещество становится более чувствительным к химическому воздействию реагентов при выщелачивании.

Степень искажения кристаллической решетки можно определить по уменьшению интенсивности дифракционных линий на рентгенограмме. Ее удобно выражать в виде отношения интенсивности данной линии для активированного образца к интенсивности той же линии для исходного флотационного концентрата. Опыты показали, что для ощутимого увеличения скорости выщелачивания это отношение должно быть меньше 0,8. Замер интенсивностей дифракционных линий и определение таким образом требуемой степени измельчения производится в соответствии с методиками, описанными Неффом [7].

По мере увеличения продолжительности виброизмельчения наблюдается сильное увеличение ширины дифракционных линий, в результате чего становится невозможно различать линии, получающиеся при отражении от граней с малыми межплоскостными расстояниями. По этой причине замеряли ширину и интенсивность лишь некоторых линий.

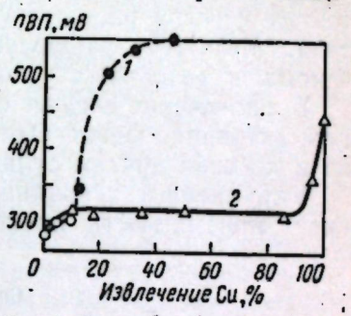


Рис. 8. Зависимость извлечения меди от окислительно-восстановительного потенциала:
1 — неактивированный $CuFeS_2$;
2 — активированный $CuFeS_2$

Необходимые расчеты производили по методикам, приведенным в литературе [8—13]. Результаты этих расчетов показывают, что чем больше продолжительность виброизмельчения, тем сильнее искажения кристаллической решетки. Виброизмельчение в течение 0,5 ч приводит к большему искажению кристаллической решетки, чем измельчение в шаровой мельнице в течение 5 ч.

Если образец, подвергнутый измельчению в вибромельнице в течение 3 ч, нагревать при температуре 400° С в течение 3 ч в атмосфере аргона, то нарушенная кристаллическая решетка восстанавливается до нормального состояния. Ширина линий и их интенсивность на рентгенограмме становятся такими же, как и у образца, который не измельчался в вибромельнице.

Различное поведение халькопирита, измельченного в шаровой мельнице и в вибромельнице, характеризует еще одна методика. По этой методике к 1 л 1 М раствора H_2SO_4 добавляли 5 г халькопирита и производили его окисление путем приливания небольших порций раствора перманганата калия. В ходе окисления определяли степень растворения халькопирита путем анализа раствора на содержание меди и замеряли окислительно-восстановительный потенциал. Полученные результаты приведены на рис. 8.

Большую часть активированного халькопирита можно было растворить при окислительно-восстановительном потенциале около 320 мВ. В то же время халькопирит, измельченный в шаровой мельнице, требовал более жестких условий окисления для обеспечения степени растворения, превышающей 10%. Достигнутая в условиях опыта максимальная степень растворения этого образца составляла около 40%. Более того, данные о расходе перманганата указывали, что сульфидная сера активированного халькопирита окислялась в основном до элементарного состояния, образец же, измельченный в шаровой мельнице, для достижения той же степени растворения требовал большого расхода окислителя. Механизм растворения образцов халькопирита, измельченных в различных условиях, был, по-видимому, различным.

В заключение следует отметить, что изученный авторами процесс активации может быть применен не только к халькопириту, но и ко всем другим сульфидным минералам цветных металлов.

Укрупненные испытания показали техническую и экономическую приемлемость процесса активации.

Список литературы

1. Haver F. P., Wong M. M. — «J. Metals», 1971, v. 23, Feb., p. 25—29.
2. Vizsolyi A. e. a. — «J. Metals», 1967, v. 19, Nov., p. 52—59.
3. Prater J. D., Queneau P. B., Hudson T. J. A Nitric Acid Route to Processing Copper Concentrates, 101 Annual Meeting AIME, San Francisco, Feb., 1972.
4. Schubert H. Recovery of Solid Mineral Raw Materials, Bd 2, Leipzig VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1967.
5. Bjorling G., Kolta G. A. Oxidising Leach of Sulfide Concentrates and Other Material Catalysed by Nitric Acid, 7th International Mineral Processing Congress, 1964.
6. Bjorling G., Lesidrenski P. Activation of Mineral Sulfides for Hydrometallurgical Treatment, 8th International Mineral Processing Congress, 1968.
7. Neff H. Grundlager und Anwendung der Rontgen—Feinstraktur—Analyse, Oldenbourg, Munich, 1959.
8. Kochendörfer A. — «Z. Krist.», 1944, Bd 105, S. 393—480.
9. Brasse F., Möller H. — «Arch. Eisenhüttenw.», 1958, Bd 29, S. 757—771.
10. Zehender E., Kochendörfer A. — «Phys. Z.», 1944, Bd 45, S. 93—108.
11. Glocker R. Materialprüfung mit Rontgenstrahlen, 5th ed., Spring Verlag, Berlin, 1971.
12. Fricke R. — «Z. Elektrochemie», 1940, Bd 46, S. 491—500.
13. Azuma K. e. a. — «J. Min. Met. Inst. Japan», 1967, v. 83, No. 947, p. 590—592.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Г. Биорлинг [1] (*G. Björling*)

Опыт применения гидрометаллургических процессов для извлечения металлов и других ценных компонентов из руд и концентратов был не всегда успешным отчасти из-за того, что эти процессы должны были конкурировать с хорошо отработанными пирометаллургическими процессами. В последние годы, однако, появились два новых обстоятельства, способствующие расширению использования гидрометаллургических процессов. Первое — это возможность удовлетворения растущего спроса на металлы путем гидрометаллургической переработки бедного сырья, непригодного по экономическим причинам для переработки пирометаллургическими методами. Второе — необходимость предотвращения загрязнения окружающей среды, в чем гидрометаллургические методы имеют преимущество перед пирометаллургическими.

Поскольку по ряду причин гидрометаллургия более пригодна для переработки бедных руд, для сокращения выхода вредных отходов возникает необходимость в рециркуляции и регенерации реагентов. В данном докладе рассматривается извлечение тяжелых цветных металлов, встречающихся обычно в рудах в виде сульфидов и окислов. Особое внимание обращается на сульфидное сырье, более трудное для переработки.

Несколько лет назад было общепринятым превращение сульфидной серы в двуокись с последующим получением из нее серной кислоты, которая считалась ценным побочным продуктом. Однако более доступные способы получения серы из других источников в настоящее время делают указанные процессы менее привлекательными и они могут быть иногда оправданы только возможностью предотвращения загрязнения воздушного бассейна сернистым газом. Поэтому целесообразно превращать сульфидную серу в элементарную, которую легко складировать для будущего использования или, как химически стойкое вещество, легко направить в отходы.

При получении элементарной серы часть сульфидной серы может перейти в ионы сульфата. Образование сульфата должно быть сведено к минимуму по ряду причин: оно требует вчетверо большего расхода окислителя, затрудняет количественную регенерацию кислоты и для полного удаления сульфата требуется добавка извести, в результате чего в остатке после выщелачивания содержится гипс, снижающий его ценность.

[1] Королевский технологический институт, факультет цветной металлургии, Стокгольм, Швеция.

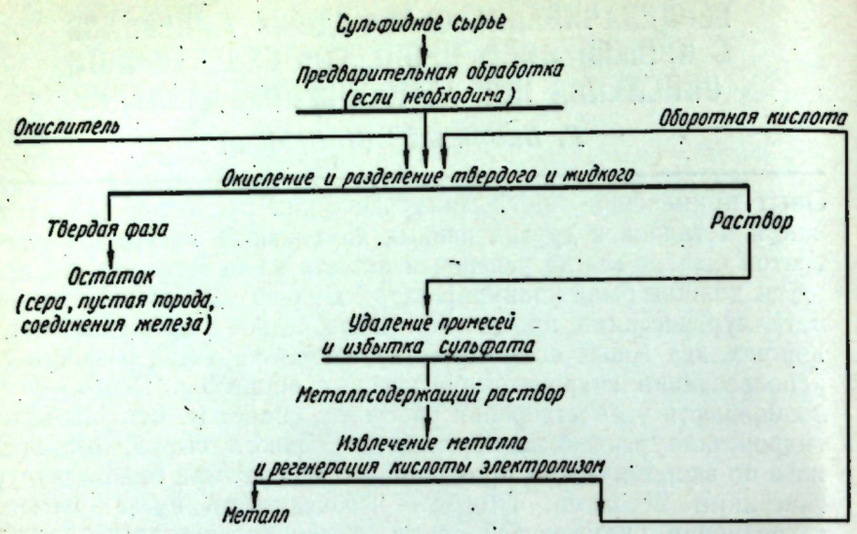


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки сульфидного сырья

Идеальная схема гидрометаллургической переработки бедного сульфидного сырья, непригодного для пирометаллургической переработки, показана на схеме (рис. 1). Самыми важными стадиями схемы являются окисление, а также извлечение металла и регенерация кислоты электролизом. Эти стадии рассматриваются ниже.

Селективное окисление сульфидов

Диаграммы Пурбэ. Хорошо известные диаграммы Пурбэ имеют важное значение для понимания возможностей селективного окисления меди и других тяжелых цветных металлов (кроме железа, которое в большинстве случаев присутствует в качестве основной примеси). Поэтому представляет интерес исследование окислительных потенциалов и способов их регулирования. Наконец, следует отметить, что хотя теоретически элементарная сера должна легко превращаться в ионы сульфата, при ограничении окислительного потенциала она окисляется так медленно, что может считаться практически устойчивой.

Идеальной была бы реакция окисления сульфидов в водной пульпе с образованием ионов металла и элементарной серы в соответствии с уравнением

$$MeS + {}^1/_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + S^\circ + H_2O. \qquad (1)$$

Однако при приемлемых для практики давлении и температуре атмосферный кислород может взаимодействовать с большинством сульфидов по реакции

$$MeS + 2O_2 \rightarrow MeSO_4. \qquad (2)$$

Природные сульфидные минералы имеют тенденцию окисляться по реакции (2), если они находятся не в низшей форме. Сфалерит, галенит и халькозин являются низшими сульфидами, халькопирит и пирит — высшими. Особенностью пирита является то, что при его окислении в водной пульпе практически не образуется элементарной серы.

Для регулирования окислительного потенциала необходимо избегать окисления свободным кислородом и осуществлять окисление более мягкими окислителями, хотя кислород при этом может служить первичным окисляющим агентом. Имеется ряд таких окислителей. Ограничимся рассмотрением ионов трехвалентного железа и двухвалентной меди, а также азотной кислоты, которые с практической точки зрения легче всего использовать и регенерировать.

Из уравнения (1) следует, что роль ионов водорода очень важна. В нейтральной и щелочной среде протекает реакция (2), ей благоприятствуют высокое давление и повышенная температура. С точки зрения кинетики рабочая температура для проведения процесса по реакции (1) должна составлять 100° С; полезно также осуществлять этот процесс в закрытом аппарате для регулирования давления водяных паров и парциального давления кислорода. С технической точки зрения целесообразно избегать жестких параметров процесса.

Ионы трехвалентного железа и двухвалентной меди как окислители. Ионы трехвалентного железа являются эффективным окислителем, и при умеренной температуре и соответствующей концентрации (вернее, отношении концентраций ионов трехвалентного и двухвалентного железа) процесс окисления сульфидов в водной пульпе может быть проведен без окисления серы. В принципе можно использовать любую соль трехвалентного железа, но с практической точки зрения пригодны только хлориды и сульфаты, причем из этих двух солей предпочтительнее хлориды, так как они более стойки и имеют меньшую тенденцию к образованию нерастворимых комплексов, таких, например, как ярозит.

Уравнение идеальной реакции выщелачивания сульфидов солями трехвалентного железа может быть записано следующим образом:

$$MeS + 2Fe^{3+} \rightarrow Me^{2+} + 2Fe^{2+} + S^\circ. \qquad (3)$$

Преимуществами солей трехвалентного железа являются их дешевизна, способность проявлять окислительные свойства при атмосферном давлении и возможность легко осуществлять их регенерацию электролизом (см. ниже). Соли трехвалентного железа обладают высокими коррозионными свойствами, и поэтому их можно применять для переработки таких металлических материалов, как скрап (см. ниже). Недостатком использования трехвалентного железа в качестве окислителя является высокая концентрация солей железа в растворе после выщелачивания, однако

отделение железа от других металлов, кроме осаждения в виде гидрата окиси, вероятно, может быть произведено и другими методами.

Аналогично ионам трехвалентного железа ионы двухвалентной меди являются эффективным окислителем при температуре около 100° С. Хлорид окиси меди, например, взаимодействует с халькопиритом по реакции

$$CuFeS_2 + 3CuCl_2 \rightarrow 4CuCl + FeCl_2 + 2S^\circ. \quad (4)$$

При одинаковых условиях хлорид двухвалентной меди, по-видимому, более эффективен, чем хлорид трехвалентного железа.

Азотная кислота как катализатор окисления. Разбавленная азотная кислота может взаимодействовать с сульфидами по реакции

$$3MeS + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Me^{2+} + 3S^\circ + 2NO + 4H_2O. \quad (5)$$

Однако в присутствии кислорода и воды окислы азота снова превращаются в азотную кислоту:

$$2NO + {}^3/_2O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3. \quad (6)$$

Сумма этих двух уравнений равна утроенному уравнению (1).

Окислительный потенциал можно регулировать кислотностью, концентрацией нитрат-ионов и температурой. Важно то, что эта реакция может протекать при таких высоких значениях pH, когда растворимость ионов трехвалентного железа ограничена и в то же время окислительный потенциал достаточен для перевода всего железа в трехвалентное состояние.

При 90° С скорость окисления довольно низка, поэтому предпочтительнее работать при 100—110° С. Наиболее дешевым окислителем является кислород воздуха. Для повышения скорости регенерации азотной кислоты процесс необходимо проводить при небольшом избыточном давлении порядка 5 ат. Основными недостатками при использовании азотной кислоты в качестве катализатора являются, по-видимому, малый опыт работы гидрометаллургов с азотной кислотой, а также тот факт, что ионы нитрата могут мешать последующему извлечению ценных металлов. Однако эти недостатки не следует считать непреодолимыми.

Извлечение металлов и регенерация реагентов. При использовании в качестве окислителей ионов трехвалентного железа и двухвалентной меди, а также азотной кислоты лучшим методом для осаждения извлекаемых металлов и одновременной регенерации реагентов является электролиз. В процессе электролиза металл будет осаждаться на катоде, а реагент регенерироваться на аноде. Специфические условия электролиза требуют разделения катодного и анодного пространства. Поскольку в присутствии железа диафрагмы могут легко забиваться и становиться непроницаемыми, наиболее целесообразным в данном случае, по-видимому, является применение ионообменных мембран.

Примеры использования трех- или четырехкамерных электродиализаторов приведены на рис. 2—4.

В комбинации с электролизом в случае необходимости могут быть использованы другие методы разделения и очистки. Среди

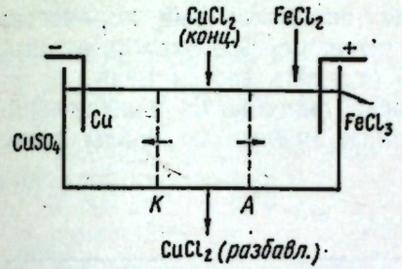


Рис. 2. Осаждение металла и регенерация хлорного железа:
K — катионообменная мембрана; *A* — анионообменная мембрана

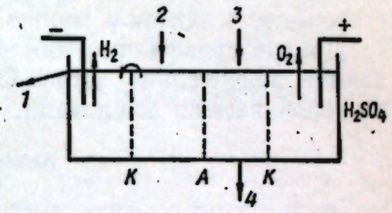


Рис. 3. Частичная нейтрализация кислого раствора солей:
1 — частично нейтрализованный раствор; *2* — кислый раствор солей; *3* — разбавленная кислота; *4* — концентрированная кислота

этих методов особого внимания заслуживает экстракция органическими растворителями.

Необходимо отметить, что извлекаемый металл не требуется сбязательно осаждать в металлическом состоянии, иногда может оказаться целесообразным получение гидроокиси металла.

Халькопирит и другие медные минералы. Халькопирит $CuFeS_2$ является относительно упорным минералом. Так как содержание серы в нем больше необходимого для образования Cu_2S и FeS, то его следует рассматривать как высший сульфид. При окислении халькопирита в мягких условиях легко образуется некоторое количество сульфатной серы. Следует отметить, что халькопирит различного происхождения имеет несколько различную химическую устойчивость. Проводились эксперименты по разрушению кристаллической решетки халькопирита с целью получения более реакционноспособного материала, при окислении которого будет получаться только элементарная сера.

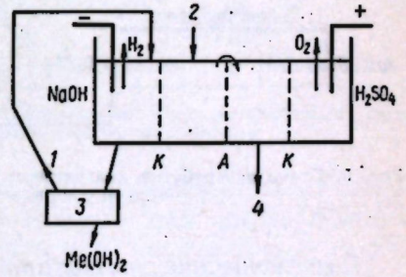


Рис. 4. Разложение соли на гидроокись и кислоту:
1 — оборотный щелочной раствор; *2* — раствор соли металла; *3* — отстанвание; *4* — кислота

Разрушение решетки может быть произведено путем нагрева без доступа воздуха до температуры около 800° С или путем нагрева до 600° С с добавкой металлической меди (или смеси окиси меди и восстановителя), которая соединяется с избыточной серой. Некоторое увеличение реакционной способности происходит при нагревании в атмосфере водорода. Форвард с сотр. [1] предло-

жил нагрев в парах серы для перевода халькопирита в реакционноспособные материалы CuS и FeS_2. Хотя такая предварительная обработка и обеспечивает некоторые преимущества при выщелачивании, сомнительно, что затраты на нее окупятся упрощением последующей технологической схемы.

Так как халькопирит содержит эквивалентные количества меди и железа, то важное значение имеет перевод железа в такое состояние, в котором можно легко отделить его от меди.

Другие сульфидные минералы меди окисляются и выщелачиваются значительно легче. Окисленные медные минералы легко выщелачиваются кислотами.

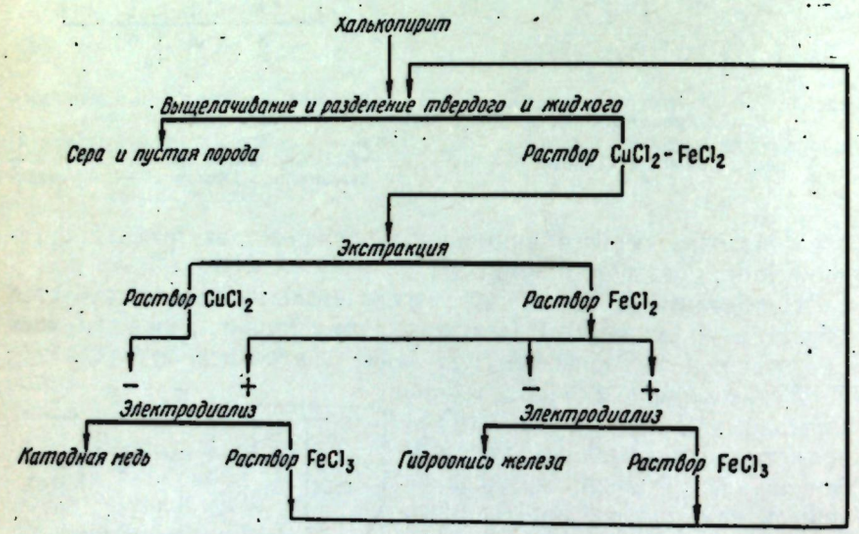


Рис. 5. Схема переработки халькопирита с применением процесса выщелачивания раствором хлорида трехвалентного железа

Выщелачивание халькопирита солями трехвалентного железа. Схема переработки халькопирита с применением процесса выщелачивания хлоридом трехвалентного железа показана на рис. 5. Количество выводимого из процесса железа должно соответствовать количеству железа, переходящему в раствор из халькопирита. Накопление цинка и других примесей в циркулирующем растворе не происходит, так как они осаждаются вместе с гидроокисью железа. Вместо осаждения гидроокиси железо можно выводить с помощью электролиза при pH ≈ 2 в виде электролитического железа [2].

Выщелачивание халькопирита солями двухвалентной меди. Одна из американских фирм проводит испытания модифицированного старого процесса Гопфнера, основанного на реакции (4). Трудностями при осуществлении этого процесса являются работа с солевыми рассолами для того, чтобы CuCl удерживался в растворе, и предотвращение контакта растворов CuCl с атмосферным кислородом.

Ионы двухвалентной меди могут служить также в качестве катализатора окисления кислородом воздуха в кислой среде:

$$4CuCl + 4HCl + O_2 \rightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O. \quad (7)$$

Суммируя реакции (4) и (7), получаем

$$CuFeS_2 + 4HCl + O_2 \rightarrow CuCl_2 + FeCl_2 + 2S^\circ + 2H_2O. \quad (8)$$

Данная реакция является идеальной для выщелачивания халькопирита.

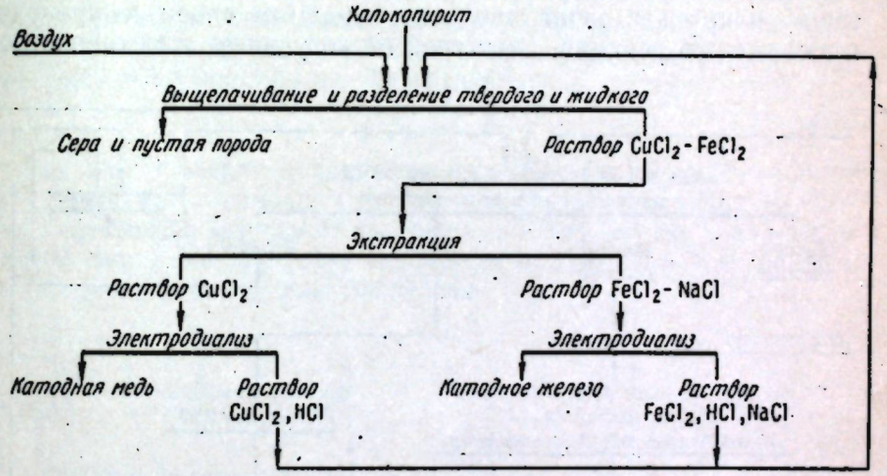


Рис. 6. Схема переработки халькопирита с использованием соли двухвалентной меди в качестве катализатора окисления кислородом воздуха

На рис. 6 приведена возможная технологическая схема переработки халькопирита с использованием соли двухвалентной меди в качестве катализатора окисления кислородом воздуха.

Выщелачивание халькопирита с каталитическим использованием азотной кислоты. Взаимодействие халькопирита с разбавленной азотной кислотой всегда сопровождается образованием некоторого количества сульфатной серы. Так, при окислении концентрата с рудника «Антик» фирмы «Болиден» при 90° С и pH ≈ 0 только около $^2/_3$ содержащейся в нем сульфидной серы превращается в элементарную серу. Выход элементарной серы несколько увеличивается при повышении температуры до 100° С и некотором повышении pH. При использовании азотной кислоты всегда образуется повышенное количество сульфатов.

Взаимодействие халькопирита с HNO_3 с образованием только элементарной серы протекает при pH ниже 1,0 по реакции

$$3CuFeS_2 + 5HNO_3 + 15H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3Fe^{3+} + 5NO + 10H_2O + 6S^\circ \quad (9)$$

и при pH выше 1,5 по реакции

$$3CuFeS_2 + 5HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3Fe(OH)_3 + + 5NO + H_2O + 6S^\circ. \quad (10)$$

Гидроокись железа превращается в ярозит только при высокой концентрации сульфат-ионов. Этого следует избегать, так как образующийся осадок содержит много серы.

По мере расходования кислоты начинает преобладать реакция (10), которая протекает вблизи поверхности зерен минерала. Образующийся при этом остаток представляет собой пористый слой элементарной серы, заполненный гидроокисью железа, который покрывает зерна труднопроницаемым слоем и приводит к замедлению реакции. Этот слой легко удаляется механической

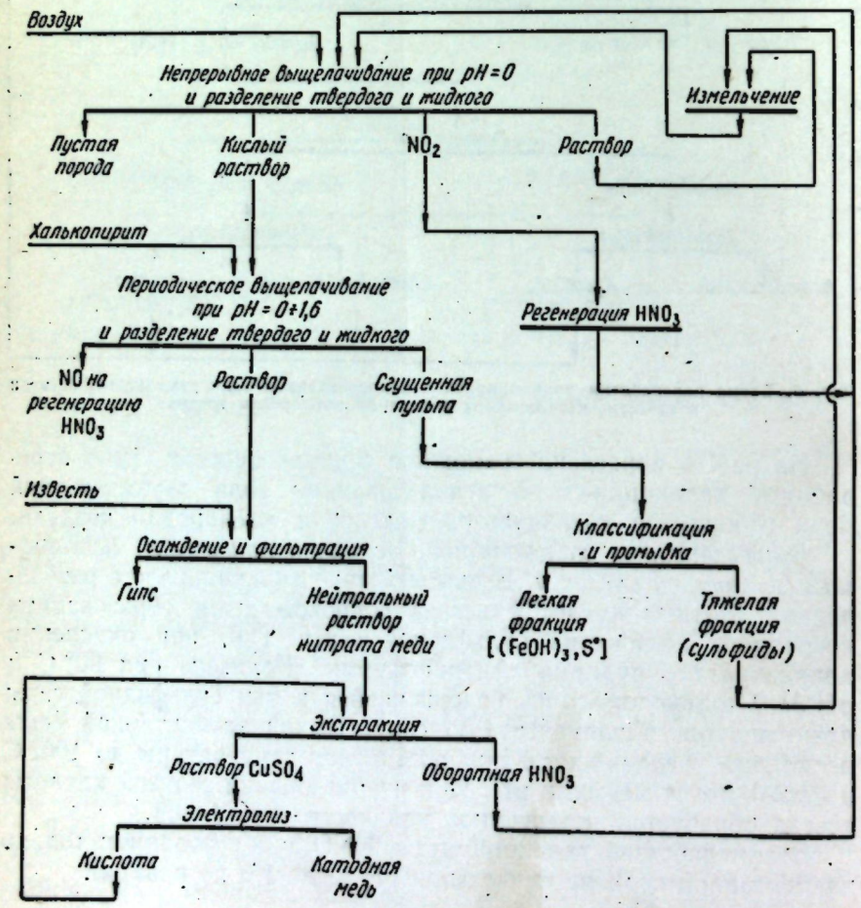


Рис. 7. Схема переработки халькопирита с использованием азотной кислоты в качестве катализатора окисления кислородом воздуха

обработкой (измельчением), что является необходимым условием для полного окисления.

Для регенерации азотной кислоты по реакции (6) процесс выщелачивания необходимо вести в присутствии кислорода. В отсутствии кислорода азотная кислота расходуется по реакции (9) или (10) и при увеличении pH до 1,6 процесс прекращается. Указанные особенности процесса используются в схеме с двустадийным выщелачиванием, приведенной на рис. 7. Эта схема позволяет получать нейтральный раствор для извлечения меди, выводить гидроокись железа в виде пульпы с элементарной серой без гипса и теоретически не расходовать азотную кислоту. Два последних обстоятельства используются в усовершенствованном методе азотнокислотного выщелачивания, разработанном фирмой «Кеннекот» [3]. Из гидроокисной пульпы элементарная сера может быть извлечена путем расплавления.

Сфалерит

Так как сфалерит является низшим сульфидом, то окисление его происходит в основном по реакции (1). Реакционная способность сфалерита зависит от содержания в нем железа в виде марматита: чем выше содержание марматита, тем легче разрушается кристаллическая решетка сфалерита.

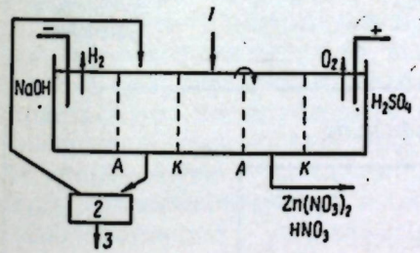


Рис. 8. Осаждение гидроокиси цинка в электродиализаторе:
1 — раствор $Zn(NO_3)_2$ с примесями; *2* — отстаивание; *3* — гидроокись цинка

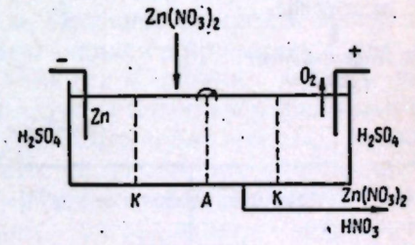


Рис. 9. Электролитическое осаждение цинка из нитратного раствора

Поскольку цинк является дешевым металлом, то он один не может окупить всех затрат на переработку. Сфалерит встречается во многих сульфидных рудах в виде примеси и благодаря своей более высокой реакционной способности по сравнению с другими минералами, может удаляться путем селективного выщелачивания.

Выщелачивание сфалерита с каталитическим использованием азотной кислоты. Извлечение цинка из растворов с высоким содержанием железа представляет определенные трудности, поэтому азотнокислотное выщелачивание лучше выщелачивания раствором хлорного железа. Схема выщелачивания сфалерита во многом похожа на схему выщелачивания халькопирита, она отличается только более мягкими условиями. Вместо экстракции органиче-

ским растворителем, являющейся, по-видимому, слишком дорогим методом для такого дешевого металла, цинк может быть извлечен путем непрерывного осаждения в виде гидроокиси в пятикамерном электродиализаторе по схеме, приведенной на рис. 8. Цинк может быть получен также в виде металла в электролизере по схеме, приведенной рис. 9.

Пентландит

Пирротин и пентландит содержат некоторое избыточное количество серы, однако они могут быть окислены при выщелачивании с переводом основного количества серы в элементарное состояние.

Выщелачивание пентландита солями трехвалентного железа происходит очень эффективно, однако получаемые растворы

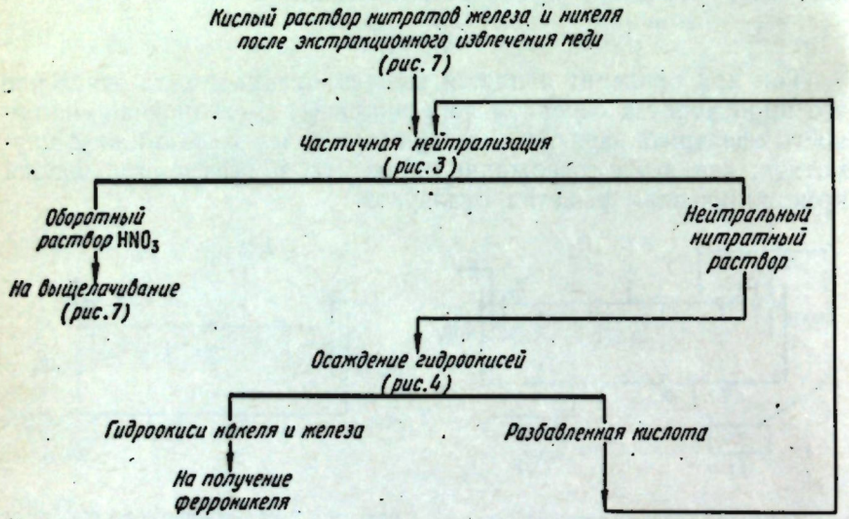


Рис. 10. Схема осаждения гидроокисей для производства ферроникеля

имеют такую высокую концентрацию железа (железо реагента плюс железо пентландита), что извлечение никеля из них представляет трудную задачу, особенно в связи с тем, что никель не может быть экстрагирован органическими растворителями.

Выщелачивание пентландита с каталитическим использованием азотной кислоты. Важное значение при выщелачивании бедных никелевых руд с высоким содержанием железа и низким содержанием никеля имеет минимальный перевод железа в раствор. Так как выщелачивание с каталитическим использованием азотной кислоты может быть осуществлено с переводом в раствор только части железа из концентрата, то этот метод, по-видимому, применим для переработки пентландита. Технологическая схема переработки раствора показана на рис. 10. Она позволяет полу-

чать концентрат никеля и железа в виде гидроокисей. Данный концентрат может быть использован для производства ферроникеля. С этой целью может быть получена катодная железоникелевая губка.

Другие минералы

Выщелачивание рассмотренных выше минералов может служить в качестве примера при определении условий для выщелачивания других руд и концентратов. На переработку могут быть направлены различные коллективные концентраты, а при кислотном выщелачивании с каталитическим использованием азотной кислоты — также смесь сульфидных и окисленных концентратов.

Наряду с природным сырьем возможна также переботка различных промежуточных продуктов пирометаллургических процессов. Такими продуктами могут быть сплавы металлов, скрап, штейны, шпейзы и даже шлак, в особенности на основе фаялита, так как двухвалентное железо фаялита выщелачивается азотной кислотой.

Выводы

Гидрометаллургические методы переработки бедных руд и концентратов, безусловно, будут играть все возрастающую роль при извлечении цветных металлов. Особенно важное значение эти методы имеют для металлов, встречающихся в природе в виде сульфидов. Гидрометаллургические реакции окисления должны проводиться при таких условиях, которые обеспечивают минимальное превращение сульфидной серы в сульфатную или в серную кислоту и максимальное — в элементарную серу. Это требование диктуется как долгосрочными экономическими соображениями, так и необходимостью предотвращения загрязнения окружающей среды.

Проведение процесса окисления при низком давлении и умеренных температурах с использованием таких мягких окислителей, как разбавленная азотная кислота или ионы трехвалентного железа и двухвалентной меди, обеспечивает создание указанных условий. Одновременно с этим получаются растворы, пригодные для извлечения ценных металлов и регенерации затраченных реагентов. Для осаждения металлов и регенерации реагентов необходимо использовать электрическую энергию. Важное значение при этом имеют экстракция органическими растворителями и электродиализ. Технологические схемы, основанные на перечисленных процессах, требуют очень мало топлива для выпарки, сушки и прокалки.

Лабораторные эксперименты по выщелачиванию сульфидных материалов с использованием азотной кислоты в качестве катализатора окисления показали, что данный метод применим к различным типам сырья и в сочетании с электродиализом для частичной нейтрализации и регенерации циркулирующей кислоты обе-

спечивает низкий расход реагентов и не приводит к образованию вредных отходов. Металлы могут быть извлечены в виде катодных осадков или в виде гидроокисей. Этим методом могут перерабатываться также комплексные руды и концентраты. Хотя окисление сульфидов ионами трехвалентного железа и двухвалентной меди имеет то преимущество, что может осуществляться в открытых аппаратах, заслуживает внимания несколько более сложный процесс окисления в автоклавах низкого давления с каталитическим использованием азотной кислоты.

Список литературы

1. Forward F. A. e. a. — «CIM Bulletin», 1968, May, p. 637—640.
2. Haver F. P., Wong M. M. — «J. of Metals», 1971, v. 23, Feb., p. 25—29.
3. Prater J. D. e. a. A nitric acid route to processing copper concentrates, 101 st. Annual Meeting, 1972. Section Hyrdometallurgy, 11.

НЕПРЕРЫВНОЕ ПРЯМОТОЧНОЕ КИСЛОТНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦИНКОВО-СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Т. Р. Скотт[1] (*T. R. Scott*)

При переработке руд ряда цинково-свинцовых месторождений возникают трудности, обусловленные тесным взаимным прорастанием различных минералов и очень мелкими размерами зерен индивидуальных минералов. Авторы проводили исследование на рудах месторождения Макартур ривер (Северная Австралия). Месторождение приурочено к сравнительно мало разрушенным докембрийским осадочным породам. Запасы руды в нем составляют примерно 200 млн. т. Даже при измельчении руды до крупности 85% — 0,03 мм лишь незначительные количества свинца и цинка извлекаются в соответствующие концентраты. Поэтому было решено получать коллективный флотационный концентрат с 27% Zn, 10% Pb и 20—25% FeS_2 [1]. Такой концентрат оказался непригоден для переработки по методу фирмы «Империэл смелтинг», и поэтому были начаты поиски других методов для его переработки.

После тщательного рассмотрения всех возможных методов внимание было сосредоточено на кислотном автоклавном выщелачивании, впервые описанном Форвардом и Вельтманом [2].

[1] Организация научных и промышленных исследований Британского содружества наций, Мельбурн, Австралия.

Кислотное автоклавное выщелачивание предусматривает обработку сульфидного сырья разбавленным раствором серной кислоты в присутствии воздуха или кислорода при температуре выше 100° С. Вероятнее всего, что в производственных условиях в качестве разбавленного раствора серной кислоты будет применяться отработанный после электроосаждения цинка из сульфатных растворов электролит. Такой электролит содержит свободную серную кислоту (концентрация примерно 1 М) и 50—60 г/л Zn в виде сульфата цинка. Поэтому в качестве выщелачивающего агента во всех экспериментах использовали искусственно приготовленный отработанный электролит такого же состава. В качестве окислителя был выбран кислород, так как его применение облегчает разработку оборудования и исключает операцию непрерывной сдувки газовой фазы из автоклавов, необходимую при использовании воздуха.

Предварительные опыты в периодическом режиме, проведенные Организацией научных и промышленных исследований Британского содружества наций (ОНПИБСН), показали, что коллективные концентраты месторождения «Макартур ривер» (далее для краткости обозначаемые КМР) в лабораторных условиях легко поддаются кислотному автоклавному выщелачиванию. Впоследствии фирма «Маунт Айза майнз» выступила в качестве организатора проведения совместной с ОНПИБСН и фирмой «Электролитик цинк компани оф Австралия» (ЭЦ) программы исследований по определению экономической и технической осуществимости данного процесса. С этой целью в ОНПИБСН была создана укрупненная установка для исследования параметров процесса непрерывного выщелачивания и получения растворов и остатков после выщелачивания для их дальнейшего исследования фирмой ЭЦ. Исследовали следующие основные параметры: продолжительность, температуру, давление кислорода и свободную кислотность. Крупность концентрата и плотность пульпы были приняты в соответствии с проектом.

Основными реакциями при выщелачивании цинково-свинцовых концентратов в окислительных условиях являются следующие:

$$ZnS + {}^1/_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + S^\circ + H_2O, \quad (1)$$

$$Pb + {}^1/_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + S^\circ + H_2O. \quad (2)$$

Так как при выбранных условиях выщелачивания пирит практически не окисляется, основным компонентом растворов является сульфат цинка. Остатки после выщелачивания содержат весь свинец (в основном в виде сульфата свинца), а также серу, пирит и минералы пустой породы.

Одновременно с этим при выщелачивании протекают различные побочные реакции, которые также имеют существенное значение:

1. Примерно 15% сульфидов цинка и свинца окисляются не-

посредственно до сульфатов без образования элементарной серы. В общем виде реакция может быть записана следующим образом:

$$MeS + 2O_2 \rightarrow MeSO_4, \quad (3)$$

где *Me* — Zn, Pb, Cu и Fe (в виде FeS).

Эта реакция протекает, по-видимому, с образованием в качестве промежуточных продуктов таких соединений, как тиосульфат и сульфит.

2. Соли железа, полученные из FeS (в виде твердого раствора со сфалеритом), минералов пустой породы и пирита, имеют тенденцию к окислению и последующему гидролизу при выщелачивании. В отсутствие свинца конечными продуктами являются окись железа и основной сульфат трехвалентного железа, образующиеся по реакциям:

$$Fe_2(SO_4)_3 + (x + 3)H_2O \rightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O + 3H_2SO_4, \quad (4)$$

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 14H_2O \rightarrow 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O + 2H_2SO_4. \quad (5)$$

3. По мере снижения кислотности в процессе выщелачивания часть сульфата свинца превращается в ярозиты свинца, которые вызывают некоторые трудности при переработке остатка после выщелачивания. Типичными реакциями являются следующие:

$$PbSO_4 + CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{(биверит)}}{PbO \cdot CuO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SO_3} \cdot 3H_2O + 3H_2SO_4, \quad (6)$$

$$PbSO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O \rightleftarrows \underset{\text{(плюмбоярозит)}}{PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O} + 6H_2SO_4. \quad (7)$$

4. Минералы пустой породы, например доломит, глина и др., требуют расхода некоторого количества кислоты, но этот непроизводительный расход кислоты в значительной степени компенсируется реакциями гидролиза (4)—(7), в результате которых освобождается кислота, и реакцией (3), по которой образуются ионы сульфата, необходимые для связывания с ионами металлов.

В ходе исследований этим побочным реакциям было уделено значительное внимание, так как они оказывают существенное влияние на расход кислоты, чистоту конечного раствора и состав остатка после выщелачивания.

Ниже освещаются результаты укрупненных испытаний и обсуждается возможность осуществления исследуемого процесса.

Методика проведения экспериментов

Исходные материалы. Руда содержит сульфиды, распределенные в подстилающих слоях исключительно мелкозернистого доломито-серицитового сланца. Большая часть карбонатов и по

меньшей мере половина пирита удаляются в хвосты при получении коллективных флотационных концентратов. В концентрат извлекается около 92% цинка и 82% свинца. Концентрат состоит в основном из сфалерита, пирита и геленита, в меньшем количестве в нем присутствует халькопирит. Более полное удаление пирита сопровождается резким снижением извлечения цинка и свинца. Состав руды и концентратов приведен в табл. 1. Необходимо отметить, что партия концентрата массой 20 т (КМР14), предназначенная для исследований, подверглась некоторому выветриванию, о чем свидетельствует повышенное содержание сульфатной серы. Этот концентрат содержал 85% свинца в виде сульфата и до 10% цинка в виде водорастворимого сульфата. Этому изменению состава концентрата не придавали большого значения, так как скорость выщелачивания определяли поведением менее реакционноспособного сульфида цинка, на долю которого все еще приходилась основная масса сульфидного материала в пробе.

Таблица 1

СОСТАВ РУДЫ И КОНЦЕНТРАТА, МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАКАРТУР РИВЕР [*1]

Компонент	Руда	Концентрат		Компонент	Руда	Концентрат	
		фактический состав	ожидаемый состав [*2]			фактический состав	ожидаемый состав [*2]
Zn, %	9,6	25,0	27,0	SO_3, %	—	6,1	<0,2
Pb, %	4,5	9,5	11,0	Нерастворимый остаток, %	37,2 [*3]	—	13,3
Cu, %	0,14	0,5	0,6				
Fe, %	10,0	13,0	12,8				
Cd, %	0,03	Не опр.	0,08				
S, %	—	—	29,1	Ag, г/т	39,7	—	99,5

[*1] В пересчете на сухую массу; [*2] В том числе 0,008% Ge; 0,002% Ni и 0,002% Co; [*3] В основном силикаты и алюмосиликаты.

Исходные растворы для выщелачивания моделировали состав отработанного электролита и обычно содержали 55 г/л цинка в виде сульфата и 98 г/л свободной серной кислоты. При выборе свободной кислотности исходили из того, что при электролизе из раствора выделяется 1 г-атом цинка (65,38 г/л). Это близко к фактическим условиям электролиза на заводе фирмы ЭЦ. Поэтому содержание цинка в конечном растворе после выщелачивания должно составлять примерно 120 г/л цинка, что в свою очередь определяло плотность пульпы для выщелачивания.

Пульпу для выщелачивания готовили порциями по 27,3 л, для каждой порции брали 7,63 кг сухого концентрата (плотность

концентрата 3,9 г/см³). Хотя количество кислоты в некоторых случаях меняли, стандартная порция пульпы весила 37,7 кг и содержала 2,34 кг H_2SO_4 (100%). В небольшом числе опытов к пульпе добавляли сульфат калия или магния; но объем пульпы при этом оставался постоянным. В качестве окислителя использовали чистый кислород из баллонов.

Аппаратура. Предварительные опыты в периодическом режиме проводили в автоклавах объемом 600 мл, изготовленных из нержавеющей стали или титана. Автоклавы укрупненной установки были примерно в 50 раз больше лабораторных автоклавов и имели объем 27,3 л. Во избежание коррозии они были изготовлены целиком из титана. Первоначально эти автоклавы были оборудованы паровыми змеевиками для внутреннего нагрева, однако расход пара был настолько мал, что работать было очень неудобно. Поэтому в последующем перешли на наружный электрообогрев, а внутренний змеевик использовали в качестве запасного холодильника на случай непредвиденного повышения температуры.

Каждый автоклав был снабжен манометром, указателем уровня, пробоотборником, отражателями и мешалкой, а также имел карман для термометра сопротивления. Диаметр импеллера турбинной мешалки составлял 127 мм, лопасти были установлены под углом 45° к валу, скорость вращения равнялась 500 об/мин. Для уменьшения воронки на валу, несколько ниже уровня пульпы, была установлена дополнительная пропеллерная мешалка. Безопасность работы обеспечивали разрывными диафрагмами, рассчитанными на давление, которое было 5,2 ат ниже допустимого рабочего давления в автоклаве, и ограничителями температуры, подающими воду в запасной холодильник в случае значительного повышения температуры. Вертикальный разрез автоклава показан на рис. 1.

Процесс непрерывного выщелачивания проводили в четырех автоклавах, соединенных последовательно (рис. 2). В трех автоклавах осуществляли три ступени прямоточного выщелачивания, четвертый автоклав служил в качестве сборника выщелоченной пульпы. Перед автоклавами были установлены последовательно два контактных чана, из которых второй был калиброван для замера объема переработанной пульпы. Из калиброванного чана пульпу с заданной скоростью подавали насосом-дозатором в головной автоклав. Рабочий объем каждого автоклава регулировали изменением высоты трубки для выпуска пульпы из автоклава. Предварительные опыты показали, что изменение рабочего объема (а значит, и продолжительности процесса) не оказывает положительного влияния на показатели выщелачивания, поэтому все укрупненные испытания проводили при объеме пульпы в каждом автоклаве, равном 16,4 + 0,5 л. Средняя продолжительность пребывания пульпы в автоклаве (мин) равнялась объему автоклава (л), деленному на заданную производительность насоса-дозатора (л/мин).

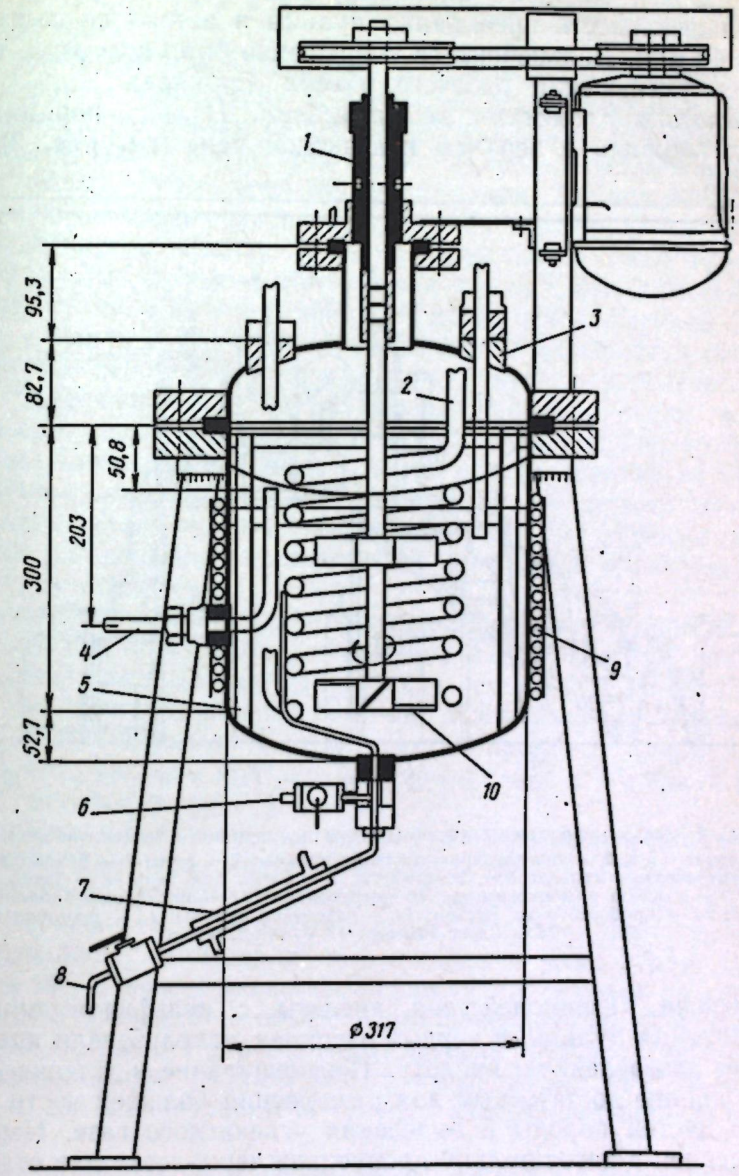


Рис. 1. Вертикальный разрез титанового автоклава:

1 — уплотнение вала; *2* — змеевик для охлаждения; *3* — впускная трубка; *4* — выпускная трубка диаметром 12,7 мм; *5* — отражатели; *6* — дренажное отверстие; *7* — холодильник; *8* — пробоотборная трубка диаметром 6,4 мм; *9* — обогреватель; *10* — турбинка

Работать с производительностью более 25 л/ч не представлялось возможным, так как электрические подогреватели не обеспечивали нагрева большого объема пульпы. Поэтому минимальная продолжительность пребывания пульпы в автоклаве составляла около 40 мин. Дальнейшее ее уменьшение было возможно только за счет уменьшения рабочего объема автоклава.

Методика проведения экспериментов. Пульпу порциями по 27,3 л готовили в верхнем контактном чане (см. рис. 2). Для

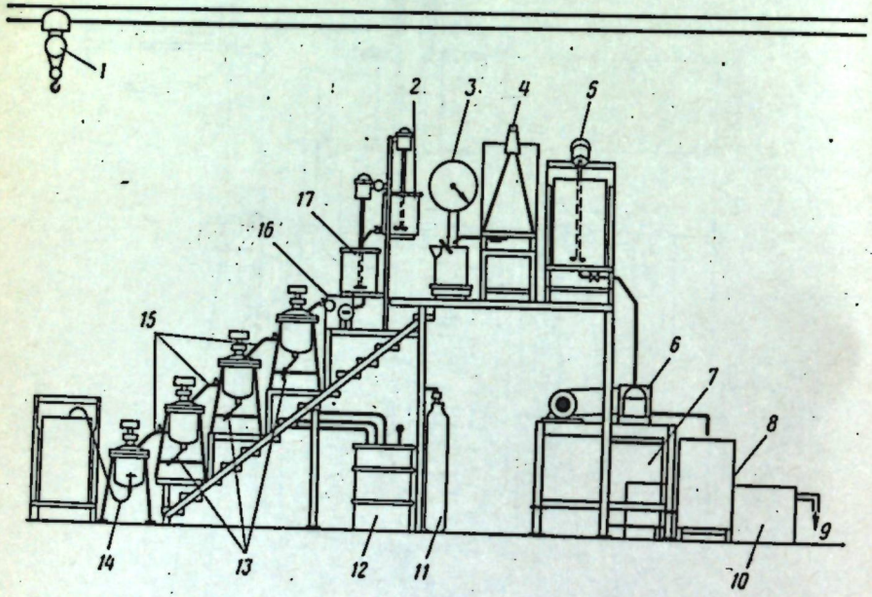


Рис. 2. Схема укрупненной установки для непрерывного выщелачивания:
1 — тельфер 0,5 т; *2* — чан для приготовления пульпы; *3* — весы; *4* — бачок с кислотой; *5* — выщелоченная пульпа; *6* — центрифуга; *7* — бачок для кека; *8* — бачок для раствора; *9* — раствор в канализацию; *10* — отстойник; *11* — кислородный баллон; *12* — ресивер; *13* — пробоотборные трубки; *14* — разгрузка пульпы; *15* — переточные линии; *16* — насос-дозатор; *17* — чан-питатель

уменьшения взаимодействия кислоты с сульфидом цинка до поступления пульпы в первый автоклав использовали предварительно разбавленную кислоту. Перемешивание в течение 30 мин было вполне достаточным для разложения большей части карбонатов пустой породы и выделения углекислого газа. Перед поступлением в насос пульпу пропускали через сетку для отделения крупных частиц.

До начала работы каждый автоклав заполняли необходимым количеством частично выщелоченной на предыдущей серии испытаний пульпы. Затем все автоклавы продували кислородом для вытеснения основного количества воздуха, после чего давление сбрасывали до атмосферного и потом путем подачи нового количества кислорода поднимали до рабочей величины. После

этого включали мешалки и электрические подогреватели. При достижении заданной температуры включали насос-дозатор и полностью открывали все вентили на передаточных линиях между автоклавами.

Во время работы непрерывно контролировали скорость подачи пульпы, температуру и давление. Выщелоченную пульпу периодически выпускали из четвертого автоклава. В течение первых восьми часов, когда происходил выход на установившийся режим работы, отбор проб не производили. Расход кислорода определяли по манометру на баллоне.

Выщелоченную пульпу хранили в полиэтиленовых бочках объемом 200 л. Для лучшего отстаивания к ней добавляли сепаран в количестве 180 г на 1 т твердого. К концу восьмичасовой смены раствор сливали в футерованные полиэтиленом барабаны и отправляли фирме ЭЦ для исследования процесса электроосаждения цинка. Отстоявшийся твердый осадок репульпировали водой, дважды промывали путем декантации и обезвоживали центрифугированием. Для промышленных условий вместо центрифуги может быть рекомендована обычная фильтрация. Конечный остаток после выщелачивания с содержанием твердого 75—80% складировали для последующих исследований, связанных с извлечением из него свинца.

С целью накопления необходимого количества растворов проводили непрерывную работу в течение 116 ч каждую неделю. Приведенные здесь данные относятся в основном к опытам длительностью 16 ч по проверке влияния различных параметров на процесс выщелачивания. В этих опытах пробы отбирали через 10, 13 и 16 ч. Анализы подтвердили, что процесс в это время протекал в установившемся режиме.

Методика отбора и анализа проб. Пробы из работающих автоклавов отбирали через водоохлаждаемую трубку. Охлажденную пробу собирали в мерный цилиндр и взвешивали. По массе и объему определяли плотность пульпы. Твердую фазу пульпы отфильтровывали, промывали, высушивали и взвешивали. Зная плотность твердой фазы, можно было рассчитать ее объем во взятой пробе, а по разности — объем неразбавленной жидкой фазы. Эти данные позволили определить отношение твердого к жидкому при выщелачивании, найти убыль в массе концентрата и точно рассчитать по анализу остатка степень извлечения ценных компонентов.

Пробы остатка после выщелачивания массой 1 г сплавляли со смесью Na_2O_2—Na_2CO_3 в никелевых тиглях. Охлажденный расплав растворяли в воде, раствор подкисляли соляной кислотой и доводили до определенного объема. Содержание металлов в растворе определяли атомным абсорбционным методом, содержание серы в остатках — путем экстракции бензолом в аппарате Сокслета с последующим прямым взвешиванием экстрагированного материала, содержание цинка в растворах после выщелачивания — путем

титрования этилендиаминтетрауксусной кислотой (с поправкой на железо и медь), содержание железа — стандартным объемным методом. Свободную кислотность определяли путем титрования до pH = 3,2÷3,5 (с использованием pH-метра или индикатора), однако этот метод мог дать только сравнительные результаты. Более надежным, но более медленным методом является титрование до pH = 5,0, хотя в этом случае должна учитываться поправка на трехвалентное железо и алюминий. Этот метод, однако, полезен в том отношении, что он дает представление о потребном расходе нейтрализатора для цинкового завода.

В ходе экспериментов было переработано более 8 т цинково-свинцового концентрата.

Результаты экспериментов

Цель исследования заключалась в достижении максимального извлечения цинка при минимальной продолжительности выщелачивания и в получении растворов, пригодных для дальнейшей очистки с предпочтительным содержанием железа менее 1 г/л и свободной серной кислоты менее 2 г/л. Одновременно ставилась задача получать остатки после выщелачивания со свинцом в основном в виде сульфата свинца с тем, чтобы для извлечения его можно было применить метод выщелачивания аммиачным раствором сульфата аммония [3].

Перед проведением укрупненных испытаний в лабораторном масштабе был изучен ряд схем. Двустадийное противоточное выщелачивание давало хорошие результаты, однако удаление железа из раствора было сопряжено с большими трудностями. Выщелачивание с расходом кислоты ниже теоретически необходимого, как это практикуется фирмой «Шеррит Гордон» [4], дало неудовлетворительные результаты в основном из-за того, что гранулирование серы не удавалось осуществить при обычных условиях. Предварительное выщелачивание для удаления карбонатных минералов, как это делается на заводе «Бункер Хилл» [5], также было безуспешным из-за потерь с раствором значительного количества цинка. Обжиг в неокислительных условиях приводил к получению материала с таким высоким содержанием реакционноспособного железа, что остатки после выщелачивания были совершенно непригодными, а обжиг на воздухе не входил в объем исследования.

В конечном итоге были выбраны два режима непрерывного прямоточного выщелачивания при низкой и при высокой кислотности.

Выщелачивание при низкой кислотности вели примерно при стехиометрическом расходе кислоты для полного ее взаимодействия с сульфидами свинца и цинка [см. уравнения (1) и (2)]. Процесс заканчивался при низкой конечной свободной кислотности из-за неполноты протекания реакций. Получаемые растворы были пригодны для дальнейшей переработки, но остатки

содержали много ярозита свинца, для превращения которого в сульфат свинца требовалось повторное выщелачивание.

Выщелачивание при высокой кислотности с целью предотвращения образования ярозита свинца вели с расходом кислоты на 20—30% больше стехиометрического. Оно протекало быстрее и более полно (извлечение цинка составляло 98%), однако получаемые растворы содержали много железа и имели высокую свободную кислотность. Несмотря на высокие показатели извлечения цинка приемлемого метода для очистки таких растворов найти не удалось, и предпочтение было отдано выщелачиванию при низкой кислотности.

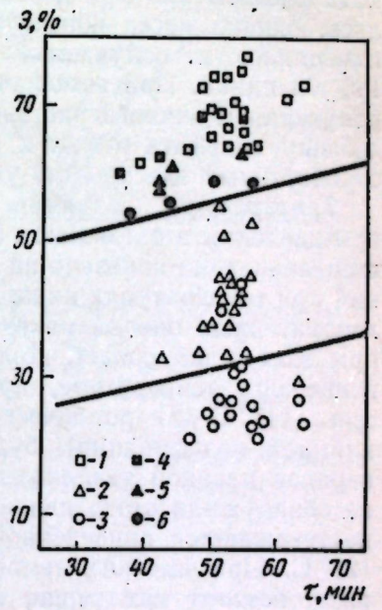


Рис. 3. Эффективность выщелачивания $Э$ по ступеням для всех укрупненных опытов:
1, 4 — ступень 1; *2, 5* — ступень 2; *3, 6* — ступень 3; *1—3* — низкая кислотность; *4—6* — высокая кислотность

Ниже при обсуждении результатов выщелачивания основное внимание будет обращаться на извлечение цинка, поэтому определяли эффективность выщелачивания цинка на каждой из трех ступеней, выраженную в долях извлеченного цинка по отношению к имеющемуся в наличии сульфиду цинка. Хотя на последующих ступенях эффективность обычно уменьшается, необходимо добиваться оптимальной величины этого параметра даже на последней ступени. На рис. 3 показана общая картина изменения эффективности выщелачивания по ступеням для всех проведенных опытов.

Ниже рассматривается влияние основных параметров на эффективность выщелачивания.

Продолжительность выщелачивания. Хотя с увеличением продолжительности выщелачивания можно ожидать повышения извлечения цинка, результаты, представленные на рис. 3, показывают, что в интервале 40—60 мин наблюдается лишь небольшая тенденция повышения извлечения цинка с увеличением продолжительности выщелачивания. Это объясняется тем, что конструкция укрупненной установки и условия проведения испытаний были выбраны такими, чтобы во всех случаях получались достаточно хорошие результаты. Данные, приведенные на рис. 3, подтверждают, что оптимальная продолжительность выщелачивания на одной ступени при низкой кислотности составляют примерно 50 мин. Эту величину использовали при расчетах процесса для промышленного предприятия (для выщелачивания при высокой кислотности оптимальная продолжительность равна 35—

40 мин на ступень). Ранее в периодических опытах подобные результаты получали при продолжительности выщелачивания, равной примерно половине общей продолжительности процесса непрерывного выщелачивания.

Плотность пульпы. Этот параметр поддерживали постоянным и равным 279 г концентрата на 1 л пульпы. При увеличении расхода кислоты или при добавке солей плотность пульпы повышалась, однако масса концентрата на единицу объема пульпы не изменялась и получаемые растворы всегда содержали 120—125 г/л цинка. При выщелачивании с высокой кислотностью для получения конечного раствора с такой же концентрацией цинка добавку сульфата цинка к исходному раствору, моделирующему отработанный электролит, уменьшали на 10%.

Температура. Влияние температуры на извлечение цинка при давлении в автоклавах 5 ат и различной продолжительности выщелачивания показано на рис. 4. Данных укрупненных испытаний при температурах ниже 105° С не имеется, однако результаты лабораторных опытов показывают, что скорость выщелачивания при этом резко падает. Долгое время считалось, что выщелачивание при температуре, превышающей температуру плавления серы (112° С для ромбической модификации и 118° С для моноклинной модификации), будет замедляться из-за покрытия минералов пленкой расплавленной серы. Вельтман и О'Кейн [4] не обнаружили этого явления даже при 150° С. Их наблюдение подтверждается приведенной на рис. 4 кривой для температуры 121° С. При высоких температурах усиливается окисление пирита, поэтому наилучшая температура для процесса выщелачивания КМР при низкой кислотности находится в интервале 110—115° С. В случае высокой кислотности скорость выщелачивания возрастает с повышением температуры, однако одновременно увеличивается и окисление пирита, в особенности на третьей ступени, поэтому в данном случае наиболее предпочтительной является температура 105° С.

Парциальное давление кислорода. Общий характер влияния давления кислорода при температуре 112° С показан на рис. 5. Указаны также парциальные давления кислорода. При давлении ниже 2,66 ат испытания при 112° С не производили. Однако один опыт при температуре 120° С и парциальном давлении кислорода 1,96 ат дал плохие результаты и показал, что низкое давление кислорода не позволяет получать высокие скорости выщелачивания. Необходимо отметить, однако, что высокие давления кислорода способствуют экзотермическому окислению пирита и их следует избегать, в особенности в сочетании с высокими температурами.

В одном из опытов при температуре 120° С и давлении 7 ат в третьем автоклаве началась неконтролируемая реакция и опыт пришлось прекратить. Оптимальное давление кислорода находится в пределах 3,5—5,0 ат.

Добавки. Был проведен ряд опытов по ограничению образования ярозитов свинца за счет получения вместо них ярозита калия [1]. Это удалось успешно осуществить путем добавки сульфата

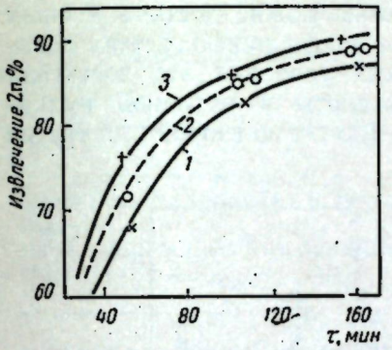


Рис. 4. Влияние температуры на извлечение цинка при давлении в автоклавах 5 ат:
1 — 105° С; *2* — 112° С; *3* — 121° С

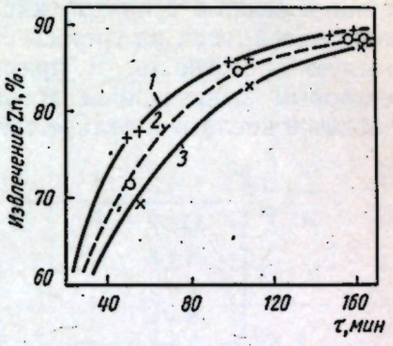


Рис. 5. Влияние давления кислорода на извлечение цинка при температуре 112° С:
1 — $P_{общ}$ = 7 ат; p_{O_2} = 5,7 ат; *2* — $P_{общ}$ = 5 ат; p_{O_2} = 3,85 ат; *3* — $P_{общ}$ = = 3,4 ат, p_{O_2} = 2,66 ат

калия при температуре 105° С, однако скорость выщелачивания при этом заметно снизилась. Сравнительные результаты опытов приведены на рис. 6. Повышение температуры с целью увеличения скорости выщелачивания сопровождалось уменьшением положительного влияния сульфата калия на подавление образования ярозитов свинца. Поскольку при проведении этих опытов наблюдалась также повышенная тенденция к образованию наростов на стенках автоклавов, то они были прекращены. В одном из опытов был добавлен сульфат магния до концентрации 20 г/л Mg с целью проверки влияния накопления магния в растворе на скорость выщелачивания. Снижения скорости выщелачивания замечено не было, однако вязкость раствора увеличилась, что оказало ощутимое влияние на скорость отстаивания.

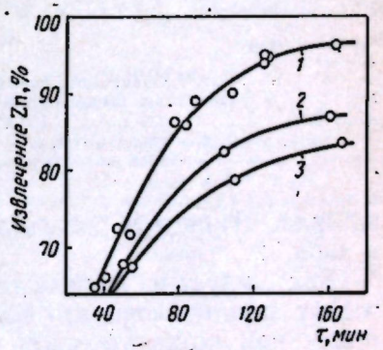


Рис. 6. Извлечение цинка при различных условиях выщелачивания, температура 105° С, давление 5 ат:
1 — высокая кислотность; *2* — низкая кислотность; *3* — низкая кислотность, с добавкой K_2SO_4

Свободная кислотность. Исследование влияния этого параметра было одним из основных при прямоточном непрерывном выщелачивании. В то время как при низкой кислотности эффективность выщелачивания на трех ступенях составляла соответственно 69,

[1] Пат. (Австрал.), № 407232, 1969.

41 и 26%, при высокой кислотности изменение эффективности было небольшим и величина ее на третьей ступени была равна 54—59%. Общий характер влияния свободной кислотности показан на рис. 7. Из данных рис. 7 следует, что при выщелачивании в режиме с низкой кислотностью можно достичь лучших показателей, если на третьей ступени поддерживать слегка повышенную кислотность. В практических условиях это достигали некоторым уменьшением добавки кислоты к исходной пульпе и подачей кислоты в количестве 115—135 г/ч во второй или третий

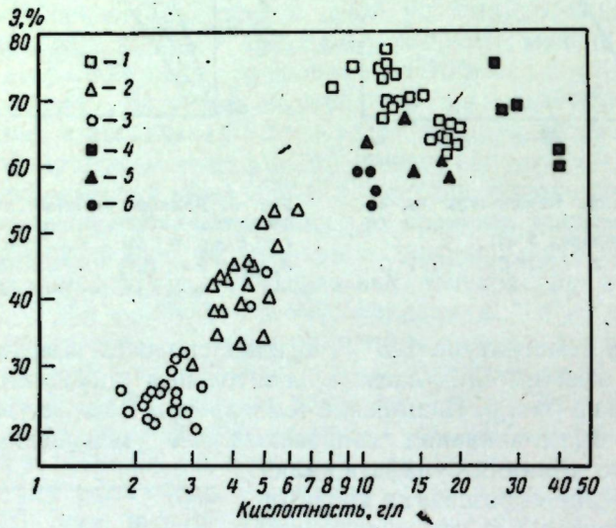


Рис. 7. Зависимость между свободной кислотностью и эффективностью выщелачивания *Э* по ступеням для всех укрупненных опытов:
1, 4 — ступень 1; *2, 5* — ступень 2; *3, 6* — ступень 3; *1—3* — низкая кислотность; *4—6* — высокая кислотность

автоклав. Типичные результаты, полученные при этом, приведены в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, последний способ подачи позволяет заметно повысить эффективность выщелачивания по ступеням при незначительном увеличении конечной свободной кислотности.

В противоположность этому в случае выщелачивания при высокой кислотности эффективность на третьей ступени будет составлять примерно 55% и процесс будет заканчиваться при свободной кислотности порядка 20 г/л. Вопрос о приемлемой величине конечной кислотности решают в целом, исходя из экономических соображений.

Катализаторы. Влияние катализаторов на скорость окисления сульфида цинка рассмотрено в работе Скотта и Дайсона [16]. В укрупненных опытах авторов данной статьи катализаторы не

Таблица 2

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНОЙ КИСЛОТНОСТИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПО СТУПЕНЯМ

Способ подачи кислоты	Свободная кислотность, г/л			Эффективность, %		
	ступени					
	I	II	III	I	II	III
Вся кислота подана сразу	18,7	4,9	2,8	70	44	25
Часть кислоты добавлена в 3-й автоклав	14,7	4,4	3,7	69	43	32
Часть кислоты добавлена во 2-й автоклав	17,0	7,8	5,5	70	54	38

добавляли, так как в растворах присутствовало достаточное количество железа и меди за счет выщелачивания этих компонентов из концентрата.

Переработка остатка после выщелачивания

Состав остатка. Поскольку в различных опытах остатки после выщелачивания сильно отличались по своему составу, сочли более полезным рассчитать вероятный состав остатков, полученных при оптимальных условиях из идеального концентрата (см. табл. 1). Результаты расчетов, выполненных для 100 г концентрата, приведены в табл. 3 (при расчетах принимали, что

Таблица 3

РАСЧЕТНЫЙ СОСТАВ КОНЦЕНТРАТА И ОСТАТКОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, г

Компоненты	КМР	Остаток после выщелачивания		
		при низкой кислотности *1	при низкой кислотности (с повторным выщелачиванием) *2	при высокой кислотности *3
ZnS	40,3	4,0	3,0	1,0
PbS	12,7	0,6	0,6	0,6
$PbSO_4$	—	12,07	14,95	15,3
$Pb_{ярозита}$	—	8,4	0,9	—
$CuFeS_2$	1,45	0,3	0,3	0,3
FeS *4	1,35	0,07	0,05	—
FeS_2	25,75	24,5	24,5	24,0
S°	—	14,0	14,4	15,1
Пустая порода и пр.	18,45	13,5	13,5	13,0
Всего	100	77,44	72,2	69,3

*1 Извлечено 90% Zn и 75% Pb в виде $PbSO_4$; *2 Извлечено 93% Zn и 95% Pb в виде $PbSO_4$; *3 Извлечено 97% Zn и 95% Pb в виде $PbSO_4$; *4 В виде твердого раствора с ZnS.

$^3/_4$ ярозитного свинца присутствуют в виде биверита, а остальное количество — в виде плюмбоярозита).

Остаток после выщелачивания при низкой кислотности имел следующий элементарный состав, %: 3,5 Zn; 14,2 Pb; 0,4 Cu; 17,1 Fe; 39,6 $S_{общ}$ (в том числе 2,74 в виде SO_4^{2-} и 18,06 в виде элементарной серы).

Извлечение сульфата свинца. Применение аммиачного раствора сульфата аммония с целью извлечения сульфата свинца уже описано Браттом и Пикерингом [3], поэтому здесь описание данного метода не приводится.

Разложение ярозитов свинца. Первым продуктом окисления сульфида свинца при кислотном автоклавном выщелачивании является сульфат свинца. По мере повышения содержания в растворе ионов трехвалентного железа и снижения свободной кислотности создаются условия, благоприятные для образования ярозитов свинца, которые нерастворимы в аммиачном растворе сульфата аммония и, таким образом, не могут быть извлечены указанным выше методом. Свинец, связанный в эту форму, является нерастворимым и представляет значительную часть всего свинца в остатке после выщелачивания при низкой кислотности. Для разложения ярозитов свинца и освобождения свинца в виде $PbSO_4$ были испытаны следующие методы.

1. Аммиачные растворы разлагают ярозиты с образованием гидроокиси железа и сульфата аммония, однако освобожденный свинец нельзя извлечь из таких остатков. Этому препятствует, по-видимому, непроницаемый защитный слой гидроокиси железа.

2. Кислые растворы легко разлагают ярозит свинца с образованием сульфата окиси железа и извлекаемого сульфата свинца. Лабораторные исследования остатка, состав которого указан в табл. 3, показали, что при расходе 100 мл 1 М раствора серной кислоты на 100 г остатка достигается практически полное разложение. Это соответствует 50%-ному избытку кислоты против теоретически необходимого количества (для предотвращения протекания обратной реакции в заметной степени) и составляет приблизительно 100 кг H_2SO_4 на 1 т остатка.

Этот процесс известен как повторное выщелачивание и он лучше всего протекает при температуре, близкой к 100° С, когда для завершения реакции требуется 60—90 мин. При проведении укрупненных испытаний эту операцию осуществляли при комнатной температуре. Поэтому для получения тех же результатов (94—95% растворимого свинца) требовалось 2—3 сут контакта с периодическими перемешиванием пульпы. В промышленном масштабе операцию повторного выщелачивания целесообразно проводить при высокой температуре.

Растворы после повторного выщелачивания содержали небольшие количества цинка и меди. Цинк переходил в раствор в результате взаимодействия сульфата окиси железа с остаточным сульфидом цинка, а медь — за счет разложения биверита. Для

извлечения этих компонентов было испытано много схем, и авторы пришли к выводу, что растворы после повторного выщелачивания лучше направлять на сброс, чем заниматься извлечением содержащихся в них цинка и меди.

Повторное выщелачивание можно осуществить также методом замеса, при котором остатки смачивают концентрированной серной кислотой и оставляют на несколько суток желательно при температуре, несколько превышающей комнатную. После этого производят репульпацию водой для удаления растворимых солей.

3. Обжиг при 600—700° С в окислительных условиях приводит к разложению ярозитов свинца на извлекаемый сульфат свинца и окись железа. Поведение искусственно приготовленных плюмбоярозитов и остатков после выщелачивания иллюстрируется графиком (рис. 8). Остатки после выщелачивания разлагаются несколько раньше, чем искусственно приготовленный материал. Это объясняется, по-видимому, тем, что в остатках свинец находится в основном в виде биверита, который разлагается легче, чем плюмбоярозит. Подъем кривой вызван образованием в остатках после выщелачивания при температурах выше 750° С силиката свинца, который не извлекается аммиачным раствором сульфата аммония.

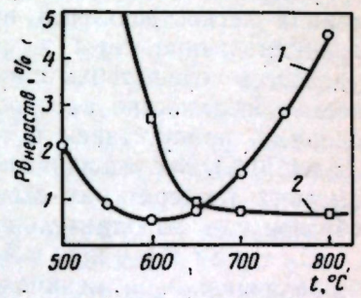


Рис. 8. Влияние температуры на процесс разложения ярозита:
1 — остаток после выщелачивания;
2 — синтетический плюмбоярозит

Следует отметить, что обжиг сопровождается выделением больших количеств сернистого газа, который потребуется перерабатывать в серную кислоту, что не всегда желательно. Обжиг в неокислительных условиях приводит к образованию сульфида свинца по реакции взаимодействия ярозитов свинца с элементарной серой и поэтому непригоден для обработки остатков после выщелачивания.

Обогащение остатков после выщелачивания

Исследование показало, что метод выщелачивания аммиачными растворами сульфата аммония, применяемый для извлечения свинца, не решает всей проблемы утилизации остатков после выщелачивания. Поэтому значительные усилия были затрачены также на проверку других методов переработки остатков, например флотации, сегрегации и т. п.

Флотация. Пирит является малоценным компонентом остатков после выщелачивания, и поэтому удаление его флотацией могло бы привести к значительному обогащению остатков. К сожалению, присутствие многокомпонентных зерен, исключительная тонкость материала и покрытие всего материала элементарной

серой не позволили получить положительных результатов при флотации.

Гранулирование серы. В соответствии с описанием Вельтмана и Окейна [4] в этом методе используется способность серы при температуре выше точки ее плавления образовывать глобулы. Это достигается кратковременным нагревом пульпы до 140—150° С. В принципе данный метод смог бы позволить извлечь из гранул серы непрореагировавший сульфид цинка, а возможно и серебро, и одновременно получить обогащенный по содержанию свинца легкоотделяемый негранулированный материал. Однако гранулирование серы в остатках после выщелачивания КМР удавалось осуществить только при добавке очень больших количеств поверхностно активных реагентов. Это, по-видимому, обусловлено присутствием в остатках большого количества пирита (более 30%). Исследование показало, что гранулирование при более высоких температурах вызывает ощутимое окисление пирита и образование дополнительного количества ярозитов свинца.

Сегрегирующий обжиг. При обжиге остатка после выщелачивания в неокислительных условиях получается продукт, состоящий из моносульфидов железа, свинца и цинка и некоторого количества силикатных минералов пустой породы. Однако материал является слишком тонким и из него не удается выделить FeS магнитной сепарацией или PbS флотацией. Метод сегрегирующего обжига, описанный в патентах Ньютона [1], использует принцип переноса свинца в виде летучего хлорида в новые места, где происходит его повторное осаждение в виде более крупных зерен сульфида свинца. В качестве ядер для роста зерен сульфида свинца, которые будут достаточно крупными и могут быть отделены флотацией, служат кристаллы пирита и пирротина.

В связи с этим были проведены лабораторные опыты по нагреву остатков после выщелачивания с добавкой 5% хлористого кальция в инертной атмосфере при температуре 750—800° С. В нескольких опытах было обнаружено, что обработанный материал содержит скопления кристаллов кубического галенита крупностью до 40 мкм. К сожалению, выход таких кристаллов был небольшим, и попытки добиться лучших результатов в более крупном масштабе и при несколько других условиях окончились полной неудачей. Тем не менее данный метод представляет значительный потенциальный интерес, так как имеются указания на то, что вместе с сульфидом свинца переносится в серебро.

Цианирование. Так как остатки после выщелачивания содержат до 140 г/т серебра, то для его извлечения был испытан стандартный метод цианирования. Однако достигнутое извлечение было низким, а расход реагентов высоким. После этого сначала удаляли серу экстракцией горячим керосином, а затем производили обжиг материала при различных температурах. Однако

[1] Пат. (США), № 2989394, 1961.

результатов, которые указывали бы на возможность экономичного извлечения серебра, достигнуто не было. Серебро в остатках после выщелачивания, по-видимому, очень прочно адсорбировано или на активированной поверхности кристаллов пирита, или на углеродсодержащем материале.

Переработка растворов

Состав растворов. Состав типичных растворов, г/л, после автоклавного выщелачивания соответственно при низкой и при высокой кислотности приведен ниже.

При низкой кислотности: 120,7 Zn, 1,46 Fe^{2+}, 0,06 Fe^{3+}; 0,4 SiO_2; 0,2 Al; 0,44 Cu; 0,17 Cd; 0,008 Co; 0,67 Mg; 0,002 Sb; 0,026 As; 0,007 Ge; 0,097 Cl; 3,0 H_2SO_4 своб. При высокой кислотности: 121,0 Zn; 2,75 Fe^{2+}; 1,65 Fe^{3+}; 0,4 Al; 1,15 Cu; 0,22 Cd; 0,009 Co; 0,95 Mg; 0,017 Sb; 0,081 As; 0,009 Ge; 0,09—0,21 Cl; 11,0—22,0 H_2SO_4 своб.

Как следует из приведенных данных, растворы после выщелачивания при высокой кислотности имеют значительно более высокое содержание железа и меди, а также алюминия и магния, что указывает на более интенсивное взаимодействие с минералами пустой породы. Можно отметить также следующее.

1. Преобладание двухвалентного железа в растворах после выщелачивания при низкой кислотности объясняется тем, что почти все трехвалентное железо прогидролизовало и осадилось в виде основных сульфатов.

2. Хотя халькопирит, по-видимому, легко выщелачивается при любых условиях, при низкой кислотности в раствор переходит менее половины меди. Остальная медь осаждается в виде биверита (ярозита свинца) и может быть вновь переведена в раствор путем обработки остатка разбавленным раствором серной кислоты. При высокой кислотности лишь незначительное количество меди осаждается в виде ярозитов свинца.

3. Около половины магния, содержащегося в концентрате, является кислоторастворимым. Хотя это и небольшое количество, но при обороте растворов концентрация магния может достичь нежелательной величины. Поэтому необходимо предусмотреть вывод небольшой части раствора для того, чтобы концентрация магния не превысила допустимую для работы завода величину, составляющую 15 г/л.

4. Присутствие в растворах ионов хлорида объясняется частично попаданием их из применяемых при выщелачивании реагентов, в которых они находятся в виде примеси.

Нейтрализация растворов. Ввиду отсутствия огарка, который обычно применяют для нейтрализации, использовали карбонат кальция (молотый известняк), как наиболее дешевый и удобный реагент для этой цели. Окисление железа производили аэрацией или путем добавки пиролюзита. При постепенном доведении pH до 5,0—5,5 получали осадок полуторных окислов (в основном

железа, алюминия, двуокиси кремния), смешанный с сульфатом кальция. Свежеосажденная гидроокись железа захватывала также германий, мышьяк, сурьму и некоторые другие примеси, благодаря чему раствор после нейтрализации имел необходимую чистоту.

Хотя сульфат кальция и способствовал улучшению фильтрации, удовлетворительные скорости фильтрации получались только при проведении процесса нейтрализации при повышенных температурах (70—80° С). При этих условиях легко достигалась скорость фильтрации, равная 20—25 л/(м²·мин), и промывка кека не представляла трудностей.

Нейтрализация растворов после выщелачивания при высокой кислотности требовала повышенного расхода известняка, ввиду чего объем кека был в 4—5 раз больше. Это затрудняло эффективную промывку кека приемлемым объемом воды и было одной из главных причин отказа от выщелачивания при высокой кислотности.

Очистка растворов. Фирмой ЭЦ были проведены детальные исследования различных методов очистки растворов. В конечном итоге была рекомендована обработка нейтрализованных растворов при повышенной температуре избыточным количеством цинковой пыли для удаления Cu, Cd, Co и Ni с последующей очисткой от ионов хлорида. При желании перед обработкой растворов цинковой пылью можно произвести осаждение германия для последующего его извлечения, используя в качестве осадителя таннин [1] или свежеосажденную гидроокись железа. Фирма ЭЦ производила электроосаждение цинка из очищенных растворов в небольших ваннах и не обнаружила при этом каких-либо необычных явлений.

Состояние оборудования при испытаниях

При проведении укрупненных испытаний было переработано около 8,7 т концентрата, получено свыше 18 м³ растворов и 4,8 т остатков после выщелачивания. За время более одного года оборудование находилось в работе 1600 ч.

Что касается титана, то коррозии автоклавов и вентилей за этот период обнаружено не было, благодаря, в основном, постоянному присутствию в пульпе кислорода. При подаче в горячий третий автоклав добавочного количества 30%-ной H_2SO_4 была замечена коррозия подающей трубки, но она была затем приостановлена путем добавки 1%-ного сульфата закиси железа к концентрированной кислоте и к этому приему прибегали только в трех случаях. Ряд деталей (например, шаровые клапаны диаметром 12,7 мм) был изготовлен из нержавеющей стали (18/8/Mo). Полезный срок ее службы в контакте с насыщенной кислородом пульпой составил несколько сотен часов, однако в наиболее застойных

[1] Пат. (Япония), № 1106, 1956.

участках наблюдалась тенденция к межкристаллитной коррозии. Для перемешивания свежей пульпы наилучшими оказались гуммированные мешалки.

Абразивный износ в автоклавах и промежуточных трубопроводах был незначительным. Поршни и клапаны насосов-дозаторов из нержавеющей стали подвергались некоторому износу и их заменяли при регулярных осмотрах. Более значительному износу подвергались валы мешалок и сальники автоклавов. Поэтому целесообразно продумать вопрос о замене сальниковых уплотнений торцовыми. Через 200 ч работы центрифуги Бирда непрерывного действия диаметром 152 мм произошел значительный износ кромок разгрузочного шнека, что объясняется абразивным характером материала. В промышленном масштабе разделение жидкого и твердого может производиться на обычных фильтрах.

Все электрическое и контрольно-измерительное оборудование (за исключением указателей уровня) работало удовлетворительно. Указатели уровня подвергались химическому воздействию со стороны пульпы и давали неправильные показания. В будущем, по-видимому, следует отдать предпочтение изотопным указателям уровня.

Проверка эффективности перемешивания и снятие материального баланса. Проверку эффективности перемешивания проводили или с разбавленной кислотой (которую можно было титровать), или с исходной пульпой (которую можно взвешивать). В обоих случаях определяли время, необходимое для достижения установившегося состояния в автоклаве. По обоим методам получалось, что это состояние достигается после пропускания 3,5; 5,5 и 7 объемов соответственно для первого, второго и третьего автоклавов. Аналогичные результаты были получены путем расчета по методу Макмуллина и Вебера [10]. Если исходить из среднего времени пребывания пульпы в автоклаве, равного 50 мин, то через 6 ч после пуска вся система достигнет состояния, очень близкого к равновесному. При проведении испытаний отбор проб начинали только через 8 ч после начала работы установки.

Один полный опыт был проведен с целью снятия материального баланса, включая баланс кислорода. Расход составлял 95% от прихода. Так как при этом не учитывалась возможность испарения, то полученный результат является очень хорошим.

Образование наростов и забивание. Забивание трубопроводов из-за образования наростов наблюдалось в первый период работы, когда диаметр промежуточных трубопроводов между автоклавами составлял 6,4 мм. Однако это явление было полностью устранено после установки промежуточных трубопроводов диаметром 12,7 мм и регулярной очистки всей системы. В первое время происходило забивание пробоотборных трубок внутренним диаметром 0,8 мм, несмотря на частую продувку их для предотвращения оседания твердых частиц. Произошел один случай аварии, когда для прочистки трубки был подан газ давлением 140 ат из баллона. После

того как диаметр пробоотборных трубок увеличили до 4,8 мм, забивание их прекратилось.

Так как концентрат содержал 0,6% окиси кальция, то при выщелачивании неизбежно происходило образование сульфата кальция, способного образовывать на стенках осадки. В первых трех обогреваемых автоклавах обычно обнаруживали ангидрит, в четвертом автоклаве, который использовали для сбора выщелоченной пульпы и периодически охлаждали, сульфат кальция присутствовал в виде гипса. Выше уровня пульпы в автоклавах вследствие попадания брызг пульпы на горячие крышки и стенки происходило образование некоторого количества налета, представляющего собой окислы железа. Во втором и особенно в третьем автоклавах все поверхности, соприкасающиеся с пульпой, были покрыты пленкой красного или бронзового цвета, которую было особенно трудно удалять (для ее удаления использовался горячий 2 М раствор соляной кислоты). Анализ показал, что пленка состоит из сложного раствора ярозитов свинца и карфосидерита.

Так как автоклавы и трубопроводы обычно подвергали очистке примерно через каждые 100 ч работы, затруднений из-за плохой теплопередачи или из-за забивания оторвавшимися кусочками наростов не было, за исключением одного случая. В одном из первых опытов по выщелачиванию с добавкой сульфата калия (10 г/л K) через 40 ч работы стали наблюдаться плохая теплопередача и забивание трубопроводов, в результате чего опыт пришлось прекратить. На всех поверхностях в первом автоклаве был обнаружен белый полупрозрачный слой осадка толщиной не менее 0,76 мм, а в пульпе находились частицы этого осадка. Химический анализ показал, что материал осадка представляет собой полисоль, состоящую из сульфатов калия, кальция, цинка и свинца. Рентгенограмма осадка была очень похожа на рентгенограмму полигалита, что позволило его рассматривать как минерал с атомами магния, замененными атомами цинка и свинца. Тенденция к образованию полисолей в присутствии калия была одной из причин, из-за которой отказались от применения добавок при выщелачивании.

Обсуждение результатов

Выбор технологической схемы. Из сказанного выше следует, что выбор метода выщелачивания зависит не только от степени извлечения цинка. Если бы это было так, то автоматически выбрали бы метод выщелачивания при высокой кислотности, так как он позволяет извлекать не менее 96% цинка за сравнительно короткий промежуток времени и дает остаток, который можно направлять непосредственно на выщелачивание свинца аммиачным раствором сульфата аммония. Однако важным фактором является то, что электроосаждение цинка представляет собой сложный и строго сбалансированный процесс, и поэтому необходимо, чтобы растворы можно было перерабатывать существующими

методами или, в крайнем случае незначительно измененными известными методами. При нейтрализации известняком растворов после выщелачивания при высокой кислотности образуется большое количество сульфата кальция и объемистый осадок гидратов полуторных окислов и окиси кремния, которые трудно поддаются фильтрации и промывке. Кроме того, не имеет смысла добиваться высокого извлечения меди в раствор, если большая часть ее затем теряется с гипсово-гидратным осадком; то же можно сказать и об извлечении германия, поскольку его трудно будет сбыть по приемлемой цене.

Поэтому предпочтение отдается методу выщелачивания при низкой кислотности, так как он позволяет получать растворы с низким содержанием железа и такой кислотностью, которая не вызывает затруднений при последующей переработке. Значительные усилия были потрачены на исследование метода выщелачивания при низкой кислотности с добавкой сульфата калия с целью получения остатков с высоким содержанием растворимого свинца, не прибегая к повторному выщелачиванию для разрушения ярозитов свинца. Однако от этого метода выщелачивания пришлось отказаться по двум причинам. Во-первых, предпочтительное образование ярозита калия происходит при пониженных температурах, требующих увеличения продолжительности выщелачивания для достижения приемлемого извлечения цинка. Во-вторых, существует тенденция к образованию нерастворимых полисульфатов, которые или отлагаются на оборудовании, или осаждаются из растворов при их хранении, вызывая потери калия.

Выщелачивание при низкой кислотности рекомендуется производить при температуре 112° C, парциальном давлении кислорода 4,2—5 ат, общей продолжительности 150 мин. Для улучшения эффективности выщелачивания на последних ступенях часть серной кислоты рекомендуется подавать во второй автоклав. Общая схема переработки цинково-свинцового концентрата показана на рис. 9.

Химизм процесса. Ярозиты свинца. Одна из целей автоклавного выщелачивания концентрата состоит в получении сульфата свинца, который можно извлечь аминами или аммиачным раствором сульфата аммония. Ранее Висзоли с сотр. [8] наблюдал реконверсию сульфата свинца в неизвлекаемые основные сульфаты железа и свинца, однако характеристика этих соединений им не была дана. Сейчас известно, что это явление связано с тремя основными сульфатами: плюмбоярозитом ($PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$), биверитом ($PbO \cdot CuO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O$) и карфосидеритом [$(H_3O)_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$].

Все эти три члена семейства ярозитов являются изоструктурными, поэтому более вероятно образование не чистых соединений, а твердых растворов. Синтез данных соединений осуществляли путем взаимодействия $PbSO_4$ или PbS с сульфатом закиси железа в окислительных условиях при температуре 120° C. Соотношение

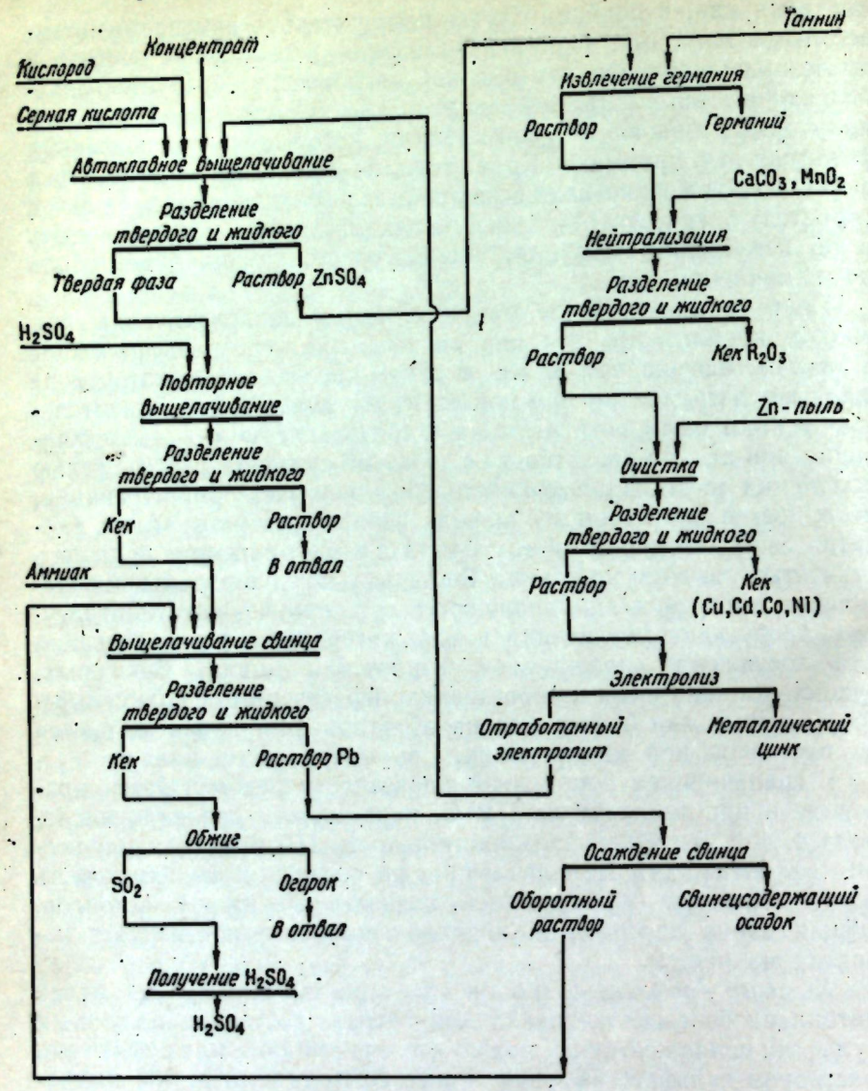


Рис. 9. Рекомендуемая схема переработки цинково-свинцового концентрата

между свинцом и железом, а также присутствие сульфата меди определяло, какое из соединений будет преобладать в полученном продукте. Образование указанных соединений было подтверждено рентгеноструктурным и химическим анализами. Особенностью биверита является то, что часть меди в нем может быть замещена цинком, а часть железа алюминием. Об этом можно судить по отношению нерастворимого свинца к осажденному железу в остатках после выщелачивания, так как из формул видно, что одним и тем же количеством железа в биверите связывается втрое

больше свинца, чем в плюмбоярозите. Анализ остатков, а также осаждение большей части меди с ярозитами свидетельствуют о том, что в ходе выщелачивания при низкой кислотности большая часть свинца в ярозитной форме присутствует в виде биверита. Это учитывалось при расчете состава остатка (см. табл. 3), а также при определении расхода кислоты на повторное выщелачивание.

Реакции связанные с расходованием кислорода. Основными реакциями, связанными с расходованием кислорода, являются реакции окисления сульфидов цинка, свинца и меди — (1), (2) и (3). По ним расходуется 90% кислорода, необходимого для автоклавного выщелачивания концентрата при низкой кислотности. Кроме этого, происходит окисление пирита по реакциям:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4, \quad (8)$$

$$2FeSO_4 + {}^1/_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O. \quad (9)$$

В процессе выщелачивания при низкой кислотности до тех пор, пока в остатке присутствует сфалерит, пирит окисляется в незначительной степени. Это свидетельствует о пассивности пирита в присутствии сфалерита и о предпочтительности окисления последнего. Явных свидетельств о каталитическом влиянии пирита на процесс окисления получить не удалось, так как в концентрате содержались и другие известные катализаторы [6].

Реакционная способность пирита увеличивается при повышении температуры, парциального давления кислорода и свободной кислотности. Это особенно отчетливо проявляется в процессе выщелачивания при высокой кислотности в третьем автоклаве. При окислении пирита выделяется значительное количество тепла, а гидролиз сульфата окиси железа приводит к повышению свободной кислотности, что способствует дальнейшему ускорению окисления. По этим причинам были ограничены температура выщелачивания и парциальное давление кислорода. По реакции (8) расходуется также очень большое количество кислорода. Расход кислорода на одну весовую единицу пирита примерно в шесть раз выше, чем на весовую единицу сфалерита.

Расход реагентов и энергии. Расход кислорода. Ниже приведен расход кислорода на 100 г концентрата идеального состава при выщелачивании с низкой кислотностью.

Расход O_2 на 100 г концентрата, г

Реакция (1) + соответствующие реакции для Pb, Cu и Fe, содержащихся в сфалерите	6,44
Реакция (3) + соответствующие реакции для Pb, Cu и Fe	3,68
Реакция (9)	0,26
Реакция (8)	0,93
Всего . . .	11,31

Расчет производили, исходя из следующего:

1. На основании средних результатов большого числа экспериментов приняли, что одна восьмая часть моносульфидов окисляется до сульфатов без образования элементарной серы.

2. В процессе выщелачивания при низкой кислотности окисляется не более 1 г пирита, что соответствует примерно 4% от общего количества этого минерала в концентрате.

3. Сульфат закиси железа получается при выщелачивании минералов пустой породы (например, доломита), а также при окислении халькопирита, FeS в виде твердого раствора со сфалеритом и пирита. Всего при низкой кислотности в раствор редко переходит более 2 г железа на 100 г КМР, и все это железо, за исключением 0,4—0,5 г, окисляется и осаждается в виде соединений трехвалентного железа [4].

4. Таким образом, на 1 т концентрата идеального состава расчетный расход кислорода составляет 0,11 т.

Расход кислоты. Ниже приведен баланс кислоты для процесса выщелачивания при низкой кислотности. Он составлен для случая выщелачивания пульпы, содержащей 274 г концентрата идеального состава на 1 л раствора с учетом следующего:

Расход кислоты, г на 1 л раствора

1. На растворение металлов и примесей и на образование нерастворимых соединений в остатке после выщелачивания	131,0
2. На создание свободной кислотности	5,6
Всего	136,6

Приход кислоты, г на 1 л раствора

1. С оборотным электролитом	98,0
2. Образуется при выщелачивании	21,3
3. Добавляется свежая кислота	17,3
Всего	136,6

1. Более трех четвертей кислоты идет на образование растворимого сульфата цинка, 13—14% кислоты расходуется на образование основных сульфатов (например, ярозитов) и сульфатов свинца, которые находятся в остатке выщелачивания.

2. Кислота при выщелачивании образуется в результате окисления железа до сульфата трехвалентного железа и последующего гидролиза его до окиси железа или различных основных сульфатов. Однако основным поставщиком кислоты является реакция (3), по которой получаются непосредственно сульфаты металлов и благодаря этому экономится серная кислота. По данным авторов, примерно одна восьмая часть от общего количества сульфидов взаимодействует с кислородом по этой реакции.

3. Расход свежей кислоты найден по разности, поэтому он будет зависеть от изменений в характере протекающих реакций и от

величины неучтенных потерь. С учетом возможного влияния этих факторов расход свежей кислоты составит, вероятно, от 0,05 до 0,1 т на 1 т КМР.

4. Для повторного выщелачивания ярозитсодержащих остатков после автоклавного выщелачивания потребуется еще 0,072 т H_2SO_4 и тогда общий расход серной кислоты составит от 0,12 до 0,17 т на 1 т КМР.

Расход энергии. Расчет теплового баланса процесса автоклавного выщелачивания показал, что при температуре исходных материалов 25° С и температуре продуктов после выщелачивания 110° С на 1 кг концентрата будет выделяться 20,6 ккал тепла. Если принять, что в первом автоклаве реакции протекают на 75%, то для нагрева поступающей пульпы и для поддержания заданной температуры в автоклаве потребуется 46,1 ккал тепла на 1 кг КМР (без учета потерь тепла). В следующих двух автоклавах необходимая температура будет, по-видимому, поддерживаться без дополнительного подвода тепла, так как здесь экзотермические реакции протекают уже в нагретой пульпе. Поскольку в производственных условиях многое будет зависеть от выполненного проекта, типа подогревателей, способа теплоизоляции, наружной температуры и т. д., то при проведении укрупненных испытаний количественные данные по тепловому балансу не определяли. Последующие расчеты для завода производительностью 500 тыс. т в год показали, что стоимость энергии для операций автоклавного выщелачивания концентрата и повторного выщелачивания остатков, включая затраты на перемешивание пульпы, составит 28 центов/т.

Экономическая оценка схемы

Экономические расчеты проводили для завода производительностью 500 тыс. т сухого КМР в год. Рассматривали следующие пределы: выщелачивание цинка, включая повторное выщелачивание остатков; очистку растворов, электролиз и переплавку цинка; выщелачивание свинца аммиачным раствором сульфата аммония; получение свинца в виде металла или PbS, или $PbSO_4$; производство серной кислоты; вспомогательные службы (приемку и транспортировку сырья и материалов, кислородную установку и др.).

Ниже детально рассматривается только первый передел.

Концентрат влажностью 7% подают в смесительный чан со скоростью 1430 т/сут (на сухую массу), где смешивают с отработанным электролитом и свежей серной кислотой (100 т/сут). Полученную пульпу подают непрерывно в четыре параллельно работающие автоклава диаметром 4,57 м и длиной 13,7 м. Выщелачивание ведут при температуре 113° С и давлении 5 ат. Продолжительность пребывания пульпы в каждом из трех отделений автоклава составляет 50 мин, общая скорость подачи кислорода 157 т/сут.

Из автоклавов пульпа поступает в барабан-сепаратор, где давление снижается до атмосферного и происходит некоторое испарение.

Горячую пульпу подают в три промывочных сгустителя, работающих по принципу противотока. Из головного сгустителя выводят и направляют на очистку цинксодержащий раствор в количестве 4940 м³/сут. Нижний продукт третьего сгустителя подвергают повторному выщелачиванию при 100° С в течение 1 ч с добавкой 100 т/сут серной кислоты. Твердую фазу пульпы после повторного выщелачивания промывают по принципу противотока сначала в двух сгустителях, а затем на барабанных фильтрах. Свинецсодержащий кек в количестве 1075 т/сут направляют на выщелачивание аммиачным раствором сульфата аммония. Растворы после операции повторного выщелачивания нейтрализуют известняком и выбрасывают в отвал.

Капитальные затраты на первый передел составляет 5,15 млн. долл. Основная доля их приходится на автоклавы (1,04 мл. долл.) и сгустители (1,22 млн. долл.). С учетом затрат на вспомогательные службы (в особенности на кислородную установку) общая величина капитальных затрат составит 8,90 млн. долл. Ниже приведены эксплуатационные затраты на операции автоклавного выщелачивания концентрата и повторного выщелачивания остатков (затраты на свинец, извлекаемый при повторном выщелачивании, составляют всего лишь 7,5 долл/т)

Статьи затрат	Величина затрат, млн. долл.
1. Кислота, известняк, кислород, флокулянт	2,156
2. Пар, электроэнергия, вода	0,188
3. Зарплата с начислениями рабочим и инженерно-техническим работникам	0,155
4. Прочие расходы	1,691
Всего . . .	4,190

Примечание. В прочие расходы входят ремонт и обслуживание, косвенные заводские расходы, амортизация, содержание лаборатории, снабженческие расходы.

Таким образом, при выпуске в год 116 тыс. т цинка затраты на 1 т цинка на операциях автоклавного выщелачивания концентрата и повторного выщелачивания остатков составят 36,1 долл. Половина затрат приходится на долю реагентов.

По общей схеме переработки концентрата интересно отметить следующее:

1. Стоимость извлекаемых меди и кадмия примерно окупает затраты на очистку раствора цинковой пылью.

2. При наличии спроса на германий для извлечения его (перед нейтрализацией раствора) не требуется вводить существенные изменения в технологическую схему.

3. Фирмой ЭЦ были изучены и предложены ряд методов для извлечения свинца из растворов после аммиачно-сульфатного выщелачивания. Наиболее приемлемым оказалось осаждение сульфида свинца с последующей обычной плавкой его. Хотя метод

электролиза свинецсодержащих аммиачно-сульфатных растворов является более коротким, получаемый при этом свинец имеет высокое содержание примесей и требует последующего рафинирования.

4. Предварительные исследования по извлечению серебра дали неудовлетворительные результаты. Однако стоимость серебра, содержащегося в 500 тыс. т концентрата, составляет 3,5 млн. долл и может, по-видимому, окупить проведение дальнейших исследований по разработке экономически приемлемой технологии для его извлечения.

Выводы

В укрупненном масштабе на трехступенчатой установке непрерывного действия успешно проведены испытания процесса кислотного автоклавного выщелачивания коллективного концентрата месторождения «Макартур ривер». Автоклавы объемом 27,3 л использовались на 60% их вместимости. Средняя продолжительность выщелачивания на каждой ступени составляла 50 мин. Пульпа из концентрата без затруднений поддавалась перекачиванию и сгущению. При использовании титана в качестве конструкционного материала проблемы коррозии и эрозии отсутствовали. Общая продолжительность непрерывного выщелачивания почти в два раза превышала продолжительность, необходимую для осуществления процесса в периодическом режиме.

Скорость выщелачивания сульфида цинка увеличивалась при повышении парциального давления кислорода, температуры и свободной кислотности, однако оптимальные условия приходилось выбирать с учетом обеспечения минимального окисления пирита и получения растворов, пригодных для последующей переработки. Такие условия имеют место при парциальном давлении кислорода не выше 5 ат, температуре 110—115° С и низкой свободной кислотности, которая создается при расходе кислоты, примерно эквивалентном количеству, требуемому для полного выщелачивания сульфидов цинка и свинца. Остальное количество кислоты образуется в процессе выщелачивания, и оно полностью компенсирует кислоту, расходуемую при взаимодействии с компонентами пустой породы концентрата.

При указанных оптимальных условиях окислялось 95% сульфида свинца и 92% сульфида цинка (эти показатели получались при конечной свободной кислотности 5—6 г/л). Извлечение цинка изменялось от 89% при свободной кислотности 2 г/л до 98% при свободной кислотности 20 г/л, однако при высокой кислотности возникали трудности на операции нейтрализации растворов. При использовании для выщелачивания отработанного электролита получались растворы, содержащие 120—125 г/л цинка, которые после нейтрализации и очистки были пригодны для обычного процесса электроосаждения цинка.

Остатки после выщелачивания при низкой кислотности содержали пирит, минералы пустой породы, серу и весь свинец. Последний на 20—25% присутствовал в виде ярозитов свинца, нерастворимых в аммиачных растворах сульфата аммония. При повторном выщелачивании остатков разбавленным раствором серной кислоты при температуре 100° С ярозиты разлагались и 95% свинца в виде сульфата свинца становилось доступным для выщелачивания аммиачным раствором сульфата аммония. Остатки после выщелачивания свинца содержали 40% серы и могли быть при желании использованы для производства серной кислоты. Экономически выгодное извлечение серебра пока что оказалось трудно осуществимым.

На основании укрупненных испытаний получены данные для проектирования промышленного предприятия по переработке 500 тыс т. концентрата в год. Одна из основных проблем — необходимость крупных затрат на освоение района добычи руды (строительство жилых зданий, порта, железной дороги и т. д.). Это в свою очередь повлияет на стоимость коллективного концентрата, который будет поступать на завод для переработки.

Список литературы

1. Risla G., Murray W. P. Report M. D. 23, Mimets Development Pty Ltd, 1968.
2. Forward F. A., Veltman H. — «J. of Metals», 1959, v. 11, p. 836—840.
3. Bratt G. C., Pickering R. W. — «Metallurgical Transactions», 1970, v. 1, p. 2141—2149.
4. Veltman H., O'Kane P. T. Preprint, AIME 97-th Annual Meeting, N.—Y., 1968.
5. Schmittroth W. Preprint, AIME 97-th Annual Meeting, N.—Y., 1958.
6. Scott T. R., Dyson N. F. — «Transactions Metallurgucal Society of AIME», 1968, v. 242, p. 1815—1821.
7. McMullin R. B., Weber M. — «Transactions American Institute of Chemical Engineers», 1935, v. 30, p. 409—458.
8. Viszolyi A., Veltan H., Forward F. A. — «Transactions Metallurgical Society of AIME», 1963, v. 227, p. 215—220.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАК МЕТОД ГОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е. Е. Малоуф [1] (*E. E. Malouf*)

Последние достижения научно-исследовательских работ в области гидрометаллургии способствовали превращению операций выщелачивания и осаждения в совершенные гидрометаллургические процессы. Эти процессы используют для извлечения и очистки

[1] Исследовательский центр фирмы «Кеннекотт», Солт Лейк Сити, шт. Юта, США.

большого числа металлов. Полностью или частично гидрометаллургические процессы применяют при извлечении почти всех известных металлов, исключение составляют только шесть или семь из них [1].

Выщелачивание — это гидрометаллургический процесс отделения одного или нескольких ценных компонентов от пустой или вмещающей породы с помощью какого-нибудь растворителя с целью последующего извлечения из раствора в относительно чистом состоянии. Ценными компонентами могут быть металлы, например алюминий, медь, золото, железо, магний, марганец, свинец, цинк, серебро, уран, иттрий, молибден, рений, или неметаллы, например фосфат, поташ, сера, хлористый натрий.

Процессы выщелачивания могут быть классифицированы по ряду признаков:

1. По механизму: а) химический, б) микробиологический.
2. По способу осуществления: а) на месте залегания, б) в кучах или отвалах, в) в перколяторах, г) в чанах с перемешиванием пульпы.
3. По виду реагентов: а) кислоты (серная и соляная кислоты); б) щелочи (гидроокиси аммония и натрия); в) соли (сульфат и хлорид трехвалентного железа, карбонат натрия, хлориды натрия, цианид натрия, сульфид натрия, тиосульфат натрия); г) растворенные в воде газы (аммиак, двуокись серы, хлор, кислород).

Для извлечения металлов и других ценных компонентов из растворов могут быть применены: а) цементация (в желобах и конусах); б) экстракция ограническими растворителями; в) сорбция ионообменными смолами; г) химическое осаждение; д) электролиз; е) электродиализ.

Механизм выщелачивания

Процессы выщелачивания ценных компонентов из руд или отвалов для удобства можно подразделить на химические и микробиологические. Химическое выщелачивание — это извлечение ценных компонентов в виде растворимых солей с помощью кислых, щелочных или нейтральных водных растворов. Возможность протекания различных реакций может быть определена с помощью термодинамических расчетов. Хотя бактериальное выщелачивание также состоит из ряда химических реакций, эти реакции каталитически ускоряются энзимами, производимыми бактериями.

Долгое время выщелачивание основывалось на практическом опыте, и лишь сравнительно недавно стали проводиться научно-исследовательские работы, заложившие научные основы этого процесса. Одним из старейших процессов является выщелачивание меди из руд с последующим извлечением ее из раствора цементацией. С годами этот процесс приобретал все большее распространение. В настоящее время почти все фирмы, занимающиеся производством меди, наряду с обогащением руд флотацией применяют выщелачивание. Выщелачивание меди из отвалов и

забалансовых руд широко используется на многих рудниках. Этим способом получают фактически около 20% всей производимой сейчас меди.

Условия, способствующие успешному окислению и растворению медных минералов, применимы также и к другим минералам, в частности к сульфидным, которые могут окисляться до водорастворимых сульфатов, или к минералам элементов с переменной валентностью, например урана, которые с помощью окисления переводятся в растворимое состояние. Краткое описание механизма выщелачивания меди может служить иллюстрацией общих принципов выщелачивания различных минералов.

Медьсодержащие отвалы вокруг карьеров подвергаются воздействию влаги и кислорода атмосферного воздуха, в результате чего водонерастворимые сульфиды окисляются до окислов, гидроокисей и сульфатов. Подкисленные растворы могут выщелачивать эти соединения, переводя медь и железо в раствор в виде сульфатов.

При подаче на отвал выщелачивающих растворов сульфиды меди и железа увлажняются растворами с изменяющейся кислотностью. Переменное увлажнение подкисленными растворами и воздействие кислорода воздуха приводит к превращению водонерастворимых сульфидных медных минералов в водорастворимые соли меди.

Профессор Уодсворт [2] в своем исследовании кинетики окисления сульфидных минералов показал, что количество меди, выщелоченной из бедной порфировой руды, прямо пропорционально количеству кислорода, который взаимодействовал с рудой. Скорость окисления зависит от ряда факторов. Для достижения максимальной скорости окисления увлажнение отвала необходимо производить растворами, имеющими сравнительно низкое значение pH. Чем ниже pH (2,3 или ниже), тем выше скорость окисления. При $pH > 2{,}5 \div 2{,}6$ выщелачивание меди прекращается. Это объясняется образованием основного сульфата железа, препятствующего доступу раствора к медным минералам.

Процесс выщелачивания имеет электрохимическую природу. Очевидность этого подтверждается тем, что сухая руда не поглощает кислород. Достаточно увлажнить частицы руды подкисленным раствором и минералы начинают взаимодействовать с кислородом. Помимо увеличения скорости взаимодействия с кислородом, присутствие растворов с низким значением pH на поверхности в порах и трещинах минералов препятствует изменению кислотности, ведущему к выпадению солей в частице минерала.

Профессор Питерс [1] в своих исследованиях процесса выщелачивания показал, что в окислении минералов важную роль играет также гальваническая коррозия. При изменении среды было обнаружено возникновение гальванических пар между различными минералами.

Быстро развиваются исследования по выяснению роли микроорганизмов в процессах выщелачивания металлов. Твердо установлена способность бактерий Thiobacillus thiooxidans окислять сульфиды металлов и бактерий Thiobacillus ierrooxidans окислять сульфат закиси железа. Эти микроорганизмы увеличивают скорость окисления в 1000 раз по сравнению со скоростью в стерильных условиях. Быстрое образование кислоты и сульфата трехвалентного железа способствует быстрому превращению нерастворимых сульфидов металлов в водорастворимые сульфаты.

Оказалось, что средой обитания микроорганизмов практически всегда являются различные горные выработки. Оптимальная величина pH растворов для Thiobacillus thiooxidans и ferrooxidans составляет 3,5 и менее. Температура не должна превышать 35° С, а содержание кислорода в газовой фазе должно быть выше 9%. Другие микроорганизмы, например Thiobacillus thioparus и Thiobacillus concretivorus, окисляют сульфиды в щелочной среде при $pH = 7 \div 11$. Зажик утверждает, что микроорганизмы, окисляющие серу, обнаруживаются везде, где есть элементарная сера или сульфиды металлов [3]. Тиобактерии могут оказывать окисляющее воздействие на один или на оба элемента сульфидов металлов. В большинстве сульфидных минералов окислению обычно подвергается сера. При наличии в них железа двухвалентные соединения его могут окисляться до трехвалентных, которые осаждаются в виде гидроокиси при достаточно высоких pH или окисляют другие минералы и восстанавливаются, образуя дополнительный субстрат для роста бактерий. Из медных минералов ковеллин, халькозин, борнит и халькопирит окисляются бактериями Thiobacillus thiooxidans в кислой среде, а бактериями Thiobacillus thioparus или concretivorus в щелочной. Эти бактерии способны окислять также пирротин, марказит, пирит, миллерит и молибденит.

Менее изученной является роль микроорганизмов в восстановлении сульфатов до сульфидов или элементарной серы. Участие процесса восстановления сульфатов в сингенезисе серы или сульфидных руд делает эту биореакцию особенно важной при образовании месторождений [4]. Сульфатредуцирующие бактерии являются вездесущими [5]. Их находят в продуктах коррозии железа и алюминиевых сплавов, десульфуризации нефти и в сульфидных рудах.

Для эффективного восстановления сульфатов нужны определенные условия. Требуется анаэробная среда и присутствие достаточного количества водорода или органических веществ. Изменение стандартной свободной энергии при восстановлении сульфата составляет +14 ккал. Обычно сульфатредуцирующие бактерии выдерживают высокую кислотность, свет, высокие концентрации сульфидов и токсичные концентрации ионов металлов. Почти любая форма органического вещества (целлюлоза, лигнин, канализационные отходы) поддерживает рост той или иной разно-

видности бактерий из этой группы. Эти микроорганизмы являются хорошими уборщиками органических отходов природного и производственного происхождения.

Биохимическое восстановление сульфата бывает двух типов: диссимилирующее и ассимилирующее. При диссимилирующем восстановлении количество восстанавливаемого сульфата превышает необходимое для роста клетки. Диссимилирующий тип восстановления сульфата имеет основное значение в биогеохимии.

Основными сульфатредуцирующими бактериями являются Desulfovibrio rubentschikii, Desulfovibrio desulfuricans, Desulfovibrio aestuarii, Desulfovibrio orientis, Clostridium nigrificans.

Способы выщелачивания

Технология выщелачивания в кучах или отвалах была использована для выщелачивания руд на месте их залегания [6]. В 1972 г. месторождение «Оулд Рилаибл» (штат Аризона), в котором находилось около 4 млн. т окисленной медной руды с содержанием меди 0,8% в виде рудного тела диаметром 120 м и глубиной 75 м, было взрыхлено путем взрыва 2000 т взрывчатого вещества. Образовавшаяся на склоне в результате взрыва груда разрушенной руды в настоящее время подвергается выщелачиванию. Фирма «Анаконда» на своем месторождении урановой руды «Грантс» в штате Нью-Мексико исследует способ выщелачивания с подачей и откачкой растворов через скважины. Рудные тела этого месторождения проницаемы для растворов, ожидается, что потери растворов будут невелики, и поэтому способ выщелачивания через скважины имеет благоприятные перспективы.

Одна из используемых систем расположения скважин была заимствована из нефтяной промышленности. По этой системе пробуривается пять скважин — четыре по углам и одна в центре. Расстояние между скважинами зависит от пористости рудного тела и геологических факторов. Центральную скважину пробуривают на несколько десятков метров глубже периферийных. Благодаря этому раствор, подаваемый в периферийные скважины, будет двигаться самотеком к центральной скважине.

После отработки подземным способом участка месторождения, примыкающего к шахте, и закрытия шахты, ореол бедных руд вокруг горных выработок может быть подвергнут выщелачиванию путем подачи раствора через скважины. Горные выработки, пройденные во время подземной добычи, обычно используют и при осуществлении подземного выщелачивания. Главный ствол шахты почти всегда служит в качестве основного дренажного резервуара. Боковые туннели всегда имеют уклон в сторону главного ствола, что позволяет раствору стекать к стволу шахты. Одним из лучших примеров такого способа подземного выщелачивания является установка на руднике Майями в штате Аризона [7]. Серную кислоту добавляют к раствору после цементации меди. Этот раствор брызгалами и скважинами распределяется

139,146

по площади над участком, выработанным методом блокового обрушения. Раствор просачивается через слой материала высотой 180 м; нижняя часть слоя высотой 45 м содержит руду и породу, наиболее богатую медью. Медьсодержащий раствор откачивают на поверхность для извлечения меди цементацией железом в открытых желобах.

Способ подземного выщелачивания успешно применяют на отработанных урановых рудниках. Один из таких рудников — «Стэнрок» находится в Канаде [8], другой «Питч» — в США [9].

Реагенты

Наиболее экономичным и широко используемым реагентом для выщелачивания является подкисленный раствор сульфата трехвалентного железа. При кучном выщелачивании медных руд этот раствор образуется естественным путем в результате окисления сульфидных минералов. Скорость окисления сульфидов может быть увеличена за счет каталитического влияния энзимов, производимых автотрофными микроорганизмами. Сульфат двухвалентного железа, получающийся при окислении пирита или халькопирита, а также при цементации меди, быстро превращается в сульфат трехвалентного железа. Сульфат трехвалентного железа осаждается из рециркулирующих растворов, удаляя ионы гидроксила воды и поддерживая благодаря этому pH растворов на уровне 2,4. Раствор с таким pH используют при выщелачивании не только меди, но и урана.

По данным ряда исследователей, хлорид трехвалентного железа является более эффективным реагентом для выщелачивания, однако проблемы коррозии оборудования ограничивают его применение. Шоумейкер [10] предложил использовать для подземного выщелачивания самородной меди на закрытых рудниках штата Мичиган метод, запатентованный Бенедиктом в 1915 г. В этом методе реагентом является соединение $Cu(NH_3)_2CO_3$. Выщелачивание самородной меди происходит по реакции

$$Cu^\circ + Cu(NH_3)_2CO_3 + 2NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_2]_2CO_3 + H_2O.$$

Образующийся раствор одновалентной меди окисляется воздухом. Другой реагент — двуокись углерода — вводится вместе с воздухом при окислении. При кипячении раствора медь осаждается в виде смешанного окисла, а выделяющийся аммиак направляется на повторное использование.

Методы извлечения металлов из растворов

Для извлечения металлов из растворов разработан ряд эффективных методов. Уран извлекают с использованием как экстракции органическими растворителями, так и сорбции ионообменными смолами. Старейшим и наиболее распространенным методом извлечения меди является цементация железом в желобах, хотя предложенный недавно фирмой «Кеннекотт» способ цементации

в конусах оказался более эффективным. Исследовали также методы экстракции и сорбции для извлечения меди. Фирмы «Ранчерс Эксплорейшн энд дивелопмент» (рудник «Блюберд») и «Багдад» используют для извлечения меди из растворов экстракцию и электроосаждение.

Цементация в желобах. Для переработки в сутки 4000 м³ медьсодержащих растворов требуется желоб длиной 300 м при поперечном его сечении 1,2×1,2 м. Дно желоба обычно имеет решетку с отверстиями 25 мм, поддерживающую железный скрап. Для достижения 90%-ного извлечения меди время пребывания раствора в желобе должно быть более 1 ч.

Цементация в конусах. Для осаждения меди в цементационных конусах, разработанных фирмой «Кеннекотт» могут использоваться железный скрап и порошкообразное железо. Конус для цементации железным скрапом представляет собой чан диаметром 4,2 м и высотой 3 м, в котором расположена основанием вверх емкость в виде конуса диаметром и высотой 3 м. Кольцевое пространство между основанием конуса и стенкой чана занимает сетка из нержавеющей стали с отверстиями диаметром 25 мм. Медьсодержащий раствор вводится в массу скрапа, которой заполнены чан и конус со скоростью, обеспечивающей преодоление диффузионного сопротивления, замедляющего цементацию в желобах. В результате этого реакция цементации имеет первый порядок и процесс завершается за секунды, а не за 1 ч, как в цементационных желобах. Малое время пребывания и использование водорода в момент его образования в ходе цементации позволяют сократить на 0,5—1 кг расход железа на 1 кг меди по сравнению с расходом его при цементации в желобах. Производительность конуса по раствору при цементации скрапом составляет 9—11 м³/мин. Железный скрап по мере расходования загружают в верхнюю часть чана, а цементную медь выгружают из нижней части чана. Наклонное дно чана вокруг конуса позволяет выгружать периодически или непрерывно цементный осадок с высоким (90—92%) содержанием меди.

При работе с порошкообразным железом используют конус диаметром и высотой 6 м. Железный порошок (крупность 0,4 мм) в виде пульпы подают в нижнюю часть конуса вместе с медьсодержащим раствором. В средней части конуса создают взвешенный слой, который эффективно извлекает 95—98% меди. Выгрузку цементной меди из конуса производят периодически. Производительность конуса по раствору составляет 4—6 м³/мин.

Экстракция органическими растворителями. Описание экстракционной установки фирмы «Ранчерс эксплорейшн энд дивелопмент» на руднике «Блюберд» приведено в работе Роулинга [11].

Использование ядерных взрывов при подземном выщелачивании

Для разрушения рудоносной зоны с целью последующего выщелачивания была рассмотрена возможность использования ядерных взрывов. Комиссия по атомной энергии США [12] предложила использовать кумулятивный ядерный взрыв для создания воронки в разрушенной руде значительно ниже уровня грунтовых вод. После заполнения воронки водой и установления гидростатического равновесия предполагается в нижнюю часть зоны разрушенной рудной массы подавать под давлением кислород. Повышение концентрации кислорода благодаря высокому гидростатическому давлению обеспечит начало реакций окисления первичных сульфидов — халькопирита и пирита, а тепло, выделяющееся при окислении и растворении этих сульфидов — повышение температуры руды и воды в воронке до 100—150° С. Скорость окисления халькопирита при этих условиях возрастает настолько, что скорость извлечения меди в дальнейшем будет определяться степенью дробления руды и другими факторами.

Выводы

Сочетание целого ряда факторов способствует увеличению в будущем роли гидрометаллургических процессов. Ограничения, налагаемые законами по охране окружающей среды, делают эксплуатацию пирометаллургических процессов обжига и плавки, по крайней мере в их существующем виде, все менее и менее привлекательной. По мере удорожания пирометаллургических процессов в результате их модификации и реконструкции будет повышаться конкурентоспособность гидрометаллургических процессов. Идет быстрая разработка и промышленное освоение гидро-

ПОТРЕБНОСТЬ США В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ИЗ ПЕРВИЧНОГО СЫРЬЯ И ИХ ПРОИЗВОДСТВО ИЗ ЭТОГО СЫРЬЯ, тыс. т

Элемент	1970 г.	1985 г.	2000 г.
Алюминий	3600/530	10 440/455	24 000/456
Медь	1423/1560	2630/1730	4900/2160
Золото	174/49,5 *1	261/36,2 *1	406/28,4 *1
Железо	76,2/53,5 *2	102,7/46,2 *2	139/45,4 *2
Свинец	751/520	990/381	1300/426
Магний	87/102	213/104	526/129
Молибден	22,3/50,4	43,8/63,6	85,4/83,6
Никель	141/13,9	223/27,2	350/38,6
Калий	3550/2050	6220/3320	10 900/4200
Серебро	2080/1280 *1	3520/1110 *1	5970/1140 *1
Сера	9300/9700	16 800/12 000	30 500/14 800
Цинк	— /1180	1650/454	2720/441
Уран	7550/9330 *1	46 250/19 100 *1	56 300/25 800 *1

Примечание. В числителе — потребность, в знаменателе — производство.

*1 В тоннах:
*2 В млн. тонн.

металлургических процессов для извлечения металлов непосредственно из руд.

Возрастающие потребности в металлах могут быть удовлетворены только путем вовлечения в переработку более сложных и бедных руд. В таблице приводятся данные, опубликованные в июле 1972 г. в журнале «Майнинг Конгресс жорнал». Эти данные свидетельствуют о необходимости разработки технически и экономически эффективных гидрометаллургических процессов извлечения ценных компонентов из сложных и бедных руд.

Список литературы

1. Peters E. Lecture Hydrometallurgy Theory and Practice, Colorado School of Mines, 1972, May 19—20.
2. Wadsworth M. E. Oxygen Consumption in Dump Leaching, Preprint AIME Annual Meeting, Feb., 1972.
3. Zajic E. J. Microbial Biogeochemistry, Academic Press, 1969.
4. Temple K. L., LeRoux N. W. — «Econ. Geol.», 1964, v. 59, p. 271—278.
5. Postgate J. R. — «Ann. Rev. Microbia», 1959, v. 13, p. 505—520.
6. Engineering and Mining Journal, 1972, April, p. 98—100.
7. Fletcher J. B. In Place Leaching, Maimi Mine, presented Arizona Section AIME, April 6, 1962, p. 9.
8. MacGregor R. A. Bacterial Leaching of Radioactive Conglomerates, AIME preprint 69—AS—27, Feb., 1969.
9. Marrs L. F. — «Mining Congress Journal», 1970, nov., p. 36—43.
10. Shoemaker R. S. A Possible New Source of Copper, AIME Preprint, 1971.
11. Rawling K. R. — «World Mining», 1969, Dec., p. 30—33.
12. Lewis A. E., Braun R. L. Nuclear Chemical Mining of Primary Copper Sulfides, Preprint UCRL—73284, presented AIME Annual Meeting, 1972.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ РУД

И. Т. Аук, М. Е. Уодсворт[1] (*Y. T. Auck, M. E. Wadsworth*)

За последние несколько лет в отвалах бедных руд скопились большие количества меди. В западной части США свыше 5 млрд. т бедных отвалов подвергается кислотному выщелачиванию с последующим извлечением меди из растворов цементацией или экстракцией. Обзор практики этого выщелачивания и данные о количестве перерабатываемых руд содержатся в работе Шеффера и Эванса [1].

[1] Факультет горного дела, металлургии и топлива Университета штата Юта, США.

Фундаментальные химические закономерности кучного выщелачивания медных руд из-за сложности этого процесса исследованы недостаточно. Харрис [2] рассмотрел кучное выщелачивание бедных руд с теоретической точки зрения и указал на важные химические и физические факторы, ограничивающие скорость извлечения меди при обычных условиях. Он ввел понятие о двух типах воды, увлажняющей руду — негравитационной и гравитационной. Негравитационная вода представлена гигроскопической и пленочной водой. Гигроскопическая вода — это вода, содержащаяся в капиллярах и мелких порах, она остается фиксированной и не может мигрировать из одной части кучи в другую. Пленочная вода увлажняет поверхность частиц руды и может фактически мигрировать из одной части кучи в другую. Как указывает Харрис, эти концепции полезны для понимания сущности кучного выщелачивания медных руд, так как каждый тип воды играет специфическую роль в чередующихся циклах окисления и вымывания в процессе кучного выщелачивания.

Харрис приводит аргументы, подтверждающие мнение о том, что в цикле окисления фактором, контролирующим скорость процесса, является диффузия кислорода. Малая растворимость кислорода обусловливает низкие градиенты его концентрации по сравнению с градиентами концентрации для ионов меди, диффундирующих из внутренней части кусков в наружную. Куча рассматривается Харрисом как набор кусков со сложным распределением пор по их размерам, начиная от межкускового размера до внутрикусковых пор различного размера. Харрис связывает условия выщелачивания кусков с характером кусковатости. Выщелачивание может происходить со свободным обтеканием раствора вокруг куска, но могут быть псевдокуски, состоящие из нескольких плотно лежащих кусков, взаимно затрудняющих поступление кислорода в кучу. Все эти положения полезны для обработки количественных данных об извлечении меди при кучном выщелачивании.

Бримхолл и Уодсворт [3] опубликовали данные исследований об усвоении кислорода при кучном выщелачивании бедных медных порфировых руд. Опыты проводились ими в лабораторных условиях в колоннах. Было показано, что при снижении pH количество поглощенного кислорода существенно увеличивается. Однако при очень низких pH встретились с трудностью, обусловленной чрезмерным растворением минералов пустой породы. Оптимальное значение pH для усвоения кислорода, по-видимому, будет различным для каждой руды, и оно будет зависеть от расхода кислоты, обусловленного составом пустой породы. Было показано, что осаждение основных сульфатов железа может способствовать пассивации поверхности минералов и потребует для реактивации концентрированный раствор кислоты.

Выщелачивание на месте залегания в месторождениях, находящихся выше уровня грунтовых вод, проводится подобно кучному выщелачиванию чередующимися циклами окисления и вымывания. Практика выщелачивания на руднике Майами в штате Аризона описана недавно Флетчером [4]. Оказалось, что использование раствора с концентрацией серной кислоты ниже 0,23 г/л приводило к осаждению солей железа и другим затруднениям вследствие зарастания трубопроводов, насосов и зумпфов.

Как при кучном выщелачивании, так и при выщелачивании на месте залегания условия цикла окисления сильно отличаются от тех условий, которые могут иметь место при подземном выщелачивании на больших глубинах, предложенном Льюисом и Брауном [5] из Лоуренсовской лаборатории в Ливерморе. Эти исследователи предложили разрушить месторождение ядерным взрывом и провести непрерывное выщелачивание руды грунтовой водой, в которую подается кислород. Благодаря гидростатическому давлению концентрация кислорода в воде должна существенно повыситься. В этом случае выщелоченные компоненты поступают в большой объем воды и получаемый раствор будет иметь относительно низкую концентрацию. Это облегчает проведение процесса, так как осаждение основных солей железа будет происходить в значительно меньшей степени по сравнению с осаждением при кучном выщелачивании и при подземном выщелачивании в месторождениях, залегающих выше уровня грунтовых вод.

При выщелачивании чередующимися циклами окисления и вымывания в ходе цикла окисления в негравитационной воде создаются высокие концентрации солей, что приводит к осаждению основных сульфатов железа, закупоривающих поры и пассивирующих поверхность сульфидных минералов. Важность величины pH растворов для усвоения кислорода объясняется, по-видимому, тем, что с уменьшением pH происходит растворение осадков соединений железа.

Задача авторов данной статьи состояла в исследовании влияния ряда химических факторов и, где это возможно, в увязывании их с физическими факторами, характерными для процесса кучного выщелачивания. Особый интерес представляло изучение скорости выщелачивания меди, железа и компонентов пустой породы, а также влияния pH, температуры, крупности кусков, скорости движения раствора и дренирования.

Методика проведения экспериментов

Характеристика руд. Опыты проводили с двумя пробами руд, которые были отобраны в разных местах карьера фирмы «Кеннекотт» в Солт Лейк Сити (штат Юта). Одна проба имела высокое содержание кальцита, другая — низкое. Ниже приведены химическая и минералогическая характеристики проб руд.

Химический анализ проб руд, %

Номер	Cu	Fe	Mg	Ca	Al
1	0,62	1,70	2,35	6,56	3,4
2	0,71	1,86	2,00	1,10	3,0

Содержание сульфидных минералов в сульфидной фракции руды (по микрометрическому анализу), %

Номер пробы	Халькопирит	Дигенит + + халькозин	Борнит	Пирит
1	28,6	16,1	18,5	36,8
2	20,6	23,1	16,4	39,7

Содержание сульфидных минералов в руде (расчетное), %

Номер пробы	Халькопирит	Халькозин	Борнит	Пирит
1	0,51	0,29	0,33	0,66
2	0,41	0,46	0,33	0,79

Содержание минералов пустой породы (по ИК-анализу), %

Номер пробы	Кварц	Полевой шпат	Серицит
1	22,9	57,5	2,6
2	50,4	26,5	6,8

Как следует из этих данных, основными медьсодержащими сульфидными минералами являются халькопирит, дигенит + + халькозин и борнит. Остальная часть сульфидной фракции руды приходится на долю пирита. Выбранные для исследований руды типичны для материала, подвергаемого кучному выщелачиванию.

Руду подвергали дроблению, рассеву на фракции и стерилизации при температуре 75 ± 5° С в течение примерно 15 ч. После стерилизации руду промывали и загружали в колонну. Стерилизацию производили для исключения возможного ускоряющего влияния автотрофных микроорганизмов на процесс выщелачивания, так как было желательно исследовать чисто химический процесс выщелачивания и затем сравнить его с выщелачиванием в присутствии бактерий.

Установка для проведения исследований. Исследования процесса выщелачивания проводили в 12 колоннах диаметром 127 мм и высотой 1830 мм. Устройство колонн и методика работы с ними были ранее описаны Бримхоллом и Уодсвортом [3]. Колонны расположили таким образом, чтобы выщелачивающий раствор можно было рециркулировать с заданной скоростью последовательно через колонну и сборник. Сверху и снизу колонны были герметично закрыты, что позволяло определять количество кислорода, поглощенного в цикле окисления. Это осуществляли путем подключения колонны к баллону с кислородом, оборудованному устройством для замера объема газа. В систему рециркуляции раствора была вмонтирована камера для опробования, которая позволяла добавлять кислоту и другие реагенты и отбирать пробы

раствора для анализа и замера pH. Каждая колонна вмещала около 23 кг руды.

Влияние повышенной температуры изучали в колоннах, которые по всей длине корпуса из органического стекла имели алюминиевый чехол. Обогрев производили снаружи нихромовыми нагревательными элементами. Отклонения температуры по высоте колонны составляли ±0,5° С. Алюминиевый чехол, обладающий хорошей теплопроводностью, способствовал равномерному распределению температуры по высоте колонны. С этой же целью между каждой парой колонн был установлен вентилятор диаметром 305 мм, который гнал воздух вверх, способствуя интенсивной циркуляции воздуха из верхней части помещения к полу. Кроме того, все 12 колонн находились в помещении с кондиционированием воздуха, что позволяло независимо от времени года поддерживать температуру практически постоянной.

Объем выщелачивающего раствора для каждой колонны составлял 20 л, объем сборника — около 19 л. Скорость подачи раствора регулировали микронасосом, производительность которого можно было изменять от 0,2 до 3 л/мин. Корректировку pH осуществляли вручную.

Методики анализов. От 2,5 т полученной для исследований руды отбирали пробу массой 45,4 кг, которую перемешивали 30 мин в V-образном смесителе и делили на две равные части. От одной из частей отбирали конечную представительную пробу массой около 0,5 кг. Химическое разложение пробы осуществляли обычным способом; содержание меди, железа, магния, кальция и алюминия определяли атомно-абсорбционным методом.

Для результатов минералогического анализа, выполненного микрометрически, были подсчитаны стандартные отклонения [6]. Они составили приблизительно ±10% в случае халькопирита и пирита, ±20% в случае борнита и дигенита и ±30% в случае халькозина. Результаты ИК-анализа также имели отклонения приблизительно ±5%. Поэтому данные минералогического анализа характеризуют относительное содержание различных минералов, а не абсолютное. Более точную общую характеристику руды дает химический анализ, однако результаты минералогического анализа были очень полезны при наблюдении изменений основных свойств руды в процессе выщелачивания.

Концентрацию трехвалентного железа определяли по разности между общей концентрацией железа, найденной атомно-абсорбционным методом, и концентрацией двухвалентного железа, найденной путем титрования раствором четырехвалентного церия. При разбавлении растворов необходимо корректировать pH таким образом, чтобы не происходило выпадение основных сульфатов железа. В противном случае могут получиться заниженные результаты по железу.

Количество двуокиси углерода, выделяющейся при разложении кальцита в цикле окисления, определяли путем анализа

газовой фазы методом газовой хроматографии. Эти данные требовались для определения фактического расхода кислорода на втором и третьем циклах окисления.

Методика исследований. Для проведения опытов по выщелачиванию из 2,5 т первоначального количества руды были приготовлены отдельные порции со средней крупностью 2,0; 3,99; 5,64; 7,77; 11,20 и 18,70 мм массой по 22,7 кг. В случае пробы № 1 в каждую колонну загружали по 22,7 кг руды, для пробы № 2 величина загрузки составляла 20,4 кг. Для каждой из проб сначала проводили выщелачивание без окисления. С этой целью в колонну заливали раствор, имеющий определенное значение pH. Далее можно было наблюдать за изменением pH или же поддерживать постоянное значение pH путем добавления кислоты. Из камеры для опробования периодически отбирали пробы раствора для анализа и определения величины pH. На основании этих опытов определяли извлечение металлов из компонентов пустой породы и из сульфидных минералов при выщелачивании без окисления.

После этого проводили обработку руды чередованием циклов окисления и выщелачивания. В цикле окисления раствор, заполнявший колонну, вытеснялся чистым кислородом и колонна присоединялась к водяному манометру для замера давления газа. Общий объем газового пространства в каждой колонне составлял 10 000 ± 500 мл. В колоннах были установлены термометры, погруженные в руду. Для корректировки величины давления кислорода определяли атмосферное давление. Замеры производили каждые сутки, и объем газа в колонне пересчитывали для стандартных условий. По мере расходования кислорода в колонну вводили дополнительное его количество с тем, чтобы показания манометра были на прежнем уровне. Для предотвращения резкого повышения давления в колонне во время подачи кислорода кислородная линия была соединена с атмосферой. Было обнаружено, что при резком повышении давления происходит заметное изменение температуры в колонне.

Скорость проникновения раствора в руду определяли путем установки колонны и насоса на весы. Изменение массы при постоянном уровне раствора в колонне позволяло судить о скорости проникновения раствора в куски руды. Такая методика обеспечивала хорошую воспроизводимость результатов и позволяла фиксировать довольно небольшие изменения объема. Скорость дренирования раствора в начальный период спуска определяли по расходомерам, а в период медленного стекания — по времени набора определенного объема.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Первоначальное выщелачивание. Первоначальное выщелачивание проводили при выбранных значениях pH в отсутствии кислорода. Это делалось в первую очередь для удаления окисленной

меди и таких кислотоемких компонентов, как кальцит. Медь переходила в раствор в течение длительного промежутка времени и в достаточном количестве, что свидетельствовало о заметном выщелачивании сульфидов даже в отсутствии кислорода. Извлечение меди из мелких фракций руды при 20° С достигало 18%. Это свидетельствует о взаимодействии между осажденными компонентами руды и может иметь важное значение в понимании условий, которые могут быть при кучном выщелачивании. Такие условия могут существовать в затопленном участке кучи где основное влияние на скорость выщелачивания будет оказывать поступление кислоты и ионов трехвалентного железа. При первоначальном выщелачивании стремились также проследить за скоростью перехода в раствор элементов, входящих в состав минералов пустой породы (магний, алюминий, кальций и железо).

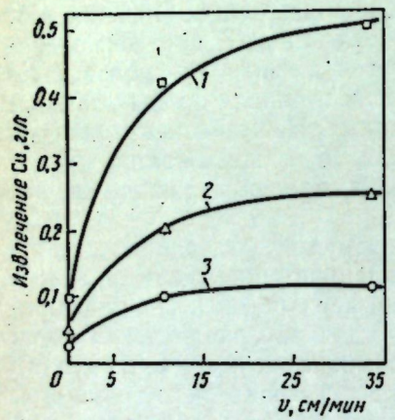


Рис. 1. Зависимость извлечения меди из пробы № 1 от скорости движения раствора:
1 — через 22 сут; *2* — через 10 сут; *3* — через 5 сут

Влияние скорости движения раствора. Была поставлена задача применить такую скорость движения раствора, при которой обеспечивались бы одинаковые условия выщелачивания кусков руды в верхней и нижней частях колонны, что соответствовало небольшому объему внутри кучи. Различные условия выщелачивания по высоте колонны могли сильно усложнить обработку экспериментальных данных. Поэтому была проверена зависимость скорости выщелачивания меди от скорости движения раствора (рис. 1). Скорость движения раствора рассчитывали на свободное поперечное сечение в колонне, обусловленное пористостью руды. Пористость определяли по насыпной массе и плотности руды. При плотности 2,6 величина общей пористости руды составила 54,7%. Таким образом, рассчитали линейную скорость движения раствора в промежутках между кусками руды. Представленные на рис. 1 результаты относятся к руде со средним размером кусков 7,77 мм. Выщелачивание проводили при pH = = 1,0 и температуре 20 ± 1° С. Скорость изменяли с помощью насоса с переменной производительностью. Объем раствора, поданного в единицу времени, замеряли расходомером. Скорость движения раствора, равная 20 см/мин, соответствовала подаче раствора с объемной скоростью 1,134 л/мин. Как следует из рис. 1, достаточно иметь скорость движения раствора 30 см/мин (это соответствует подаче раствора с объемной скоростью 1,7 л/мин), чтобы устранить влияние этого фактора на скорость выщелачивания меди. Все последующие опыты проводили при линейной скорости движения раствора 35 см/мин.

Кинетика выщелачивания меди. В шесть колонн было загружено по 22,7 кг руды пробы № 1 (руда с высоким содержанием кальцита) различной крупности, а в пять остальных колонн — по 20,4 кг руды пробы № 2 (с низким содержанием кальцита) крупностью 3,99 мм. Выщелачивание вели при постоянных значениях pH, равных соответственно 1,0; 1,4; 1,7; 2,0 и 2,4.

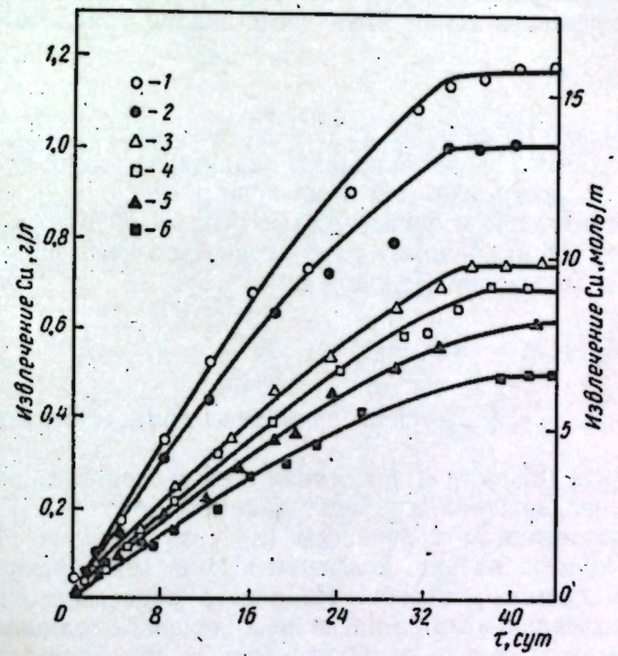


Рис. 2. Зависимость извлечения меди из пробы № 1 от крупности руды при первоначальном выщелачивании. pH=1, температура 20 ± 1° С:
1 — диаметр кусков 2,00 мм; *2* — 3,99 мм; *3* — 5,64 мм; *4* — 7,77 мм; *5* — 11,20 мм; *6* — 18,70 мм

На рис. 2 приведены результаты, полученные в опытах с пробой № 1. Они показывают, что выщелачивание меди происходило в течение примерно 35—40 сут, после чего практически прекращалось. Начальные участки кривых свидетельствуют о том, что в этот период скорость выщелачивания меди подчиняется линейному закону диффузионного процесса. О диффузионном характере свидетельствует снижение скорости выщелачивания с увеличением продолжительности. Линейный закон скорости для начального периода выщелачивания может быть выражен уравнением:

$$dn/dt = ACk, \qquad (1)$$

где n — число молей меди, остающейся в руде ко времени t; A — общая поверхность кусков, с которой взаимодействует раствор; C — концентрация реагента; k — константа скорости.

Для комплексной рудной массы, подвергаемой кучному выщелачиванию, фактическая поверхность должна быть выражена через эффективную поверхность, обусловленную пористостью, через которую раствор проникает внутрь куска. Следовательно, общая поверхность может быть представлена уравнением

$$A = 6wf/dp, \tag{2}$$

где w — общая масса руды, г; d — диаметр куска руды, см; p — плотность, г/см^3; f — коэффициент, характеризующий долю общей поверхности, доступную для выщелачивания.

Для постоянной концентрации и небольшой степени взаимодействия величина A может рассматриваться неизменной. Тогда, интегрируя уравнение (1), получим

$$\Delta n = \frac{6wf}{dp} Ckt = ACkt, \tag{3}$$

где $\Delta n = n_0 - n$ (n_0 — первоначальное количество молей меди в руде).

Константа скорости (выраженная в см/сут) представляет собой скорость продвижения границы взаимодействия.

В соответствии с уравнением (3) угол наклона начальных участков кривых на рис. 2 должен изменяться обратно пропорционально диаметру кусков. На рис. 3 приведена зависимость скорости выщелачивания в начальный период от величины, обратной диаметру кусков руды. Отклонение от линейной зависимости указывает на то, что скорость выщелачивания изменяется не прямо пропорционально площади поверхности кусков. Такие результаты наблюдались неоднократно при выщелачивании меди и других металлов. Харрис [2] рассматривал это явление в свете концепции о псевдокусках, согласно которой скорость выщелачивания зависит от плотности укладки кусков. Он ввел коэффициент, характеризующий истинную площадь поверхности на единицу объема куска. Представляло интерес распространить эту модель на более ограниченный случай, предполагая, что взаимное влияние кусков обусловлено блокированием поверхности в местах контакта кусков. Это означало, что в уравнении (3) член, характеризующий площадь поверхности, должен быть откорректирован в соответствии с изменением площади, обусловленным блокированием в местах контакта кусков. В соответствии с этим истинная площадь для общей массы кусков w может быть представлена уравнением

$$A' = \left(\frac{6w}{dp} - mNa_c\right) f, \tag{4}$$

где A' — откорректированная площадь; m — число мест контакта на один кусок; N — общее число кусков, загруженных в колонну; a_c — площадь, блокированная в каждом месте контакта. Общее число кусков, загруженных в колонну, определяется по формуле

$$N = 6w/p\pi d^3. \tag{5}$$

Из уравнений (1), (5) и (6) получаем

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{d\,\Delta n}{dt} = \frac{6wfCk}{pd^3}\left[d^2 - \frac{ma_c}{\pi}\right] = s. \tag{6}$$

В уравнении (6) s характеризует наклон кривых на рис. 2, выражающих зависимость Δn от t в начальный период выщелачивания. В соответствии с уравнением (6), зависимость sd^3 от d^2 должна выражаться прямой линией, пересекающей ось sd^3 на

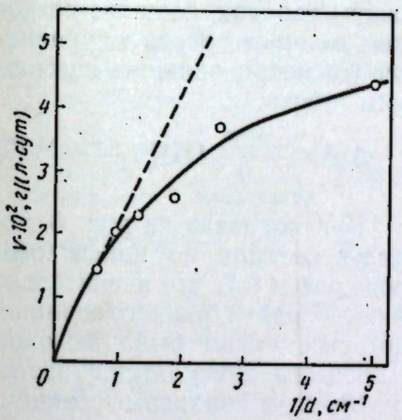


Рис. 3. Зависимость скорости выщелачивания от величины, обратной диаметру кусков руды

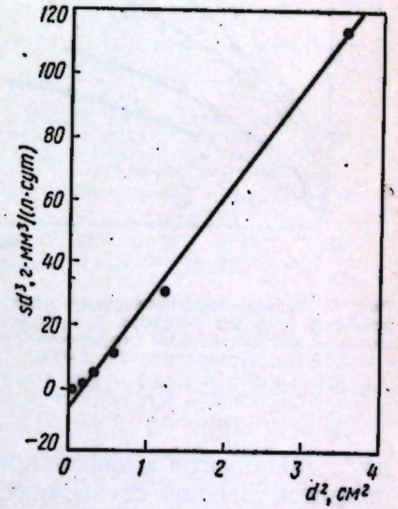


Рис. 4. Зависимость Sd от d^2 в соответствии с уравнением (7)

участке отрицательных значений. На рис. 4 показана такая прямая, которая хорошо согласуется с результатами экспериментов и подтверждает предложенную модель выщелачивания кускового материала.

На рис. 5 приведены результаты опытов по выщелачиванию пробы № 2 (руда с низким содержанием кальцита). Для этой пробы скорость выщелачивания меди была ниже, чем для пробы № 1, и она изменялась по параболическому закону. Параболический закон может быть выражен уравнением

$$\frac{d\,\Delta n}{dt} = -DA\frac{\Delta C}{\Delta x} = -DA\frac{\Delta C}{b\,\Delta n}, \tag{7}$$

в котором концентрация и площадь рассматриваются как постоянные величины. Принятие площади в качестве постоянной величины

оправдывается низкой степенью извлечения металла и соответственно незначительным уменьшением поверхности реакционной зоны за рассматриваемый промежуток времени. Постоянство концентрации ионов водорода поддерживали по условиям экспериментов. Если величина диффузионного пути Δx прямо пропорциональна степени извлечения меди, то $\Delta x = b\,\Delta n$, как это и показано в уравнении (7).

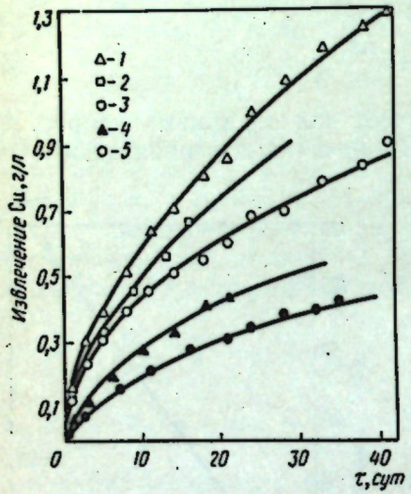


Рис. 5. Зависимость извлечения меди из пробы № 2 от pH раствора при первоначальном выщелачивании (крупность руды 3,99 мм, температура 20 ± 1° С):
1 — pH = 1,0; *2* — 1,4; *3* — 1,7; *4* — 2,0; *5* — 2,4

Интегрируя уравнение (7), получаем

$$\Delta n^2 = \frac{2DA\,\Delta C}{b}\,t. \qquad (8)$$

Из кривых на рис. 5 следует, что скорость выщелачивания меди зависит от концентрации ионов водорода. Обозначив порядок реакции по ионам водорода через ν, уравнение (8) можно записать следующим образом:

$$\Delta n^2 = \frac{2DA}{b}\,[H^+]^{\nu} t. \qquad (9)$$

Как показано на рис. 6, порядок реакции по ионам водорода равен 0,7, что значительно ниже порядка, равного единице, который можно было бы ожидать для простого диффузионного процесса. Результаты экспериментов хорошо согласуются с найденным порядком реакции, однако пока не имеется достаточных данных для объяснения такой зависимости скорости выщелачивания от концентрации ионов водорода. Определение влияния концентрации ионов водорода на общий ход процесса осложняется тем, что ионы водорода расходуются на выщелачивание целого ряда компонентов руды и могут принимать участие в различных реакциях гидролиза.

Интересно отметить, что для пробы № 1 (руда с высоким содержанием кальцита) степень извлечения меди достигает некоторой максимальной величины и затем остается практически неизменной. После 44 сут извлеклось лишь незначительное количество меди. Извлечение меди из пробы № 2 (см. рис. 5) за исследованный промежуток времени не приостановилось. Было установлено, что для пробы № 1 общее количество извлеченной меди после 44 сут оставалось постоянным и пропорциональным начальному наклону кривых. Этого можно было ожидать из кинетических закономерностей, если предположить, что для разных кусков, независимо от их размера, глубина проникновения границы

взаимодействия будет одинаковой за равные промежутки времени. Поэтому количество извлеченной меди должно быть пропорциональным общей начальной площади поверхности, доступной для выщелачивания. Отсюда следует, что максимальное извлечение меди, деленное на скорость выщелачивания в начальный период, должно давать постоянную величину. Ниже приведены значения начальной скорости, максимального извлечения меди и соотношения этих двух величин. Постоянная величина соотношений указывает на то, что для пробы № 1 общее извлечение меди является прямой эмпирической мерой общей площади поверхности кусков, доступной для выщелачивания. Как следует из этих данных для извлечения меди, доступной в первоначальный период выщелачивания в отсутствии кислорода, требуется примерно 28 сут.

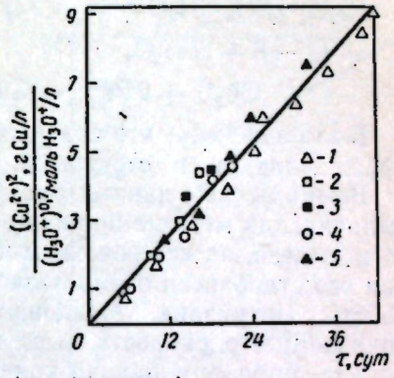


Рис. 6. Изменение скорости выщелачивания меди и порядок процесса по ионам водорода (график построен путем обработки данных рис. 5):
1 — pH = 1,0; *2* — 1,4; *3* — 1,7; *4* — 2,0; *5* — 2,4

Начальная скорость *a*, г/(л·сут)	0,043	0,039	0,027	0,024	0,021	0,018
Максимальное извлечение *б*, г/л	1,21	1,05	0,76	0,70	0,60	0,50
Отношение *б*/*а*, сут	28,1	26,9	28,7	29,2	28,6	27,8

Кинетика выщелачивания железа. На рис. 7 приведены данные о выщелачивании железа из руды пробы № 1 различной крупности при pH = 1. Кривые выщелачивания железа подобны кривым выщелачивания меди. Как и в случае меди, кривые выходят на горизонтальный участок после 44 сут. Это лучше видно из графика, приведенного на рис. 8, где даны результаты выщелачивания руды крупностью 5,64 мм в течение более 48 сут. Кривая общего содержания железа в растворе выходит на горизонтальный участок, содержание двухвалентного железа увеличивается практически линейно, содержание трехвалентного железа увеличивается, проходит через максимум и затем снижается. Подобные результаты были получены и для руды другой крупности, и в каждом случае кривая извлечения меди выходила на горизонтальный участок, как только трехвалентное железо исчезало в растворе.

По данным, приведенным на рис. 8, можно сделать несколько выводов. Во-первых, трехвалентное железо является окислителем, обеспечивающим выщелачивание сульфидных минералов меди. Растворение осажденных солей железа способствует переводу в раствор трехвалентного железа, которое в свою очередь

переводит в раствор пропорциональное количество меди в результате катодного взаимодействия с сульфидными медными минералами. В качестве примера можно привести реакции растворения соли железа [$Fe_2O_3 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$] и последующего выщелачивания халькозина:

$$Fe_2O_3 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O + (6 - 2y)\,H^+ = 2Fe^{3+} + ySO_4^{2-} + \\ + (3 - 6 + z)\,H_2O, \qquad (10)$$

$$Cu_2S + 2Fe^{3+} = Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + CuS. \qquad (11)$$

Было замечено, что содержание ковеллина увеличивается при выщелачивании в отсутствии кислорода.

Во-вторых, из данных рис. 8 также следует, что скорость выщелачивания меди не пропорциональна концентрации трехвалентного железа, за исключением конечных стадий, когда концентрация его становится очень низкой. Это согласуется с результатами работы Датризака, Макдональда и Ингрохама [7], которые показали, что скорость выщелачивания синтетического халькопирита, пропорциональна концентрации Fe (III), когда последняя

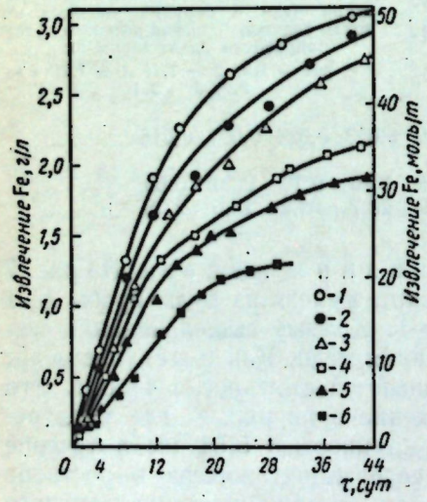


Рис. 7. Зависимость извлечения железа из пробы № 1 от крупности руды (pH = 1, температура 20 ± 1° C):
1 — диаметр кусков 2,00 мм; *2* — 3,99 мм; *3* — 5,64 мм; *4* — 7,77 мм; *5* — 11,20 мм; *6* — 18,70 мм

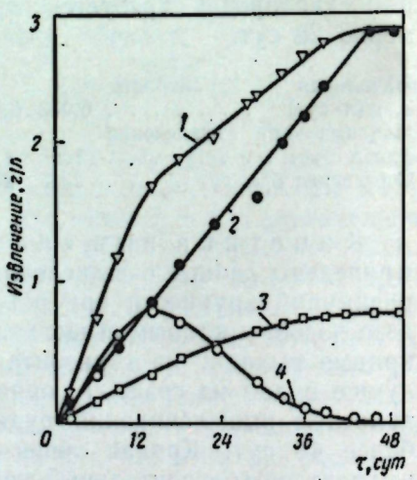


Рис. 8. Кинетика выщелачивания железа и меди из пробы № 1 (крупность руды 5,64 мм, pH = 1, температура 20 ± 1° C):
1 — $Fe_{общ}$; *2* — Fe^{2+}; *3* — Cu; *4* — Fe^{3+}

ниже 0,01М, и не зависит от концентрации Fe (III), когда она выше 0,01 М. Баур с сотрудниками [8] нашел, что скорость выщелачивания природного халькопирита не зависит от концентрации Fe (III), когда она превышает $2 \cdot 10^{-3}$ М. Скорость становится практически постоянной благодаря образованию сульфатных комплексов. Указанная Бауром предельная концентрация

Fe (III) составляет примерно 0,1 г/л, что соответствует конечной концентрации ионов Fe (III) (см. рис. 8).

Возрастание концентрации Fe (III) с последующим прохождением через максимум объясняется тем, что сначала скорость перехода Fe (III) в раствор превышает скорость расходования его в результате катодного восстановления на поверхности сульфидов. Затем скорость восстановления становится больше скорости перехода в раствор и содержание Fe (III) в растворе снижается.

Интересно отметить, что после прекращения перехода в раствор Fe (III) прекращается и выщелачивание меди. Это указывает на то, что в случае пробы № 1 растворение солей Fe (III) практически приостанавливается, хотя количество железа в растворе составляет примерно 14% от общего количества трехвалентного железа в руде, что соответствует проникновению границы взаимодействия на глубину примерно 0,1 мм при крупности руды 3,99 мм. Для продолжения выщелачивания необходимо удаление сульфидных минералов из каналов, по которым поступает раствор.

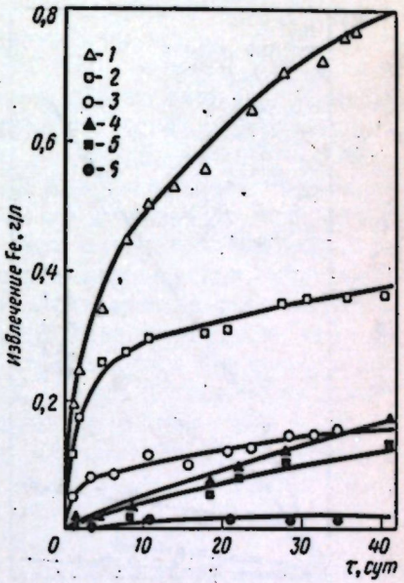


Рис. 9. Кинетика выщелачивания железа из пробы № 2 при различном pH растворов:
1—3 — $Fe_{общ}$; *4—6* — Fe^{3+}; *1, 4* — pH = 1,0; *2, 5* — pH = 1,7; *3, 6* — pH = 2,4

На рис. 9 приведены данные о выщелачивании железа из пробы № 2 крупностью 3,99 мм при pH = 1,0; 1,7 и 2,4. Руда пробы № 2 отличается от руды пробы № 1 тем, что при выщелачивании пробы № 2 содержание Fe (III) в растворе линейно возрастает со временем, хотя скорость этого возрастания и невелика. За время, принятое для проведения экспериментов, максимального перехода в раствор Fe (III) не наблюдалось. Как следствие этого, выщелачивание Fe (III) не прекращалось, хотя степень перехода его в раствор для более высокого значения pH была низкой. Подобно этому, в течение всех 44 сут происходило медленное выщелачивание меди.

На рис. 10 приведена параболическая зависимость скорости выщелачивания железа из пробы № 2 при pH от 1 до 2,4. При pH = 1,0 скорость подчиняется параболическому закону в течение примерно 12 сут, после чего она начинает следовать по другому параболическому закону. Такой же перелом наступает через 9 сут при pH = 1,4 и через 7 сут при pH = 1,7.

В тех же самых интервалах pH выщелачивание меди происходит по идеальному параболическому закону, как это следует из рис. 6. Различие в поведении железа и меди при выщелачивании можно объяснить тем, что при более высоких значениях pH через короткий промежуток времени кислотность раствора в поре снижается настолько, что начинает ощущаться равновесие с основ-

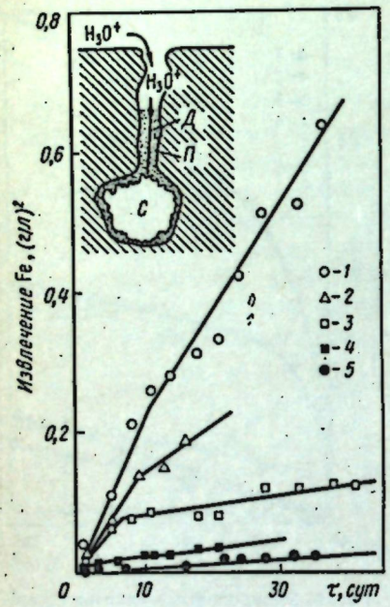


Рис. 10. Изменение скорости выщелачивания железа из пробы № 2:
1 — pH = 1,0; *2* — 1,4; *3* — 1,7; *4* — 2,0; *5* — 2,4; *Д* — диффузия меди; *П* — пористые осадки железа; *С* — сульфид

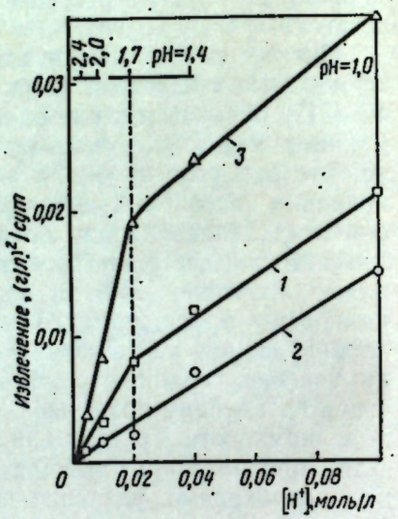


Рис. 11. Зависимость скорости выщелачивания меди и железа от концентрации ионов водорода (проба № 2, крупность руды 3,99 мм, 20 ± 1° С:
1 — $Fe_{общ}$ (начальное); *2* — $Fe_{общ}$ (конечное); *3* — Cu

ным сульфатом железа. Такое состояние изображено схематически на рис. 10 в виде граничной зоны из основного сульфата железа, расположенной глубоко в поре. Осадок основного сульфата растворяется снаружи в устье поры, поставляя в раствор ионы Fe(III), которые затем могут взаимодействовать с сульфидными медными минералами. При высоком значении pH толщина осадка солей железа между частицей сульфида и устьем поры может быть больше, чем при низком pH. Такая модель предполагает достаточно пористую структуру осадка, позволяющую ионам Fe(III) мигрировать к поверхности сульфида.

На рис. 11 приведена параболическая зависимость скорости выщелачивания меди и железа от концентрации ионов водорода из пробы № 2. Перелом прямых происходит при pH ≈ 1,7. Нелинейная зависимость объясняется отмеченным ранее (см. рис. 6) эмпирическим порядком реакции по ионам водорода,

равным 0,7, и, по-видимому, связана с образованием солей железа в порах. Причина более высокого извлечения меди, чем железа, неясна, так как согласно реакциям выщелачивания большинства сульфидов образуется больше ионов Fe (III), чем меди. При превращении борнита в халькопирит отношение меди к железу должно быть равным 1. Было замечено, что эта величина сохраняется. При дальнейшем выщелачивании данное отношение увеличивается. Это указывает на то, что даже ионы Fe (II) задерживаются внутри пор в возрастающем количестве.

Выщелачивание магния, алюминия и кальция. На рис. 12, *а* приведены кривые скорости выщелачивания магния из пробы № 1 (руда с высоким содержанием кальцита). Сначала выщелачивание магния происходит со скоростью, пропорциональной открытой для выщелачивания величине поверхности кусков руды, затем по достижении некоторого максимума выщелачивание замедляется и через 35—40 сут оно практически прекращается. Из самых мелких кусков (крупность 2,0 и 3,99 мм) медленное выщелачивание магния продолжается и после 40 сут. Эти данные также свидетельствуют о том, что при прекращении выщелачивания меди прекращается выщелачивание и составных компонентов минералов пустой породы. Это может служить подтверждением предположения о том, что в пробе № 1 частицы сульфидов блокируют каналы для проникновения выщелачивающего раствора. После израсходования Fe (III) прекращается выщелачивание частиц сульфидов и они начинают препятствовать дальнейшему протеканию процесса.

Аналогичные результаты были получены и для алюминия (рис. 12, *б*). Значительный разброс экспериментальных точек объясняется большей трудностью химического определения алюминия. Но, как и в случае магния, скорость выщелачивания алюминия приближается к нулю после 35 сут. Переход прямолинейной зависимости скорости выщелачивания магния от размера кусков в криволинейную, подобный зависимости, приведенной на рис. 3, указывает на блокирование поверхности в местах контакта кусков.

Совершенно другой характер выщелачивания магния и алюминия наблюдался для пробы № 2. Скорости выщелачивания магния и алюминия из пробы № 2 приведены соответственно на рис. 13. Для каждого из компонентов сначала наблюдалось быстрое выщелачивание с последующим замедлением процесса. Отношение концентраций магния и алюминия оставалось практически постоянным и было значительно меньше, чем в опытах с пробой № 1.

Быстрое выщелачивание магния и алюминия в начальный период можно объяснить растворением пленок на поверхности, раскрытой при дроблении руды. Это может служить признаком отложения магниевых и алюминиевых минералов в трещинах и разломах рудного тела. Последующее более медленное выщелачивание магния и алюминия подчинялось линейному закону в про-

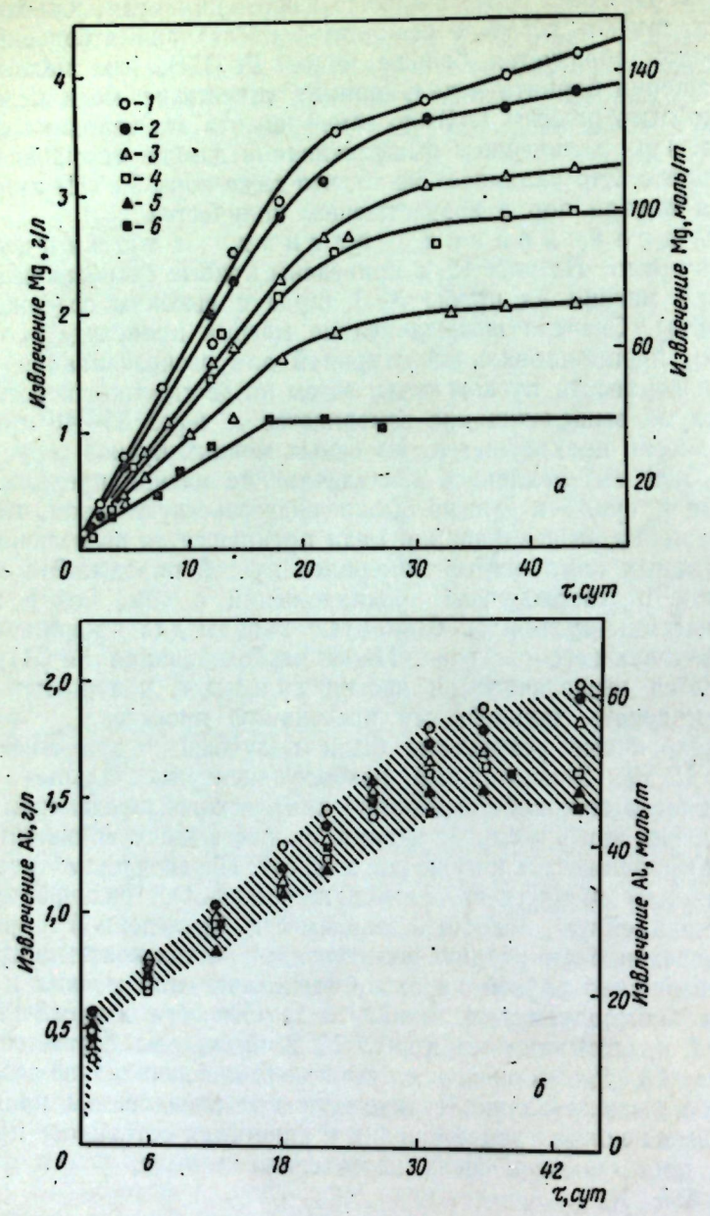


Рис. 12. Зависимость извлечения магния (*а*) и алюминия (*б*) из пробы № 1 от крупности руды (pH = 1,0, температура 20 ± 1° С):
1 — диаметр кусков 2,00 мм; *2* — 3,99 мм; *3* — 5,64 мм; *4* — 7,77 мм; *5* — 11,20 мм; *6* — 18,70 мм

тивоположность выщелачиванию меди и железа, которое происходило, как указывалось, по параболическому закону. Это может указывать на то, что выщелачивание магния и алюминия происходило по граням и разломам в противоположность поровому выщелачиванию меди.

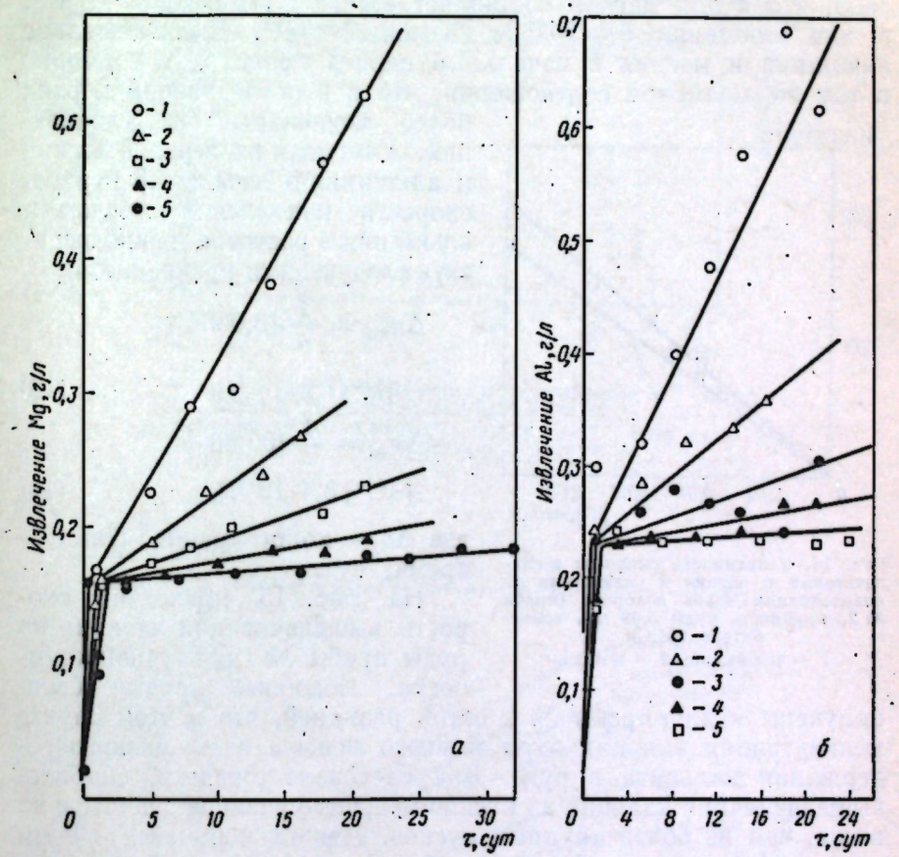


Рис. 13. Зависимость извлечения магния (*а*) и алюминия (*б*) из пробы № 2 от pH растворов (крупность руды 3,99 мм, температура 20 ± 1° С)
1 — pH = 1,0; *2* — 1,4; *3* — 1,7; *4* — 2,0; *5* — 2,4

На рис. 14 приведены линейные зависимости скорости выщелачивания магния и алюминия при различных pH. Было найдено, что в каждом случае скорость выщелачивания изменяется прямо пропорционально увеличению концентрации ионов водорода. Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$\frac{dn}{dt} = \frac{[H^+]}{d} k, \qquad (12)$$

где n — концентрации, г/л; t — время, сут; d — диаметр куска, см; k — скорость, г·см·моль$^{-1}$·сут$^{-1}$.

Диаметр d введен в уравнение (12) для учета удельной поверхности каждой фракции крупности. Изменение величины поверхности из-за взаимного влияния кусков учитывается коэффициентом k, который будет не совсем одинаковым для кусков различной крупности. В соответствии с экспериментальными данными найдено, что k для магния составляет $7{,}2 \cdot 10^{-2}$ г·см·моль$^{-1}$·сут$^{-1}$, а для алюминия $8{,}4 \cdot 10^{-2}$ г·см·моль$^{-1}$·сут$^{-1}$. Выщелачивание алюминия и магния в начальный период происходит примерно в том же молярном соотношении, что и в последующий период более медленного выщелачивания. Учитывая извлечение магния и алюминия в начальный период, скорости накопления магния и алюминия в растворе можно выразить следующими уравнениями:

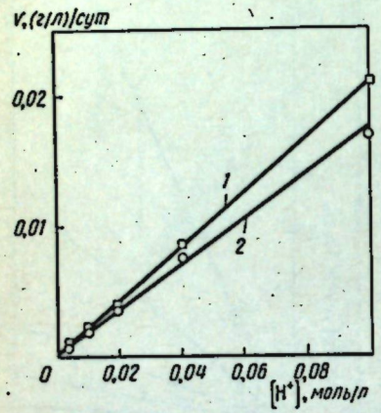


Рис. 14. Зависимость скорости выщелачивания v магния и алюминия от концентрации ионов водорода (проба № 2, крупность руды 3,99 мм, температура 20° С):
1 — алюминий; *2* — магний

$$\Delta n_{Mg} = \frac{1}{d}[0{,}0064 + [H^+]\,7{,}2 \cdot 10^{-2} t], \quad (13)$$

$$\Delta n_{Al} = \frac{1}{d}[0{,}088 + [H^+]\,8{,}4 \cdot 10^{-2} t], \quad (14)$$

где Δn — концентрация, г/л; t — время, сут.

На рис. 15 приведена скорость выщелачивания кальция из руды пробы № 1 различной крупности. Подобные кривые были получены и для пробы № 2 с той разницей, что в этом случае концентрация кальция была намного меньше из-за низкого содержания кальцита в руде. Как следовало ожидать, скорость выщелачивания кальция из кусков меньшего размера значительно выше, чем из более крупных кусков. Для кусков менее ~8 мм в течение времени до 24 сут при 20° С наблюдалось образование пересыщенных растворов. Об этом свидетельствовало осаждение гипса на внешней поверхности кусков. По истечении ~24 сут в растворах устанавливалась средняя концентрация кальция, равная ~0,7 г/л.

Расход кислоты. На рис. 16 приведен график расходования кислоты при выщелачивании руды с высоким содержанием кальцита (проба № 1). Расход кислоты на эту пробу в три раза выше, чем на пробу № 2, и с экономической точки зрения является малоприемлемым. Однако характер расходования кислоты помогает понять механизм выщелачивания и с этой целью были проведены исследования с пробой № 1. Из хода кривых на рис. 16 следует, что расходование кислоты прекращается по истечении примерно 36 сут. Возможный общий расход кислоты (в основ-

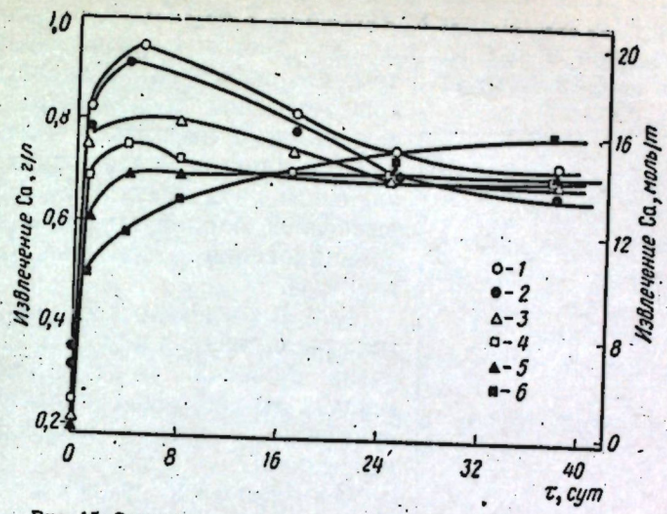


Рис. 15. Зависимость извлечения кальция из пробы № 1 от крупности руды (pH = 1,0, температура 20 ± 1° С):
1 — диаметр кусков 2,00 мм; *2* — 3,99 мм; *3* — 5,64 мм; *4* — 7,77 мм; *5* — 11,20 мм; *6* — 18,70 мм

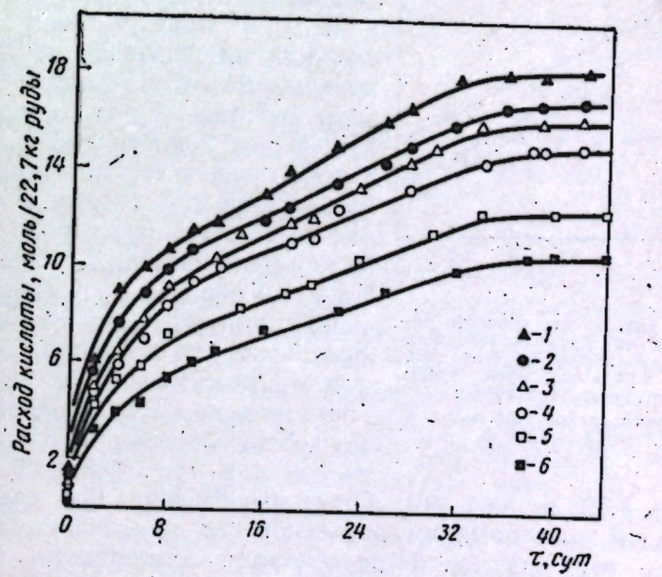


Рис. 16. Расход кислоты при выщелачивании руды пробы № 1 различной крупности (pH = 1, температура 20° С):
1 — диаметр кусков 2,00 мм; *2* — 3,99 мм; *3* — 5,64 мм; *4* — 7,77 мм; *5* — 11,20 мм; *6* — 18,70 мм

ном на разложение кальцита) на выщелачивание руды крупностью от 2 до 18,7 мм составляет примерно от 7 до 14%, т. е. находится приблизительно в тех же пределах, что и степень извлечения меди. Это свидетельствует о том, что расходование кислоты прекращается при прекращении выщелачивания сульфидных минералов, и еще раз подтверждает предположение о том, что частицы сульфидных минералов блокируют каналы для проникновения выщелачивающего раствора.

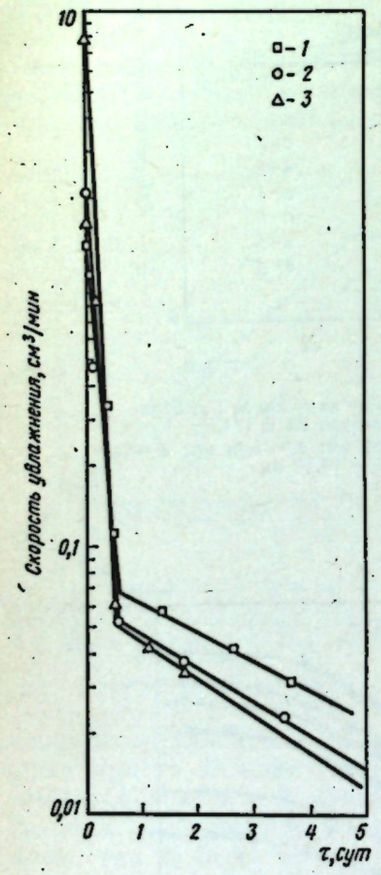


Рис. 17. Зависимость скорости увлажнения от продолжительности контакта с раствором для трех фракций крупности руды пробы № 1 (температура 20° С):
1 — диаметр кусков 2,00 мм; *2* — 3,99 мм; *3* — 5,64 мм

Как и следовало ожидать, кинетика расходования кислоты является очень сложной из-за протекания многих реакций выщелачивания как сульфидных. так и несульфидных минералов.

Скорость увлажнения. Скорость проникновения выщелачивающих растворов в разрушенную рудную массу оказывает сильное влияние на скорость выщелачивания, в особенности, если скорость проникновения мала. Воздух, находящийся в промежутках между кусками и в порах, может снижать скорость выщелачивания, изолируя поверхность от раствора. Влияние этих факторов будет изменяться с изменением размера кусков. В связи с этим провели серию предварительных опытов по изучению скорости проникновения растворов в руду. Методика проведения таких опытов была описана выше. Скорость проникновения раствора названа авторами скоростью увлажнения. На рис. 17 приведена зависимость логарифма скорости увлажнения от продолжительности контакта с раствором для трех фракций крупности: 2, 3,99 и 5,64 мм. Отчетливо различаются две стадии, на каждой из которых логарифм скорости увлажнения изменяется линейно со временем. Первая стадия соответствует быстрому проникновению раствора в промежутки между кусками руды, вторая стадия характеризует вытеснение воздуха из промежутков между мелкими частицами и из пор. Для более крупных кусков перелом на графике наблюдается при меньшей скорости увлажнения. Это указывает на то, что количество воздуха, находящегося в крупных порах, увеличивается с уменьшением крупности кусков. По данным рис. 17, скорость увлажнения описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\log (dv/dt) = -kt + I, \tag{15}$$

где dv/dt — скорость увлажнения, см³/мин; k — константа; t — время, сут; I — отрезок на оси ординат при $t = 0$.

Если предположить, что скорость проникновения пропорциональна объему незаполненного пространства, то уравнение (15) будет выражать скорость реакции первого порядка. Поэтому, согласно графику, приведенному на рис. 17, протекают два процесса, каждый в соответствии со своим уравнением реакции первого порядка.

Скорость проникновения раствора может быть выражена уравнением

$$dv/dt = (v_0 - v)\, k_1, \tag{16}$$

где k_1 — константа уравнения реакции первого порядка; v_0 — общий объем пор каждого типа, подлежащий заполнению.

Уравнение (16) можно проинтегрировать для граничных условий $v = v_0$ при $t = 0$, получив общее выражение

$$(v_0 - v) = v_0 e^{-k_1 t}. \tag{17}$$

Подставляя выражение для $(v_0 - v)$ из уравнения (17) в уравнение (16), получим

$$dv/dt = v_0 k_1 e^{-k_1 t}. \tag{18}$$

Логарифмируя обе части уравнения (18), получаем уравнение того же вида, что и эмпирическое уравнение (15)

$$\log (dv/dt) = -\frac{k_1}{2{,}303}\, t + \log v_0 k_1. \tag{19}$$

По этому уравнению можно рассчитать объем v_0 для пор каждого типа. Начальный процесс увлажнения является очень быстрым и для трех фракций крупности получается среднее значение $v_0 = 7900$ см³, что соответствует объему межкускового пространства для 20,4 кг руды крупной фракции. Из данных, относящихся к более медленной стадии увлажнения, объем пор второго типа получился равным 290, 287 и 258 см³ для 20,4 кг руды крупностью соответственно 2,0; 3,99 и 5,64 мм.

Усвоение кислорода. Влияние крупности кусков и скорости дренирования раствора. Вслед за первоначальной стадией выщелачивания шесть колонн с рудой пробы № 1 различной крупности были дренированы и подвергнуты воздействию чистого кислорода при 20° С. Полученные результаты представлены на рис. 18. Интересная особенность характерна для коротких промежутков времени. Так, при дли-

тельности 30 сут усвоение кислорода более мелкими фракциями уменьшается и проходит через максимум. Можно было бы ожидать, что количество усвоенного кислорода будет прямо пропорционально площади поверхности руды. Наличие максимумов на кривых для коротких промежутков времени можно объяснить толстыми поверхностными слоями и задержкой воды между кусками. Это создает более длинный путь для диффузии и, следовательно, блокирует поверхность от окисления. При более длительных промежутках времени за счет продолжающегося дренирования обнажается дополнительная поверхность и усвоение кислорода возрастает, как это и следовало ожидать, учитывая крупность кусков. Интересно отметить, что критический размер кусков для рассматриваемого эффекта при длительности 30 сут находится между 3 и 6 мм.

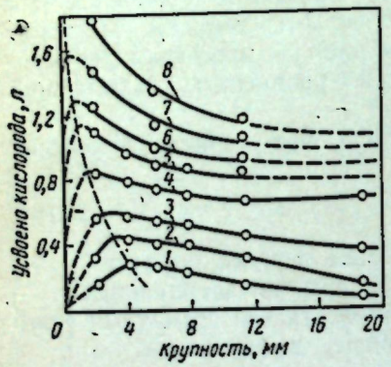


Рис. 18. Усвоение кислорода рудой пробы № 1 различной крупности за 10 сут (*1*), 20 сут (*2*), 30 сут (*3*), 40 сут (*4*), 50 сут (*5*), 60 сут (*6*), 70 сут (*7*), 80 сут (*8*)

Пунктирные участки кривых на рис. 18 представляют собой гипотетический перенос результатов, полученных за короткие промежутки времени, на более длительные промежутки времени, указывая на эффективную продолжительность дренирования, необходимую для различных фракций руды. Проходящая через максимумы кривая (обозначена точками) показывает, что для крупности 2 мм требуется продолжительность дренирования, равная по крайней мере 30 сут. Только после этого будут обеспечены хорошие условия для доступа кислорода. При крупности около 1 мм необходимая продолжительность дренирования составила бы около 70 сут.

Эти данные имеют очень важное значение для кучного выщелачивания, так как они показывают, что даже для крупнопесковой фракции руды может потребоваться довольно длительный цикл дренирования. Они также свидетельствуют о том, что мелкие фракции, находящиеся в промежутках между более крупными кусками руды, будут оказывать неблагоприятное влияние на процесс кучного выщелачивания, задерживая раствор и препятствуя доступу кислорода. В связи с этим возникла необходимость в измерении скоростей дренирования при различной крупности руды для того, чтобы определить, можно ли установить взаимосвязь между скоростями окисления и дренирования.

Приведенные на рис. 19 экспериментальные данные характеризуют зависимость логарифма скорости дренирования ($см^3$/мин) от времени для семи различных фракций крупности руды. По

форме кривых на рис. 19, можно выделить три стадии дренирования (*I*, *II* и *III*). Самая короткая стадия *I* соответствует быстрому стоку раствора из больших промежутков между кусками руды. Во время этой стадии скорость дренирования падает от 3000 до

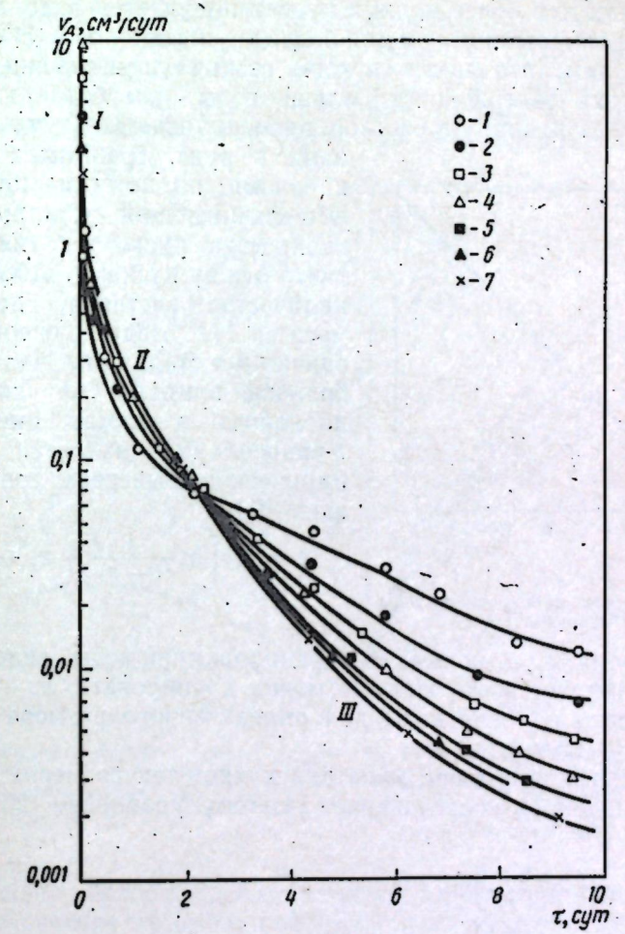


Рис. 19. Скорость дренирования $v_д$ для руды различной крупности:
1 — диаметр кусков 2,00 мм; *2* — 2,81 мм; *3* — 3,99 мм; *4* — 5,64 мм; *5* — 7,77 мм; *6* — 11,20 мм; *7* — 18,70 мм

75 $см^3$/мин. На II стадии кривые скорости дренирования разделяются, причем самая высокая скорость наблюдается для наиболее крупных кусков. Такой результат можно было предвидеть, учитывая, что между более крупными кусками имеются большие промежутки. На II стадии из колонн, загруженных более мелкой рудой, стекает меньше раствора, т. е., как и следовало ожидать, мелкая руда обладает большей задерживающей способностью

для раствора. На I и II стадиях стекает гравитационная вода, поскольку для стока ее требуется сравнительно небольшой промежуток времени.

Интересно отметить, что все кривые скоростей дренирования пересекаются примерно через 2,5 сут. При более длительных промежутках для более мелких кусков получается более высокая скорость дренирования, чем для более крупных кусков. Это можно объяснить тем, что после второй стадии дренирования более мелкие куски задерживают больше воды, чем более крупные. На *III* стадии дренирует раствор, временно задерживаемый трещинами в руде, границами зерен и каналами, по которым проникает выщелачивающий раствор, поверхностью кусков, точками контакта между кусками. Абсолютное количество раствора, дренируемого на *III* стадии, очень мало, однако эта стадия оказывает очень большое влияние на диффузию кислорода в цикле окисления. Уравнение (20) является полуэмпирическим, выведено оно Терзаги [9]:

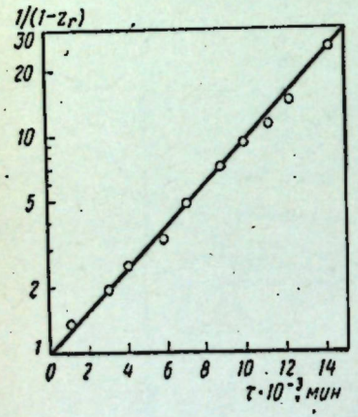


Рис. 20. Скорость дренирования воды для стадии III

$$t = K' \left[\ln \frac{1}{1 - z_r} + z_r \frac{h_c}{H - h_c} \right], \quad (20)$$

где t — время; z_r — количество дренированной воды, деленное на общее количество воды, которая может дренировать; h_c — высота капиллярного подъема воды для определенного размера частиц; H — высота колонны.

Величина h_c ничтожно мала для кусков тех размеров, с которыми проводилось исследование. Поэтому уравнение (20) преобразуем:

$$t = K \log \left(\frac{1}{1 - z_r} \right). \quad (21)$$

Уравнение (21) является простым уравнением скорости реакции первого порядка, подобным уравнению, которому подчиняется процесс увлажнения. Оно показывает, что скорость дренирования пропорциональна количеству гравитационной воды, оставшейся в колонне. График, приведенный на рис. 20, характеризует первый порядок скорости дренирования на III стадии в соответствии с уравнением (21) для руды крупностью 3,99 мм. Зависимость скорости усвоения кислорода от скорости дренирования (см. рис. 18) свидетельствует о том, что скорость усвоения кислорода пропорциональна площади, с которой контактирует кислород в каждый момент времени t.

На основании этого можно охарактеризовать усвоение кислорода с учетом предельной скорости дренирования (ПСД). Полученные данные могут быть увязаны между собой с учетом того, что время для достижения ПСД является временем, необходимым для создания на поверхности таких условий, при которых усвоение кислорода на единицу площади поверхности будет одинаковым для руды различной крупности. Значение ПСД, использованное в данной работе, составило 0,012 см³/мин. Его можно получить для каждой крупности руды по кривым на рис. 21. Время для достижения ПСД необходимо вычесть из общего времени окисления, поскольку первое представляет собой тот средний промежуток времени, в течение которого поверхность блокируется от кислорода из-за присутствия раствора.

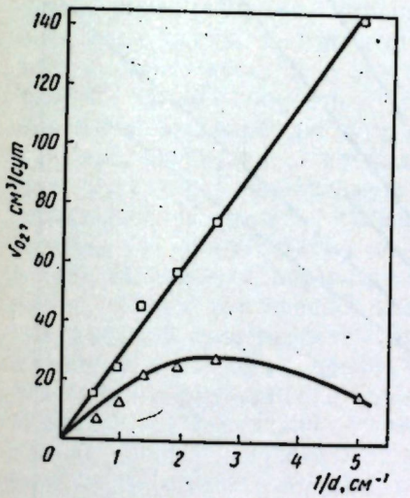


Рис. 21. Зависимость скорости усвоения кислорода v_{O_2} от величины, обратной диаметру кусков руды

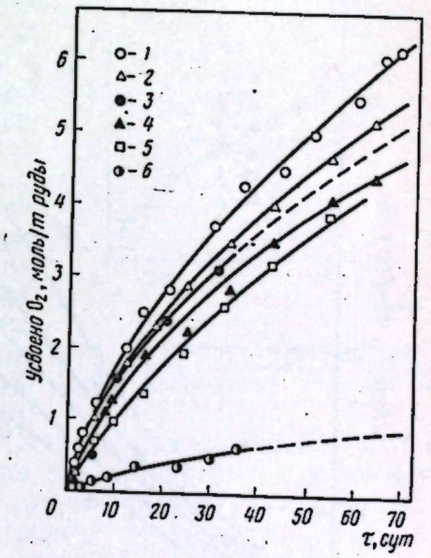


Рис. 22. Влияние pH на скорость усвоения кислорода (проба № 2, крупность руды 3,99 мм, температура 20° С);
1 — pH = 1,0; *2* — 1,4; *3* — 1,7; *4* — 2,0; *5* — 2,4; *6* — 3,0

Скорость усвоения кислорода рудой различной крупности за 10 сут характеризуется нижней кривой (см. рис. 21). Она построена в зависимости от величины, обратной диаметру кусков для того, чтобы связать ее с величиной площади поверхности. Вычитая из 10 сут время для достижения ПСД, можно для каждого случая рассчитать новую скорость усвоения кислорода. Верхняя кривая на рис. 21 показывает полученную таким путем зависимость.

В л и я н и е pH. На рис. 22 показано влияние pH на скорость усвоения кислорода в цикле окисления руды пробы № 2 крупностью 3,99 мм. На усвоение кислорода рудой такой круп-

ности скорость *III* стадии дренирования должна оказывать влияние только в течение примерно 6—10 сут.

На рис. 23 приведены кривые, характеризующие усвоение кислорода в зависимости от времени. Они хорошо соответствуют параболическому закону. При экстраполяции прямолинейных участков всех кривых на оси времени отсекается отрезок, соответствующий 8 сут, что характеризует необходимую продолжительность дренирования руды крупностью 3,99 мм. Хотя влияние pH в некоторой степени сглаживается рядом факторов, в целом оно

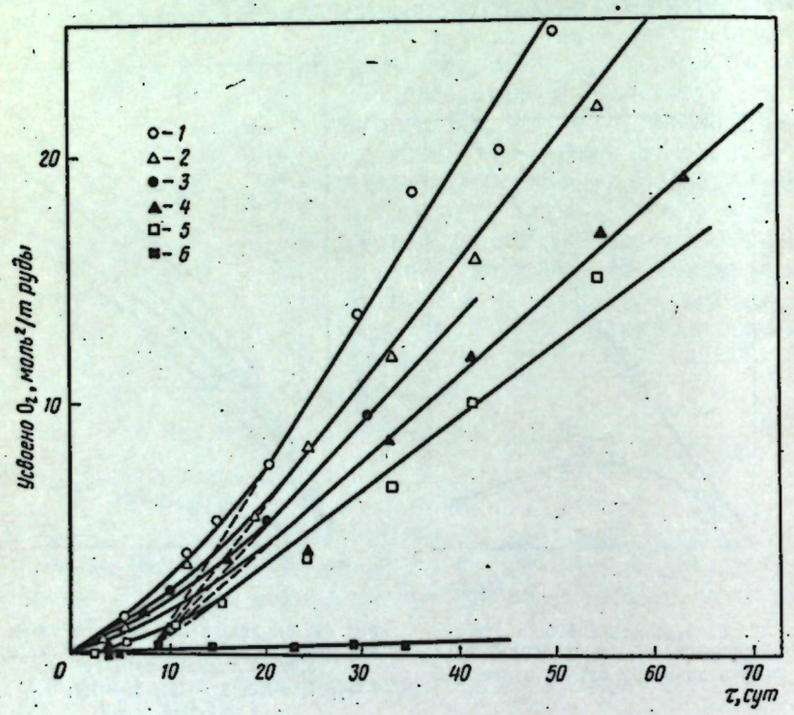


Рис. 23. Кинетика усвоения кислорода:
1 — pH = 1,0; *2* — 1,4; *3* — 1,7; *4* — 2,0; *5* — 2,4; *6* — 3,0

соответствует результатам, отмеченным ранее Бримхоллом и Уодсвортом [3].

Применение растворов с низким значением pH ограничивается в основном повышенным расходом кислоты. Зависимость усвоения кислорода от начального значения pH можно объяснить влиянием pH на осаждение основных солей железа в порах. Сульфидные минералы, покрытые в порах неградитационным раствором, взаимодействуют с кислородом, диффундирующим через поры. Образующееся при этом Fe (II) будет диффундировать наружу навстречу кислороду и окисляться до Fe (III). При определенном pH может начаться осаждение основных солей железа. Чем ниже

pH, тем при более высокой концентрации Fe (III) начинается осаждение солей. Если осадок этих солей рассматривать как препятствие на пути диффузии кислорода, то с течением времени величина этого препятствия будет увеличиваться.

Рост толщины слоя осадка, а значит, и диффузионного сопротивления будет идти быстрее при более высоких pH, так как в этом случае основные соли железа будут осаждаться при более низких концентрациях железа в растворе. Если с поверхностью частицы природного минерала контактирует раствор, pH которого превышает значение, необходимое для осаждения основного сульфата, то основной сульфат образуется непосредственно на поверхности минерала, прочно с нею скрепляется и препятствует доступу кислорода. Это подтверждается низкой скоростью усвоения кислорода при pH = 3, т. е. при pH, значительно превышающем величину, необходимую для осаждения основных сульфатов железа. Согласно такой модели, в ходе заполнения поры основной солью осадок постепенно достигнет внешней поверхности заполненной части поры, после чего толщина диффузионного слоя останется постоянной. Поэтому после начальной стадии усвоения кислорода по параболическому закону должен следовать длительный промежуток времени, в течение которого усвоение кислорода должно происходить по линейному закону в связи с постоянной величиной диффузионного пути в канале, заполненном пористым осадком солей железа. Это подтверждается ходом кривой на рис. 24. При еще большей продолжительности скорость усвоения кислорода снизится из-за закрытия поры, в особенности ее устья, осаждающимися солями.

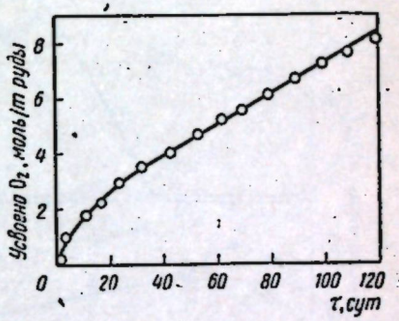


Рис. 24. Усвоение кислорода в течение длительного промежутка времени (pH = 1,4, крупность руды 3,99 мм)

Влияние температуры. Влияние температуры на скорость выщелачивания в отсутствие кислорода. Выщелачивание меди, железа, магния, алюминия и кальция изучали при пяти различных температурах. Для каждого опыта замеряли также расход серной кислоты. Опыты проводили на руде пробы № 2 крупностью 3,99 мм. Для различных температур получили кривые, подобные по форме. Две из таких кривых показаны на рис. 25 для температур соответственно 20 и 62° С. Как следует из хода кривых, при повышенных температурах происходило более быстрое выщелачивание металлов, за исключением кальция. Установлено, что при извлечении меди, железа, магния и алюминия величина энергии активации была одинаковой — ~4,2 ккал/моль, что свидетельствует о диф-

фузионном механизме выщелачивания данных компонентов. Концентрация Fe (III) в растворе при высоких температурах была ниже, чем при низких, по-видимому из-за более быстрого его взаимодействия с сульфидными минералами. Содержание кальция в растворе зависело, очевидно, только от pH. Для температур

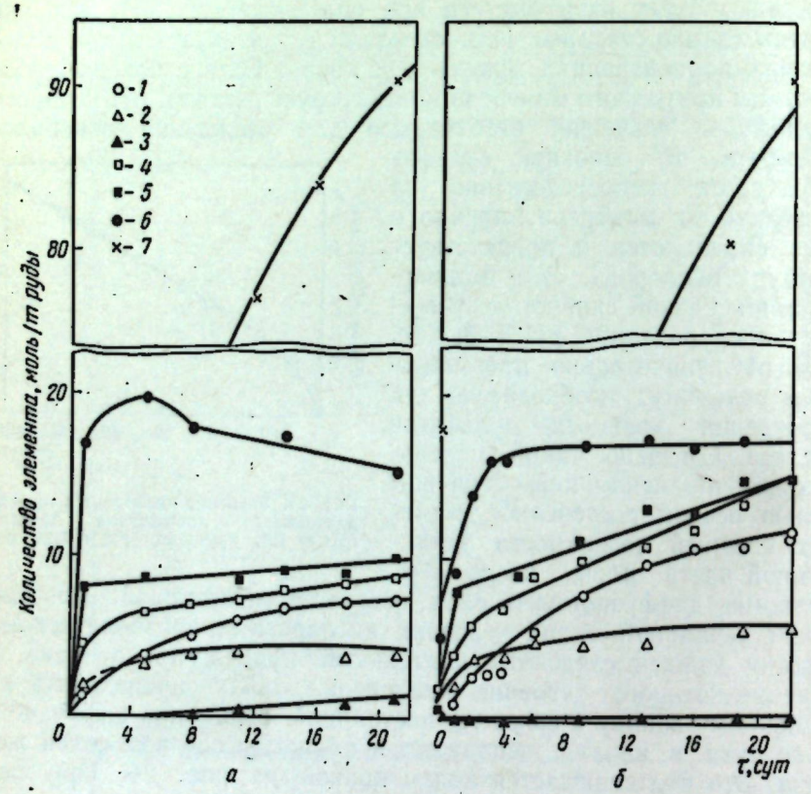


Рис. 25. Влияние температуры на скорость выщелачивания в отсутствие кислорода (проба № 2, крупность руды 3,99 мм):
а — 20° С; *б* — 62° С:
1 — Cu; *2* — $Fe_{общ}$; *3* — Fe (III); *4* — Mg; *5* — Al; *6* — Ca; *7* — расход кислоты

выше 46° С начального пересыщения растворов не происходило. Расход кислоты при высоких температурах был ниже, несмотря на более высокое извлечение металлов.

Скорость расходования кислоты и относительное количество извлеченного металла существенно различались для двух проб руд. В опытах с пробой № 1 (руда с высоким содержанием кальцита) в раствор извлекалось значительно больше $Fe_{общ}$ и Fe (III), чем в опытах с пробой № 2. Приближенный баланс по сульфату показал, что при выщелачивании пробы № 1 получалось около 100 молей гипса на 1 т руды, в то время как при выщелачивании пробы № 2 гипс практически не образовывался.

Влияние температуры на скорость усвоения кислорода. На рис. 26 приведен график усвоения кислорода при 20 и 35° С. При более высоких температурах наблюдалось начальное быстрое усвоение кислорода, которое сменялось затем более медленным. Это происходило из-за миграции воды из пор с высокой температурой в участки с более

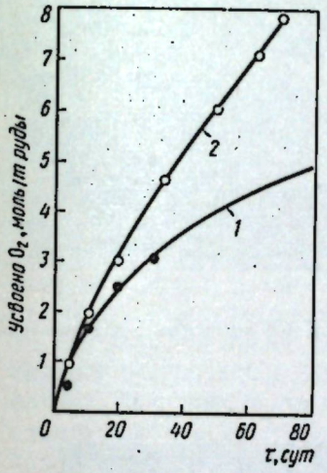


Рис. 26. Влияние температуры на скорость усвоения кислорода (проба № 2, крупность руды 5,64 мм, pH = 1,7):
1 — 20° С; *2* — 35° С

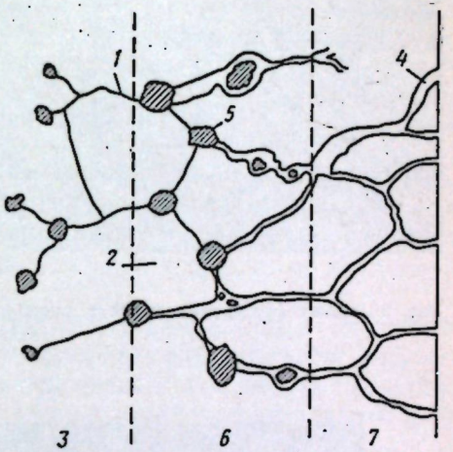


Рис. 27. Схема выщелачивания куска руды:
1 — канал, не затронутый процессом выщелачивания; *2* — минерал пустой породы; *3* — центральная часть куска, не затронутая выщелачиванием; *4* — канал, расширенный в результате выщелачивания; *5* — частица сульфидного минерала; *6* — реакционная зона; *7* — выщелоченная часть куска

низкой температурой. Таким образом, участки с высокой температурой могут при кучном выщелачивании вызывать миграцию воды и тем самым понижать скорость реакции в участках с промежуточными температурами. Для протекания электрохимических реакций поверхность кусков необходимо поддерживать в увлажненном состоянии. В опытах при температуре выше 35° С происходило подсушивание руды, что приводило к миграции воды вследствие температурных градиентов и могло потребовать принятия специальных мер.

Модель процесса кучного выщелачивания

Результаты исследования показали, что в кусках руды происходил топохимический процесс, в ходе которого границы взаимодействия продвигались от поверхности к центру кусков. Схематически это показано на рис. 27. Справедливость такой модели подтверждает микрофотография кусочка руды крупностью 2,4 мм после выщелачивания в течение нескольких месяцев, показанная на рис. 28. На ней отчетливо видны выщелоченная наружная

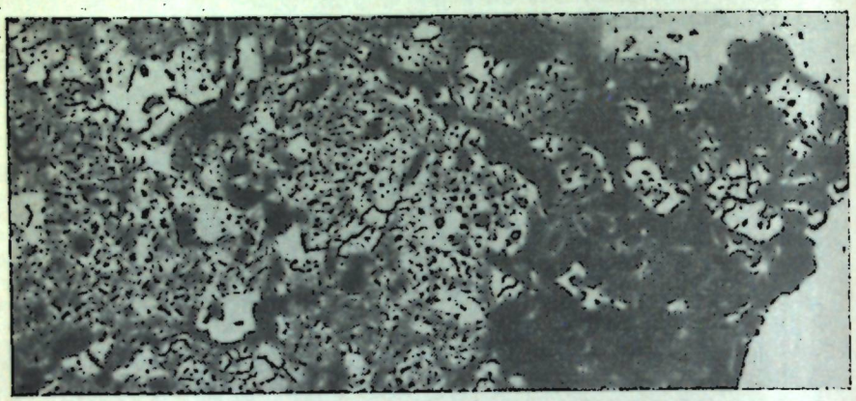


Рис. 28. Микрофотография кусочка руды крупностью 2,4 мм после выщелачивания, ×150

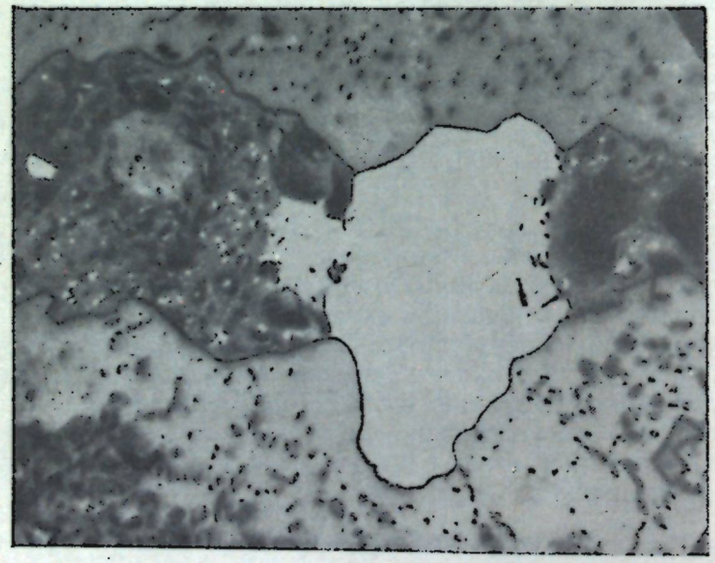


Рис. 29. Микрофотография реакционной зоны. Видно образование основного сульфата железа в канале для выщелачивания (проба № 1), ×300

часть и лишь частично затронутая выщелачиванием центральная часть кусочка руды.

Результаты наблюдений авторов свидетельствуют о том, что частички сульфидных минералов могут блокировать каналы для выщелачивания. На рис. 29 показана микрофотография частички борнита, растворяющейся в каналах, подходящих к ней с двух сторон. Светлые точки в каналах — остаточный халькопирит или вторичный халькопирит, сбразовавшийся при выщелачивании борнита. С каждой стороны выщелачиваемой частички отчетливо видны каналы, заполненные основными сульфатами железа. Частичка сульфида блокирует канал и может задержать дальнейшее его развитие до тех пор, пока не растворится сульфидный минерал.

Удерживаемая в куче вода замедляет окисление частиц сульфидов. Гравитационная вода в количестве 2,5% блокирует от окисления на 30—60 сут поверхность крупнопесковой фракции руды. Раствор с высоким содержанием солей дренирует медленнее, чем разбавленный раствор.

Негравитационная вода в порах во время цикла окисления служит резервуаром для ионов водорода, концентрация которых влияет на скорость осаждения основных солей железа. Толщина слоя осадка в свою очередь определяет длину диффузионного пути для окисления.

Повышение температуры способствует увеличению в равной мере скорости выщелачивания желательных и нежелательных компонентов. Одинаковое как для выщелачивания меди, так и для усвоения кислорода значение энергии активации, указывает на диффузионный характер основных физико-химических процессов, протекающих при кучном выщелачивании.

Список литературы

1. Sheffer H. W., Evans L. G. Copper leaching practices in the Western United States. U. S. Bureau of Mines Information Circular 8341, 1968.
2. Harris J. A. — «Proc. Aust. Inst. Min. Met.», 1969, v. 230, p. 81—92.
3. Brimhall D. B., Wadsworth M. E. Oxygen Consumption in Dump Leaching. Presented Annual Meeting of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, San Francisco, February, 1972, preprint 72—B—24. Accepted for publication, Trans. Soc. Min. Eng., AIME.
4. Fletcher J. B. — «Trans. Soc. Min. Eng.», 1971, v. 250, p. 310—314.
5. Lewis A. E., Braun P. L. Nuclear Chemical Mining of Primary Copper Sulfides. Presented Annual Meeting American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, San Fracisco, February, 1972. Lawrence Livermore Laboratory, preprint UCRL—73284, Livermore, California.
6. Hilliard J. E. Recrystallization, Grain Growth and Textures, page 267, A. S. M. Seminar. Detroit, Michigan, 1965.
7. Dutrizac J. E., MacDonald R. J. C., Ingrapham T. R. — «Trans. Met. Soc. of AIME», 1969, v. 245, p. 955—959.
8. Baur J. P., Gibbs H. L., Wadsworth M. E. Initial Stage Sulfuric Acid Leaching Linetics of Chalcopyrite Using Radio—Chemical Techniques. Pamphlet 72—B—96, 1972, 62 pages. The Metallurgical Society of AIME, 345 East 57th Street, N.—Y.
9. Meinzer O. E. Physics of the Earth—IX (Hybrology), McGraw-Hill. N.—Y., 1962, p. 331—363.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДРОБЛЕНОЙ ПОРФИРОВОЙ МЕДНОЙ РУДЫ, ОСНОВАННАЯ НА СОЧЕТАНИИ ДИФФУЗИИ В ПОРАХ И РАСТВОРЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА

Р. В. Бартлет[1] (*R. W. Bartlett*)

Увеличение мировой потребности в меди приведет в не слишком отдаленном будущем к изысканию и разработке очень глубоких залежей медных руд. Поэтому можно предположить, что значение подземной добычи руд повысится [1]. Однако быстрое увеличение стоимости рабочей силы и трудность подземных работ, по-видимому, приведут к тому, что руду не всегда будут извлекать на поверхность. Вероятно, будет дешевле извлекать медь из руды иными спосссбами. В последние годы все более широкое распространение получает метод кучного выщелачивания, и это стимулирует интерес к подземному выщелачиванию крупных месторождений [2]. Подземному выщелачиванию благоприятствует то обстоятельство, что поверхность земли не нарушается, как при открытых разработках, нет отвалов и выброса в атмосферу двуокиси серы. Глубокие месторождения содержат главным образом первичные сульфидные минералы, в основном халькопирит, и для выщелачивания любым методом необходим окислитель для окисления халькопирита и перевода меди в раствор. Наличие относительно недорогого кислорода является еще одним фактором, благоприятствующим подземному выщелачиванию.

Перед выщелачиванием руду нужно измельчить. Хотя использование ядерных взрывов с последующим обрушением руды в полость, образованную взрывом, является заманчивым, нельзя исключить и другие методы дробления, например подрезку пластов с последующим обрушением руды обычными шахтными методами или гидравлическим разрушением.

Широкие эксперименты по выщелачиванию были проведены в лаборатории «Лоуренс Ливерморе» [3, 4] при поддержке Комиссии по атомной энергии. Цель этих экспериментов заключалась в получении данных, которые могли бы подтвердить возможность выщелачивания дробленой руды [5] в подземных камерах путем пропускания воздуха через слой руды при давлении, определяемом гидростатическим напором внутри камеры.

На каждые 10 м гидростатического напора требуется избыточное давление около 1 ат. Экзотермическая реакция выщелачивания при очень малой теплопроводности стен камеры приводит к повышению температуры. Раствор, содержащий медь, выкачивают на

[1] Стэнфордский университет, штат Калифорния, США.

поверхность, извлекают из него медь любым из обычных гидрометаллургических методов и возвращают его в камеру выщелачивания. Кислоту не добавляют, так как раствор подкисляется в результате окисления сульфидов.

Программа исследований включала изучение кинетики окисления халькопирита в автоклавах и в последнее время — длительные эксперименты по выщелачиванию под давлением обрушенных блоков руды с размером кусков —280 мм в руднике Сан Мануэль (Аризона), принадлежащем фирме «Магма Коппер». Первичным медным минералом в этом руднике является халькопирит, руда содержит 0,7% меди. Куски породы руды имели различную величину, распределение по размерам было подобно распределению, ожидаемому при обрушении порфира, но фракцию +280 мм отделяли на колосниковом грохоте. В отобранной пробе руды содержание мелких кусков также было меньше обычного для горнорудных проб. Шесть тонн руды размером —280 мм заложили в опытную камеру, моделирующую условия подземного выщелачивания. Эксперимент — один из самых крупных экспериментов по выщелачиванию под давлением, которые когда-либо проводились — продолжался один год при избыточном давлении кислорода 28 ат и температуре 90° С.

В данном докладе сформулирована модель процесса подземного выщелачивания и приведены результаты сравнения этой модели с данными эксперимента, проведенного с первичной медной рудой. Наиболее важным результатом исследования модели является возможность расчета степени извлечения меди за 15 лет. В модель должны быть заложены реальные физико-химические параметры руды. Если они известны, то модель не потребует использования каких-либо данных, полученных из самого эксперимента, т. е. эмпирических параметров.

Физико-химическая модель подземного выщелачивания

Процесс выщелачивания включает растворение кислорода в водном растворе, диффузию кислорода в поры руды и гетерогенную химическую реакцию растворения зерен халькопирита и пирита.

Суммарная химическая реакция, как это определено экспериментально [3], не приводит к полному окислению серы. Халькопирит разлагается с образованием сульфата меди, серной кислоты, гематита и серы. Пирит разлагается с образованием основного сульфата железа, серы, серной кислоты и сульфата железа. Общие реакции можно записать в следующем виде:

$$CuFeS_2 + {}^{11}/_{4}O_2 \rightarrow CuSO_4\,(aq) + {}^{1}/_{2}Fe_2O_3 + S, \qquad (1)$$

$$FeS_2 + 3{}^{1}/_{12}O_2 + {}^{1}/_{2}\,H_2O \rightarrow {}^{1}/_{3}Fe_2(SO_4)_3\,(aq) +$$

$$+ {}^{1}/_{9}Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O + {}^{7}/_{9}S. \qquad (2)$$

При окислении части серы образуется серная кислота, но расход кислорода на образование кислоты невелик. Анализ, проведенный лабораторией, показал, что в руде содержится 2 моля пирита на каждый моль халькопирита. Следовательно, на каждый моль растворенной меди должно расходоваться 7,9 молей кислорода. Пирит, как считают, окисляется быстрее халькопирита, но в условиях, когда концентрация кислорода ограничена диффузией, окисление пирита в куске руды будет происходить на глубину, лишь незначительно превышающую предел окисления халькопирита. Следовательно, эффективная скорость поглощения кислорода будет определяться кинетикой окисления халькопирита и скоростью диффузии. При температурах и давлениях, характерных для условий подземного выщелачивания, растворимость кислорода значительно выше концентрации окисного железа. Концентрация окисного железа ограничена его гидролизом в растворе. Значение pH растворов не бывает ниже 1,5. В связи с этим процесс окисления ионов закисного железа в окисное кислородом с последующей диффузией окисного железа через поры руды и окислением халькопирита окисным железом в данном докладе не рассматривается.

В качестве окислителя, поступающего в руду, выступает кислород, и выщелачивание представляет собой случай смешанной химической кинетики, включающей и химическую реакцию на поверхности и диффузию жидкой фазы через поры руды. Однако, как будет показано ниже, при длительном выщелачивании даже в случае кусков руды средних размеров главным фактором, определяющим скорость процесса является диффузия.

Так как предельная растворимость кислорода сравнима с концентрацией меди, кинетику процесса можно описать через диффузию кислорода внутрь куска руды и поглощение кислорода в результате реакции. При этом можно не рассматривать диффузию ионов меди во внешний раствор.

Для облегчения расчетов куски руды будем считать сферическими. Непрерывное распределение кусков руды по размерам заменим дискретным, для этого разобьем гистограмму на 10 фракций и примем для каждой фракции средний радиус куска. Все результаты рассчитаем для каждого среднего размера фракции, а затем найдем взвешенную сумму по всем фракциям. Таким образом определим среднее извлечение меди из руды.

Процесс выщелачивания руды схематически показан на рис. 1. Зерна халькопирита по мере их растворения постепенно уменьшаются в размерах, и, поскольку скорость выщелачивания пропорциональна площади поверхности зерен минерала, скорость извлечения меди из куска начинает уменьшаться по мере выщелачивания. Однако скорость окисления пропорциональна концентрации кислорода, а концентрация кислорода в жидкости, заполняющей поры, уменьшается по мере продвижения вглубь. Следовательно, доля меди, доступной для окисления, также уменьшается по мере продвижения к центру куска.

Процесс выщелачивания можно описать уравнением непрерывности для кислорода в сферических координатах. Уравнение можно применить к куску руды как к макроскопически гомогенной среде:

$$\frac{\varepsilon dc}{dt} = U + \frac{D\varepsilon}{\tau}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial c}{\partial r}\right), \qquad (3)$$

где U — скорость поступления кислорода; ε — пористость руды; c — концентрация кислорода; r — радиус сферического слоя внутри куска; t — время; τ — коэффициент извилистости пор.

Накопление растворенного кислорода dc/dt обусловлено производством его в результате химических реакций со скоростью U (в нашем случае всегда отрицательна) и диффузии

$$\frac{D\varepsilon}{\tau}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right).$$

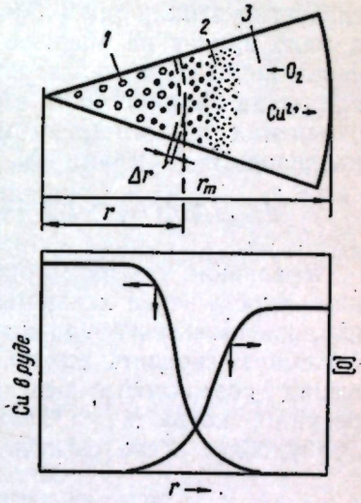


Рис. 1. Схема выщелачивания руды содержащей зерна халькопирита. *1* — невыщелоченный халькопирит; *2* — частично выщелоченный халькопирит; *3* — порода; r — радиус сферического слоя внутри куска; r_m — общий радиус куска

Заметим, что каждый из трех членов уравнения (3) представляет собой усредненную величину по объему руды. Действительное накопление кислорода в растворе равно dc/dt, но оно ограничено раствором, заполняющим поры куска руды. Скорость в уравнении непрерывности должна быть выражена на единицу объема породы. Данный доклад практически посвящен рассмотрению уравнения выщелачивания и его решению.

Скорость химической реакции. Льюис и Браун [3], изучая окисление халькопирита, показали, что скорость окисления пропорциональна давлению кислорода с энергией активации 17,5 ккал/моль. Скорость линейна при постоянных температуре, давлении кислорода и площади поверхности минерала. При давлении 28 ат скорость выражается соотношением

$$\partial N_{\text{хп}}/Adt = 5{,}95\cdot 10^7 \exp(-17\,500/RT), \qquad (4)$$

где $d_{N\,\text{хп}}$ — изменение количества халькопирита, г; A — поверхность, см²; t — время, сут.

Эти данные согласуются с данными Уоррена [6].

Концентрация растворенного кислорода в насыщенной воде c определяется [7] соотношением

$$c = S_0[p - p_s/p_{std}], \qquad (5)$$

где p — давление кислорода; p_s — давление паров воды при температуре опыта; S_0 — коэффициент растворимости кислорода; p_{std} — стандартное давление.

Ниже приведены величины коэффициента растворимости кислорода в воде S_0, моль/см³, в зависимости от температуры: $8{,}2 \times \times 10^{-7}$ при 70° С; $7{,}7 \cdot 10^{-7}$ при 90° С; $7{,}5 \cdot 10^{-7}$ при 100° С. Как следует из этих данных, S_0 незначительно зависит от температуры и мало влияет на энергию активации, если скорость выражать через концентрацию кислорода. Серная кислота незначительно влияет на растворимость кислорода [7]. Таким образом, скорость окисления халькопирита можно выразить через концентрацию кислорода c (в молях O_2 на 1 см³):

$$dN_{\text{хп}}/A\,dt = 2{,}9 \cdot 10^{12} \exp(-17\,500/RT)\,c. \qquad (6)$$

Уравнение скорости окисления, в которое входит площадь поверхности зерен халькопирита, можно преобразовать в уравнение зависимости эквивалентной скорости на единицу объема руды. Объемную скорость можно преобразовать далее с учетом уменьшения поверхности реагирующего вещества при протекании реакции, когда зерна халькопирита уменьшаются в размерах. Это удобнее всего сделать через долю извлеченной меди:

$$q(t) = \frac{\text{медь, извлеченная из руды к моменту } t}{\text{общее количество меди, доступной для извлечения}}.$$

Если зерна халькопирита вначале имеют однородные размеры и поверхностная скорость постоянна, то доля извлеченной меди выразится следующим соотношением:

$$1 - (1-q)^{1/3} = \frac{(dN_{\text{хп}}/A dt)\,t}{\rho_{\text{хп}} R_g}, \qquad (7)$$

где R_g — радиус зерен халькопирита, вкрапленных в породу; $\rho_{\text{хп}}$ — плотность халькопирита.

Преобразуя уравнение (7), получим

$$q(t, R_g) = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau(R_g)}\right)^{1/2} \quad (\text{для } t \leqslant \tau(R_g)), \qquad (8)$$

где $\tau(R_g) = \dfrac{\rho_{\text{хп}} R_g}{dN_{\text{хп}}/A\,dt}$. (9)

В случае выщелачивания меди скорость химической реакции на поверхности непостоянна даже при изотермических условиях. Это обусловлено наличием градиента концентрации кислорода. Несмотря на это, уравнение (8) можно использовать для определения приближенных соотношений между скоростью извлечения и степенью извлечения меди. Однако для этого нужно рассмотреть начальное распределение зерен халькопирита в руде по размерам.

Распределение относительно среднего размера зерен более реально, чем предположение, что все зерна халькопирита в руде до начала выщелачивания имеют одинаковые размеры.

В работах [10—11] было показано, что размеры зерен хорошо описываются нормальным логарифмическим распределением. Этот вид распределения был принят и для зерен халькопирита в руде. Логарифмическое нормальное распределение в расчете на объем определяется уравнением

$$\frac{d(Y(R_g))}{dR_g} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_g R_g} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma_g^2}(\ln R_g - \ln \bar{R}_{vg})^2\right], \qquad (10)$$

где $\bar{R}_{vg}$ — объемный средний радиус зерен; σ_g — дисперсия логарифмического нормального распределения; $Y(R_g)$ — массовая фракция зерен с радиусом менее R_g.

Следовательно, доля зерен $\Delta Y(R_g)$, размеры которых находятся в пределах от $R_g - \Delta R_g$ до R_g, равна

$$\Delta Y(R_g) = \frac{\Delta R_g}{\sqrt{2\pi}\sigma_g R_g} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma_g^2}(\ln R_g - \ln \bar{R}_{vg})^2\right]. \qquad (11)$$

Объемный средний радиус $\bar{R}_{vg}$ связан со средним (популяционным) радиусом $\bar{R}_{ng}$ для логарифмического нормального распределения следующим соотношением:

$$\ln \bar{R}_{vg} = \ln \bar{R}_{ng} + 3\sigma_g^2. \qquad (12)$$

Логарифмическое нормальное распределение размеров зерен R_{vg} характеризуется $R_{50\%}$ и величиной σ_g. Оба эти параметра так же, как R_g и ΔR_g, можно выразить через максимальный радиус $R_{99\%}$. Этот радиус нужен для машинных итерационных расчетов.

Ниже в качестве примера приведены параметры четырех распределений — одного равномерного и трех нормальных логарифмических (рис. 2):

	1	2	3	4
Относительная ширина распределения $R_{99\%}/R_{1\%}$	1,0	3,16	10	100
Стандартное отклонение ($\varepsilon_g = \sigma_b/R_{99\%}$)	0	0,252	0,498	0,999
Относительный средний объемный радиус ($\bar{R}_{vg}/R_{99\%}$)	1,0	0,56	0,316	0,10

Дисперсия определяется следующим соотношением:

$$\sigma_g = \ln R_{84{,}13\%} - \ln \bar{R}_{vg}. \qquad (13)$$

Для расчета степени выщелачивания необходимо нормализовать размеры зерен по отношению к наибольшему радиусу частиц. За максимальный радиус принята величина $R_{99\%}$. Аналогичным образом нормализована дисперсия. Нормализованная дисперсия $\sum_g$ равна

$$\sum_g = \sigma_g / R_{99\%}. \qquad (14)$$

Величина $R_{99\%}$ выбирается такой, что 99% объема халькопирита представлено зернами меньшего размера.

Сочетание уравнения для степени извлечения [уравнение (8)] с логарифмическим нормальным распределением частиц по размерам [уравнение (11)] приводит к следующему выражению для средней степени превращения зерен халькопирита в зависимости от времени при постоянной скорости химической реакции:

$$q(t) = 1 - \sum \left(1 - \frac{t}{\tau(R_g)}\right)^3 \frac{\Delta R_g}{\sqrt{2\pi}\sigma_g R_g} \exp\left[\frac{-(\ln R_g - \ln \bar{R}_{vg})^2}{2\sigma_g^2}\right]. \quad (15)$$

Суммирование производится по всем R_g с $\tau(R_g) \geqslant t$, где $\tau(R_g)$ — время, необходимое для полного растворения зерна халькопирита с радиусом R_g.

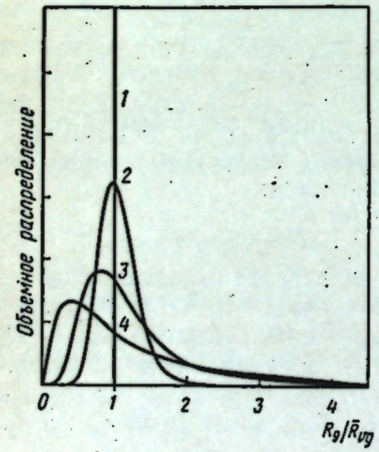


Рис. 2. Логарифмическое нормальное распределение частиц по размерам. $R_g/\bar{R}_{vg}$ — относительный радиус зерен халькопирита

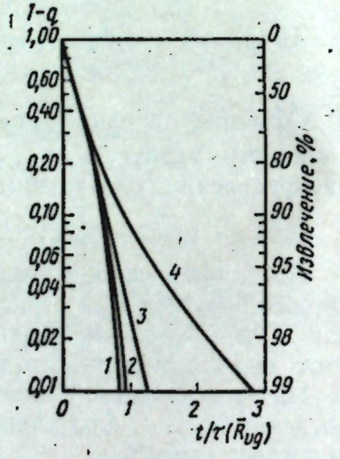


Рис. 3. Зависимость логарифма невыщелоченной доли меди $(1-q)$ от безразмерного параметра времени

Решения уравнения (15) для ранее выбранных нормализованных дисперсий показаны на графике (рис. 3), где приведена зависимость логарифма расчетной степени извлечения от безразмерного параметра времени реакции $t/\tau(\bar{R}_{vg})$. Время реакции нормализовано к времени, необходимому для полного растворения зерен халькопирита с радиусом, равным объемному среднему радиусу $\bar{R}_{vg}$. Кривые извлечения *1—4* (рис. 3) рассчитаны для распределений, показанных на рис. 2.

При увеличении дисперсии от $\sum_g = 0$ распределение зерен по размерам становится шире как в сторону меньших, так и в сторону больших размеров от среднего значения. Степень выщелачивания уменьшается, так как крупные зерна реагируют значительно медленнее, чем зерна среднего размера. Для однородного распределения график зависимости $\log(1-q)$ от времени представляет собой слегка выпуклую падающую кривую (см. рис. 1). Однако по мере увеличения дисперсии кривая извлечения выпрямляется, и при умеренных вариациях размеров зерен кривую извлечения, полученную экспериментально, невозможно отличить от прямой в полулогарифмических координатах. Кривая извлечения $[\log(1-q)]$ для распределения *3* (см. рис. 2 и 3) с $\sum_g = 0{,}498$ является почти прямой линией, широкого же распределения (кривая *4* на рис. 2 и 3) для медных месторождений ожидать нельзя. Поэтому было сделано допущение, что прямолинейная зависимость извлечения от времени, соответствующая распределению *3*, адекватно аппроксимирует реакцию в куске в условиях постоянной скорости реакции на поверхности. Следовательно, уравнение извлечения для постоянной скорости реакции на поверхности должно иметь вид:

$$\log(1-q) = -k_0 [t/\tau(\bar{R}_{vg})], \quad (16)$$

где k_0 — отрицательный наклон прямолинейной аппроксимации функциональной зависимости уравнения (15).

Значение k_0 определяется из прямолинейной экстраполяции кривых (рис. 3), начинающихся от $q = 0$; $1 - q = 1$. Измерение наклона дает $k_0 = 1{,}5$.

Уравнение (16) представляет собой интегральную форму и непригодно для случая выщелачивания руды, так как скорость химической реакции на поверхности при этом непостоянна. После дифференцирования и замены $\tau(\bar{R}_{vg})$, согласно уравнению (9), получаем следующее выражение для скорости:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{2{,}303 k_0 (1-q)}{\rho_{xn} \bar{R}_{vg}} \cdot \frac{dN_{xn}}{A\,dt}. \quad (17)$$

После подстановки в уравнение (17) констант и уравнения (6) получим относительно простое выражение для степени извлечения $q(t)$ и локальной концентрации кислорода c. В случае выщелачивания медной руды степень извлечения и концентрация кислорода будут изменяться со временем и в зависимости от расстояния от центра куска, поэтому

$$\frac{\partial q(t, r)}{\partial t} = \left\{\frac{2{,}4 \cdot 10^{12}}{\bar{R}_{vg}} \exp\left(\frac{-17500}{RT}\right)\right\} [1 - q(t, r)]\, c(t, r), \quad (18)$$

где r — радиус куска.

При усредненной константе скорости

$$k_1 = \frac{2{,}4 \cdot 10^{12}}{\bar{R}_{vg}} \exp(-17\,500/RT). \quad (19)$$

Скорость изменения степени извлечения

$$\frac{dq(t, r)}{dt} = k_1 [1 - q(t, r)] c(t, r). \quad (20)$$

Скорость поглощения кислорода прямо пропорциональна скорости изменения степени окисления халькопирита dq/dt. Константа пропорциональности зависит от содержания меди в руде, от мольного отношения пирита и халькопирита и стехиометрии окисления халькопирита и пирита. Поэтому скорость производства кислорода U в результате химической реакции, с одной стороны, равна

$$U = -k_2 \frac{q(t, r)}{t} \quad (21)$$

и, с другой стороны:

$$U = -k_1 k_2 [1 - q(t, r)] c(t, r), \quad (22)$$

где k_2 — константа пропорциональности.

Ниже приведен расчет константы пропорциональности k_2.

Количество эквивалентов кислорода, требуемое для извлечения эквивалента меди или окисления эквивалента халькопирита (φ), определяется стехиометрией реакции

$$\varphi = \frac{11}{4} + \frac{31}{12} \left(\frac{\text{моли пирита}}{\text{моли халькопирита}} \right). \quad (23)$$

Константа пропорциональности связана также с плотностью руды и содержанием в ней меди G, выраженным в массовых долях:

$$k_1 = \varphi G \rho_{\text{руды}} / MW_{\text{Cu}}, \quad (24)$$

где MW_{Cu} — атомная масса меди.

Плотность руды принята равной 2,9 г/см³; молекулярная масса меди составляет 63,4 моль. Таким образом, константа скорости k_2 составит

$$k_2 = 4{,}57 \cdot 10^{-4} \varphi \text{ [содержание меди в руде, \% (по массе)]}. \quad (25)$$

Диффузия. Процесс диффузии определяется следующими константами: коэффициентами диффузии растворенного кислорода в воде D, пористостью руды ε и коэффициентом извилистости пор τ. Коэффициент диффузии кислорода в воде при 90° С оценивается [12] величиной $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ см²·с$^{-1}$. Коэффициенты диффузии в жидкостях обычно выражаются в виде температурной зависимости [13] типа

$$D = D_0 T. \quad (26)$$

Рассчитанные для 70, 90 и 110° С величины коэффициентов диффузии равны соответственно 1,64; 1,73 м; 1,83 см²·сут$^{-1}$.

Пористость руды включает объем пустого пространства, образованного трещинами и естественными порами внутри кусков, и не

включает свободное пространство между кусками руды в дробленом рудном теле. Пористость — очень важный параметр, определяющий возможность извлечения металла из руды. Порфиры и другие первичные породы рассеянных медных месторождений обычно более трещиноваты, чем другие вулканические породы, но их пористость все же невелика. Точных экспериментальных данных не имеется. Однако согласно опубликованным данным, пористость медных порфировых руд составляет менее 10%. Для приведенных ниже расчетов использовано несколько коэффициентов пористости в пределах до 10%.

Коэффициент извилистости пор учитывает необходимость проникновения диффундирующего вещества в кусок руды через извилистые поры. Такое проникновение затруднено по сравнению с беспрепятственным движением по направлению вдоль градиента концентрации или химического потенциала. Согласно экспериментальным данным, и различным теоретическим положениям, коэффициент извилистости τ составляет около 2 [14], и это значение приняли в данной работе.

Граничные и начальные условия

Граничные условия задачи просты. Концентрация кислорода вне куска руды c_m постоянна при растворимости, соответствующей температуре опыта и давлению кислорода. Для всего опыта принимают изотермические и изобарические условия. Через центр сферы в соответствии с физическими реальными условиями кислород не переносится (внутренняя граница).

Начальная концентрация кислорода в растворе в порах руды равна нулю, а распределение меди в куске равномерно.

Ниже приведены первичные переменные параметры и константы, необходимые для решения уравнения выщелачивания.

Первичные параметры	Зависимые константы
Температура T	$c_m (T, P_{O_2})$
Давление кислорода P_{O_2}	$D (T)$
Содержание меди в руде G	φ (п/хп)
Средний размер зерен халькопирита $\overline{R_{vg}}$	$k_1 (\overline{R_{vg}}, T)$
Распределение кусков руды по размерам	$k_2 (\varphi, G, \rho_{ore})$
Пористость ε	—

Имеются также вторичные параметры, значения которых в данной работе считаются постоянными: $\rho_{\text{руды}} = 2{,}9$ г/см³; п/хп * = 20; $\tau = 2{,}0$.

Численные методы решения

Уравнение выщелачивания (3) было решено методами явных и неявных конечных разностей. Кусок руды разделили на J концентрических сферических слоев одинаковой толщины Δr, время

* п/хп — отношение содержаний пирита и халькопирита.

разделили на I инкрементов Δt. Для большинства расчетов Δr составил 0,1 см.

Общий подход к проблеме состоял в следующем: уравнение выщелачивания решали для концентрации кислорода c_j^{t+1}, соответствующей инкременту времени; затем определяли новое значение степени извлечения q_j^{t+1} для каждого слоя j по уравнению скорости [уравнение (20)]:

$$q_j^{t+1} = q_j^t + k_1 (1 - q(i, j)) \frac{c_j^{t+1} + c_j^t}{2} \Delta t. \quad (27)$$

После окончания всех J итераций для всего куска руды рассчитывали общую степень извлечения из куска $Q(r_m, t)$ к определенному моменту времени:

$$Q_{r_m}^{t+1} = \frac{\sum_{j=2}^{J} q_j^{t+1} 4\pi r_j^2 \Delta r}{\sum_{j=2}^{J} 4\pi r_j^2 \Delta r}. \quad (28)$$

Самый глубокий внутренний объем $j = 1$ не включали в расчет, но этот объем составлял пренебрежимо малую часть общего объема руды.

Наконец, рассчитывали общее среднее извлечение из руды $\bar{Q}(t)$, для этого определяли взвешенную сумму:

$$\bar{Q}^{t+1} = \sum Q_{r_m}^{t+1} (W_{r_m}/W_{\text{общ}}). \quad (29)$$

Суммирование производили по всем размерам кусков r_m.

Граничные и начальные условия определяли следующим образом:

$$c_{J+1} = c_m \text{ для всех } i, \quad (30)$$

$$c_j^t = c_2^t, \quad (31)$$

$$c_j^0 = 0 \text{ для } j = 1, J. \quad (32)$$

Явный метод решения для определения концентрации кислорода был основан на преобразовании уравнения выщелачивания и аппроксимации его в форме конечных разностей с использованием разностей текущего времени

$$c_j^{t+1} = c_j^t - \frac{k_1 k_2 \Delta t}{\varepsilon} [(1 - q(i, j)] c_j^t + \\ + \frac{D \Delta t}{\tau} \left[\frac{c_{j+1}^t - 2c_j^t + c_{j-1}^t}{(\Delta r)^2} + \frac{2}{r} \frac{(c_{j+1}^t - c_{j-1}^t)}{2\Delta r} \right]. \quad (33)$$

Для получения устойчивого решения выбрали достаточно малые значения Δt. При стабильном решении ошибки метода конечных разностей ограничены. Для уравнения диффузии, эквивалентного уравнению выщелачивания при $U = 0$, математически показали, что явное решение устойчиво, если выполняется условие

$$\Delta t \leqslant (\Delta r)^2 \tau / 2D. \quad (34)$$

Для более сложного уравнения выщелачивания критерий устойчивости заранее определить нельзя. Машинные расчеты показали, что устойчивость не достигается при $\Delta t = \tau (\Delta r)^2 / 3D$, но достигается при условии

$$\Delta t = (\Delta r)^2 \tau / 6D. \quad (35)$$

При $\Delta r = 0{,}1$ см в соответствии с уравнением (33) Δt составляет менее 3 мин при 90° С. Поэтому для расчета извлечения из кусков руды разных размеров в течение 15 лет потребовался бы большой объем работы. Явный метод был использован только для кусков руды размером — 19 + 12,7 мм ($r_m = 0{,}8$ см), и расчеты делали на один год.

Для неявного решения уравнения выщелачивания был применен метод Кранка—Николсона [15, 16] с центрированными временными разностями. Существо метода состоит в том, что фракция оценивается при $(c^{t+1} + c^t)/2$. Можно показать, что решение всегда устойчиво независимо от величины Δt. Однако, если Δt или Δr слишком велики, происходит существенная потеря точности.

Конечно-разностное приближение уравнения выщелачивания, преобразованное для определения будущей концентрации кислорода имеет следующий вид:

$$c_j^{t+1} = c_j^t - \frac{k_1 k_2 \Delta t}{\varepsilon} [1 - q(i, j)] \frac{(c_j^t + c_j^{t+1})}{2} + \\ + \frac{D \Delta t}{2\tau (\Delta r)^2} \left\{ (c_{j+1}^t - 2c_j^t + c_{j-1}^t) + (c_{j+1}^{t+1} - 2c_j^{t+1} + c_{j-1}^{t+1}) + \right. \\ \left. + \frac{\Delta r}{r_j} [(c_{j+1}^t - c_{j-1}^t) + (c_{j+1}^{t+1} - c_{j-1}^{t+1})] \right\}. \quad (36)$$

Алгоритм Кранка—Николсона, использованный для решения этого неявного уравнения, приведен в приложении. Концентрация кислорода и степень извлечения меди быстрее изменяются в начальный период и медленнее в последующее время. Поэтому для экономии машинного времени были выбраны следующие интервалы времени:

Δt	Охватывает время выщелачивания
4 ч	От 0 до 160 сут.
1 сут.	» 160 » 736 сут. (2 года)
7 сут.	» 736 сут. до 15 лет

Результаты расчета оказались идентичными с результатами, полученными явным методом для кусков руды размером — 19 + + 12,7 мм. Это доказывает, что в начальный период интервалы времени 4 ч обеспечивают достаточную точность.

Сравнение модели и экспериментальных данных

Ниже приведена характеристика руды размером —280 мм и условия эксперимента при выщелачивании [3]: $t = 90°$ С; $p_{O_2} = 28$ ат; содержание меди — 0,7% (по массе); $R_{vg} = 0{,}025$ см; r_m и ε — переменные.

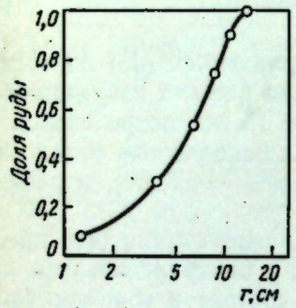


Рис. 4. Распределение по размерам кусков руды —280 мм рудника Сан-Мануэль [3]. На оси ординат приведена доля руды с размерами кусков, менее указанных на оси абсцисс

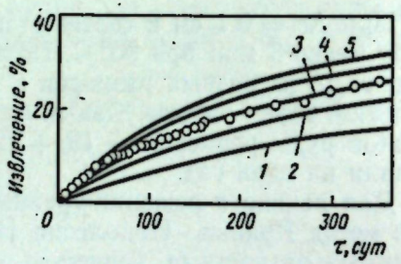


Рис. 5. Расчетное и экспериментальное [3] извлечение для руды рудника Сан-Мануэль за 1 год при пористости 1% (*1*), 2% (*2*), 3% (*3*), 4%(*4*), 5% (*5*). Точки на графике означают экспериментальные данные

Величина пористости известна недостаточно точно, но, по данным некоторых исследователей, она составляет менее 10%.

Распределение кусков руды размером — 280 мм приведено на графике (рис. 4) [3]. Данные о распределении приведены ниже.

Радиус, см	Распределение, %	Радиус, см	Распределение, %
0,7	9,5	7,7	11,5
2,1	12,0	9,1	11,0
3,5	12,0	10,5	8,5
4,9	12,5	11,9	6,5
6,3	12,5	13,3	4,0

На рис. 5 приведены расчетные и экспериментальные данные об извлечении руды рудника Сан-Мануэль за год (для нескольких величин пористости), а на рис. 6 расчетные данные об извлечении той же руды за период до 15 лет при пористости 3 и 5%.

Экспериментальная (рис. 5) и расчетная кривые для пористости 3% (рис. 6) согласуются вполне удовлетворительно. Величина пористости 3% несколько ниже ожидаемой. Экспериментальные кривые за начальный период выщелачивания, по-видимому, совпадают с расчетной кривой для 5%-ной пористости, а затем отклоняются к кривой для 3%-ной пористости.

Предполагалось, что вся медь, находящаяся в руде, доступна для извлечения. Если содержание доступной для извлечения меди

меньше ее общего содержания, кажущаяся пористость будет меньше. Форма расчетных кривых извлечения очень близка к характеру изменения экспериментальных кривых.

Влияние параметров на выщелачивание дробленой медной руды

На рис. 7 приведены данные о распределении кусков руды по размерам по Льюису и Брауну [3]. Кривая *1* характеризует разрушенные гранитные породы после ядерного взрыва. Приведены также типичные данные для отвалов открытого медного рудника. Льюис и Браун сделали также грубую оценку размеров кусков рассеянных порфировых медных руд после обрушений породы

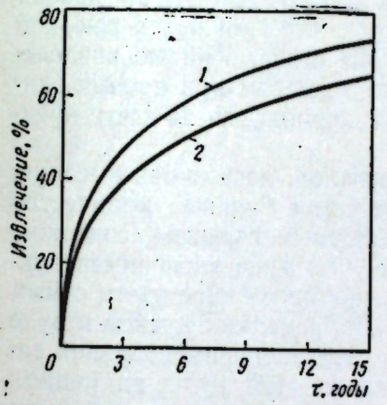


Рис. 6. Расчетное извлечение для руды рудника Сан-Мануэль за период до 15 лет при пористости 5% (*1*) и 3% (*2*)

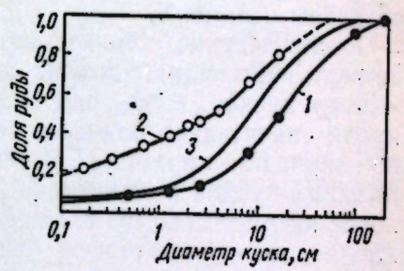


Рис. 7. Распределение кусков руды по размерам, по Льюису и Брауну [3]:
1 — ядерный взрыв в гранитной породе мощностью 61 кт; *2* — отвалы открытых горных разработок; *3* — оценка распределения для ядерного взрыва в медной руде мощностью 100 кт

в полость ядерного взрыва эквивалентной мощности 100 кт ТНТ. Кривые распределения для отвалов и для ядерного взрыва в медной руде были заменены фракционным распределением на несколько групп. Приняли, что в каждой группе куски имеют некоторый средний размер. Ниже приведены оценки распределения для ядерного разрушения порфировой медной руды (*А*) и фракционное распределение по размерам для отвалов карьера (*Б*):

А		*Б*	
Радиус, см	Распределение, %	Радиус, см	Распределение, %
0,4	14,0	0,3	28,0
1,3	19,0	0,8	15,0
3,3	24,0	1,7	12,0
6,2	13,0	3,1	11,0
10,2	12,0	5,1	8,0
15,2	5,0	7,6	7,0
21,2	5,0	10,6	6,0
28,2 и более	8,0	14,1	6,0
		18,6 и более	7,0
	100,0		100,0

Для этого распределения были решены уравнения выщелачивания. Такие же расчеты были проведены для опытной закладки в руднике Сан-Мануэль. Для обоих случаев в целях параметрического изучения были взяты одинаковые характеристики руды и условия выщелачивания (за исключением одного параметра, влияние вариаций которого изучали): $t = 90°$ С; $p_{O_2} = 28$ ат; пористость руды —0,012; средний размер зерен халькопирита 0,025 см, содержание меди в руде 0,6% (по массе). Было принято характерное для ядерного разрушения распределение. Выбранная пористость составляет 1,2%, т. е. была меньше пористости, характерной для порфировых медных руд. Такой выбор явился некоторой перестраховкой в том смысле, что при более высокой пористости степень извлечения была бы выше. Кривые извлечения для трех распределений кусков по размерам при прочих одинаковых условиях, рассчитанные для периода до 15 лет, представлены на рис. 8.

Распределение, характерное для отвалов, дает очень высокую степень извлечения. Отвалы содержат самое большое количество мелких кусков. Руда, разрушенная ядерным взрывом, содержит куски значительно больших размеров, чем руда экспериментальной закладки в руднике Сан-Мануэль, но внутренние части самых больших кусков не выщелачиваются. Доля мелких кусков в руде после ядерного взрыва больше, чем в руде экспериментальной закладки, и, следовательно, извлечение из этой руды на ранних стадиях выщелачивания в период до 15 лет выше, чем из руды рудника «Сан-Мануэль». При тех же условиях к 15 годам кривые извлечения для руды после ядерного взрыва и экспериментальной руды рудника Сан-Мануэль начинают медленно сходиться. К этому времени очень маленькие куски полностью выщелочены и скорость извлечения для руды рудника Сан-Мануэль с большей долей кусков средней величины несколько выше, чем для руды после ядерного взрыва.

Распределение по размерам кусков, характерное для руды после 100-кт ядерного взрыва, вероятно, наиболее близко из трех рассмотренных распределений к распределению обрушенных порфировых руд, независимо от того, как готовились блоки для обрушения — ядерным взрывом или обычными горными выработками. Поэтому данное распределение выбрали в качестве стандартного. Было проверено влияние других параметров на процесс выщелачивания.

На извлечение меди из руды влияет давление кислорода (рис. 9). Давление кислорода определяет концентрацию кислорода во внешнем растворе, а следовательно, и движущую силу диффузии кислорода в поры руды. Кислород влияет также на кинетику химической реакции. Для кривых, приведенных на рис. 9, степень извлечения за первый год изменяется от 5% при давлении 3,5 ат до 45% при 56,25 ат. Окупаемость средств, вложенных в подземную переработку руд, непосредственно связана с извлечением

меди. Длительный период извлечения невыгоден в экономическом отношении, так как действительная ценность проекта ко времени вложения средств будет сильно снижена вычетами процентов на капитал. Экономические расчеты не были сделаны, но имеются основания считать, что давление 7—14 ат достаточно для быстрого извлечения меди. Для такого давления требуется, чтобы рудное тело находилось под гидростатическим напором, составляющим около 60—122 м.

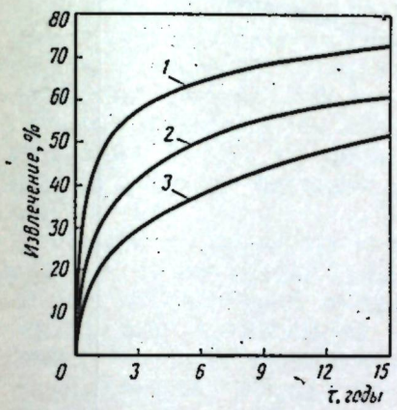


Рис. 8. Извлечение для руды с некоторыми определенными распределениями кусков по размерам при выщелачивании в стандартных условиях:
1 — отвалы; *2* — ядерный взрыв; *3* — эксперимент с рудой рудника Сан-Мануэль

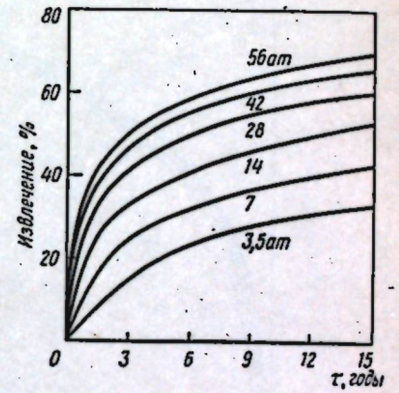


Рис. 9. Влияние давления кислорода на извлечение меди из руды, имеющей распределение, характерное для руды, разрушенной ядерным взрывом, при выщелачивании в стандартных условиях

Если кислород заменить воздухом, требуемое гидростатическое давление возрастет примерно в 5 раз. Преимущество кислорода перед воздухом для разработки рудных тел с не очень глубоким расположением верхней части горизонта очевидно. Для кислорода не требуются такие большие инжекционные трубы, как для воздуха.

Влияние температуры на извлечение меди показано на рис. 10. Температура оказывает незначительное влияние на коэффициент диффузии, но сильно влияет на константу скорости химической реакции, хотя энергия активации не очень велика. Поскольку кривые на рис. 10 не очень сильно различаются между собой, был сделан вывод о том, что скорость химической реакции играет незначительную роль в длительных процессах выщелачивания. Более важной оказывается роль диффузии, так как растворенный кислород должен проникнуть глубоко внутрь кусков руды. Наибольшее различие в извлечении для одинаковой температуры наблюдается к 6 месяцам, когда степень извлечения при 110° С составляет около 23%, а при 50° С — лишь около 13%.

Влияние пористости руды на извлечение показано на рис. 11. Пористость, давление кислорода и степень дробления руды являются основными факторами, определяющими извлечение меди из руды. Между увеличением пористости руды и степенью извлечения к 5 годам выщелачивания обнаруживается закономерность: каждое предыдущее удвоение пористости приводит примерно к такому же увеличению извлечения.

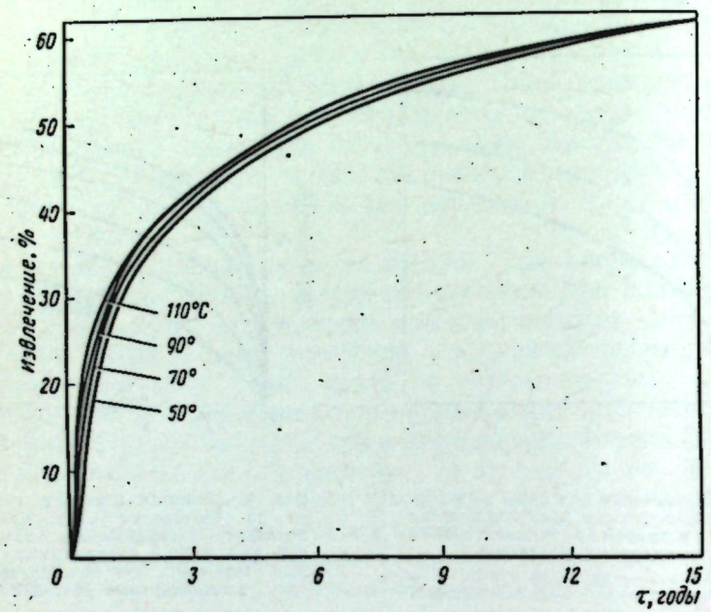


Рис. 10. Влияние температуры на извлечение меди из руды (характер распределения тот же, что и на рис. 9)

Влияние малой и высокой пористости на извлечение из кусков руды определенного размера показано на рис. 12.

В первом случае пористость составляла 1,2%, во втором 6%. Все остальные условия были стандартными. Из рис. 12 следует, что общая степень извлечения, особенно за первые несколько лет, обеспечивается кусками малого размера. Увеличение пористости повышает степень извлечения из кусков всех размеров. Для больших кусков скорость извлечения при большой пористости выше в течение всего 15-летнего периода выщелачивания.

На рис. 13 приведены кривые, характеризующие остаточное содержание меди в кусках размером — 19 + 12,7 мм. Поскольку медь находится в руде действительно в виде отдельных зерен халькопирита, концентрация меди представляет собой усредненную величину. Для расчетов были выбраны стандартные условия, за исключением пористости (1,2 и 6%). При малой пористости выщелачивание происходит не по всей глубине куска, а в пределах концентрических зон выщелачивания или диффузионных оболочек,

начинающихся от поверхности куска. Процесс выщелачивания приближается к типу ядро—оболочка и имеет топохимический характер, хотя четких границ, разделяющих зону реакции от непрореагировавшей руды, все же не имеется. Зона реакции постепенно продвигается внутрь и через некоторое время все зерна халькопирита вблизи поверхности куска оказываются полностью растворенными. Этому соответствует концентрационный профиль для 1 года выщелачивания (см. рис. 13, *а*).

При более высокой пористости кислород глубже проникает внутрь куска руды. Зоны выщелачивания становятся более размытыми и широкими (см. ход кривых на рис. 13, *б*). В этом случае медь полностью выщелачивается через 1 год.

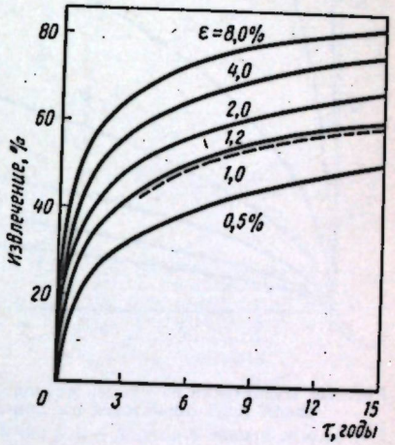


Рис. 11. Влияние пористости на извлечение меди из руды (характер распределения тот же, что и на рис. 9)

Влияние содержания меди в руде на ее извлечение показано на рис. 14. Извлечение за данный период для низкосортных руд выше, чем для высокосортных, но, разумеется, абсолютное количество извлеченной меди из низкосортной руды меньше, чем из высокосортной. Извлечение увеличивается с уменьшением сортности руды потому, что для достижения определенной степени извлечения из бедной руды требуется меньше кислорода и он быстрее диффундирует внутрь куска руды. Интересно обратить внимание на кривые извлечения для очень бедного материала, который в настоящее время считаться рудой не может, но может стать рудой в будущем. Для такого материала в течение 10 лет достигается очень высокое извлечение даже при малой пористости.

Влияние среднего размера зерен халькопирита, который изменяли от 0,2 до 0,5 мм, показано на рис. 15. Таковы средние размеры зерен для большинства рассеянных медных месторождений. Однако в указанных пределах размер зерен халькопирита мало сказывается на извлечении, особенно для длительного периода выщелачивания. Размер зерен халькопирита влияет только на кинетику химической реакции, которая, однако, играет незначительную роль по сравнению с диффузией особенно для руд малой пористости и при длительном выщелачивании.

На рис. 16 приведена кривая извлечения меди для некоторого гипотетического случая, который может оказаться типичным для будущих месторождений медных руд. Пористость руды высокая (5%), что соответствует результатам последних измерений, содержание меди в руде небольшое (0,25%), температура низкая (70° С),

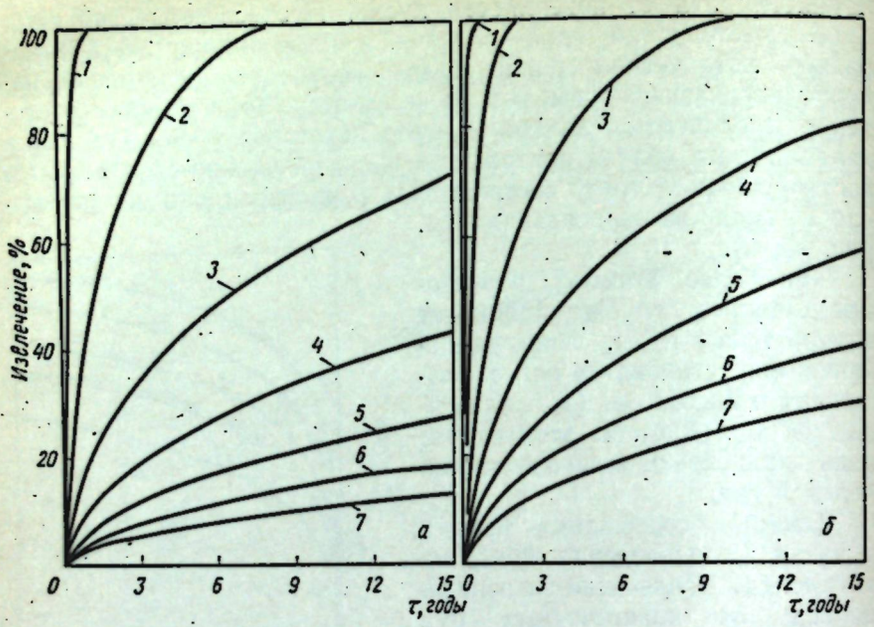


Рис. 12. Извлечение из кусков различных размеров малой (1,2%) пористости (*а*) и высокой (6%) пористости (*б*) при выщелачивании в стандартных условиях:
1 — радиус кусков 0,4 см; *2* — 1,3 см; *3* — 3,3 см; *4* — 6,2 см; *5* — 10,2 см; *6* —15,2 см; *7* — 21,2 см

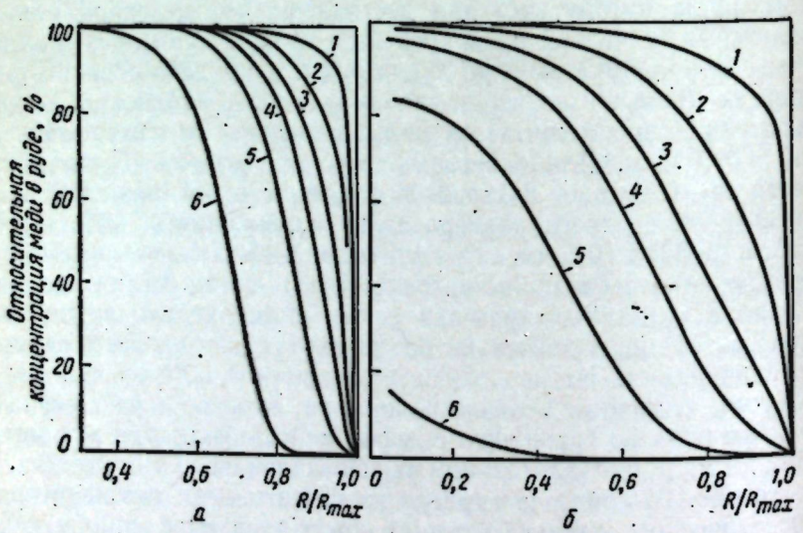


Рис. 13. Профили остаточной концентрации меди в кусках руды размером —19+ 12,7 мм малой и высокой пористости при выщелачивании в стандартных условиях:
а — ε = 1,2%; *б* — ε = 6%; *1* — 1 неделя; *2* — 1 месяц; *3* — 2 месяца; *4* — 3 месяца *5* — 155 сут; *6* — 1 год

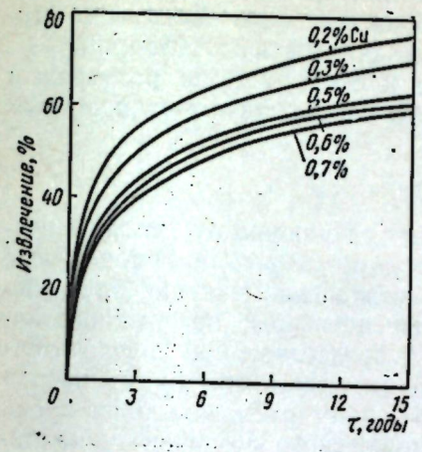


Рис. 14. Влияние содержание меди в руде на ее извлечение (характер распределения тот же, что на рис. 9)

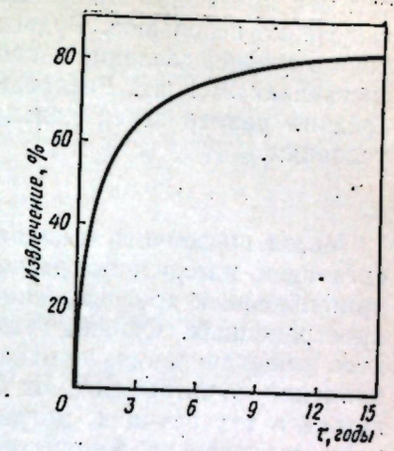


Рис. 16. Кривая извлечения меди из руды с распределением, характерным для руды после ядерного взрыва, при содержании меди 0,25%, пористости 5%, температуре 70° С, давлении кислорода 21 ат и $\overline{R}_{vg}$ = 0,025 см

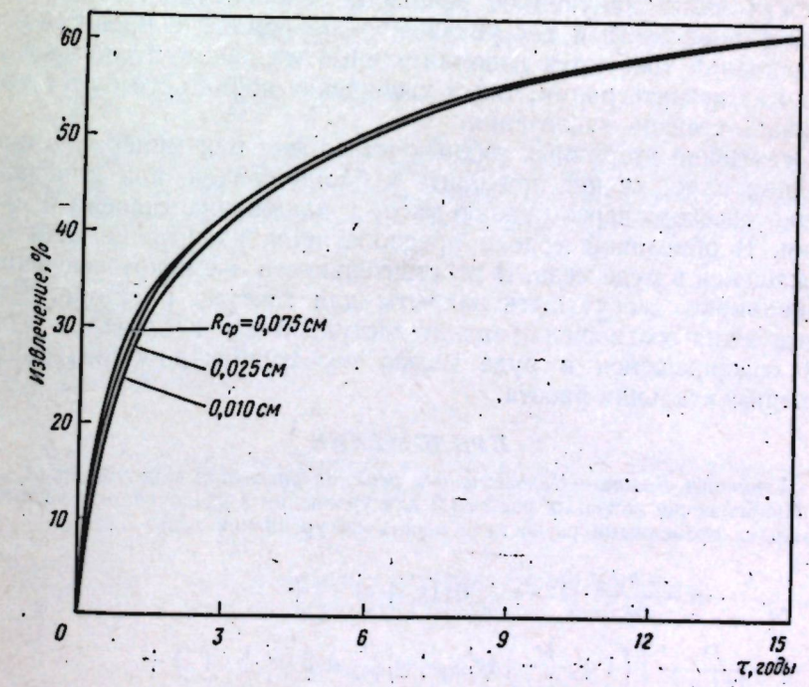


Рис. 15. Влияние среднего радиуса зерен $\overline{R}_{ср}$ халькопирита на извлечение меди из руды (распределение, характерное для руды после ядерного взрыва при выщелачивании в стандартных условиях).

так как при малом содержании окисляющихся сульфидов тепловыделение небольшое. Рудное тело расположено достаточно глубоко и среднее давление кислорода в закладке раздробленной руды составляет 21,1 ат. Распределение кусков руды по размерам и средний размер зерен халькопирита соответствуют стандартным условиям.

Выводы

Метод подземного выщелачивания, по-видимому, вполне перспективен, и модельные расчеты могут обеспечить по крайней мере приближенные прогнозы скорости извлечения для наиболее распространенных. Однако существуют некоторые аспекты подземного выщелачивания, не охваченные представленной моделью. Отклонения эксперимента от модельных прогнозов будут наблюдаться в тех случаях, когда руда начнет распадаться на куски меньшего размера в результате химического воздействия на минералы вмещающих пород, ранее частично цементировавших руду. Эксперименты в автоклавах показали, что за шесть месяцев растворяется более половины карбонатов. Кроме того, модель не учитывает увеличения пористости в результате растворения сульфидных минералов или вмещающих пород. Увеличение пористости при извлечении легко включить в модель, если для увеличения пористости найти какую-либо реальную закономерность. Для начальной пористости и для увеличения пористости в процессе выщелачивания требуются дополнительные экспериментальные данные. Как дезинтеграция, так и увеличение пористости будут увеличивать степень извлечения.

Осаждение вторичных рудных минералов или минералов вмещающих пород может приводить к блокированию пор или даже потока раствора через рудную массу и понижению степени извлечения. В описанной модели предполагается извлечение всей содержащейся в руде меди. В действительности же некоторые зерна халькопирита могут быть закрыты для доступа раствора. Для определения соотношения между доступной для извлечения и общей содержащейся в руде медью необходима дополнительная экспериментальная работа.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Алгоритм Кранка—Николсона для решения уравнения выщелачивания

Приближение конечных разностей для уравнения выщелачивания с центрированными временными разностями идентично уравнению (35)

$$\frac{c_j^{i+1}-c_j^i}{\Delta t}=\frac{-k_1k_2}{2\varepsilon}(1-q(i,j))\left(c_j^i+c_j^{i+1}\right)+$$
$$+\frac{D}{2\tau(\Delta r)^2}\left[\left(1+\frac{\Delta r}{r_j}\right)\left(c_{j+1}^i+c_{j+1}^{i+1}\right)-2\left(c_j^i+c_j^{i+1}\right)+\right.$$
$$\left.+\left(1-\frac{\Delta r}{r_j}\right)\left(c_{j-1}^i+c_{j-1}^{i+1}\right)\right]. \qquad (37)$$

После выделения всех $(i+1)$-тых членов в левую часть и всех i-тых членов в правую часть уравнения получаем:

$$c_j^{i+1}+\frac{k_1k_2\,\Delta t}{2}(1-q(i,j))\,c_j^{i+1}-\frac{D\,\Delta t}{2(\Delta r)^2}\left[\left(1+\frac{\Delta r}{r_j}\right)c_{j+1}^{i+1}-2c_j^{i+1}+\right.$$
$$\left.+\left(1-\frac{\Delta r}{r_j}\right)c_{j-1}^{i+1}\right]=c_j^i-\frac{k_1k_2\,\Delta t}{2\varepsilon}(1-q(i,j))\,c_j^i+\frac{D\,\Delta t}{2\tau(\Delta r)^2}\left[\left(1+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{\Delta r}{r_j}\right)c_{j+1}^i-2c_j^i+\left(1-\frac{\Delta r}{r_j}\right)c_{j-1}^i\right]. \qquad (38)$$

Все члены правой части уравнения известны из предыдущих итераций или из начальных условий, тогда как члены левой части $(i+1)$ неизвестны. Сгруппировав c_{j+1}, c_j и c_{j-1}-члены левой части уравнения (36), получим

$$-\left[\frac{D\,\Delta t}{2\tau(\Delta r)^2}\left(1+\frac{\Delta r}{r_j}\right)c_{j+1}^{i+1}\right]+\left[1+\frac{k_1k_2\,\Delta t}{2\varepsilon}(1-q(i,j))+\right.$$
$$\left.+\frac{D\,\Delta t}{\tau(\Delta r)^2}\right]c_j^{i+1}-\left[\frac{D\,\Delta t}{2\tau(\Delta r)^2}\left(1-\frac{\Delta r}{r_j}\right)\right]c_{j-1}^{i+1}=c_j^i-$$
$$-\frac{k_1k_2t}{2\varepsilon}(1-q(i,j))c_j^i+\frac{D\,\Delta t}{2\tau(\Delta r)^2}\left[\left(1+\frac{\Delta r}{r_j}\right)c_{j+1}^i-\right.$$
$$\left.-2c_j^i+1-\frac{\Delta r}{r_j}\right)c_{j-1}^i\Big]. \qquad (39)$$

Это уравнение можно записать в общей форме базисного уравнения Кранка—Николсона:

$$-A_jc_{j+1}^{i+1}+B_jc_j^{i+1}-C_jc_{j-1}^{i+1}=D_j. \qquad (40)$$

Итеративное решение уравнения Кранка—Николсона неявным методом для каждого нового значения времени $i+1$ требует дальнейших расчетов. Во-первых, нужно определить значения следующих переменных для каждого значения j ($j=2, J$). Эти расчеты делаются последовательно в порядке увеличения j:

$$E_j=\frac{A_j}{B_j-C_j(E_{j-1})}, \qquad (41)$$

$$F_j=\frac{D_j+C_j(F_{j-1})}{B_j-C_j(E_{j-1})}. \qquad (42)$$

Затем рассчитывается будущая концентрация c_j^{i+1} последовательно для каждого значения j в порядке уменьшения j ($j=J, 2$):

$$c_j^{i+1}=E_jc_{j+1}^{i+1}+F_j. \qquad (43)$$

В данном случае c_{j+1} есть заданное граничное условие, $c_{J+1}=c_m$, а $E_{j=1}=1{,}0$ и $F_{j+1}=0$ вытекают из внутренних граничных условий.

Список литературы

1. Knaebel J. B. — «Trans. SME—AIME», 1972, v. 252, p. 154—1972, Jackling Lecture.
2. Fletcher J. B. — «Trans. SME—AIME», 1971, v. 250, p. 310.

3. Lewis A. E., Braun R. L. Trans. SME — AIME; presented 1972 AIME Annual Meeting, SME Preprint 72AS101.
4. Lewis A. E. Chemical Mining of Primary Copper Ores by Use of Nuclear Technology, in Proceedings of Symposium on Engineering with Nuclear Explosives, v. 2, American Nuclear Society, Conf. 700101, 1970.
5. Rabb D. D. — «Mining Engineering», 1964, v. 16, p. 48—52.
6. Warren I. H. — «Aust. J. Appl. Sci.», 1958, v. 9, p. 36.
7. Uhlig H. H. Corrosion Handbook, J. Wiley and Sons, N.—Y., 1958, p. 1146—1147.
8. Levenspiel O. Non—Catalytic Fluid—Solid Reactions, Chemical Reaction Engineering, J. Wiley and Sons, N.—Y., 1962, Ch. 12.
9. Bartlett R. W. — «Met. Trans.», 1971, v. 2, p. 2999.
10. Aitchison J., Brown J. A. C. The Log—Normal Distribution, Cambridge Univ. Press, Cambridge, Eng., 1963, p. 176.
11. Underwood E. E., Colcord A. R., Waugh R. C. Quantitative Relationships for Random Microstructures, in Ceramic Microstructures, R. M. Fulrath and J. A. Pask, ed., J. Wiley and Sons, N.—Y., 1968, Ch. I.
12. Perry J. H. (Editor). Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, N.—Y., 1950, p. 540.
13. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. Transport Phenomena, J. Wiley and Sons, N.—Y., 1960, p. 513.
14. Satterfield C. N. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1970.
15. Richtmyer R. D., Morton K. W. Difference Methods for Inital—Value Problems, Interscience publishers, N.—Y., 1967, p. 198—201.
16. Crank J. The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, L., 1956, p. 189.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕМЕНТАЦИИ

Х. Барт, В. Ганс, О. Наке[1] (*H. Bart, W. Gans, O. Knacke*)

В течение многих лет цементацию считают электрохимическим процессом. В соответствии с теорией локальной электрохимической ячейки [1] при цементации происходит катодное выделение более электроположительного металла и анодное растворение менее электроположительного металла. Примером может служить реакция

$$\begin{array}{r} 2Ag^+ + 2e_{Ag} \rightarrow 2Ag \\ Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e_{Cu} \\ \hline 2Ag^+ + Cu + 2e_{Ag} \rightarrow 2Ag + Cu^{2+} + 2e_{Cu}. \end{array} \qquad (1)$$

Электроны в суммарной реакции не сокращаются, так как они не имеют одинакового электрохимического потенциала ни в открытой, ни в закрытой цепях [2]. Цементация жидкой амальгамой происходит не по механизму локальной коррозии, а скорее через

[1] Технический университет, Аахен, ФРГ.

смешанный электрохимический потенциал. Обменная реакция типа

$$2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}, \qquad (2)$$

которую часто приводили ранее в литературе [3], не должна зависеть от электрохимического потенциала. Однако, по-видимому, такой механизм экспериментально не подтвержден.

В некоторых случаях цементацию можно описать как реакцию первого порядка относительно концентрации ионов положительного металла, в которой скорость процесса определяется скоростью граничной диффузии этого компонента. Однако Центнершвер [3] подчеркивает, что порядок реакции нельзя использовать в качестве доказательства механизма реакции. Имеются также процессы цементации с большой энергии активации. В этих случаях диффузия не может быть фактором, определяющим скорость процесса [4].

Эксперименты по изучению скорости цементации позднее усовершенствовали, использовав методику вращающегося диска [5]. Однако результаты этих экспериментов трудно использовать на практике, так как в промышленных условиях процессы цементации, например цементации цинковым порошком [6], протекают в иных гидродинамических условиях. Кроме того, наряду с цементацией одновременно могут идти другие реакции, такие например, как коррозия под действием растворенного кислорода [6] или образование твердых сплавов [7].

Используя методику Кудрика и Келлогга [8], исследовавших электрохимический характер цианидного выщелачивания золота, Рикард и Фурстенау [9] сделали расчет скорости цементации меди железом, исходя из результатов раздельного определения анодной и катодной поляризации железа и меди соответственно. Работа [9] является основной в исследованиях кинетики процесса цементации.

При цементации, как и при электроосаждении, происходит образование зародышей кристаллизации и рост кристаллов. Оба процесса чувствительны к пересыщению и адсорбции. Адсорбция в различной степени понижает свободную поверхностную энергию различных граней кристаллов и влияет поэтому на форму и размеры кристаллов и скорость зародышеобразования на поверхности или в объеме [10]. При образовании дендритов характерно пересыщение раствора вблизи фазовой границы кристалл—раствор [11].

В Техническом университете Аахена для выяснения кинетики цементации была проведена экспериментальная работа, предварительные результаты которой приведены в данном докладе.

Изучение форм роста кристаллов

Авторы проводили опыты по цементации серебра медью без перемешивания в кислых растворах, содержащих 0,002 М Ag_2SO_4,

0,05 М $CuSO_4$ и 1 М H_2SO_4. На рис. 1 показаны осадки серебра на ранних стадиях цементации, т. е. приблизительно через 3 и 9 мин. Цементация происходила при 40° С. Полагают [5], что начальные стадии цементации представляют особый интерес. На микрофотографиях ясно видно, что в начале процесса происходит образование дендритов.

Дендритный рост кристаллов отличает этот процесс от процесса выделения серебра из цианидных растворов. В последнем случае

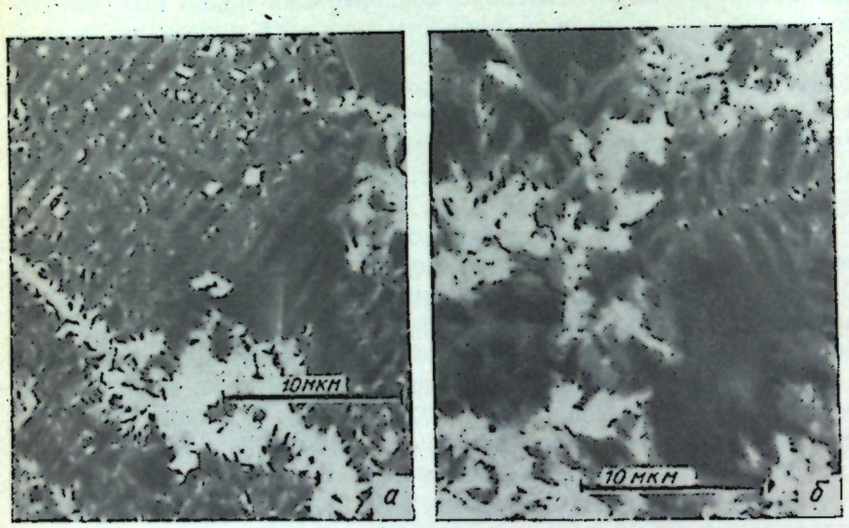


Рис. 1. Дендритные отложения серебра на меди. Эквивалентная средняя толщина плотного металла 1000 Å (*а*) и 3000 Å (*б*). ×3000

никаких признаков образования дендритов не наблюдается. Однако, если образцы перенести из цианидного раствора в сернокислый или азотнокислый раствор, снова начнется дендритный рост. Это может быть связано с пористостью серебра, осаждаемого из цианидных растворов. По-видимому, это согласуется и с данными работы [12], согласно которым скорость цементации в кислых растворах значительно выше, чем в цианидных растворах. Дендритный рост, несомненно, приводит к более высоким скоростям цементации.

Если цементация в невозмущенных растворах происходит в течение нескольких часов, то образуются волосяные кристаллы, толщина которых составляет несколько микрометров и длина — несколько миллиметров. Аналогичные наблюдения были сделаны для катодного осаждения серебра из нитратных растворов. Это явление было объяснено соответствующими теоретическими положениями [13, 14].

На рис. 2 показаны осадки кадмия на цинке, полученные из нейтрального раствора, содержащего 0,005 М $CdSO_4$ без перемешивания. Дендриты не обнаруживаются, количество пористого цементированного кадмия соответствует около 5000 Å плотного металла.



Рис. 2. Отложение кадмия на цинке. Эквивалентная средняя толщина 5000 Å. ×3000

Растворение тонких слоев металла при цементации и окислении

Обычный метод измерения скорости цементации заключается в анализе растворов и определении скорости их обеднения. Однако при исследовании использовали методику, основанную на растворении тонкого слоя менее электроположительного металла. Это позволило проследить за самыми ранними стадиями цементации при толщине слоя менее положительного металла, равной < 50 Å. Для осаждения тонкого плотного и гладкого слоя меди в раствор $CuSO_4$ при перемешивании вводили электрод, представляющий собой платиновую проволоку толщиной 0,5 мм и длиной 7 мм, впаянную в стекло. Платиновый электрод с осажденным на нем слоем меди затем переносили в перемешиваемый раствор, содержащий серебро. При цементации электрод имел потенциал меди. Потенциал измеряли относительно стандартного водородного электрода. При исчезновении последних следов металлической меди потенциал электрода резко возрастал и становился равным потенциалу серебра. Время скачка потенциала регистрировали автоматически.

На рис. 3 приведены типичные кинетические кривые, полученные описанным методом. Они свидетельствуют о непрерывном увеличении скорости цементации. Мгновенные скорости цементации в любой данный момент можно определить дифференцированием кривых скорости.

С помощью такого же метода изучили процесс растворения металла под действием кислорода. На рис. 4 приведены кривые, характеризующие окисление цементированного кадмия и электроосажденного цинка и кадмия. Очевидно, что цементированный кадмий реагирует с кислородом быстрее, чем электроосажденный металл. Это может быть объяснено пористой структурой цементированного металла (см. рис. 2).

На рис. 4 показана линейная зависимость скорости окисления металла от содержания кислорода в растворе. Кривая *1* характеризует случай комбинированной реакции цементации кадмия

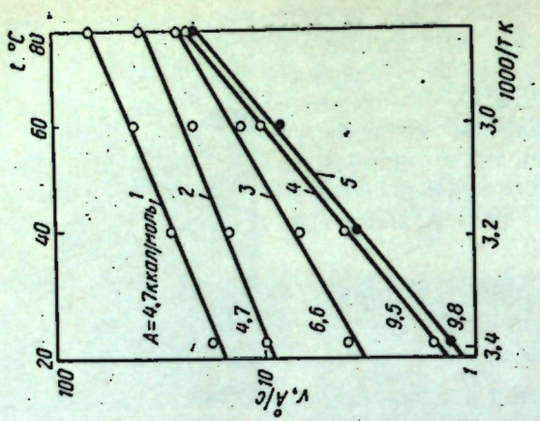


Рис. 5. Кривые Аррениуса, характеризующие скорость комбинированной реакции цементации и окислительного растворения меди v в растворах, содержащих серебро:
1 — 0,001M Ag_2SO_4; *2* — 0,0005M; *3* — 0,0002M; *4* — 0,00005M; *5* — Cu + O_2.

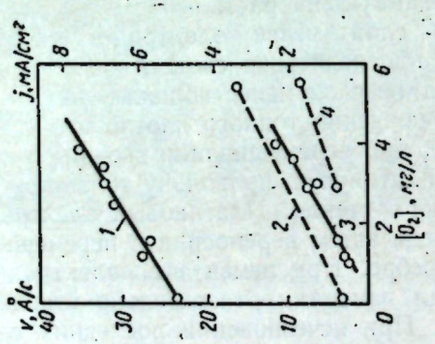


Рис. 4. Зависимость скорости окисления кадмия и цинка v от концентрации кислорода в растворе: *1* — Zn + Cd^{2+} + O_2; *2* — Zn + O_2; *3* — цементация Cd + O_2; *4* — электроосаждение Cd + O_2.

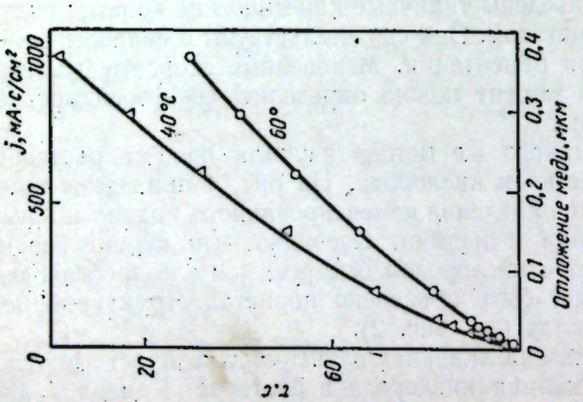


Рис. 3. Типичные кинетические кривые растворения тонких слоев металла

цинком и окисления цинка кислородом. Скорость комбинированной реакции, по-видимому, складывается из скоростей составляющих реакций.

Кадмий, находящийся в контакте с цинком, катодно защищен от окисления растворенным кислородом. Если такой контакт нарушается, например, в результате механического отделения или вытеснения цинка при цементации, начинается окисление кадмия растворенным кислородом. Этим объясняется на практике растворение в некоторых случаях кадмия, выделенного цементацией, после того как израсходуется весь цинк.

На рис. 5 представлена серия кривых Аррениуса, характеризующих скорость комбинированной реакции цементации и окисления меди в растворе сульфата серебра, насыщенном воздухом при различных концентрациях Ag_2SO_4. Приведена также кривая окисления меди, без одновременной цементации серебра. Энергия активации данной реакции, равная ~10 ккал/моль, свидетельствует о том, что скорость процесса не может определяться диффузией. При увеличении концентрации серебра в растворе реакция цементации начинает преобладать, в то время как скорость реакции окисления остается постоянной. Это сопровождается постепенным уменьшением энергии активации.

Электродная поляризация

Согласно теории локальной коррозионной ячейки, максимальная скорость цементации, например серебра медью, должна соответствовать силе тока, переносимого ионами серебра при определенных концентрациях раствора, перемешивания, температуры и потенциала пары Ag—Cu. Последний должен быть близок к равновесному потенциалу меди. Это было показано Рикардом и Фурстенау [9] для системы Cu—Fe.

Для получения точных количественных корреляций между плотностью катодного тока и скоростью цементации (практически в тех же химических и физических условиях) описанные выше эксперименты по измерению скорости цементации были дополнены опытами по осаждению серебра после окончания цементации при наложении на электрод внешнего потенциала приблизительно до 900 мВ. Опыты проводили следующим образом. После окончания цементации потенциал электрода повышали до 900 мВ. При этом все цементированное серебро растворялось. После этого потенциал постепенно уменьшали до равновесного потенциала серебра ε°_{Ag}. Потенциал продолжали уменьшать и далее, измеряя при этом силу катодного тока. Ход эксперимента показан на рис. 6; предельная плотность тока $i^{\circ}_{Ag^+}$ в данных условиях составила 7 мА/см². Это значение плотности тока можно сопоставить со скоростью цементации, выраженной в единицах эквивалентной плотности тока $i^{\circ}_{Ag^+}$ (см. рис. 3), найденной ранее в ходе того же эксперимента. В каждом случае скорость цементации оказывалась

меньше катодного тока. Это показывает, что часть поверхности недоступна для цементации, т. е. не является местом стока катодного тока. Это явление в настоящее время изучается.

Было проведено несколько экспериментов с циклическим изменением потенциала платинового электрода в пределах ниже равновесного потенциала меди ε°_{Cu} и выше равновесного потенциала серебра с использованием потенциостатического метода. Для изменения потенциала во времени применяли функциональный генератор с треугольной формой выходного напряжения. На рис. 6 представлены записанные двухкоординатным самописцем кривые изменения тока в зависимости от наложенного потенциала.

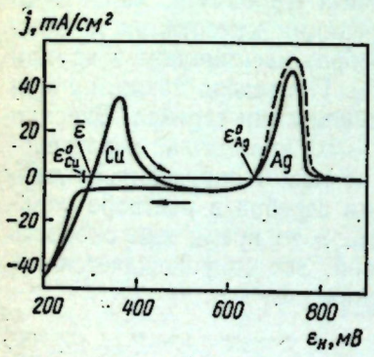


Рис. 6. Определение предельной плотности анодного тока j, $j^{\circ}_{Ag^+}$=7 мА/см²

Если начать цикл с высокого потенциала, катодный ток выделения серебра начинается при обратимом потенциале серебра ε°_{Ag}. При достижении потенциала меди начинается также выделение меди. В то же время происходит цементация серебра уже выделившейся медью. При обратном изменении потенциала при $\bar{\varepsilon}$ анодный ток меди равен катодному току серебра. Этот процесс определяет стационарный потенциал гетерогенного электрода Cu—Ag. Величина этого потенциала зависит от кинетических условий в ячейке. Так, при прекращении перемешивания и, следовательно, при уменьшении катодного тока серебра потенциал $\bar{\varepsilon}$ сдвигается в сторону более низких значений. Наблюдается изменение $\bar{\varepsilon}$ от 310 мВ при перемешивании до 302 мВ в растворе без перемешивания; значение ε°_{Cu} при этом было равно 290 мВ.

При повышении потенциала происходит растворение меди. После растворения меди (второй пик на рис. 6) начинается растворение серебра.

Ход эксперимента можно изменить, отключив функциональный генератор при достижении потенциала $\bar{\varepsilon}$. В этом случае при постоянном потенциале $\bar{\varepsilon}$ медь растворяется только в результате процесса цементации. Через некоторое время потенциал резко изменяется до величины ε°_{Ag}, как это было указано выше при описании измерений скорости цементации. При последующем повышении потенциала (при включении функционального генератора) наблюдается более высокий пик Ag. Он показан на рис. 6 пунктирной линией. Увеличение количества выделенного серебра обусловлено дополнительным осаждением в процессе цементации. Однако следует отметить, что анодный пик серебра возникает из-за иного характера анодного растворения дендритов.

Применение функционального генератора, по-видимому, удобно для проведения полуколичественных опытов по изучению влияния изменяющихся в широких пределах параметров процесса в сравнительно небольшие промежутки времени.

Из рис. 6 следует также, что цементация происходит не только при потенциале $\bar{\varepsilon}$, но и при более высоких потенциалах, вплоть до ε°_{Ag}, параллельно с анодным растворением меди. Это экспериментально подтверждено для цементации меди железом и серебра медью в азотнокислых растворах.

На практике считается, и это же вытекает из термодинамических соображений, что более положительный металл на аноде не должен растворяться при электролизе, а должен оставаться в виде шлама. Однако наблюдения, сделанные авторами данной статьи, указывают на возможность осаждения более положительного металла из раствора на анод.

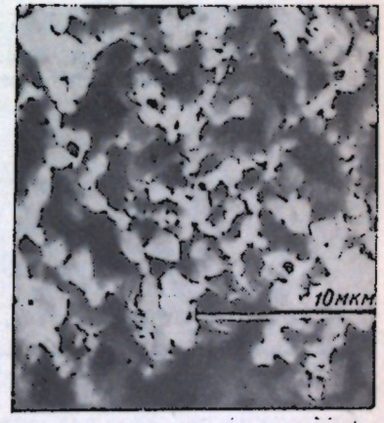


Рис. 7. Отложения серебра на меди при высоком электродном потенциале, ×3000

При цементации серебра медью из сульфатных растворов наблюдается аномальное поведение. Ожидали, что цементация не будет происходить при потенциалах выше ε°_{Ag}, однако она была замечена в следующих воспроизводящихся экспериментах. На серебряной проволоке механически закрепляли тонкую медную фольгу. Полученный таким образом электрод помещали в раствор серебра или меди. При увеличении потенциала проволоки происходит анодное растворение серебряной проволоки и в то же время цементационное выделение серебра на медной пластинке. При оптическом наблюдении выделившегося цементационного серебра обнаружены как дендритный, так и другие типы роста кристаллов (рис. 7). Это связано, по-видимому, с взаимодействием в системе анодных защитных слоев и, возможно, пористого сульфата серебра (цементация в сульфатных растворах отличается от цементации в нитратных растворах). Для изучения этого явления необходимы дополнительные эксперименты.

Список литературы

1. Wadsworth M. E. — «Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.»,, 1969, v. 245, p. 1381—1394.
2. Knacke O., Krahe J., Weber R. — «Z. Physik. Chem.», 1969, v. 67, p. 194—202.
3. Centnerszwer M., Heller W. — «Z. Physik. Chem.», 1932, v. A 161, p. 113—128.
4. Mac Kinnon D. J., Ingraham T. R. Can. Metall Quarterly, v. 9, p. 443—448.

5. Strickland P. H., Lawson F. — «Proc. Aust. Inst. Min. Met.», 1970, No. 236, p. 25—34; 1971, No. 237, p. 71—79.
6. Enzfelder H. Berg- und Hüttenmannische Monatshefte, 98. Jahrg. 1953, p. 227—234.
7. Fisher—Bartel K. C., Lange A., Schwabe K. — «Electrochimica Acta», 1969, v. 14, p. 829—844.
8. Kudryk V., Kellogg H. H. — «J. of Metalls», 1954, p. 541—549.
9. Rickard R. S., Fuerstenau M. C. — «Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.», 1968, v. 242, p. 1487—1493.
10. Knacke O., Stranski I. N. — «Z. Eletrochem.», 1956, v. 60, p. 816—822.
11. Hille M., Rau H., Schlipf J. — «Z. Electrochem.», 1959, v. 63, p. 283—287.
12. Hahn E. A., Ingraham T. R. — «Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.», 1967, v. 239, p. 1895—1900.
13. Fischer H. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer—Verlag, 1954.
14. Vetter K. J. Elektrochemiche Kinetik, Springer—Verlag, 1961, p. 554.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ

Т. Балберижский,[1] *Л. Ибагос*[2] (*T. Balberyszki*, *L. Ibagos*)

Сравнение рабочих параметров ванн для непрерывной цементации меди на различных заводах позволило обнаружить существенное различие конструктивных параметров этих ванн [1, 2]. Так, например, производительность цементационных установок (в килограммах осажденной меди на кубический метр объема ванн) на разных заводах находится в пределах от 4,0 до 64 кг/м³. Время пребывания раствора в цементационных ваннах, по опубликованным данным, составляет от 60 мин до 12 ч, а масса осажденной меди — от 2,85 до 178 кг в расчете на линейный метр ванны.

Ниже приведены производственные показатели установок непрерывной цементации меди для разных заводов.

Масса меди на единицу объема ванн, кг/(м³·сут.)	6,14	15,2	5,33	3,94	48	8,88	32	39,8	64
Общее время пребывания, мин	195	50	78	875	88	181	61	69	40
Масса меди на единицу длины ванн, кг/(м·сут.)	2,85	9,29	13,38	10,14	44,6	19,9	70,7	118	178

Различие показателей нельзя объяснить неточностью опубликованных данных. Следует считать, что эти данные правильно отражают условия работы различных установок и что значительный их разброс объясняется различными конструктивными параметрами установок. Методы проектирования установок — эмпирические и основаны на экстраполяции эксплуатационных данных уже работающих установок применительно к новым условиям и требованиям. Из-за отсутствия необходимой информации при проектировании процессов не учитываются сложные взаимодействия таких рабочих параметров, как объемный расход, начальная концентрация сульфата меди в растворе и скорость реакции. Именно скоростью реакции определяется необходимое время пребывания раствора в ванне и общий объем реактора (ванн). Аналогичным образом общая концентрация меди в исходном растворе не только определяет производительность (при данном расходе дает определенный выход осажденной меди), но является одновременно и кинетическим параметром, определяющим скорость реакции. Любой метод расчета при проектировании, не учитывающий эти факторы, будет приводить к несогласованности и большому разбросу рабочих параметров. В данном докладе освещается материал, являющийся частью широкого изучения теории и практики цементации. Авторы сделали попытку исследовать влияние различных параметров на процесс цементации в промышленных условиях. Данные этого исследования могут послужить основой для промышленного проектирования.

[1] Бразилия; [2] Колумбия.

Вывод основного уравнения

Скорость реакции цементации на твердой поверхности может быть выражена соотношением

$$dn/dt = k_s f(c), \qquad (1)$$

где $f(c)$ — некоторая функция концентраций ионов и молекул, участвующих в реакции цементации; k_s — коэффициент, известный как константа скорости реакции.

С достаточной степенью точности k_s можно рассчитать по уравнению

$$k_s = Ae^{-E_a/RT}, \qquad (2)$$

где A — частотный коэффициент; E_a — энергия активации, проявляющаяся по температурной зависимости k_s.

Коэффициент k_s не зависит от концентрации и является свойством реагирующей поверхности. Этот коэффициент очень редко совпадает с константой скорости реакции, определенной в результате многочисленных исследований кинетики реакций цементации. Эти исследования, выполненные в последние годы, позволили установить, что кажущаяся константа скорости реакции зависит по крайней мере от двух параметров системы: начальной концентрации раствора и характеристической скорости. Причем величина константы скорости либо увеличивается, либо уменьшается в ходе реакции.

Большинство исследователей объясняют увеличение или уменьшение константы скорости изменением свойств реагирующей поверхности. Уодсворт [3] предполагает, что увеличение площади катодной поверхности должно приводить к кажущемуся увеличению k. Фон Ганн и Ингрехем [4], изучившие ряд реакций цементации, объясняют увеличение константы скорости общим увеличением площади поверхности и в зависимости от начальной концентрации различной морфологией выделяющегося металла. Стрикланд и Лаусон [5] дают другое объяснение. Они считают, что скорость реакции цементации определяется только массопередачей ионных форм из объема раствора к реакционной поверхности, поэтому изменения площади поверхности или ее катодной части не могут привести к изменениям скорости реакции. Они полагают, что увеличение скорости обусловлено появлением микротурбулентностей внутри граничного слоя, что приводит к увеличению массопередачи. Микротурбулентность возникает из-за появления шероховатостей на поверхности, а последние появляются лишь после осаждения некоторого количества металла.

Разумеется, массопередача через межфазную границу оказывает большое влияние на кинетику реакции цементации, особенно в области, где скорость определяется массопередачей. Однако, если скорость осаждения металла на поверхности связывать только с гидродинамическими условиями в системе — это значит сильно упрощать проблему. При тщательном анализе кинетики реакции цементации нельзя игнорировать тот факт, что реакции цементации — это электрохимические реакции со всей присущей таким реакциям сложностью электрохимической кинетики. Диффузия ионов к реагирующей поверхности может определить скорость процесса, и на скорость диффузии оказывают влияние условие на поверхности. Концентрации гидратированных ионов в граничной области зависят от времени и расстояния от поверхности. Эти концентрации в ходе реакции изменяются от нуля до некоторого конечного значения.

На плотность обменных токов восстановительной и окислительной реакции, которая определяет кинетику реакции, влияет как изменение концентраций, так и изменение условий на поверхности, на которой реакции протекают. Поэтому активность железной подложки должна сильно отличаться от активности медной подложки, и скорость цементации меди на железе должна изменяться по мере того, как поверхность железа будет покрываться слоем меди. Степень изменения зависит от специфических условий. Возможно, что в пределах ошибок эксперимента можно пренебречь влиянием указанных факторов, если условия протекания реакций изменяются незначительно. Однако в общем случае можно принять, что коэффициенты массопередачи и кажущиеся константы скорости реакций зависят от параметров системы и что реакции протекают непосредственно в кинетической области. Такой подход позволяет снять требование об изменении условий протекания реакций в узких пределах и найти общее выражение для скорости реакций цементации.

Приняв для поверхности условия стационарного режима, можно приравнять скорость реакции на поверхности железа [см. уравнение (1)] к диффузионному потоку ионов меди из объема раствора к поверхности.

Диффузионный поток на единицу поверхности определяется соотношением

$$\frac{dn}{dt} = -D\frac{dc}{dx}, \tag{3}$$

где D — коэффициент диффузии реагирующих ионов; $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации в направлении, нормальном к поверхности.

Это выражение закона Фика является приближением и справедливо для изотермических процессов и независимой диффузии. Удобно принять, что концентрация изменяется только в слое толщиной δ, примыкающем к реакционной поверхности. Толщина слоя определяется соотношением

$$\delta = D/\beta, \tag{4}$$

где β — коэффициент массопередачи, выражающий интенсивность транспорта через слой.

Примем концентрацию ионов на расстояние $x > \delta$, равную концентрации в объеме c^0, а при $x = 0$, т. е. на реагирующей поверхности c'. Тогда уравнение (3) можно записать следующим образом:

$$dn/dt = \beta\,[c^0 - c'] \tag{5}$$

и в предположении стационарного режима

$$\beta\,[c^0 - c'] = k_s f(c). \tag{6}$$

Для реакции первого порядка на поверхности

$$\beta\,[c^0 - c'] = k_s c'. \tag{7}$$

Уравнение (7) можно решить относительно c' — концентрации на поверхности:

$$c' = \frac{\beta}{k_s + \beta} c^0. \tag{8}$$

Тогда уравнение (5) можно переписать в следующем виде:

$$dn/dt = k^* c^0, \tag{9}$$

где

$$k^* = k_s\beta/k_s + \beta. \tag{10}$$

Важно отметить, что концентрация на поверхности c' и кажущаяся константа скорости реакции первого порядка зависят от кинетического механизма реакции и от общей концентрации в рас-

творе. Для макроскопической системы, в которой площадь поверхности реагирующего твердого вещества равна S, а объем реагирующего раствора V, скорость цементации на единицу объема раствора равна

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k'\beta S}{S + k'V} c, \tag{11}$$

где k' — эффективная константа скорости реакции, отнесенная к единице объема раствора.

Интегрируя уравнение (11), получим:

$$c/c_0 = e^{-kt}, \tag{12}$$

где

$$k = \frac{k'\beta S}{\beta S + k'V}, \tag{13}$$

c_0 — начальная концентрация в растворе при $t = 0$.

Если $k' \gg \beta$, то уравнение (11) упрощается до

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\beta S}{V} c \tag{14}$$

и

$$c/c_0 = e^{-\beta \frac{S}{V} t}. \tag{15}$$

Однако следует отметить, что ни β, ни S не являются постоянными. Обе эти величины зависят от концентрации в объеме раствора, а β зависит еще и от характеристик потоков. Это становится ясным, если принять во внимание, что на массопередачу влияет концентрация на поверхности, которая в свою очередь определяется концентрацией в объеме раствора и скоростью потока. Зависимость площади поверхности от концентрации качественно установлена экспериментальными работами [4, 6]; показано, что уменьшение начальной концентрации приводит к образованию мелкозернистых осадков и, следовательно, к увеличению площади открытой поверхности. Положим, что зависимость площади поверхности от начальной концентрации определяется функцией

$$S = F(c_0) \tag{16}$$

и зависимость β от концентрации и гидродинамических условий — выражением

$$\beta = \beta' c_0^n U^m, \tag{17}$$

где β', n и m — постоянные, а U — переменная, характеризующая гидродинамические условия вне реагирующей поверхности.

Перепишем уравнение (15):

$$c/c_0 = \exp\left\{-\beta' c_0^n U^m \frac{F(c_0)}{V} t\right\}. \tag{18}$$

Для данных условий уравнение (18) имеет форму уравнения первого порядка.

$$\log c/c_0 = k''t. \tag{19}$$

Экспериментально найденные значения k'' зависят от начальных концентраций и гидродинамических условий. Если изменения площади поверхности в зависимости от концентрации (и времени) оказывают экспериментально необнаруживаемое влияние на протекание реакции и если коэффициент массопередачи мало зависит от поверхностных явлений, то для данной гидродинамической системы экспериментально найденные значения k'' не будут зависеть от переменных факторов процесса. В реакциях цементации такие случаи встречаются не часто.

Для того чтобы применить уравнение (18) к реактору непрерывной цементации, примем V равным объему реагирующего с железом раствора и допустим, что гидродинамические характеристики определяются объемным расходом Q. Если принять условия вытеснительного потока, то объемное время для реактора

$$\bar{t} = V/Q. \tag{20}$$

Для N последовательных реакторов общий объем раствора равен $N \cdot V$, а общая площадь поверхности реагирующего железа $NF(c_0)$. Подставляя это выражение в уравнение (18), получим

$$c/c_0 = \exp\left\{-\beta c_0^n Q^m F(c_0) \frac{N}{Q}\right\}. \tag{21}$$

При расчете реакторов принято иметь дело с безразмерной степенью превращения, а не с концентрациями. В цементационной установке степень превращения, т. е. коэффициент извлечения, выражается следующим образом:

$$\eta = c_0 - c/c_0, \tag{22}$$

где c_0 — начальная концентрация в исходном растворе; c — концентрация в отработанном растворе на выходе из N-ного реактора. Поэтому

$$1 - \eta = \exp\left\{-\beta c_0^n Q^m F(c_0) \frac{N}{Q}\right\}. \tag{23}$$

Для данных Q и c_0 уравнение (23) можно переписать в виде

$$\log(1 - \eta) = -K \frac{N}{Q}, \tag{24}$$

где K — коэффициент осаждения, определяющий эффективность осаждения и учитывающий отклонения от идеального поведения.

$$K = \frac{-\beta c_0^n Q^m F(c_0)}{2{,}303}. \tag{25}$$

Величина K зависит от Q и c_0.

Уравнение (24) можно использовать при расчете реакторов для определения общего объема ванн, необходимого для достижения заданной степени извлечения при любом объемном расходе Q. Если V_t — общий объем, то согласно уравнению (24)

$$V_t = -\frac{VQ}{K}\log(1-\eta). \qquad (26)$$

Поскольку расчет общего объема основан на допущении вытеснительного потока в ваннах, нужно ввести поправку на перемешивание. Степень перемешивания связана с величиной критерия Пельтье D/uL, где D — аксиальный коэффициент дисперсии, u — линейная скорость потока, L — длина ванны [7]. Если площадь поперечного сечения ванны мала по сравнению с общей длиной ванны, то истинный объем, необходимый для достижения заданного коэффициента извлечения, будет отличаться не более, чем на 10—15% от объема, рассчитанного в предположении вытеснительного потока.

Методика эксперимента

Из уравнения (24) вытекает экспериментальная методика определения коэффициента извлечения. Зависимость $\log(1-\eta)$ от N/Q должна представлять собой прямую линию с отрицательным наклоном k.

Для определения коэффициента извлечения была изготовлена модель каскада непрерывной цементации из шести ванн. Ванны выполнены из оргстекла, ширина их равна 102 мм, длина 572 мм, глубина 127 мм. Для съема раствора имеется несколько выводных отверстий диаметром 6,4 мм, расположенных на различных уровнях по высоте ванны. Ванны расположены с уклоном 0,02. Все ванны последовательно соединены тигоновыми трубками, и раствор протекает через них самотеком. В первую ванну из бака постоянного напора с постоянным объемным расходом подается исходный раствор. Отработанный раствор, выходящий из последней ванны, собирается в хвостовой бак. На выходе каждой ванны имеются краны для отбора проб.

Раствор сульфата меди был приготовлен из технического медного купороса и дистиллированной, но не деионизованной воды. pH растворов корректировали серной кислотой.

Полоски железа толщиной 0,874 мм, длиной 150 мм и шириной 6 мм были свернуты в спирали длиной приблизительно 40 мм. Каждую спираль взвешивали, и по ее размерам рассчитывали площадь поверхности. До начала каждого опыта спирали промывали трихлорэтиленом и ацетоном для удаления с поверхности смазки масла.

Для того чтобы потоки были равномерными и однородными, в каждую ванну укладывали только один слой спиралей: продольными осями параллельно длине ванны. Слив из ванны устанавливали так, чтобы раствор в каждой ванне покрывал всю поверхность спиралей. После того как спирали очистили, взвесили и уложили в каждую ванну, ванны заполнили исходным раствором до уровня слива и установили определенный расход раствора из напорного бака. Начальное значение pH раствора во всех опытах составило 2,0. Температуру поддерживали между 24 и 26° С. Через определенные промежутки времени из каждой ванны отбирали пробы раствора. Их анализировали на содержание меди и железа. Каждый опыт продолжался 2 или 3 ч после того, как в каждой ванне устанавливался стационарный режим. Общая продолжительность опыта составляла до 18 ч и зависела от концентрации раствора и его расхода. В конце каждого опыта раствор опускали через фильтр, осажденную медь извлекали, сушили с непрореагировавшим железом и взвешивали. Некоторые образцы цементированной меди отсеивали и анализировали на содержание меди.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены графики зависимости $\log(1-\eta)$ от N/Q для различных объемных расходов и различных начальных концентраций меди. В соответствии с уравнением (24), графики представляют собой прямые линии, хотя иногда наблюдаются отклонения от прямых линий.

В табл. 1 приведены величины коэффициента осаждения для цементационной системы из четырех ванн.

Таблица 1

КОЭФФИЦИЕНТ ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ЧЕТЫРЕХ ВАНН

Объемный расход, см³/мин	Время пребывания в ванне, мин	Коэффициент осаждения при c_0, г/л			
		2,0	5,0	6,5	10,0
15	66,7	98,30	99,95	99,97	99,81
45	22,2	91,60	99,97	99,98	99,64
65	15,4	93,10	99,74	99,99	99,67
90	10,5	63,80	93,65	94,90	81,80

Как следует из данных табл. 1, эффективность извлечения в такой системе при указанном объемном расходе очень высока при всех начальных концентрациях. Это затрудняет во многих случаях анализ отработанного раствора и, вероятно, приводит к увеличению аналитической ошибки в сторону занижения значений c/c_0. На рис. 2 приведены кумулятивные коэффициенты извлечения для системы из четырех ванн в зависимости от времени пребывания растворов в ваннах для различных начальных концентраций.

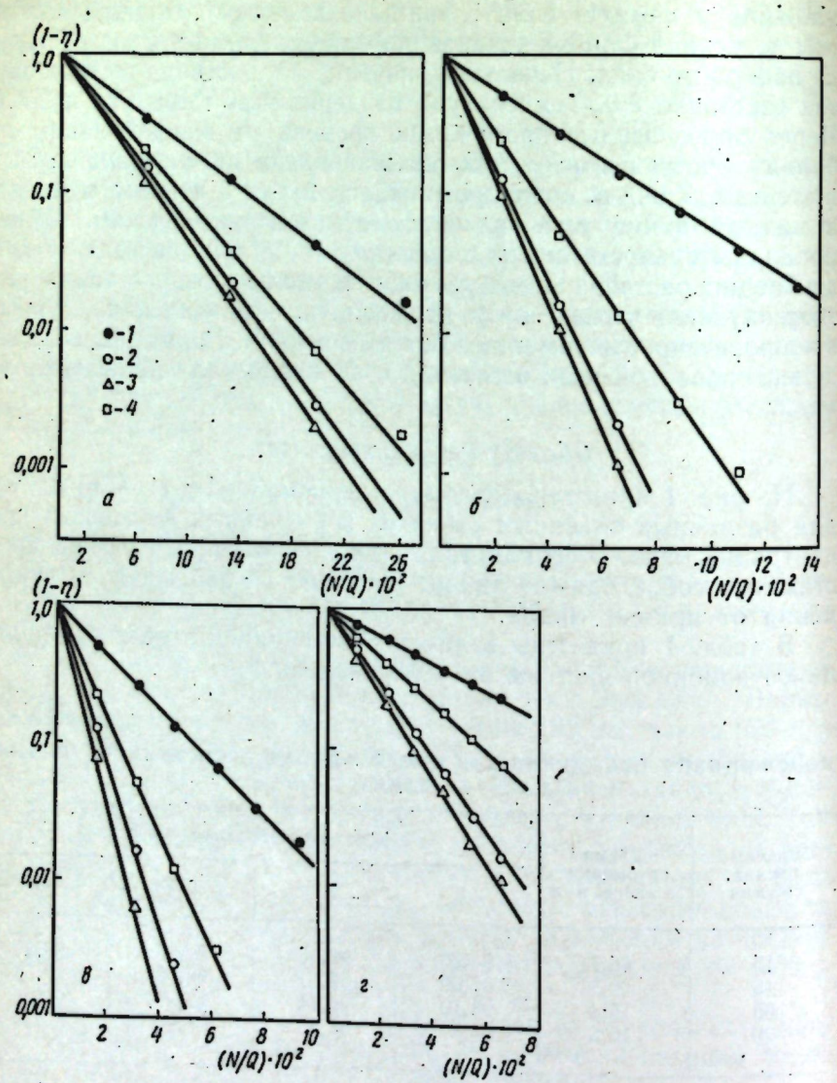


Рис. 1. Зависимость log (1 — η) от N/Q при различной начальной концентрации и различном Q:
а — Q = 15 см³/мин; *б* — Q = 45 см³/мин; *в* — Q = 65 см³/мин; *г* — Q = 90 см³/мин;
1 — C_0 = 2,0 г/л; *2* — 5,0 г/л; *3* — 6,5 г/л; *4* — 10,0 г/л

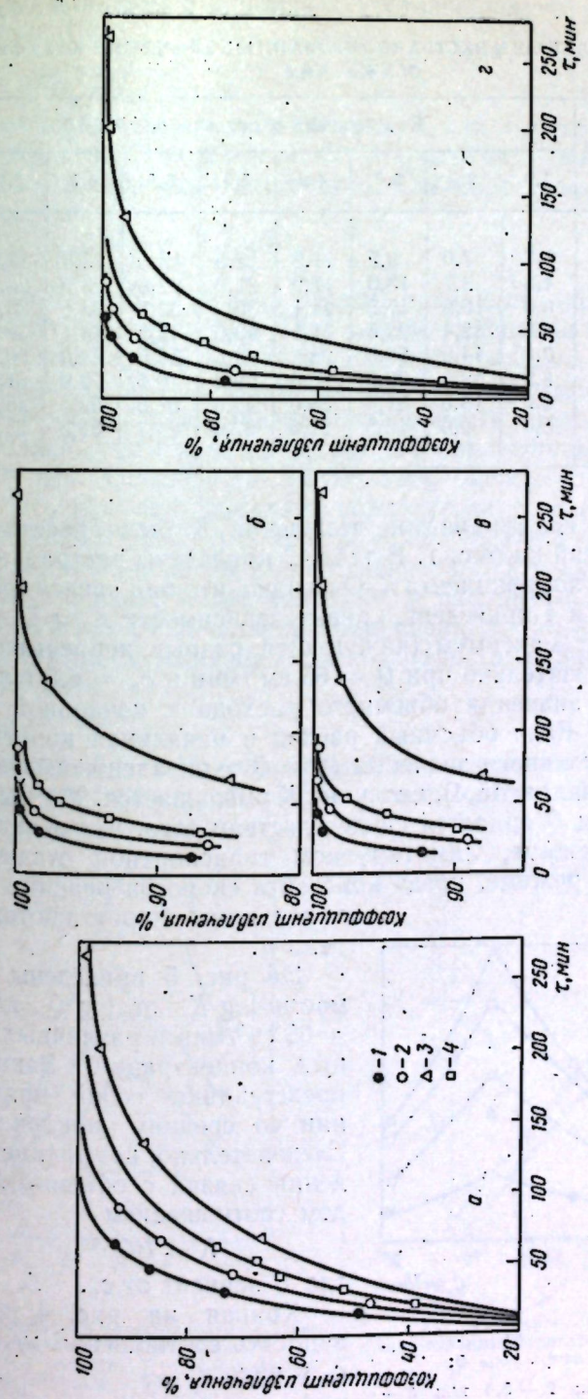


Рис. 2. Влияние времени пребывания раствора в ванне на коэффициент извлечения:
а — c_0 = 2,0 г/л; *б* — 5,0 г/л; *в* — 6,5 г/л; *г* — 10,0 г/л

Таблица 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ЭКСТРАПОЛИРОВАННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ОСАЖДЕНИЯ K

Объемный расход Q, см³/мин	Коэффициент осаждения при c_0, г/л								
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	6,5	8,0	10,0
15	3,7	7,0	9,2	11,3	12,5	13,5	13,6	13,0	10,7
25	4,5	8,7	13,0	17,0	21,0	22,8	23,0	20,0	15,5
35	6,0	10,5	17,5	24,1	30,3	33,5	33,5	30,0	21,5
45	6,5	12,4	22,5	31,5	40,5	43,5	44,1	39,2	28,2
55	7,0	14,0	27,5	28,1	49,5	56,5	58,0	50,0	34,0
65	8,5	19,0	32,0	45,6	59,0	70,5	72,0	61,0	42,0
75	6,0	13,5	24,6	35,0	45,5	51,5	52,5	45,0	31,0
90	5,0	9,6	15,5	22,0	27,0	29,7	31,5	25,5	25,5

Величины коэффициентов осаждения K были рассчитаны по наклонам линий на рис. 1. В табл. 2 приведены экстраполированные значения коэффициента K. Очевидно, что они зависят от Q и c_0.

На рис. 3 и 4 приведены кривые зависимости K от Q и c_0. Эти кривые имеют максимум (кажущийся разрыв непрерывности на рис. 3) приблизительно при $Q = 65$ см³/мин и $c_0 = 6{,}5$ г/л. Это — оптимальные значения объемного расхода и начальной концентрации меди. Если объемный расход и начальная концентрация больше оптимального значения (для Q эквивалентное время пребывания составляет 15,4), величина K уменьшается. Уменьшение K с увеличением Q является свидетельством того, что реакция происходит в режиме, лимитируемом транспортной стадией, или в смешанном режиме, когда константа скорости реакции зависит от величины скорости потока в степени n.

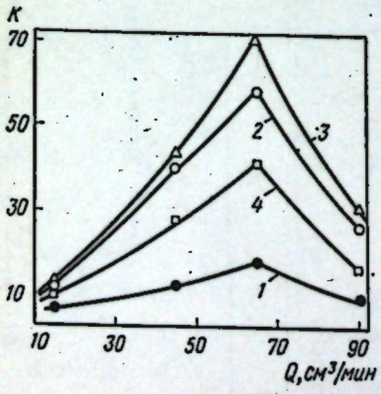


Рис. 3. Зависимость коэффициента осаждения K от расхода Q:
1 — $C_p = 2{,}0$ г/л; *2* — 5,0 г/л; *3* — 6,5 г/л; *4* — 10,0 г/л

На рис. 5 приведены зависимости $\log K$ от $\log Q$ для $Q = 65$ см³/мин и различных начальных концентраций. Зависимости представляют собой прямые линии со средним наклоном 1,15. Следовательно, коэффициент осаждения связан с объемным расходом соотношением

$$K = BQ^{1,15}, \qquad (27)$$

где B зависит от c_0.

Кривая на рис. 4 позволяет записать соотношение между K и c_0 в виде

$$K = ac_0^n e^{mc_0}. \qquad (28)$$

Это соотношение в сочетании с уравнением (27) дает следующую формулу:

$$K = a' c_0^n e^{mc_0} Q^{1,15}. \qquad (29)$$

По экспериментальным значениям K для любого Q и c_0 можно рассчитать величины a', n и m. В опыте они оказались равны 0,072, 2,91 и 0,511 соответственно. Следовательно, для условий эксперимента

$$K = 0{,}072 c_0^{2,91} e^{-0,511 c_0} Q^{1,15}. \qquad (30)$$

Для того чтобы уяснить смысл уравнения (30), его нужно сравнить с уравнением (23). При выводе уравнения (23) было принято, что кажущаяся константа скорости реакции зависит от c_0 и Q, так как эти два параметра влияют на коэффициент массопередачи и площадь реагирующей поверхности. Площадь поверхности больше, если меньше начальная концентрация. В уравнении (30) эта зависимость выражается экспоненциальным членом $e^{-0,511 c_0}$. Поэтому функцию поверхности $S = F(c)$ в уравнении (23) можно записать в виде $S = be^{-mc_0}$, где b — постоянная, а m для условий эксперимента составляет 0,511. С другой стороны, морфология осадка, а следовательно, и площадь поверхности могут зависеть как от начальной концентрации, так и от объемного расхода. В этом случае изменение поверхности должно выражаться функцией вида

$$S = b' e^{-mc_0} Q^d. \qquad (31)$$

Величину $d = 1{,}15$, определенную экспериментально, можно рассматривать состоящей из двух компонентов. Первый компо-

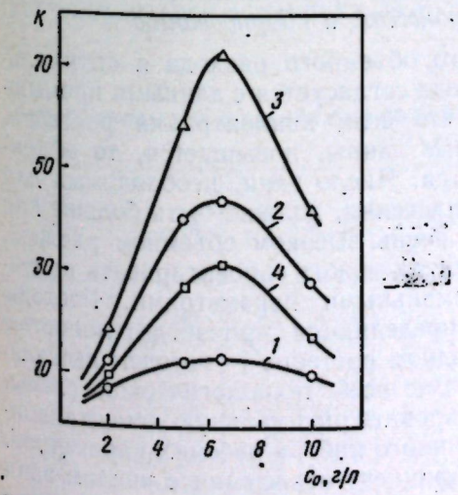


Рис. 4. Зависимость коэффициента осаждения K от начальной концентрации C_0:
1 — $Q = 15{,}0$ см³/мин; *2* — 45,0 см³/мин; *3* — 65,0 см³/мин; *4* — 90,0 см³/мин

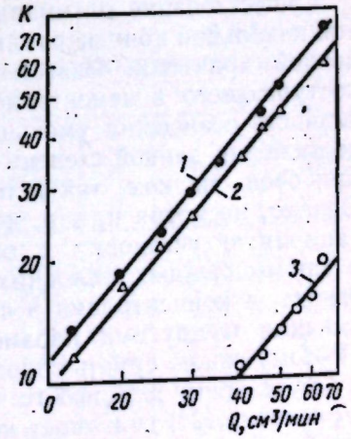


Рис. 5. Зависимость $\log K$ от $\log Q$ при различных начальных концентрациях:
1 — $C_0 = 6{,}5$ г/л; *2* — 5,0 г/л; *3* — 2,0 г/л

нент отражает влияние Q на коэффициент массопередачи, а второй — влияние Q на площадь поверхности.

Если первый компонент имеет величину порядка 0,5—0,9 для данной экспериментальной системы, то второй должен иметь значение приблизительно между 0,6 и 0,2. Следует отметить, что в модельной системе ванн K остается постоянным в ходе реакции для данной начальной концентрации и для данного расхода. Ни увеличения, ни уменьшения константы скорости не наблюдается. Это обусловлено, вероятно, тем, что раствор соприкасается с большой поверхностью, и изменение площади поверхности пренебрежимо мало и определяется уже начальными условиями.

Если расход раствора более 65 см³/мин, эффективность осаждения увеличивается. Это объясняется, вероятно, уменьшением времени пребывания раствора в каждой ванне. Уменьшение эффективности осаждения не компенсируется улучшением массопередачи и увеличением площади поверхности.

Оптимальная начальная концентрация составляет 6—7 г/л для любого расхода. Ранее было показано, что поверхностная концентрация зависит от c_0. Следовательно, если реакция происходит в смешанной кинетической области, изменение общей концентрации должно сказываться на скорости реакции. Если начальная концентрация превышает 10 г/л, скорость цементации существенно уменьшается. Исследование осадков, полученных при 15 и 20 г/л, показало, что осадки были плотными, ламинарными и плотно связанными с поверхностью железа. Это приводило к блокированию активных центров на поверхности железа.

Использование уравнения применительно к промышленным процессам и оборудованию

Существование оптимального объемного расхода и оптимальной начальной концентрации меди согласуется с данными промышленной практики. Известно, что если концентрация раствора, поступающего в цементационные ванны, повышается, то эффективность осаждения уменьшается. Число ванн, необходимых для достижения данной степени извлечения, должно быть больше как при очень низком, так и при очень высоком объемном расходе. Однако, несмотря на это, не всегда можно спроектировать цементационную установку с оптимальными параметрами. Расходы в промышленных условиях определяются производительностью завода, а концентрация в исходном растворе — методом выщелачивания и другими параметрами всей технологической схемы. Поэтому важно суметь спроектировать оптимальную цементационную установку для любого заданного набора рабочих параметров. Уравнение (24) связывает коэффициент осаждения с числом ванн и объемным расходом. Это уравнение может быть использовано для расчета цементационного оборудования, для чего в качестве коэффициента масштабного перехода выбирают время пребывания раствора в ванне. Объемные расходы 15, 45, 65 и 90 мл/мин

соответствуют времени пребывания 66; 7; 22,2; 15,4 и 10,5 мин на ванну соответственно. Эти величины времени пребывания находятся в пределах, обычных для промышленных процессов. Если объемный расход раствора через ванну с эффективным объемом 100 м³ равен P м³/ч, то, переходя к соответствующим единицам, имеем

$$Q = 0{,}167P. \qquad (32)$$

Используя рассчитанное значение Q для нахождения объемного расхода P, по табл. 2 для любой начальной концентрации c_0 можно определить коэффициент осаждения K. Число необходимых ванн можно затем рассчитать по уравнению (24), задавшись коэффициентом извлечения (см. приложение). Иногда лучше рассчитать общий объем ванн, а не число ванн. Для этого нужно преобразовать уравнение (24):

$$V_t = -\frac{100Q}{K}\log(1-\eta) \qquad (33)$$

и производить расчеты в соответствии с изложенной выше методикой.

Для проверки применимости уравнения (33) для промышленных процессов использовали данные, опубликованные в работах [1, 2] для ряда цементационных установок и по уравнению (33) рассчитали число эффективных ванн. В табл. 3 сопоставлены действительные и расчетные объемы ванн.

Как следует из данных табл. 3, среднее значение коэффициента f (за исключением установки № 6) равно 1,19, хотя для объемного

Таблица 3

ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ОБЪЕМЫ ВАНН МЕДНЫХ ЦЕМЕНТАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Номер установки	P, м³/ч	c_0, г/л	η, %	$V_{действ}$, м³	Q, см³/мин	K	$V_{расч}$, м³*	$f = \frac{V_{действ}}{V_{расч}}$
1	316,00	0,85	50,50	0,272	52,60	70	0,230	1,18
2	59,10	1,00	98,00	0,374	9,86	3,5	0,487	0,77
3	75,10	1,40	97,00	0,374	12,52	5,5	0,347	1,08
4	567,60	1,50	98,50	1,812	94,79	7,0	2,086	0,73
5	190,80	2,04	97,00	0,604	31,86	10,0	0,485	1,24
6	133,80	2,40	97,20	1,957	22,34	9,0	0,385	3,92
7	309,00	3,30	89,10	0,453	51,60	27,0	0,184	2,47
8	62,40	1,20	92,50	0,185	10,42	4,5	0,257	0,68
9	200,00	4,20	99,50	0,456	33,40	24,0	0,325	1,40

* Объем рассчитан по уравнению (33).

расхода выше 100 м³/ч оно должно быть значительно больше, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные.

Установка с высоким объемным расходом и высокой начальной концентрацией

	№ 5	№ 7	№ 9
Расход, м³/ч	190,80	309,00	200,00
Начальная концентрация, г/л	2,04	3,30	4,20
f	1,24	2,47	1,40

$f_{ср} = 1{,}70$.

Установки с низким объемным расходом и малой начальной концентрацией

	№ 2	№ 3	№ 8
Расход, м³/ч	59,10	75,10	62,40
Начальная концентрация, г/л	1,00	1,40	1,20
f	0,77	1,08	0,68

$f_{ср} = 0{,}84$.

Справедливо предположить, что величина коэффициента является, по крайней мере, отчасти свидетельством того, что в ваннах имеется обратное перемешивание. При очень малых объемных расходах система лучше соответствует условиям вытеснительного потока. Для установки № 6 $f = 3{,}92$, но сопоставление с установкой № 5, работающей в аналогичных условиях, с втрое меньшим объемом цементационных ванн, ясно показывает, что установка № 6 слишком велика для такой производительности.

Хотя действительный и расчетный объемы ванн в цементационных установках достаточно хорошо совпадают, но для использования уравнения (33) требуется ввести показатель оптимальности. Коэффициент осаждения K был определен для ванн с соотношением длины, ширины и глубины 3 : 1 : 0,33. Такое соотношение размеров было выбрано с учетом некоторых удобств для работы, но в практике применяют и ванны с иным соотношением размеров и это может оказывать влияние на коэффициент извлечения. Далее, если расход раствора составляет менее примерно 40 м³/ч или более 500 м³/ч, расхождение между расчетным и действительным объемами может быть значительно большим. Если геометрия и движение жидкости в ваннах приводят к значительному обратному перемешиванию, необходимый объем ванн должен быть значительно больше объема, рассчитанного по уравнению (33). Коэффициент извлечения в некоторой степени зависит также от химического состава исходного раствора, окружающих условий и свойств железного скрапа. Однако в пределах расходов 50—500 м³/ч и концентрации 1—7 г/л применение уравнения (33) дает удовлетворительный метод расчета цементационных установок со степенью точности, достаточной для инженерной практики.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет общего объема ванн для установки непрерывной цементации меди

Чтобы найти коэффициент осаждения K для расхода $15 < Q < 90$, следует воспользоваться табл. 2. Для других значений Q и для начальных концентраций менее 1,0 г/л можно воспользоваться экстраполяцией графиков на рис. 3 и 4. Для нахождения номинального объема ванн следует рассчитанный объем ванн V_c умножить на коэффициент f. Значение f нужно подобрать, исходя из величин объемного расхода и начальной концентрации меди. При больших расходах ($P > 150$ м³/ч) и при $c_0 > 2$ г/л $f_{ср} = 1{,}70$. Для $P < 100$ м³/ч и $c_0 = 1{,}0$ г/л $f_{ср} = 0{,}84$. Поэтому целесообразно воспользоваться значением $f = 1{,}0$ для $P < 100$ м³/ч и $f = 1{,}3 \div 1{,}8$ для $100 < P < 500$ м³/ч при любой начальной концентрации раствора.

Пример 1. Расход раствора $P = 190{,}8$ м³/ч. Начальная концентрация $c_0 = 2{,}04$ г/л. Коэффициент извлечения $\eta = 97{,}0\%$. $Q = 0{,}167\,P = 31{,}86$ см³/мин. Из табл. 2 находим для $Q = 31{,}86$ и $c_0 = 2{,}04$ величину $K = 10{,}0$. Тогда

$$V_T = \frac{-100Q}{K}\log(1-\eta) = \frac{-100\cdot 31{,}86}{10{,}0}\log 0{,}03 = 485 \text{ м}^3.$$

(Значение f примем равным 1,3, так как P находится в нижнем конце интервала).

Пример 2. Расход раствора $P = 25$ м³/ч. Начальная концентрация $c_0 = 4{,}0$ г/л. Коэффициент извлечения $\eta = 99{,}5\%$. $Q = 0{,}167\,P = 4{,}17$ см³/мин.

Чтобы найти K при таких низких значениях Q нужно воспользоваться экстраполяцией графиков на рис. 3 и 4. Это дает $K = 6{,}8$ для $c_0 = 4{,}0$ г/л. Тогда

$$V_T = \frac{-100Q}{K}\log(1-\eta) = \frac{-100\cdot 4{,}17}{6{,}8}(-2{,}301) = 141{,}5 \text{ м}^3.$$

(Значение f примем равным 1,0, так как P равно <100 м³/ч).

Пример 3. Расход раствора $P = 400$ м³/ч. Начальная концентрация $c_0 = 50$ г/л. Коэффициент извлечения $\eta = 99{,}0\%$, $Q = 0{,}167\,P = 66{,}9$ см³/мин. Из табл. 2 находим для $Q = 66{,}9$ и $c_0 = 5{,}0$ $K = 56{,}3$. Тогда

$$V_T = \frac{-100Q}{K}\log(1-\eta) = \frac{-100\cdot 66{,}9}{56{,}3}\cdot(-2{,}0) = 238 \text{ м}^3.$$

(Значение f примем равным 1,7, так как величина P находится в верхней части интервала).

Список литературы

1. Copper Leaching Practices in The Western United States, U. S. Bureau of Mines Information Circular 8341, 1968.
2. Jacobi J. S. — «Mining Eng.», 1963, v. 15, No. 9, p. 56.
3. Wadsworth M. E. — «Trans. AIME», 1969, v. 245, p. 1381.
4. Von Hahn E. A., Ingraham T. R. — «Trans. AIME», 1967, v. 239, p. 1895.
5. Strickland P. H., Lawson F. — «Aus. I. M. and M. Proc.», 1971, N 237, March, p. 71.
6. Sedzimir J. — «Bull. Acad. Pol. Sc.», 1956, v. 4, N 10, p. 723.
7. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, International Edition, 1962.
8. Levick V. C. Physicochemical Hydrodynamics, Prentice—Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1962.

ВАЖНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Т. Н. Андерсен, К. Н. Райт, К. Дж. Ричардс [1]
(*T. Andersen, C. N. Wright, K. J. Richards*)

Одним из важных видов медного сырья являются окисленные медные руды, которые перерабатывают методом кислотного выщелачивания. Из кислых растворов медь обычно извлекают методами цементации, экстракции растворителем или прямым электролитическим осаждением. Прямое электролитическое осаждение обладает рядом преимуществ. К этим преимуществам относятся возможность прямого получения товарного продукта без применения дорогостоящих стадий очистки растворов и регенерации растворяющего агента в результате анодной реакции (например, окисного железа или кислоты [1]). Однако известно, что при электролитической переработке кислых растворов часто получается металл низкого качества с высоким содержанием примесей. Процесс электровыделения происходит с низким выходом по току. Кроме того, в производственных условиях возникает много серьезных трудностей, связанных с локальной коррозией катодных подвесок. Предполагается, что это обусловлено наличием в растворах таких примесей, как Fe, Al, Mg, Ca и взвешенных твердых частиц или гелеобразных веществ [1—3]. В целях устранения этих трудностей были испробованы различные технологические режимы. Однако влияние различных переменных процесса на его протекание оказалось очень сложным. В результате этого рабочие параметры процесса были установлены опытным путем. Связь и взаимодействие между составом растворов, температурой, плотностью тока, перемешиванием и наблюдаемыми явлениями в ваннах не были изучены. Так, некоторые исследователи установили влияние ионов окисного железа на выход по току [2, 3], и даже сделали некоторые измерения [4]. Однако они не выяснили основу этого влияния и связь в количественном отношении между температурой, плотностью тока, перемешиванием, составом растворов и другими переменными параметрами процесса, с одной стороны, и выходом по току — с другой.

В данном докладе освещаются результаты исследования кинетики различных реакций, протекающих в электролитической ванне. Эти результаты были использованы в качестве основы для

[1] Исследовательский центр фирмы «Кеннекот», Солт Лейк Сити, штат Юта, США.

количественного объяснения таких явлений в электролитических ваннах, как низкий выход по току, плохое качество осажденного металла, локальная коррозия.

Хотя область исследования была ограничена главным образом электрохимическим выделением меди непосредственно из кислых растворов после выщелачивания, сделанные выводы большей частью применимы и к другим электрохимическим процессам, в которых используют более чистые электролиты (например, реэкстракты после экстракции растворителем).

Реакции при электроосаждении меди

Ниже описывается обычная электролитическая система с сернокислотными растворами после выщелачивания. Система состоит из медного катода, инертного анода, изготовленного, например, из свинцового сплава, и раствора, содержащего Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и Mg^{2+} в виде сульфатов, а также небольшие количества других примесей.

На катоде протекают следующие основные реакции:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu, \qquad (1)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}, \qquad (2)$$

$$^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O. \qquad (3)$$

При прохождении тока поверхность свежего свинцового электрода быстро окисляется и покрывается пассивным слоем PbO_2. На поверхности такого анода протекают следующие реакции:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + {}^1/_2O_2 + 2e^-, \qquad (4)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-. \qquad (5)$$

В процессе электролиза происходит отслаивание чешуек свинцового анода и повторное образование пленки PbO_2. На это затрачивается пренебрежимо малая часть тока, однако это имеет важное значение в связи с загрязнением катода свинцом и, что более серьезно, в связи с сокращением срока службы анода.

Растворенный кислород и ионы Fe^{2+} взаимодействуют в массе раствора в соответствии с уравнением

$$2Fe^{2+} + {}^1/_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O. \qquad (6)$$

Рассматривая одновременно уравнения (1)—(6) и принимая во внимание соотношение сохранения зарядов на аноде и на катоде, можно определить характер общего процесса в электролитической ванне. Реакции (3) и (6) идут значительно медленнее остальных, что обусловлено малой растворимостью кислорода в воде. Общий эффект электролитического осаждения, следовательно, заключается в уменьшении содержания меди в растворе и в увеличении кислотности электролита. Циклический процесс окисления и восстановления железа на аноде и катоде приводит к холостому рас-

ходу тока и уменьшению выхода по току. Поскольку скорость окисления Fe^{2+} [уравнения (5) и (6)] равна скорости восстановления Fe^{3+} на катоде [уравнение (2)], устанавливается равновесие, характеризующееся постоянством концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+}.

Зависимость скоростей реакций от переменных параметров процесса

Предполагается, что при одной и той же конструкции электролитической ванны важнейшими переменными параметрами процесса являются состав электролита, перемешивание электролита, плотность тока и температура. Эти параметры оказывают сильное влияние на результаты или эффективность электролитического выделения металла, и именно эти параметры следует изменять при решении проблемы выхода по току, качества металла и коррозии.

Характер влияния переменных параметров на скорости реакций определяется тем, какая из электрохимических стадий определяет скорость всего процесса. Рассматриваемые электродные реакции могут быть лимитированы следующими стадиями: массопередачей на поверхности раздела электрод—раствор; транспортом реагентов к поверхности электрода; переносом заряда на поверхности электрод—раствор; стадией кристаллизации на электроде, во время которой атомы передвигаются с поверхностных мест к более устойчивым местам кристаллической решетки.

Данные элементарные стадии представляют собой последовательные стадии процесса, поэтому в зависимости от величин относительных констант скорости процесс может быть лимитирован какой-то одной из этих стадий или комбинацией нескольких стадий. Так как каждая стадия имеет характерную и обычно несколько отличающуюся от других зависимость от таких переменных процесса, как электродный потенциал, путем кинетического анализа может быть установлена некоторая корреляция причин и следствий. Удалось также найти факторы, определяющие скорость каждой реакции и определить искомую функциональную зависимость.

Плотность тока i_c на катоде можно определить как сумму плотностей токов составляющих реакций [уравнения (1), (2) и (3)]:

$$i_c = i_1 + i_2 + i_3. \qquad (7)$$

В уравнении (7) принимается, что вся поверхность электрода доступна в равной мере для всех электродных реакций и поэтому силу тока можно выразить через среднюю плотность тока. Кроме того, членом i_3 можно пренебречь по сравнению с i_1 и i_2, так как растворимость O_2 в растворе мала.

Скорость восстановления иона Fe^{3+} (i_2) лимитируется скоростью диффузии ионов Fe^{3+} к поверхности электрода, в то время как скорость осаждения меди на электроде определяется сочетанием скорости диффузии у поверхности и скорости передачи заряда

(нейтрализации иона) на поверхности. Это подтверждается графиком зависимости плотности тока в установившемся состоянии (i) от катодного потенциала (E_c), измеренного с помощью медного или платинового электрода (рис. 1).

Нижнее плато (см. рис. 1) соответствует условиям, когда весь ток обусловлен восстановлением ионов Fe^{3+}. Эти ионы восстанавливаются сразу же по мере поступления их к поверхности, и любое увеличение тока должно быть обусловлено восстановлением ионов Cu^{2+}. Нижнее плато поэтому можно назвать диффузионно лимитированной плотностью тока восстановления иона Fe^{3+} [реакция (2)]. Для простоты можно назвать его «предельным током» для реакции (2) и обозначить i_2^l. Для осаждения меди требуется дополнительное напряжение на электродах. Поэтому напряжение на ванне быстро увеличивается при увеличении силы тока. При очень больших плотностях тока (около 195 А/м² на рис. 1) восстановление ионов Cu^{2+} [реакция (1)] также ограничивается скоростью диффузии, предельный ток при этом является суммой токов i_1^l и i_2^l. Обычно электроосаждение проводится при плотностях тока (i), значения которых находятся между значениями i_2^l и $i_2^l + i_1^l$*.

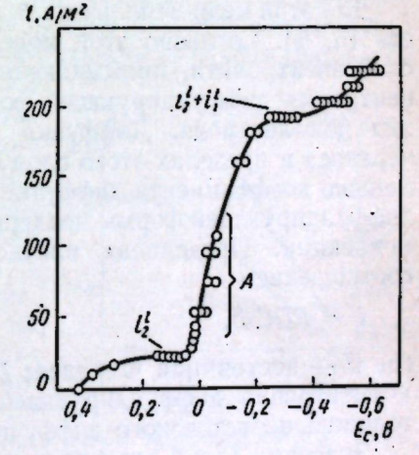


Рис. 1. Зависимость плотности тока в установившемся режиме (i) от катодного потенциала (E) для платинового катода в лабораторной электролитической ванне. Состав раствора:

40 г/л H_2SO_4; 15 г/л Cu^{2+}; 7 г/л Fe^{3+}; 7 г/л Fe^{2+}; 15 г/л Al^{3+}; 8 г/л Mg^{2+} в виде сульфатов. Температура 25° С. Интенсивность перемешивания — умеренная. *А* — область обычного электроосаждения

Для практических целей уравнение (7) можно переписать следующим образом:

$$i_c \approx i_1 + i_2^l. \qquad (8)$$

Поскольку при электроосаждении i_c имеет фиксированное значение, i_1 определяется величиной i_2^l.

На нерастворимом аноде скорость окисления ионов Fe^{2+} [реакция (5)] определяется скоростью диффузии ионов Fe^{2+} к поверхности, а скорость реакции выделения кислорода [реакция (4)] — скоростью передачи заряда. Это должно привести к тому, что зависимость анодного тока i от анодного потенциала E_a будет при-

---

* Существует быстрый способ определения скорости восстановления ионов Fe^{3+} в работающей ванне. Для этого на поверхность основного катода помещают небольшой металлический датчик (изолированный от катода), на котором определяют i_2^l.

близительно такой же, как на рис. 1. Плотность анодного тока определяется как сумма плотностей тока частных реакций:

$$i_a = i_4 + i_5^l. \qquad (9)$$

Это выражение аналогично уравнению (8). При определенном токе через ванну i_a плотность тока i_4 определяется плотностью i_5^l.

Зависимость диффузии от переменных параметров процесса. Все скорости электродных реакций при данном токе через ванну определяются скоростью диффузии ионов Fe^{2+} к катоду и ионов Fe^{3+} к аноду. Ниже рассматривается влияние на скорость диффузии ионов к электродам (i^l) переменных параметров процесса.

Для этой цели использовали модель диффузионного слоя Нернста [5, 6]. Согласно этой модели имеется тонкий неподвижный слой электролита, примыкающий к электроду. В этом слое концентрация диффундирующей формы линейно зависит от расстояния до электрода. Диффузия является единственным способом переноса в пределах этого слоя (число переноса иона значительно меньше коэффициента диффузии). На границе слоя концентрация диффундирующей формы поддерживается постоянной в результате конвекции. Предельная плотность тока реакции определяется соотношением

$$i = FDC/\delta, \qquad (10)$$

где F — постоянная Фарадея; D — коэффициент диффузии; C — концентрация диффундирующей формы в объеме раствора; δ — толщина нернстовского диффузионного слоя.

Значения D и δ зависят как от свойств раствора, так и от температуры, а δ зависит также и от степени перемешивания. Значение δ зависит от нескольких переменных параметров процесса, в том числе и от расположения электрода. При фиксированном расположении электродов среднюю предельную плотность тока [уравнение (10)] и соответствующую толщину диффузионного слоя можно определить [6] следующим образом:

$$\delta = K_g v_\infty^{-m} (\eta/\rho)^n D^{1/3}. \qquad (11)$$

где v_∞ — скорость электролита параллельно поверхности электрода на расстоянии, значительно превосходящем толщину диффузионного слоя; η/ρ — кинематическая вязкость раствора; η — динамическая или абсолютная вязкость; ρ — плотность.

Значение K_g постоянно для данного расположения и геометрии электрода. Постоянные m и n зависят от характера течения раствора. Для ламинарного течения $m \approx 0{,}50$ и $n \approx 0{,}16$, для турбулентного — $m \approx 0{,}90$ и $n \approx 0{,}57$ [6].

Подставив уравнение (11) в уравнение (10), получаем

$$i^l = \frac{FD^{2/3} v_\infty^m C}{K_g (\eta/\rho)^n}. \qquad (12)$$

Коэффициент диффузии D можно найти по уравнению Стокса—Эйнштейна [7]:

$$D = kT/6\pi r_i \eta, \qquad (13)$$

где r_i — радиус диффундирующей формы; k — постоянная Больцмана.

С помощью уравнений (12) и (13) можно найти i^l:

$$i^l = \frac{Fk^{2/3} T^{2/3} v_\infty^m C}{(6\pi r_i)^{2/3} K_g \eta^{2/3} (\eta/\rho)^n}. \qquad (14)$$

В соответствии с уравнением (14) увеличение температуры, скорости перемешивания раствора и концентрации должно приводить к увеличению i^l, а увеличение вязкости — к уменьшению i^l.

Влияние переменных параметров на i_2^l. Перемешивание. Предельный ток реакции восстановления ионов Fe^{3+} увеличивается при перемешивании растворов. На величину предельного тока влияет как скорость циркуляции раствора в ванне, так и пузырьки газообразного кислорода, образующиеся на аноде. Так как концентрация пузырьков в ванне уменьшается с глубиной и увеличивается с увеличением плотности тока, то перемешивание влияет и на эти параметры. Вследствие этого общий эффект перемешивания довольно сложен и зависит как от конструкции ванны, так и от указанных параметров. Общая количественная теория перемешивания при электроосаждении металлов еще не разработана. Ниже кратко рассматривается степень влияния некоторых из указанных переменных на i_2^l.

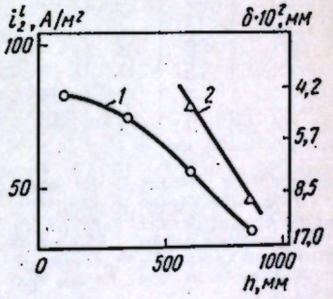


Рис. 2. Изменение i_2^l и δ по высоте электролитической ванны h при различной плотности тока. Состав раствора:

40 г/л H_2SO_4; 20 г/л Cu^{2+}; 7 г/л Fe^{3+}; 7 г/л Fe^{2+}.

Температура 25° С.

1 — i = 129 А/м²; 2 — i = 258 А/м²

Влияние глубины ванны на плотность тока исследовали на электролитической ванне обычной глубины (915 мм), но уменьшенной ширины (100 мм). Расстояние между поверхностями электродов составляло 44,45 мм. Величины i_2^l измеряли с помощью небольших датчиков, расположенных на различной глубине в ванне для двух различных величин плотности тока на больших электродах. Циркуляцию электролита не применяли. При расчете δ величину $D_{Fe^{3+}}$ приняли равной $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ см²/с (по данным работы [9] и авторов настоящей работы). Результаты исследования (рис. 2) показывают, что скорость диффузии примерно пропорциональна высоте (от нижнего края электрода), т. е. пропорциональна концентрации пузырьков. Данные для двух различных плотностей

тока показывают, что скорость диффузии увеличивается в меньшей степени, чем концентрация пузырьков. Эти результаты нельзя сравнивать с теоретическими данными [уравнения (12) и (14)] потому, что не удается учесть относительное увеличение скорости раствора при увеличении концентрации пузырьков.

Было сделано сопоставление относительного влияния пузырьков кислорода и скорости перемешивания. Для этого были использованы катоды промышленных размеров (высота 102 мм, ширина 91,5 мм, расстояние между электродами 44,45 мм). Величину δ находили, измеряя i_2^l с помощью небольшого датчика, расположенного на 254 мм ниже поверхности раствора. Плотность тока на катоде меняли в пределах от 64,5 до 129 А/м². Электролит циркулировал перед поверхностью катода со скоростью, менявшейся в пределах от 0,815 до 2,57 л/(м²·мин). Оказалось, что толщина диффузионного слоя δ у датчика связана с плотностью тока i и скоростью циркуляции f уравнением

$$1/\delta = 0{,}1405i + 3{,}49f. \qquad (15)$$

Несмотря на то, что уравнение (15) эмпирическое, оно хорошо описывает все полученные для указанных пределов изменения i и f со среднеквадратичным отклонением 3,2 и максимальным отклонением, не превышающим 5,3%. Приведенные цифры свидетельствуют о том, что роль пузырьков кислорода в диффузии ионов Fe^{3+} значительно больше, чем роль скорости циркуляции электролита [отметим, что i_2^l пропорциональна δ, см. уравнение (10)].

Таблица 1

СОСТАВ РАСТВОРОВ, г/л

Номер раствора	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
1	—	—	—
2	15	—	—
3	15	8	—
4	15	—	15
5	—	8	15
6	15	8	15

Примечания: 1. Во всех растворах содержание H_2CO_4 составило 40 г/л, Fe^{3+} и Fe^{2+} 7 г/л. 2. t раствора 25° С, электрод-платиновый датчик 10×10 мм. Перемешивание было одинаковым во всех случаях.

Н е й т р а л ь н ы е с о л и. Примесные соли, например $Al_2(SO_4)_3$ и $MgSO_4$, увеличивают вязкость (η) раствора и влияют таким образом на скорость диффузии ионов Fe^{3+} в электролите. Степень влияния этого фактора изучали в лабораторных условиях. Для опытов были приготовлены искусственные растворы, аналогичные по составу типичным растворам после выщелачивания (табл. 1). Ниже приведены величины вязкости η и плотности ρ указанных растворов:

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
$(i_2^l)_{отн}$	1 (станд.)	0,88	0,65	0,46	0,46	0,44
η/η_{H_2O}	1,5	1,6	1,9	2,8	3,1	3,4
ρ, г/см³	1,06	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1,18	1,20

Уравнение (14), выражающее влияние вязкости i_2^l, содержит два члена, включающие вязкость. Для определения относительного эффекта от изменения членов $(\eta/\rho)^n$ и $\eta^{2/3}$ и общего влияния вязкости на скорость диффузии были построены графики зависимости $\log i_2^l$ от $\log \eta$ (рис. 3). Наклон прямой равен —1,0. Это указывает на то, что член $(\eta/\rho)^n$ существенно влияет на замедление диффузии, хотя и менее сильно, чем член $\eta^{2/3}$. Указанная величина наклона свидетельствует также о том, что потоки в электролитической ванне турбулентные, а не ламинарные. Для ламинарного режима показатель n в выражении $(\eta/\rho)^n$ имеет значение 0,16, в этом случае влияние члена $(\eta/\rho)^n$ было бы незначительным. Для турбулентного потока n должен составлять ~0,57, следовательно, член $(\eta/\rho)^n$ должен замедлять скорость диффузии, что и наблюдалось при эксперименте.

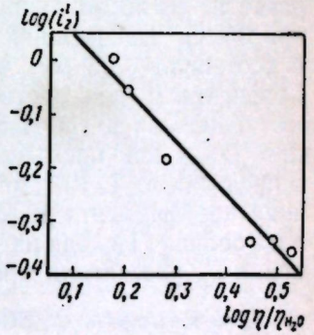


Рис. 3. Зависимость относительного предельного тока (i_2^l) от η/η_{H_2O}

Т е м п е р а т у р а. Из уравнения (14) следует, что i^l увеличивается с повышением температуры по двум причинам: увеличивается член $T^{2/3}$ и уменьшается вязкость растворов. Влияние температуры на другие переменные значительно меньше. Для оценки общего влияния температуры приняли в соответствии с данными рис. 3, что $n \simeq 2/3$. Тогда уравнение (14) можно переписать следующим образом:

$$i^l \simeq K_1 T^{2/3} \eta^{-1}, \qquad (16)$$

где K_1 — практически не зависит от T. Влияние температуры на скорость диффузии ионов Fe^{3+} выражается уравнением:

$$\frac{1}{i_2^l} \cdot \frac{di_2^l}{dT} = \frac{2}{3T} - \frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}. \qquad (17)$$

Для расчетов приняли $T = 298$К, $\eta = 2$ (η_{H_2O}) $\simeq$ ~0,16 сП и $d\eta/dT = -0{,}02$ сП/К [значение $d\eta/dT$ для воды (8)]. Предполагаемый результирующий температурный эффект равен 0,0147 или 1,5%/К. Согласно экспериментальным данным, $(1/i_2^l)(di_2^l/dT)$ составило $1{,}4 \pm 0{,}2$%/К. Эти данные хорошо подтверждают тот факт, что коэффициенты диффузии ионов в растворах обычно увеличиваются приблизительно на 2%/K [10]. Отсюда следует, что температура оказывает влияние на i_2^l главным образом через коэффициент диффузии [см. уравнение (12)].

В е л и ч и н а i_2^l. Зная закономерности изменения i_2^l, можно рассмотреть пределы значений этой величины i_2^l, ожидаемые при электроосаждении металлов. Найденное экспериментальное значение толщины диффузионного слоя δ изменяется в пределах от 0,01 мм при интенсивном перемешивании до ~0,5 мм при естественной конвекции [11]. При электроосаждении применяют принудительную конвекцию (циркуляцию раствора), в результате чего раствор дополнительно перемешивается пузырьками, образую-

щимися на аноде. Предполагалось, что толщина δ для обычной электролитической ванны будет составлять 0,04 мм — 0,12 мм. Авторы определяли δ на расстоянии ~300 мм от поверхности электролита. Для этого в обычной промышленной ванне измеряли δ с помощью небольшого датчика, прилегающего к катоду. Величину $D_{Fe^{3+}}$ определяли ориентировочно путем сопоставления i_2^l, измеренного в промышленном электролите при контролируемых условиях перемешивания, и i_2^l в растворе, состоящем из 50 г/л H_2SO_4 и 4 г/л $Fe_2(SO_4)_3$, при таких же условиях перемешивания. Величина $D_{Fe^{3+}}$ для электролита данного состава была определена ранее и, согласно данным работы [8], составила $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ см²/с при 35° С. Для верхней части исследуемой промышленной ванны δ составила 0,06 мм, что подтвердило предположение авторов. Сравнение i_2^l для растворов, указанных выше, и для раствора, состоящего из 50 г/л H_2SO_4 и 4 г/л $Fe_2(SO_4)_3$, показало, что величина $D_{Fe^{3+}}$ для промышленного электролита должна находиться в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ см²/с для 25° С. При 50° С величина коэффициента диффузии должна быть приблизительно в 1,6 раза больше. Исходя из этого и учитывая указанные пределы изменения i_2^l, рассчитали предполагаемые пределы

$$i_2^l \approx 1{,}4C_{Fe^{3+}} \div 25{,}8C_{Fe^{3+}}. \qquad (18)$$

Таким образом, величина i_2^l зависит от температуры, состава раствора и степени перемешивания.

Влияние переменных параметров процесса на i_5^l. Поскольку скорость окисления ионов Fe^{2+} на аноде определяется скоростью диффузии, большую часть выводов, сделанных для i_2^l, можно непосредственно отнести и к i_5^l. Так, изменение температуры или вязкости раствора должно приводить к таким же относительным изменениям i_5^l, как и i_2^l. Изменение концентрации Fe^{2+} будет влиять на i_5^l таким же образом, как изменение концентрации Fe^{3+} на i_2^l.

Перемешивание. Условия перемешивания у анода не обязательно такие же, как у катода, так как на поверхности анода образуется газообразный кислород. Поэтому i_5^l нельзя определить путем непосредственного измерения зависимости i от E с помощью небольшого датчика, так как на самом датчике при токе i_5^l кислород не выделяется, а на аноде выделяется. Для определения средней толщины диффузионного слоя вблизи газовыделяющих никелевых анодов на различной высоте и при различной плотности тока [12] использовали другой метод. Оказалось, что при увеличении плотности тока и высоты электрода величина $\overline{\delta}$ уменьшается (i увеличивается). Результаты опытов ясно демонстрируют величину изменений $\overline{\delta}$. Так, при $i = 269$ А/м² $\delta = 0{,}053$, 0,062 и 0,081 мм для электродов высотой 500, 200 и 50 мм соответственно. Для электродов максимальной высоты (500 мм) величина $\overline{\delta}$ уменьшается с увеличением i от 0,08 мм при 0 А/м² до 0,045 мм при 429 А/м². Указанные величины для электродов высотой 500 мм

сопоставимы с аналогичными величинами для катодов при аналогичных условиях (см. рис. 2). Однако оказалось, что диффузионный слой наименьших по размерам никелевых анодов тоньше, чем в нижней части катодов. Это не явилось неожиданностью, так как предполагалось, что в нижней части катода прилегающий раствор очень мало перемешивается газовыми пузырьками.

Величина i_5^l. Из уравнения (10) следует, что i_2^l и i_5^l различаются между собой в той же степени, в какой $D_{Fe^{3+}}$, $C_{Fe^{3+}}$ и δ у катода отличаются от $D_{Fe^{2+}}$, $C_{Fe^{2+}}$ и δ у анода. Кроме того, предельный ток должен зависеть от отношения площадей поверхности анода и катода. Это отношение зависит в свою очередь от шероховатости поверхности и геометрии электродов. Величины коэффициентов диффузии Fe^{2+} и Fe^{3+} для перхлоратных растворов имеются в литературе [13]. Отношение коэффициентов диффузии $D_{Fe^{2+}}/D_{Fe^{3+}}$ равно приблизительно 0,9. Определение предельных токов для платиновых электродов, выполненное в лабораторных условиях для растворов, указанных выше, дало результат: $D_{Fe^{2+}}/D_{Fe^{3+}} \approx 1{,}1$. Следовательно, коэффициенты диффузии для двух ионов приблизительно одинаковы. Как уже говорилось, толщина диффузионных слоев на аноде и катоде почти одинакова, за исключением самой нижней части электродов. Поэтому значение i_5^l должно быть почти равно значению i_2^l при одинаковой шероховатости обоих электродов. Тогда, используя уравнение (18), можно написать, что

$$i_5 \approx 1{,}4C_{Fe^{2+}} \div 25{,}8C_{Fe^{2+}}. \qquad (19)$$

Более высокие значения соответствуют более интенсивному перемешиванию, высокой температуре и повышенной вязкости растворов.

Процессы, протекающие в растворе. Ионы Fe^{2+} и растворенный кислород реагируют между собой в соответствии с уравнением (6). Скорость процесса при условии достаточно интенсивного перемешивания определяется скоростью самой химической реакции в соответствии со следующим уравнением [14 и 15]:

$$\frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} = \frac{-dC_{Fe^{2+}}}{dt} = K_r C_{Fe^{2+}}^2 p_{O_2}, \qquad (20)$$

где p_{O_2} — давление кислорода; $C_{Fe^{2+}}$ — концентрация ионов Fe^{2+} в растворе; K_r — константа скорости.

Величина K_r изменяется в пределах от 10^{-3} до 1 л/(моль·ат·ч) и увеличивается с увеличением температуры и концентрации ионов Cu^{2+} в растворе. От концентрации H_2SO_4 константа скорости практически не зависит, если она превышает 10 г/л. Чтобы сопоставить относительное значение реакций (5) и (6), рассмотрим уравнение (20). При концентрации ионов Fe^{2+} 5,5 г/л, Cu^{2+} 6,4 г/л и давлении кислорода 1 ат расчетная скорость, в соответствии с данными работы [14], равна 0,055 г/(л·ч) при 30° С. Авторам данной статьи удалось измерить скорость при 48° С. Она оказалась равной

0,37 г/(л·ч). Чтобы сравнить эти величины скорости со скоростью окисления на аноде, нужно учесть расстояние между катодом и анодом. Если это расстояние принять равным 40 мм, скорость реакции (6) можно определить по уравнению (20) с указанными выше значениями K_r. Она соответствует расходу ионов Fe^{2+}, эквивалентному плотности тока от 1,08 до 7,53 А/м². При $C_{Fe^{2+}} = 6$ г/л i_5^l должен составлять от 8,6 до 155 А/м². Таким образом, скорость окисления ионов Fe^{2+} в массе раствора меньше, чем скорость окисления на аноде, но пренебрегать ею нельзя.

Результаты экспериментов

Катодный выход по току. Выход по току для процесса электроосаждения меди определяется как отношение тока, израсходованного на отложение меди, к рабочему току. Потери тока в заводских условиях обусловлены прохождением тока вне электролита в ванне и восстановлением ионов Fe^{3+} на катоде. Ниже рассматриваются только потери тока на восстановление ионов Fe^{3+}. Поэтому выход по току в данном случае является максимально достижимым при условии отсутствия каких-либо замыканий. При этом выход по току равен

$$i_1/i_c = 1 - i_2^l/i_c. \qquad (21)$$

Подставив в уравнение (21) выражения (10) и (14), получим зависимость выхода по току от рабочих параметров:

$$1 - \frac{FD_{Fe^{3+}}C_{Fe^{3+}}}{\delta i_c} = 1 - \frac{Fk^{2/3}T^{2/3}v_\infty^m C_{Fe^{3+}}}{(6\pi r)^{2/3}K_g^{2/3}(\eta/\rho)^{2/3}i_c}. \qquad (22)$$

Из уравнения (22) следует, что на выход по току сильно влияют $C_{Fe^{3+}}$ и i_c. Это подтверждается и кривыми на рис. 4. При построении графиков приняли $D_{Fe^{3+}} = 4\cdot10^{-6}$ см²/с и $\delta = 6\cdot10^{-6}$ мм, т. е. «типичные», как это было показано выше, значения для электроосаждения.

Для определенных температур и состава раствора следует более тщательно выбирать величины δ и D. При высоких концентрациях ионов Fe^{3+} и малых плотностях тока выход по току становится отрицательным вследствие того, что растворение меди происходит быстрее ее электроосаждения. Увеличение плотности тока повышает вывод по току, так как скорость восстановления ионов Fe^{3+} лимитируется скоростью диффузии. Следовательно, выход по току можно увеличить путем увеличения скорости электроосаждения меди, что в свою очередь достигается увеличением перенапряжения на катоде.

Увеличение интенсивности перемешивания приводит к уменьшению выхода по току вследствие изменения величины v_∞^m и δ. О влиянии скорости циркуляции и плотности тока на выход по току говорилось выше при рассмотрении влияния перемешивания на i_2^l и δ для конкретных систем. Кривые на рис. 4 построены в предположении, что плотность тока не сказывается на интенсивности перемешивания, но это допущение не совсем справедливо для больших ванн. В этом случае кривые для различных значений i должны быть несколько ближе одна к другой. Количественно эффект перемешивания был оценен по данным рис. 4 следующим образом. Кривая для $i = 162$ А/м² почти не должна изменяться; вывод по току при $i = 268$ А/м² и при $C_{Fe^{3+}} = 7$ г/л должен увеличиться с —60% приблизительно до 0% при том же значении $C_{Fe^{3+}}$.

Таблица 2

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ СОЛЕЙ НА КАТОДНЫЙ ВЫХОД ПО ТОКУ

Номер раствора	Состав раствора, г/л		Выход по току, %, при $c_{Fe^{3+}}$, равной	
	Mg^{2+}	Al^{3+}	2,8 г/л	8,4 г/л
1	—	—	81	44
2	8	—	86	58
3	—	15	90	71
4	8	15	91	72

Примечания: 1. Содержание H_2SO_4 во всех растворах составляло 40 г/л, Fe^{2+} 7 г/л, Cu^{2+} 15 г/л.
2. i=162 А/м².

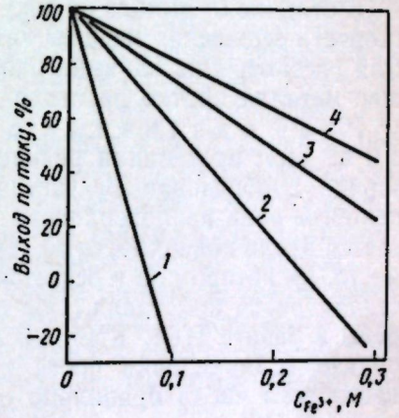


Рис. 4. Зависимость катодного выхода по току от концентрации ионов Fe^{3+} и плотности тока:
1 — i = 53,7 А/м²; 2 — i = 169 А/м²; 3 — i = 268 А/м²; 4 — i = 377 А/м²

Высокое содержание солей в электролите приводит к увеличению вязкости и к уменьшению вывода по току [см. уравнение (22)]. Степень такого влияния показана в табл. 2. Следует отметить, что концентрация ионов Cu^{2+} изменяет выход по току, влияя только на величину η и через нее — на $D_{Fe^{3+}}$.

Исходя из того, что i_2^l увеличивается на 1,5% на каждый градус увеличения температуры, по уравнению (21) можно рассчитать изменение выхода по току при изменении температуры. Степень влияния этого фактора видна из приведенных ниже данных, рассчитанных для нескольких электролитов. Условия опыта были следующими: $i = 162$ А/м²; $c_{Fe^{3+}} = 2{,}8$ г/л, $\delta = 6\cdot10^{-2}$ мм, $D_{Fe^{3+}} = 3\cdot10^{-6}$ см²/с при 25° С, i_2^l увеличивалась на 1,5%/°С.

Температура, °С	25	35	45	55
Выход по току, %	84	81	78	75

Из приведенных данных следует, что применение температуры в пределах нормальных рабочих условий не приводит к таким значительным изменениям выхода по току, как изменение концентрации ионов Fe^{3+} или плотности тока.

Качество осажденного металла. Из уравнения (21) следует, что выход по току определяется не механизмом реакции электроосаждения меди, а величинами i_2^l и i. Это справедливо при условии, что при электроосаждении не изменяется шероховатость поверхности катода. Если же при осаждении металла образуется очень шероховатая поверхность, то действительный предельный диффузионный ток для восстановления ионов Fe^{3+} на всем катоде будет больше, чем на гладкой поверхности. Этот эффект становится существенным только после нескольких суток электроосаждения при плохих рабочих условиях.

В отличие от выхода по току качество осадка сильно зависит от скорости осаждения меди на катоде, т. е. от кинетики реакции (1). Для рассмотрения влияния рабочих параметров процесса на качество металла кратко рассмотрим реакцию (1).

Роль различных стадий электроосаждения. При протекании реакции (1) сначала происходит перенос заряда с образованием частично нейтрализованного «присоединенного» иона на поверхности металла. Этот ион затем передвигается вдоль поверхности до тех пор, пока не отыщется устойчивое место, на котором он и остается. Это вторая стадия процесса, т. е. стадия роста кристалла. Обе стадии процесса подробно рассмотрены в работе [16]. Крепкий плотный слой откладывается в том случае, если условия роста кристаллов соответствуют наличию некоторого числа правильно ориентированных узлов роста кристаллов. Это происходит при малых перенапряжениях на катоде (η_c). Для большинства процессов электроосаждения перенапряжение и плотность тока связаны соотношением

$$i_2 = i^0 \left(1 - \frac{i_2}{i_1^l}\right) \exp\left(-2\alpha_c F \eta_c / RT\right), \qquad (23)$$

где i^0 — обменная плотность тока для реакции (1); α_c — число переноса; η_c — перенапряжение на катоде, которое «отрицательно» в соответствии с положительным i *.

Из уравнения (20) следует, что при увеличении i_1/i_1^l величина η_c уменьшается.

По мере того, как η_c или i_1/i_1^l увеличиваются, зародышеобразование ускоряется сильнее, чем рост кристаллов [7]. Это приводит к случайной ориентации кристаллитов [16]. В результате того, что случайно ориентированные кристаллы неплотно подходят один к другому, в слое металла появляются свободные места. Поэтому при высоких плотностях тока электроосажденный металл становится рыхлым и захватывает много электролита и примесей. Примером пористого и рыхлого осадка является образование порошка при очень высоких плотностях тока, когда i_1 приближается

* Вывод уравнения (23) можно найти в любой обычной работе по электрохимической кинетике, например в работе [17].

к i_1^l или превышает его. Влияние различных переменных параметров процесса на образование порошка подробно рассматривается в работе [18]. В работе [19] указывается, что измеренная прямым образом степень шероховатости поверхности непрерывно увеличивается с увеличением i_1/i_1^l, а в работе [20] — что плотный осадок образуется лучше всего в условиях, когда i значительно ниже i_1^l.

Образование наростов на поверхности металла происходит иначе, чем образование шероховатости, однако оба эти дефекта наблюдаются почти при одинаковых условиях. Если вырост уже образовался по одной из многих вероятных причин, то он продолжает расти быстрее, чем остальные участки ровной поверхности. Скорость электроосаждения в этом участке определяется уже скоростью массопередачи, а роль переноса заряда уменьшается. По этим причинам тонкие выросты прорастают через средний диффузионный слой у катода. Собственный диффузионный слой вблизи выростов имеет меньшую толщину по сравнению с диффузионным слоем у плоской поверхности. Выросты также более благоприятствуют диффузии по сравнению со «средней» плоской поверхностью катода. По мере увеличения выростов эти преимущества исчезают, но выросты все же забирают на себя бо́льшую плотность тока, так как их поверхность находится ближе к аноду и между ними и анодом омическое сопротивление меньше, чем между любым участком плоской поверхности и анодом.

Влияние рабочих параметров процесса. Учитывая все изложенное, можно сформулировать влияние различных переменных параметров процесса на качество осадка.

Величина i_1^l изменяется пропорционально концентрации ионов Cu^{2+} в массе раствора и поэтому качество электроосажденного металла улучшается при увеличении концентрации Cu^{2+}.

Добавление в раствор других солей, например $Al_2(SO_4)_3$ и $MgSO_4$, увеличивает вязкость раствора, что в свою очередь уменьшает величину i^l и приводит к замедлению диффузии ионов Cu^{2+} в растворе. Это вызывает увеличение степени образования выростов и может привести к образованию более рыхлого металла что подтверждается тридцатишестичасовым изучением отложения меди на титановых катодах в растворах, содержащих $CuSO_4 + H_2SO_4$, $CuSO_4 + H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4 + H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + MgSO_4$. При переходе от менее вязких растворов к более вязким замечено, что отложения становятся более пористыми и содержат больше выростов (рис. 5). Кроме того, при увеличении вязкости раствора и постоянных остальных факторах содержание серы и кислорода в электроосажденной меди увеличивается. В описанных опытах были использованы аноды, не содержащие свинец, чтобы не вносить дополнительных примесей в виде окислов и сульфата свинца в осаждаемый металл. Коррозия свинца может изменяться при изменении состава раствора, что может исказить результаты опытов.

Влияние ионов Fe^{3+} на качество электроосажденной меди более сложно по сравнению с влиянием других ионов. Железо не только увеличивает вязкость раствора, но и отбирает электроны от катода. Влияние Fe^{3+} на медь выражено сильнее в тех местах, где диффузия наибольшая. Так, если медь, выделенная из растворов $CuSO_4 + H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4 + H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + MgSO_4$, имеет наросты, то медь, выделенная из аналогичных растворов, но

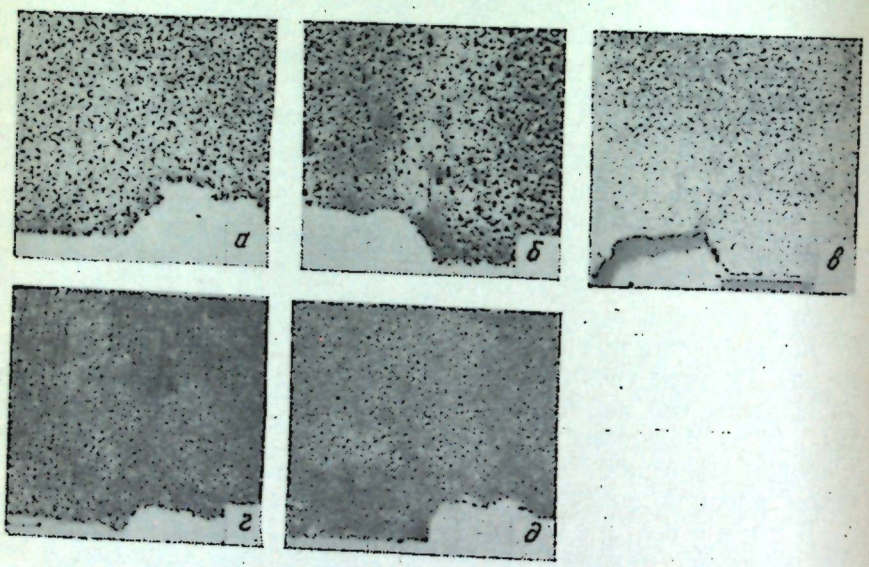


Рис. 5. Электролитическая медь, отложенная на титановых катодах в течение 36 ч, из растворов следующих составов:
а — 15 г/л Cu^{2+}, 40 г/л H_2SO_4, 25° С; *б* — 15 г/л Cu^{2+}; 40 г/л H_2SO_4, 8 г/л Mg^{2+}, 15 г/л Al^{3+}, 25° С; *в* — 15 г/л Cu^{2+}, 40 г/л H_2SO_4, 8 г/л Mg^{2+}, 15 г/л Al^{3+}, 50° С; *г* — 15 г/л Cu^{2+}, 40 г/л H_2SO_4, 7 г/л Fe^{2+}, 7 г/л Fe^{3+}, 25° С; *д* — 15 г/л Cu^{2+}, 40 г/л H_2SO_4, 8 г/л Mg^{2+}, 15 г/л Al^{3+}, 7 г/л Fe^{2+}, 7 г/л Fe^{3+}, 25° С. Интенсивность перемешивания умеренная и одинаковая для всех опытов, $i = 129$ А/м², ×2

содержащих Fe^{3+}, содержит гораздо меньше наростов (см. рис. 5). Медь, выделенная из менее вязких растворов, содержащих Fe^{3+} (например, $CuSO_4 + H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$), имеет глянцевые участки со следами эрозии и отдельными шероховатостями (см. рис. 5). Содержание серы и кислорода в образцах меди, выделенных из растворов, содержащих железо, непостоянно и изменяется в довольно широких пределах. Причины этого неизвестны, хотя возможно, что примеси захватываются в местах появления шероховатостей.

Величина i^l определяется в наибольшей степени, вероятно, интенсивностью перемешивания. Поэтому перемешивание оказывает заметное влияние на зернистость и чистоту осажденного металла. Было проведено большое число лабораторных опытов по осаждению меди из растворов, содержащих от 30 до 40 г/л меди и 50, 160 или 275 г/л H_2SO_4. Температура в опытах составляла 25—

50° С, плотность тока 161—215 А/м². Для выяснения поведения анодного свинца в качестве анодов применяли пластины из сурьмянистого свинца. Содержание свинца в катодной меди лишь в результате изменения интенсивности перемешивания можно изменить от $8 \cdot 10^{-4}$% до нескольких сотых долей процента. Содержание кислоты в растворе влияет на содержание свинца в катодной меди лишь в той степени, в какой кислота ускоряет коррозию анодов. В очень кислых и менее кислых электролитах можно получить хороший катодный металл с очень малым содержанием свинца. В этих опытах зернистость осадка, по результатам визуальной оценки, хорошо коррелируется с содержанием свинца.

При повышении температуры увеличивается $D_{Cu^{2+}}$ и уменьшается вязкость раствора, что приводит к увеличению i^l. Все это улучшает качество катодной меди, что подтверждается снимками, показанными на рис. 5.

Очень важным фактором, сказывающемся на качестве катодной меди и мало сказывающемся на величине выхода по току, является наличие в растворе таких веществ, как клей, тиомочевина или хлориды. Хотя концентрация этих веществ в растворе на порядок меньше, чем концентрация меди или серной кислоты, они оказывают большое влияние на качество осадка благодаря выравнивающему действию или уменьшению размера зерен. Сорбция клея на поверхности катода увеличивает перенапряжение при постоянной плотности тока. Следовательно, если клей сорбируется на выступающих участках катодной поверхности (например, на концах выростов), рост этих участков замедляется. В этих условиях металл откладывается преимущественно на низких участках и происходит выравнивание поверхности. Благоприятных условий можно достигнуть правильным подбором концентрации клея. При этом диффузия клея к выступающим участкам должна быть больше, чем к ровным. Количество добавки и тип добавки обычно подбирают для каждой операции в отдельности, ежедневно наблюдая за отложением катодной меди. Поэтому и количество, и типы добавок могут сильно изменяться от одной операции к другой. Поскольку необходимое количество добавки зависит от плотности тока, степени перемешивания электролита и содержания других компонентов в электролите и даже от наличия добавок других типов, в настоящее время очень трудно или вовсе невозможно рассчитать априори необходимое количество добавки. Однако в литературе имеется большое количество рекомендаций относительно качества электроосажденного металла в связи с добавками поверхностно активных веществ [17, 18, 21, 22].

Значение результатов исследования

Простота метода прямого электроосаждения и экономические преимущества, связанные с ним, привели к тому, что этот метод широко используют для извлечения меди из кислых растворов после выщелачивания. В предыдущих разделах был сделан анализ

технических проблем, связанных с большим количеством примесей, содержащихся часто в таких растворах. Ниже рассматриваются вопросы применения результатов исследования в промышленных установках с целью повышения выхода по току, улучшения качества катодного металла и уменьшения коррозии подвесок.

Выход по току. Важный вывод, сделанный при исследовании, состоит в том, что при электроосаждении меди из растворов, содержащих ионы Fe^{3+}, невозможно достичь 100%-ного выхода по току (см. рис. 4). Даже при полной ликвидации замыканий и других потерь тока выход по току не может превысить максимального значения, допустимого процессом восстановления ионов Fe^{3+}. Работы по улучшению ванн следует проводить, имея в виду возможный максимальный выход по току.

Значение увеличения максимального теоретического выхода по току состоит в основном не в экономии затрат энергии, а в увеличении производительности ванны и в соответствующем уменьшении затрат на единицу продукции. Задача заключается в том, чтобы найти наиболее благоприятный способ повышения выхода по току при малых дополнительных затратах и без ухудшения качества катодного металла.

Результаты исследования показывают, что теоретически можно увеличить выход по току путем уменьшения рабочей температуры, увеличения концентрации инертных солей, уменьшения концентрации ионов окисного железа, увеличения плотности тока и уменьшения степени перемешивания. Наиболее желательным является уменьшение концентрации железа ($C_{Fe^{3+}}$), так как оно не приводит к ухудшению качества катодного металла. Уменьшить $C_{Fe^{3+}}$ можно следующими способами: очисткой растворов с помощью гидролиза, осаждения, экстракции растворителем или иных методов; восстановлением окисного железа в закисное с помощью SO_2, Cu° и т. д.; увеличением относительного количества сбросов из ванн; применением мембран для предотвращения попадания окисленного на аноде железа к катоду.

Заметим, что первый и третий способы могут способствовать также улучшению качества осадка и уменьшению концентрации инертных солей. Остальные два способа, вероятно, не скажутся на качестве меди. Второй метод неудобен также тем, что восстанавливать железо придется довольно часто, так как ионы Fe^{3+} непрерывно регенерируются на аноде. К сожалению, все четыре метода требуют дополнительных эксплуатационных и (или) капитальных затрат. Поэтому более удобными могут оказаться методы повышения выхода по току, не связанные с удалением из раствора ионов Fe^{3+}.

Из уравнения (21) следует, что выход по току можно повысить путем увеличения плотности тока. На практике это можно сделать легко, если позволяет мощность выпрямителей. Количественный эффект повышения плотности тока характеризует график на рис. 4. К сожалению, повышение плотности тока приводит к ухудшению

качества катодного металла. Кроме того, увеличение степени перемешивания в результате увеличения объема образующегося на аноде кислорода уменьшает полученный эффект. Если влияние увеличения степени перемешивания не учитывать, можно ожидать увеличения выхода по току от 48 до 68% (см. рис. 4) при увеличении плотности тока от 161 до 269 А/м² (при концентрации Fe^{3+} 7 г/л). Если же учесть влияние перемешивания, то окажется, что выход по току увеличивается только до 55%.

Условия работы различных промышленных установок сильно различаются, поэтому приведенные данные даются только для характеристики влияния плотности тока на выход по току. Аналогичных результатов можно ожидать и для любых обычных электролитических ванн.

Другой метод увеличения выхода по току основан на уменьшении скорости восстановления Fe^{3+} на катоде [см. уравнение (2)]. Как было указано ранее, эта скорость не зависит от плотности тока, но зависит от скорости массопередачи или диффузии ионов Fe^{3+} к поверхности катода. Следовательно, все факторы, которые будут замедлять массопередачу — уменьшение температуры, уменьшение скорости перемешивания и увеличение концентрации инертных солей $Al_2(SO_4)_3$ и $MgSO_4$ — будут уменьшать скорость диффузии Fe^{3+} к катоду и улучшать выход по току. Влияние изменения этих трех параметров в пределах практически допустимых для промышленного электроосаждения на выход по току можно показать на следующем примере. Для основного процесса примем следующие условия: плотность тока 161 А/м²; температура 50° С; $D_{Fe^{3+}} = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Скорость циркуляции электролита составляет 1,874 л/мин на 1 м² площади катода: $C_{H_2SO_4} = 40$ г/л; $C_{Cu^{2+}} = 15$ г/л (в виде сульфата); $C_{Fe^{3+}} = 5$ г/л (в виде сульфата); $C_{Fe^{2+}} = 5$ г/л (в виде сульфата).

При этих условиях выход по току должен быть равен 60% в соответствии с уравнениями (22) и (15). Если в электролит ввести Al^{3+} и Mg^{2+} в концентрациях 15 и 8 г/л соответственно, выход по току должен увеличиться до 75%. При уменьшении скорости циркуляции раствора с 1,874 до 0,637 л/мин на 1 м², выход по току должен увеличиться с 60 до 64% [см. уравнения (10) и (15)]. Однако если вдвое уменьшить как скорость перемешивания пузырьками кислорода, так и скорость циркуляции; то выход по току должен составить 72% [см. уравнения (10) и (11)]. При снижении температуры до 32° С выход по току увеличится с 60 до 69% [см. уравнения (17) и (22)]. Если в растворе присутствуют сульфаты алюминия и магния, то понижение температуры должно привести к увеличению выхода по току от 75 до 81%. При одновременном уменьшении интенсивности перемешивания до 0,637 л/мин на 1 м² выход по току увеличится до 83%.

Из данного примера следует, что выход по току можно увеличить на 23%. Однако на практике трудно достичь такого большого

эффекта, так как сложно поддерживать высокую концентрацию алюминия и магния. Кроме того, при указанных способах увеличения выхода по току значительно пострадает качество катодного осадка.

Таким образом, в процессе прямого электролитического выделения меди из кислых растворов после выщелачивания, содержащих железо, необходимо найти компромисс между повышением выхода по току и улучшением качества продукта. Разумеется, можно и понизить концентрацию Fe^{3+} в электролите. Это решение технически более целесообразно, но требует дополнительных затрат. В некоторых случаях можно поступиться качеством катодного металла (если возможна последующая очистка) и выйти на оптимальный режим работы. Выбор между различными технологическими режимами электролитического выделения зависит от требуемой производительности, возможностей технологического контроля процесса, потребностями рынка или другими деловыми или техническими соображениями.

Локализованная коррозия катодов. С проблемой низкого выхода по току непосредственно связана проблема износа и повреждения катодных подвесок. Подвески приходят в негодность из-за локальной коррозии двух видов. Первый вид коррозии, с которой бороться труднее, — локальная коррозия, возникающая при воздействии ионов окисного железа. Этот тип коррозии описывается уравнением (21) при отрицательных значениях выхода по току. Это означает, что на восстановление окисного железа затрачивается больший ток, чем допускает плотность тока от источника. Такая ситуация возможна, когда омическое сопротивление раствора для прохождения тока к некоторой части катода достаточно велико и уменьшает плотность тока, поступающего к этой части катода до величины меньше $i_{\frac{1}{2}}^{l}$. Такие условия возникают в экранированных частях катода в месте прикрепления петель подвески или вблизи поверхности раздела электролит—воздух. Методы борьбы с такой коррозией делятся на две группы.

Первая группа методов основана на попытках уменьшить концентрацию окисного железа или замедлить его диффузию к катоду. Эти методы были рассмотрены ранее. Они дают дополнительную выгоду, заключающуюся в увеличении выхода по току. Однако применение этих методов специально для целей уменьшения коррозии может быть невыгодно из-за необходимых дополнительных затрат или связанного с ними ухудшения качества металла. Вторая группа методов борьбы с коррозией заключается в попытках уменьшения коррозии при высокой концентрации окисного железа. В эту группу методов входят: окраска участков, подверженных сильной коррозии, повышение или понижение уровня электролита в ванне (изменение уровня износа) для более равномерного распределения коррозии, использование в качестве катодов вместо меди титановых листов или листов из других коррозионно устойчивых материалов, применение подвесных петель специальной

формы [1], такой, например, чтобы катод не охватывался с двух сторон подвеской и, наконец, применение более толстых подвесных петель, срок службы которых удлиняется.

Второй тип коррозии обусловлен сопротивлением контактов в местах плохой подгонки подвесных петель. При погружении таких контактов с высоким сопротивлением в электролит часть тока от источника к катоду переносится ионами через раствор. При этом на катодной части контакта, т. е. на подвеске, будет откладываться медь, а анодная часть контакта, т. е. исходная пластина будет растворяться как это показано на рис. 6. Поскольку обычно медь растворяется с наиболее важных частей подвесных крючков, такая коррозия приводит к поломке подвески. Скорость коррозии зависит от омического падения напряжения на контакте и от вольтамперной характеристики медного электрода. Очевидный способ борьбы

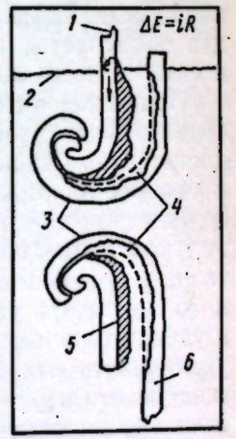


Рис. 6. Коррозия подвесных крюков из-за увеличения электросопротивления в месте подвески пластины $\Delta E = iR$:
1 — подвесной крюк; *2* — уровень электролита; *3* — разрез подвески (пунктиром показана форма новых крюков); *4* — места коррозии; *5* — отложения меди; *6* — стартовая пластина

с такой коррозией — изготовление достаточно надежных механических соединений подвесных крюков с тем, чтобы контакт с катодами имел малое сопротивление. Таким образом, из-за влияния качества подвески на коррозию крюков возрастает важность тщательной подгонки подвесок (с помощью опрессовки и т. д.).

Качество катодов. В предыдущем разделе было показано, что любое изменение, облегчающее транспорт ионов Fe^{3+} к катодной поверхности (например, усиление перемешивания или повышение температуры), увеличивает восстановление Fe^{3+} и снижает выход по току. Было показано также, что улучшение транспорта меди к катоду улучшает качество электролитической меди. Таким образом, качество металла можно улучшить повышением концентрации ионов меди, усилением перемешивания, повышением температуры, уменьшением вязкости (уменьшением концентрации инертных солей) и уменьшением наложенной плотности тока. Улучшение качества осадка при заметных концентрациях ионов железа сопровождается снижением выхода по току. Разумеется, если содержание окисного железа можно уменьшить до малых концентраций, то указанные мероприятия улучшат качество осадка без существенного снижения выхода по току.

Особенности электролиза в различных участках ванны. Катоды после электролиза в промышленных ваннах при переработке растворов после выщелачивания обычно являются более шерохова-

[1] Пат. (США), № 1269485, 1918.

тыми с большим количеством выростов внизу и более гладкие (даже полированные) вверху. Данные, приведенные на рис. 2, и измерения Эттела [23] показывают, что предельный ток, толщина диффузионного слоя и условия перемешивания изменяются от верха к низу ванны. Это — результат изменения турбулентности, обусловленный выделением анодного газа. Более интенсивное перемешивание в верхней части ванны по сравнению с нужной частью приводит к более быстрой массопередаче как ионов железа, так и ионов меди. Гладкая поверхность отложений в верхней части катодов объясняется повышенной скоростью восстановления железа в этой области, особенно на выступающих участках поверхности.

Изменение интенсивности перемешивания в результате увеличения объема газовых пузырьков в верхней части ванны приводит к изменениям локальной плотности тока и выхода по току, а также к падению напряжения iR в растворе. Однако эти изменения ограничены, так как они взаимосвязаны. Так, увеличение объема пузырьков приводит к увеличению омического сопротивления раствора и уменьшению плотности тока в верхней части ванны, но в то же время увеличение интенсивности перемешивания ведет к увеличению плотности тока. Увеличение плотности тока должно увеличивать выход по току, но в связи с тем, что увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению скорости восстановления окисного железа, выход по току не увеличивается. Общий результат взаимосвязи заключается в некотором увеличении плотности тока в верхней части ванны и в некотором уменьшении выхода по току, поэтому толщина катодных отложений от верха до низа ванны остается почти одинаковой.

Список литературы

1. Aldrich H. W., Scott W. C. — «Transactions of AIME», 1933, v. 106, p. 650—677.
2. Butts A. Copper, Hafner Publishing Company, N.—Y., 1970, p. 319.
3. Mantell C. L. Electrochemical Engineering, McGraw—Hill Book Company, N.—Y., 1960, p. 198.
4. Greenwalt W. E. Transactions of AIME, issued with Mining and Metallurgy, January, 1924.
5. Nernst W. — «Zeitschrift fur Physikalische Chemie», 1904, Bd 47, S. 52—55.
6. Vetter K. J. Electrochemical Kinetics, Academic Precc, N.—Y., 1967, p. 157—231.
7. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N. Modern Electrochemistry, v. I, Plenum Press, N.—Y., 1970, p. 374—381.
8. Handbook of Chemistry and Physics, 44th edn., The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1962, p. 2257.
9. Agarwal H. P. — «Journal of Electroanalytical Chemistry», 1963, v. 5, p. 245—252.
10. Lingane J. J. Electroanalytical Chemistry, 2nd edn., Interscience, N.—Y., 1958, p. 228.
11. Kortüm G., Bockris J. O'M. Textbook of Electrochemistry, v. 2, Elsevier, N.—Y., 1951, p. 403—405.
12. Fouad M. G., Sedahmed G. H. — «Electrochem. Acta», 1972, v. 17, p. 665—672.
13. Jahn D., Vielstich W. — «J. of the Electrochemical Society», 1962, v. 109, p. 849—852.
14. Lamb A. B., Elder L. W. — «J. of the American Chemical Society», 1931, v. 53, p. 137—163.
15. George P. — «J. of the Chemical Society», 1954, p. 4349—4359.
16. Bockris J. O'M., Razumney G. Z. Fundamental Aspects of Electrocrystallization, Plenum Press, N.—Y., 1967, p. 81—92.
17. Delahay P. Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, N.—Y., 1965, p. 153—173.
18. Ibl N. Applications of Mass Transfer Theory: The Formation of Powdered Metal Deposits, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, C. W. Tobias, ed., v. 2, Interscience, N.—Y., 1966, p. 49—144.
19. Ibl N., Javet Ph., Stahel F. — «Electrochemical Acta», 1972, v. 17, p. 733—739.
20. Wagner C. — «Chemie Ingenieur Technik», 1960, v. 32, No. I, p. 1—72.
21. Kardos O., Foulke D. G. Applications of Mass Transfer Theory: Electrodeposition on Small—Scale Profiles, Advances in Electrochemisfry and Electrochemical Engineering, C. W., Tobias, ed., v. 2, Interscience, N.—Y., 1966, p. 146—229.
22. Fischer H. — «Electrochemical Acta», 1960, v. 2, p. 50—96.
23. Ettel V. A. Redistributing Current Density for Improved Electrowinning of Copper, Paper delivered at 100th AIME, Annual Meeting, March I, 1971, N.—Y.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПУТЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

В. Р. Гопкинс, Г. Эггетт, Дж. Б. Шаффам[1]
(*W. R. Hopkins, G. Eggett, J. B. Scuffham*)

В условиях возрастающего спроса на медь и быстрого истощения сырьевых медных ресурсов все большую важность приобретают такие источники добычи этого металла, как старые отвалы и месторождения с низким содержанием меди, ранее считавшиеся экономически невыгодными для переработки. Это обстоятельство, а также опасность загрязнения окружающей среды привели к тому, что доминирующее значение при производстве меди получил гидрометаллургический метод.

Недостаточная чистота готовой продукции, накопление железа в отвалах, повышенный расход серной кислоты и возросшая стоимость железного скрапа привели к тому, что на смену цементации в гидрометаллургии меди пришел экстракционный метод в сочетании с электроосаждением. Экстракционный метод достаточно полно освещен в литературе в последние годы, а опыт работы двух

[1] Отдел исследований и разработок фирмы «Пауэр-Гэс», Великобритания.

промышленных заводов показал, что с помощью этого метода из бедных растворов после выщелачивания может быть получен электролит (далее называемый ЭР-электролит), пригодный для электроосаждения меди. Этот электролит характеризуется большой чистотой, основной примесью в нем является трехвалентное железо. Концентрация меди в нем достаточно высока для того, чтобы расход электроэнергии при электролизе находился в нормальных пределах.

Фирма «Пауэр-Гэс» полагает, что при проектировании цехов электролиза в полной мере не используются возможности, создаваемые в результате применения экстракционного метода. В начале 1971 г. программа гидрометаллургических исследований была расширена путем включения в нее вопросов электроосаждения как на уровне экспериментов, так и проектных разработок. Необходимо было критически изучить технологию электроосаждения с целью полного использования возможностей, открываемых высокой чистотой ЭР-электролитов.

Обширность затронутой темы продиктовала необходимость в выделении на первом этапе исследования следующих важных специфических вопросов: исследование особенностей ЭР-электролитов и снижение капитальных затрат на цехи электролиза путем повышения рабочих плотностей тока.

В настоящем докладе освещаются некоторые аспекты экспериментальной работы, проведенной до июля 1972 г. Эту работу вели в следующих направлениях:

а) исследование особенностей ЭР-электролитов, в том числе изучение причин нагара органических веществ, его предотвращение и опознавание; выбор подавителей кислотного тумана и выравнивающих реагентов при работе с ЭР-электролитами; выбор анодных материалов, устойчивых при высокой кислотности;

б) повышение плотностей тока путем изменения потока электролита, ультразвукового перемешивания и реверсирования тока.

Взаимосвязь отдельных проблем была совершенно очевидной. Так, подавители кислотного тумана, применение которых становится важным при работе с высокой плотностью тока, могут оказывать отрицательное влияние на отстаивание экстрагента. Это необходимо иметь в виду, так как найденное решение для одной проблемы может оказаться неприемлемым для другой.

Ограничения, присущие исследованиям процесса электролиза в лабораторном масштабе, хорошо известны. Поэтому для подтверждения положительных результатов лабораторных исследований перед их практическим использованием необходимо проведение испытаний в промышленном масштабе.

Особенности ЭР-электролитов

Процесс электроосаждения меди, используемый главными горнорудными фирмами, оставался практически без изменений с 1920 г. Для него всегда использовали загрязненные электролиты,

часто имеющие высокую концентрацию железа и некоторых других металлов. Однако свободная кислотность обычно была низкой (как правило, менее 50 г/л H_2SO_4).

Хотя процесс экстракции органическими растворителями был известен уже в течение нескольких лет в урановой промышленности, его стали применять для извлечения меди из кислых растворов только с середины 1960 г. С помощью известных ранее экстрагентов нельзя было извлекать медь из водных растворов с pH $<$ $<$ 4, и стоимость щелочи для нейтрализации делала процесс экстракции неэкономичным. Появление экстрагента LIX-64 позволило извлекать медь из растворов от кучного выщелачивания без их предварительной нейтрализации. (При бактериальном выщелачивании отвалов бедных руд получаются растворы с pH = 1,5÷2, забуференные присутствующими в них ионами трехвалентного железа. Основной сульфат трехвалентного железа растворяется или осаждается при отклонении pH от данного значения).

Электролиты, получаемые при использовании экстрагента LIX-64, обычно содержат 30—40 г/л Cu; 150 г/л H_2SO_4 (своб.); до 3 г/л Fe.

Для процесса электроосаждения меди особое значение имеет высокая свободная кислотность растворов. Из-за кислотной коррозии обычных анодов на свинцовой основе может происходить загрязнение катодной меди свинцом. Ниже этот вопрос рассматривается более подробно.

Содержание железа поддерживают на уровне 3 г/л путем вывода небольшой части электролита (около 1%) и присоединения его к рафинату после экстракции, подаваемому снова на рудный отвал. Низкое содержание железа в электролите позволяет в конечном итоге значительно увеличить продолжительность наращивания катодного осадка. При эффективном устранении коррозии подвески и разработке соответствующих методов выравнивания, обычная масса катодов превысит 90 кг.

Хорошо известным явлением при электроосаждении меди из ЭР-электролитов является образование нагара органического вещества на верхних частях и кромках катодов. Это явление, однако, не имеет серьезного значения, и при тщательном составлении проекта и аккуратной эксплуатации зона нагара может охватывать только часть катода на границе электролита с воздухом и петли для подвески.

Высокая чистота ЭР-электролитов позволяет вести процесс электроосаждения катодных основ при плотностях тока порядка 185 А/м² и избежать необходимости в приобретении медных анодов.

По содержанию серной кислоты и меди ЭР-электролиты больше похожи на электролиты, используемые при электролитическом рафинировании меди, чем на получаемые до этого растворы для электроосаждения. Поэтому при проектировании процесса можно использовать почти все нововведения и новые конструкционные материалы, применяемые при электрорафинировании меди.

Катоды, полученные из ЭР-электролитов, часто покрыты налетом темно-шоколадного цвета, осевшим в основном вдоль верхней кромки на границе электролита с воздухом, но иногда распространившимся и вниз по катоду (рис. 1). Этот налет получил название нагара органических веществ.

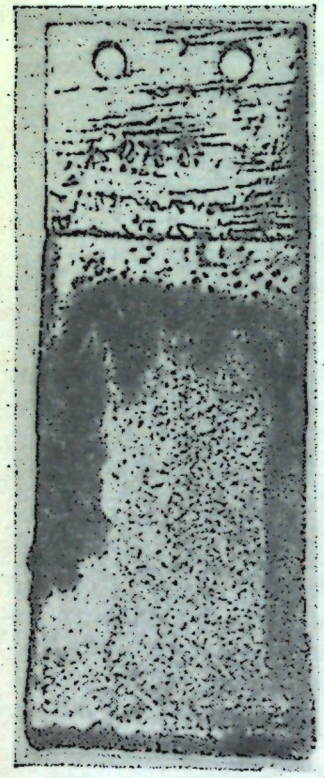


Рис. 1. Нагар органических веществ, образовавшийся между двумя нормальными слоями катодного осадка меди

Авторы наблюдали как интенсивное нагарообразование по всей толщине катода, так и небольшое нагарообразование, затрагивающее только поверхностные слои. Нагар представляет собой мягкий порошок, удаляемый путем осторожного соскабливания. Достаточно сильный поток электролита может отделять осадок, который затем падает на дно ванны.

Анализ нагара показал, что он состоит из тесной смеси меди и органического материала. Предварительно установлено, что после удаления органической фазы остающаяся медь имеет более высокое содержание кислорода, чем необгоревшие участки. Образование нагара можно объяснить следующим образом. Из-за присутствия органического материала уменьшается количество ионов меди в католите и при плотностях тока 194—270 А/м² получаются неплотные осадки. По содержанию кислорода и по внешнему виду эти осадки похожи на осадки, получаемые в обычных ваннах при плотностях тока порядка 650 А/м² в отсутствии органического материала, когда концентрационная поляризация вызывает обеднение прикатодного слоя и выделение водорода.

Изучение под микроскопом зон нагара показало их кораллообразную пористую структуру. Органическая фаза, которая имеет тенденцию к накапливанию на поверхности электролита, абсорбируется этим пористым материалом (рис. 2). Пока еще не известно, является ли органическая составляющая нагара свободной органической фазой или комплексным соединением меди с реакционноспособным компонентом органической фазы.

Иногда зоны нагара обнаруживали под обычным по внешнему виду осадком меди. Это свидетельствует о том, что нагар является электропроводящим и что причина, вызвавшая образование нагара, затем исчезла.

Влияние плотности тока на образование нагара органических веществ установить не удалось. При плотности тока 390 А/м² наблюдалось более интенсивное образование нагара, чем при 260 А/м², при одинаковых размерах и конечной массе катодов, полученных в идентичных условиях электроосаждения. Менее плотный осадок, полученный при более высокой плотности тока, может абсорбировать большее количество органической фазы. В настоящее время исследования влияния плотности тока на образование нагара продолжаются.

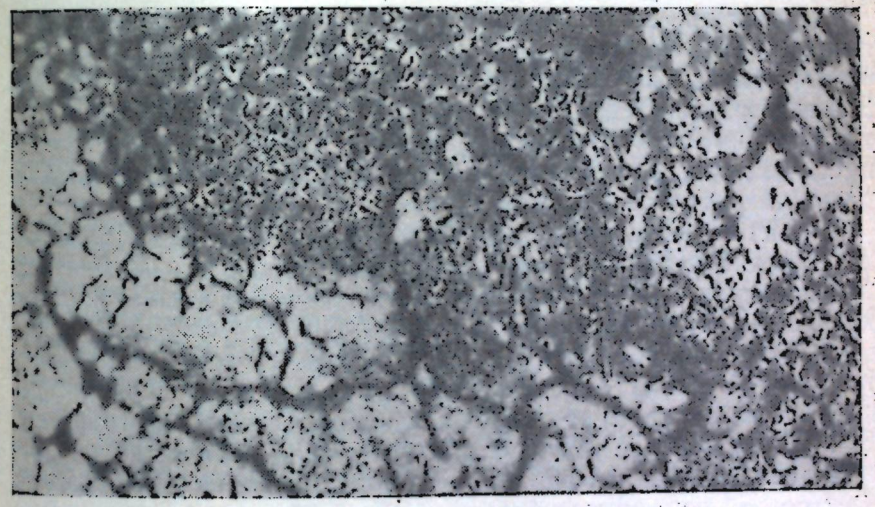


Рис. 2. Микроструктура нагара органических веществ и нормального катодного осадка. Видна пористая дендритообразная структура нагара

При плотностях тока до 540 А/м² и скоростях подачи электролита от 1,22 до 12,2 л/мин на 1 м² рабочей площади катода при температурах до 45° С образование нагара органических веществ начиналось после того, как концентрация органической фазы в электролите превышала 200 мг/л (исследуемые растворы органической фазы содержали от 20 до 40% LIX-64N в керосине). При более высоком уносе органической фазы она будет, по-видимому, полностью покрывать поверхность электролита. Поэтому при установке катодных основ они покрываются органической фазой, что в конечном итоге приводит к образованию нагара. Образование нагара только при высокой концентрации органической фазы свидетельствует о том, что нагар вызывается механически унесенной органической фазой, так как растворимость ее в электролите составляет примерно 15 мг/л. Это положение было подтверждено экспериментально. Хороший вывод электролита, например перетекание через порог, препятствует накоплению органической фазы на поверхности электролита в ваннах и тем самым устраняет усло-

вия, приводящие к образованию нагара. Это трудно осуществить в ванне обычной конструкции, в которой имеется застойный слой пены или пластмассовых шариков, используемых для подавления туманообразования.

Образование слоев органических веществ на поверхности электролита приводит к необходимости периодической чистки. При отсутствии слоя подавителя кислотного тумана применяют стружку пенополиуретана, которая эффективно препятствует накоплению органических веществ. Эта стружка впитывает органическую фазу и периодически удаляется.

Образование нагара органических веществ происходит только в присутствии органической фазы, и не происходит в присутствии одного только разбавителя. В цехах электроосаждения меди из ЭР-электролитов, где для уменьшения образования кислотного тумана применяют керосин, образование нагара органических веществ может происходить вследствие накопления унесенной органической фазы в слое керосина.

В настоящее время проводится работа по выяснению возможности влияния характера движения электролита в ванне на возникновение нагара органических веществ. Было замечено, что количество нагара в опытных ваннах уменьшается по мере увеличения расстояния от места ввода электролита. В этих ваннах электролит движется из конца в конец. Эксперименты позволяют объяснить постепенное уменьшение площади нагара следующим образом. В первом отделении «анод—катод» выделяющийся кислород способствует эффективной флотации, благодаря чему из поступающего электролита извлекается большая часть захваченной им органической фазы. Она выносится на поверхность, где содержание органических веществ превышает критическую концентрацию, в результате чего происходит образование нагара. В каждом из последующих отделений происходит уменьшение концентрации органической фазы и соответственно уменьшение образования нагара. Анализы проб, взятых на одинаковой глубине, свидетельствуют об уменьшении содержания органики по длине ванны.

Совершенно очевидно, что в экспериментальных ваннах небольших размеров в нескольких первых электродных отделениях накопление органической фазы не может происходить в такой же степени, как и в крупных промышленных ваннах.

При протекании электролита параллельно поверхностям электродов степень образования нагара должна быть меньше и он должен распределяться более равномерно, так как уменьшается возможность образования застойных зон, в которых происходит накопление органических веществ.

Исследование показало важность учета характера движения электролита в ваннах при проектировании, а также необходимость в установке ловушек для сбора органической фазы, захваченной электролитом перед поступлением его в ванны. Положительный эффект от использования оборудования для флотации или коалесценции органики может быть сильно снижен, если в электролитных ваннах будут застойные зоны, способствующие накоплению высоких концентраций органической фазы в электролите.

Реагенты для подавления образования кислотного тумана и выравнивания катодного осадка

Проблема образования кислотного тумана, с которой приходится редко сталкиваться в цехах электролитического рафинирования, приобретает очень важное значение в цехах электроосаждения меди.

До появления ЭР-электролитов эту проблему всегда решали путем применения таких сложных органических материалов, как дауфэкс. Эти материалы в результате газового перемешивания образуют на поверхности пену, которая препятствует образованию тумана и одновременно помогает обнаруживать короткие замыкания.

Однако из-за своих поверхностно активных свойств материалы типа дауфэкс оказывают отрицательное влияние на массопередачу и разделение фаз в смесителях-отстойниках. По этой причине на двух действующих заводах фирм «Багдад» и «Ранчерс» для уменьшения образования кислотного тумана поверхность электролита покрывают полыми пластмассовыми шариками или слоем керосина.

Относительно использования пластмассовых шариков существуют разные мнения. Основным недостатком их является то, что они разносятся по всей технологической цепочке электролиза, попадая в труднодоступные места. Однако применение задерживающих грохотов и хорошее обслуживание оборудования могут, по-видимому, устранить этот недостаток. Другим недостатком шариков при электроосаждении меди из ЭР-электролитов является их тенденция собирать и задерживать органическую фазу, увеличивая тем самым возможность образования нагара органики.

На заводе фирмы «Ранчерс» для уменьшения образования кислотного тумана с большой эффективностью применяют керосин, который используют также в качестве разбавителя для экстрагента. Керосин опасен в пожарном отношении и, кроме того, пока еще точно не известно влияние слоя керосина на образование нагара органики. Высказывалось предположение, что керосин, собирая унесенную органику, помогает поддерживать низкую концентрацию ее в электролите. Однако, если не производить частую замену слоя керосина с накопленной органикой, содержание органики в слое керосина может повыситься до такого уровня, при котором он будет способствовать образованию нагара.

Сооружение очень большого завода по электроосаждению меди из ЭР-электролита в Чинголе (Замбия), в котором принимает участие фирма «Пауэр-Гэс», повысило интерес к подавителям образования кислотного тумана, которые являлись бы такими же эффек-

тивными, как и дауфэкс, но не ухудшали массопередачи и разделения фаз в смесителях-отстойниках при экстракции.

В настоящее время появился новый материал из Южной Африки, который исследуется рядом лабораторий, в том числе и фирмой «Пауэр-Гэс». Пока имеется только ограниченная информация об этом материале.

Проблема образования катодных шишек изучалась в течение многих лет. Предполагается, что образование шишек вызывается взвешенными частицами, оторвавшимися от анодных пленок, или несовершенством катодных основ. Из-за концентрации тока на неровностях катодной поверхности рост шишек является самоусиливающимся процессом. Такие обычно применяемые добавки, как столярный клей, обеспечивают необходимое выравнивание катодной поверхности и позволяют вести процесс при высоких плотностях тока без образования шишек. При работе с ЭР-электролитами выравнивающие реагенты, так же как и материалы для подавления кислотного тумана, должны быть совместимы с процессом экстракционного извлечения меди из растворов. Осложняющим обстоятельством является возможность потерь, вероятно, дорогостоящей выравнивающей добавки в результате адсорбции ее из электролита органической фазой при реэкстракции меди. Обычные добавки являются неподходящими для экстракции, поэтому фирма «Пауэр-Гэс» развернула сейчас программу испытаний различных материалов как на операции электроосаждения, так и на операции экстракции.

Анодные материалы

Селективность экстрагентов по отношению к меди позволяет получать очень чистые электролиты, поэтому можно было предположить, что дальнейшая очистка меди, полученной путем электроосаждения из этих электролитов, не потребуется. Однако высокая концентрация серной кислоты в электролите, вызванная необходимостью реэкстракции меди из органической фазы, приводит к некоторому растворению обычных свинцовых анодов с 6% сурьмы. Переходящий в раствор свинец загрязняет катодную медь. Это может иметь существенное значение при использовании меди для изготовления тонкой проволоки. Для использования преимуществ, создаваемых высокой чистотой ЭР-электролитов, и получения чистой катодной меди требуются более кислотостойкие аноды. В настоящее время концентрация кислоты находится в пределах 130—170 г/л, но для новых экстрагентов, которые будут применять в целях более эффективной реэкстракции меди, может потребоваться концентрация кислоты до 300 г/л.

В настоящее время при электроосаждении применяют почти исключительно аноды из свинца или свинцового сплава. Такие аноды являются относительно недорогими, служат длительный срок, требуют небольшого ухода и после использования могут быть реализованы по цене скрапа. Хотя имеются и другие инертные анодные материалы — графит, магнетит, благородные металлы и др. — такого материала, который можно было бы сразу же рекомендовать для такого массового использования, в металлургической промышленности нет. Ниже рассматриваются некоторые анодные материалы после их подробного исследования.

Сплав свинца с серебром используют в промышленных условиях при электроосаждении цинка и в других процессах. В условиях электроосаждения цинка содержание свинца в готовой продукции может достигать 0,004%. Сплав свинца с 1% серебра пригоден в качестве анодного материала при электроосаждении меди [1]. Было показано, что более высокая электрохимическая стойкость этого сплава объясняется первоначальным образованием пленки окисленного серебра, после чего через 20—30 ч работы образуется защитный слой из двуокиси свинца, который является механически более стойким, чем защитный слой на анодах из сплава свинца с 6% сурьмы, и поэтому должно происходить меньшее загрязнение электролита. С точки зрения улучшения механической прочности самих анодов серебро менее эффективно, чем сурьма.

Аноды «чилекс». Аноды состоят фактически из силицида меди и имеют некоторое применение при электроосаждении металлов. Из-за низкой электропроводности, высокого перенапряжения кислорода и хрупкости, требующей изготовления массивных анодов, этот материал вряд ли найдет широкое применение.

Коррозионностойкие металлы с покрытием из благородных металлов. Такие материалы известны под общим названием «платинированный титан», а в последнее время как аноды, сохраняющие постоянные размеры. Применением таких анодов преследуется цель использования преимуществ электрохимических свойств благородных металлов или их соединений. Так как благородные металлы имеют очень высокую стоимость, то из них делают очень тонкие покрытия на коррозионностойких, более дешевых металлах, например на титане, который в настоящее время доступен в необходимых количествах и является прекрасным конструкционным материалом, имеющим небольшую плотность и механическую прочность при обычной температуре, близкую к прочности стали. Аноды из титана, покрытого благородным металлом, находят широкое применение при электролитическом производстве хлора и щелочи, и вполне логично ожидать их применения в процессах электроосаждения металлов.

Титан, подобно алюминию, в электрохимическом отношении очень активен, но становится инертным в результате естественного и очень быстрого образования защитной окисной пленки при контакте с воздухом [2]. При использовании его в качестве анода в водных растворах защитная пленка сохраняется и даже становится более прочной. В то время как большинство металлов, будучи анодами, растворяются в кислых растворах, титан, например, в растворе серной кислоты образует тонкую защитную анодиро-

ванную пленку и не поддается анодному разрушению до тех пор, пока электродный потенциал не достигнет величины, превышающей 100 В. Именно благодаря такой устойчивости титан применяют для изготовления анодов.

Как только что было отмечено, в растворе серной кислоты титан легко анодируется, после чего он пропускает настолько малый ток, что последний практически не представляет интереса для электроосаждения металлов. Если же, однако, поверхность титана покрыть электропроводящим благородным металлом, ток, поступающий к благородному металлу, будет беспрепятственно протекать через слой окиси титана к титану. Этот активный слой благородного металла или соединения благородного металла может быть очень тонким (всего несколько тысячных микрона) и, независимо от того, является ли он пористым или поврежденным, например, поцарапанным, будет успешно функционировать при полной инертности обнаженного титана.

Первые технические титановые платинированные электроды появились примерно в 1960 г. Покрытие этих электродов состояло из чистой платины. Такие электроды широко применяют при катодной защите. По мере выявления новых областей применения платинированного титана появилась необходимость в изменении состава покрытия. Так, например, при электролитическом получении хлора и щелочи, когда к покрытию предъявляются очень жесткие требования (устойчивость при контакте с амальгамой натрия, периодическое изменение направления тока и т. д.), стали применять различные сложные (комбинированные) покрытия. Широкое применение в качестве покрытия получил сплав, состоящий из 70% платины и 30% иридия. Другой тип покрытия может состоять из окиси благородного металла или из смеси окислов благородных металлов, включая смеси с двуокисью титана. В некоторых случаях оказалось благоприятным использование покрытий другого состава. Так, в случае реверсирования тока особенно хорошо служат покрытия из чистого иридия или родия, хотя в этом случае вполне применимы также и электроды с металлическими или окисными покрытиями, используемые при электролитическом получении хлора и щелочи.

Выбор покрытий для титановых анодов, наиболее экономичных при электроосаждении металлов и способных заменить аноды из сплава свинца с 6% сурьмы, нельзя сделать механически. Для этого необходимы полупромышленные и промышленные испытания. Известно, что скорость растворения некоторых благородных металлов зависит от присутствия в растворе ряда органических веществ, например сахаров. Поэтому важно установить, что органические экстрагенты, используемые для извлечения меди из растворов и поэтому неизбежно присутствующие в электролите, не оказывают отрицательного влияния на выбранное анодное покрытие. По этой причине фирма «Пауэр-Гэс» сочла необходимым провести выборочные испытания. В первую очередь испытывали электроды, которые выпускаются в промышленном масштабе. При этом исходили из того, что большая часть таких электродов предназначена для электролитического получения хлора и щелочи и может потребоваться некоторое изменение их состава перед тем, как будет найден наиболее подходящий состав покрытия для использования в области электроосаждения металлов. Испытанию подвергли платинированные аноды английской фирмы.

Программа испытаний авторов предусматривала проверку работы данных анодов на небольшой опытной установке с модельными ЭР-электролитами. Кислый раствор сульфата меди рециркулировал через одну ступень смесителя-отстойника с тем, чтобы содержание органических веществ в электролите было таким же, как и в реальных производственных растворах. Работу вели непрерывно в три смены. Постоянно контролировали температуру, скорость циркуляции электролита и его состав, включая содержание органики. Регистрировали силу тока и напряжение на ванне, периодически катоды извлекали из ванны для осмотра их внешнего вида и проверки чистоты. Для оценки поведения анодов проверяли состояние покрытия перед началом работы и затем через 150, 300, 600 ч и т. д. методом обратного рассеивания электронов (β-частиц), позволяющим следить за скоростью потери покрытия и предсказать срок его службы.

Всего испытали четыре вида покрытий: одно — окисное и три — из благородного металла. Опыт применения анодов в различных областях техники показал, что срок их службы часто зависит от способа их эксплуатации в ванне. Поэтому проверили следующие способы ухода за анодами через определенные промежутки времени эксплуатации их в процессе электролиза:

а) извлекали аноды из ванны, промывали водой и выдерживали на воздухе перед контролем состояния покрытия и повторной установкой в ванну;

б) извлекали аноды из ванны и выдерживали их без поляризации в электролите; на короткий промежуток времени (несколько часов), необходимый для проверки состояния покрытия, аноды промывали и высушивали;

в) извлекали аноды из ванны и выдерживали их в электролите в поляризованном состоянии при небольшой плотности тока перед повторной установкой в ванну.

Этим воспроизводили условия, с которыми можно встретиться при отключении ванн, остановке их для чистки и т. д. Можно было также получить информацию о сроке службы анодов при оставлении их в кислом растворе как в неполяризованном, так и в поляризованном состоянии.

Продолжительность данной программы испытаний составила несколько месяцев. Помимо того, что работа велась с неполным ассортиментом электродов, истекший период был слишком мал для того, чтобы можно было сделать надежные выводы о сроке службы тех или иных анодов с определенной начальной толщиной

покрытия. Однако, несмотря на это, получены следующие предварительные результаты:

а) окисные покрытия рутениевого типа с начальным расходом рутения до 15 г на 1 м² выходят из строя через 800 ч. Наблюдения показали, что в процессе электролиза происходит равномерное растворение покрытия;

б) более стойкие металлические покрытия со временем покрываются слоем окиси свинца в результате селективного анодного окисления следов свинца, присутствующего в технических реагентах. Анализ медных катодов на содержание свинца свидетельствует о высокой степени их чистоты. На данной стадии испытания невозможно предсказать, до какой степени будет происходить образование покрытий из двуокиси свинца на анодах на титановой основе при использовании их в процессе электроосаждения меди из ЭР-электролитов. Этот вопрос требует проверки в заводских условиях. Можно предполагать, что благодаря способности анодов на титановой основе очищать ЭР-электролиты в ходе электролиза потребуется периодическое извлечение анодов из ванны для очистки раствором кислоты. Это пока еще не является твердо установленным фактом, но если даже такая операция и потребуется, то она не будет слишком дорогой и на нее можно будет смело пойти ради получения сразу такой чистой меди, которую можно будет использовать для переплавки и последующего производства тонкой проволоки.

Задачей первого этапа программы исследований явился отбор одного или нескольких наиболее предпочтительных анодных покрытий. Затем эти покрытия будут подвергаться более детальному изучению для определения срока их службы при различных плотностях тока в зависимости от изменения ряда параметров (типа экстрагента, его концентрации и т. д.). Для уменьшения стоимости электродов, возможно, окажется целесообразным использование сетчатых анодов вместо сплошных. Оптимизация формы и размеров анодов, как и общего расположения электродов в ванне, будет производиться с помощью моделирования процесса электроосаждения меди на электронной вычислительной машине.

Проблемы работы при высокой плотности тока

В ванне с неподвижным электролитом при осаждении ионов металла на катоде возникает перепад плотности, который вызывает подъем электролита и образование пограничного слоя при движении электролита вдоль катодной поверхности. С ростом плотности тока увеличивается скорость осаждения металла на катоде, возрастает скорость конвекции электролита и пограничный слой становится тоньше. Это происходит до тех пор, пока конвективная скорость не достигнет предела и толщина пограничного слоя не станет минимальной для данных условий [3].

Ионы металла движутся через пограничный слой за счет диффузии. Поэтому с увеличением плотности тока при достижении

предельной толщины пограничного слоя создается такое положение, когда скорость диффузии ионов металла к катоду становится недостаточной. При такой предельной плотности тока выход по току падает, так как вместо недостающих ионов металла происходит разряд ионов водорода.

При увеличении температуры электролита предельная конвективная скорость возрастает и пограничный слой становится тоньше. Благодаря этому величина предельной плотности тока повышается. Увеличение движущей силы диффузии, например за счет увеличения концентрации меди в электролите, оказывает такой же эффект.

Искусственное повышение скорости раствора за пограничным слоем является другим путем уменьшения толщины слоя и облегчения поступления достаточного количества ионов меди. Толщина слоя всегда уменьшается около выступов и углов, что способствует росту шишек.

Указанные ограничения плотности тока, обусловленные явлениями массопередачи, известны под названием «концентрационная поляризация». В случае электроосаждения меди другие составляющие общей поляризации малы, и поэтому концентрационная поляризация играет значительную роль в определении скорости осаждения и свойств осадка.

Помимо предельной плотности тока для любого водного электролита существует также критическая плотность тока, превышение которой сопровождается наростообразованием, короткими замыканиями и плохим сцеплением осадка, что делает процесс электроосаждения практически неприемлемым. (Величина критической плотности тока обычно составляет 30—40% от предельной плотности тока). Такие условия обычно возникают даже в присутствии выравнивающих добавок.

Проведение процесса электроосаждения при более высокой плотности тока позволяет получить более высокую производительность при меньших капитальных затратах и меньшем количестве электролита и металла в незавершенном производстве. Это должно уравновешиваться повышенным расходом электроэнергии на единицу полученной меди из-за необходимости более интенсивного охлаждения электролита и более сильной поляризации. Кроме того, необходимо учитывать добавочные капитальные и эксплуатационные расходы на мероприятия, с помощью которых обеспечивается работа при высокой плотности тока. Качество осадка может также снизиться из-за повышенного содержания в нем кислорода.

Общепризнанными способами разрушения или уменьшения толщины ограничивающего пограничного слоя и получения приемлемого качества осадка при плотности тока, превышающей критическую, являются, по-видимому, увеличение скорости циркуляции электролита; периодическое изменение направления тока; ультразвуковое перемешивание электролита.

Скорость циркуляции электролита. Внешний вид катодов, полученных при более высоких, чем обычно, плотностях тока сви-

детельствует о том, что в верхней части ванны выделяющийся анодный газ создает турбулентность, которая оказывает выравнивающее влияние на катодный осадок. Это — простейший пример благоприятного влияния повышенной скорости потока электролита, что используется фирмой ИНКО в конструкции анодов, создающих перераспределение плотности тока для компенсации различия газовой турбулентности от верхней до нижней части анода [4].

Улучшение схемы движения циркулирующего электролита в ваннах обычной конструкции является одним из путей обеспечения равномерности концентрации и температуры электролита и уменьшения толщины пограничного слоя. В связи с этим некоторые исследователи попытались создать условия, способствующие увеличению скорости движения раствора параллельно поверхности катодов. Так, Соренсен и Тадденгам создали ванну специальной конструкции с дефлекторами для каждой пары анод—катод [1]. Каналообразный электролизер, предложенный несколько лет назад Уоллденом, позволял работать при плотностях тока до 1000 А/м² и скоростях движения электролита около 4,56 м/мин [5].

По мнению некоторых исследователей, быстрая циркуляция электролита не оказывает влияния или оказывает только небольшое влияние на образование катодного осадка, так как такой тип перемешивания не может сильно влиять на концентрационные градиенты и толщину пограничного слоя до тех пор, пока скорости движения раствора около поверхности электродов не достигнут примерно 15 м/мин. В этом случае поляризация уменьшается примерно на 40% [6].

Наиболее значительное улучшение характера движения электролита достигается, по-видимому, в ванне конструкции фирмы «Континентал коппер энд стил» (ККС) [7]. В этой ванне применяется направленный поток электролита. Электролит поступает из центрального коллектора в нижней части ванны, движется вверх между соседними парами анод—катод и выводится через коллекторы по бокам ванны. Ванны такой конструкции применяются в промышленном масштабе на заводе фирмы «Эль Пасо» для электроосаждения меди при плотности тока примерно 540 А/м² и никеля при плотности тока 375 А/м² из ЭР-электролитов без использования диафрагм. Получаемые катоды имеют очень хорошее качество и бо́льшую, чем обычно, массу. Для достижения высоких скоростей движения растворов около поверхности электродов подача электролитов в ванны производится со скоростями равными соответственно 10,2 и 61,0 л/мин на 1 м² рабочей площади катодов. Концентрация меди в поступающем в ванну электролите составляет 20 г/л, а никеля 80 г/л.

При таких высоких скоростях циркуляции экономичность использования ванн ККС определяется стоимостью перекачки

[1] Пат. (США), № 3558455, 1971.

электролита. Хотя экономия капитальных затрат на ванны, здания, единовременную загрузку анодов и электролита при работе с высокой плотностью тока частично снижается в результате капитальных и эксплуатационных затрат на циркуляционные насосы, это снижение может быть сведено к минимуму тщательным подбором конструкции насосов и оптимизацией схемы трубопроводов.

При нанесении гальванических покрытий иногда применяют вращательное движение катодов. Это позволяет достигать высоких плотностей тока, однако величина их ограничивается невозможностью создания большой степени турбулентности. Увеличение скорости вращения способствует уменьшению толщины пограничного слоя благодаря возрастающей турбулентности, а это дает возможность повышать плотность тока. Однако в конце концов достигается такое состояние, когда в результате трения скорость относительного движения катода и католита снижается, что оказывает неблагоприятное влияние на общую эффективность работы ванны.

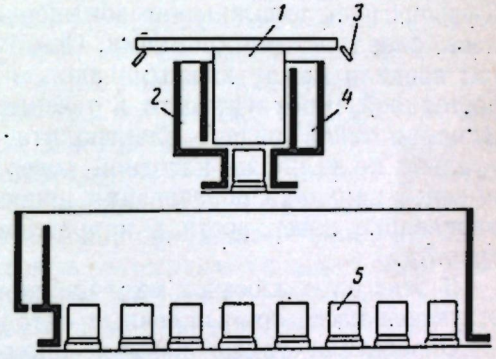


Рис. 3. Основная опытная ванна: *1* — электрод; *2* — вспомогательный отсек с щелью для ввода электролита в ванну; *3* — токоподводящая шина; *4* — вспомогательный отсек с переливным порогом для вывода электролита из ванны; *5* — ультразвуковые вибраторы

Простое перемешивание пропеллерными мешалками неэффективно, так как степень турбулентности различна на различном расстоянии от мешалки.

Перемешивание пузырьками воздуха также имеет свои ограничения в связи с тем, что сопротивление ванны постепенно увеличивается и, в конечном счете, контакт между электродами через электролит может быть полностью нарушен.

Вообще путем увеличения скорости циркуляции электролита толщину пограничного слоя нельзя сделать меньше 0,01 мм, и в этом отношении более эффективны реверсирование тока и ультразвуковое перемешивание.

Основные экспериментальные исследования производили на опытной ванне (рис. 3, см. также приложение).

Независимо от скорости циркуляции и направления движения электролита внешний вид катодной поверхности оставался почти одинаковым. При плотности тока до 430 А/м² в отсутствии выравнивающих реагентов катоды имели равномерно шишковатую поверхность. Было заметно, что некоторые участки катодов находились

в более турбулентной зоне. В частности, верх катодов на расстоянии 25 мм от поверхности электролита был гладким и без шишек. Повышенная турбулентность в этой зоне создавалась выделяющимися на анодах пузырьками кислорода.

Были сделаны попытки создать турбулентность путем введения электролита в ванну с таким расчетом, чтобы поток его был параллелен поверхностям электродов и составлял 24,5 л/мин на 1 м² рабочей поверхности катодов. В первом опыте электролит подавали непосредственно на кромки исходных катодных основ. Вначале тонкие кромки основ способствовали разделению потока электролита и его выравнивающее действие на осадок меди было особенно отчетливо заметно недалеко от места ввода электролита. С увеличением толщины катодов энергия потока электролита гасилась более толстыми кромками. Поэтому во втором опыте электролит вводили между каждыми анодом и катодом для обеспечения постоянной турбулентности в течение всего периода осаждения. Влияние такой подачи электролита легко прослеживалось визуально по величине катодной поверхности, на которой хотя и имелись признаки образования шишек, однако происходило выравнивание поверхности в направлении движения потока электролита.

В этих опытах осадок меди наращивался до толщины, соответствующей массе промышленных катодов, т. е. 91 кг.

Определяли также влияние высокой скорости циркуляции электролита (24,5 л/мин на 1 м² рабочей поверхности катодов) на качество катодов в случае подачи электролита в ванну под прямым углом к поверхности электродов. Влияние турбулентности было отчетливо видно на первом катоде, который имел две полукруглые, практически без шишек, зоны по краям на стороне, обращенной к поступающему электролиту. Этот эффект был менее заметен на обратной стороне катода, и общее влияние его постепенно уменьшалось по мере удаления катодов от места подачи электролита в ванну.

Этот опыт был повторен при скорости потока электролита, равной всего 2,45 л/мин на 1 м² рабочей поверхности катодов при прочих одинаковых условиях. Хотя полученные катоды были покрыты шишками по всей поверхности, влияние скорости потока все же было заметно по краям катодов, где шишки имели меньшую величину и были более плотными.

Таким образом, можно считать, что повышение скорости циркуляции электролита в ваннах обычной конструкции до значений, используемых в ваннах ККС, дает лишь небольшой положительный эффект. Это заключение, однако, требует подтверждения в промышленном масштабе.

Ультразвуковое перемешивание. Еще в 1934 г. Маригучи показал, что ультразвуковые колебания могут быть применены для уменьшения концентрационных градиентов, а следовательно, и концентрационной поляризации при электролизе меди [8].

С 1940 г. в литературе появились ссылки на использование ультразвуковых колебаний при электролизе для повышения плотности тока. Однако этот метод нашел применение, особенно в СССР, только для нанесения гальванических покрытий.

Как уже упоминалось выше, существует предел, до которого может быть уменьшена толщина прикатодного пограничного слоя за счет обычного перемешивания или повышения скорости циркуляции электролита. Если же электролит подвергается ультразвуковому перемешиванию, пограничный слой может быть практически разрушен.

Важным фактором ультразвукового перемешивания является кавитация [9, 10]. Она представляет собой микроперемешивание, вызываемое разрывом раствора. Мгновенное давление в растворе может падать ниже нуля под воздействием переменного давления, создаваемого источником ультразвуковых колебаний. Так как растворы не обладают прочностью на разрыв, то в электролите образуются мелкие пузырьки, которые затем с большой силой закрываются. Как и следовало ожидать, при более низких частотах наблюдается более сильная кавитация, так как происходит большее смещение частиц. Это вызывает образование более крупных кавитационных полостей, которые закрываются с выделением большего количества энергии. Кавитация обычно возникает в таких слабых точках раствора, как границы с твердой поверхностью или газовой фазой. Поэтому кавитационное перемешивание происходит преимущественно в пограничном слое на электродах.

Интенсивное микроперемешивание изменяет также характер образования зародышей осадка и влияет тем самым на кристаллическую структуру, твердость и эластичность катодного осадка. Поэтому применение ультразвукового перемешивания может обеспечить возможность электроосаждения меди из менее концентрированных, чем обычно, растворов.

В процессах с выделением газа на электроде ультразвуковое перемешивание может быть эффективным при уровне энергии ниже кавитационного. В обычных условиях на пузырек газа действуют выталкивающие силы, направленные вверх, и силы трения, направленные вниз. При равновесии этих сил достигается конечная скорость подъема пузырька газа. В звуковом поле, направленном вверх, звуковое давление увеличивает подъемную силу и способствует более быстрому подъему пузырька [11]. При значительном совместном разряде ионов водорода с металлом это может обеспечить дополнительное перемешивание прикатодного слоя, так как раствор около пузырьков газа будет подниматься с большей скоростью. При электроосаждении меди разрежается небольшое количество ионов водорода, но на анодах выделяется кислород. Поэтому можно предполагать, что направленное вверх ультразвуковое поле с докавитационной энергией может несколько снизить напряжение на ванне в результате уменьшения анодной поляризации, а также способствовать получению катодной меди с мень-

шим содержанием кислорода при проведении электроосаждения при высоких плотностях тока.

Ряд исследователей нашел, что при гальваническом способе нанесения медных покрытий наиболее эффективно ультразвуковое перемешивание с частотой до 50 кГц и интенсивностью до 0,5 Вт/см². При частоте 20 кГц длина волны в большей части растворов составляет 7,5 см, а при частоте 400 кГц — всего 0,3 см. Высокочастотные колебания склонны также к образованию затененных участков и стоячих волн [9].

Важное значение имеет интенсивность ультразвуковой энергии. При очень высокой интенсивности энергии катодный осадок может испытывать механическое воздействие. При низких частотах такое воздействие наблюдается при меньших интенсивностях, чем при высоких частотах.

По данным американских и советских ученых, применение ультразвукового перемешивания позволяет значительно повысить плотность тока (вплоть до 3200 А/м²) при электролитическом рафинировании меди [10, 12].

По-видимому, единственной областью, где ультразвуковое перемешивание нашло практическое применение, является нанесение гальванических покрытий из благородных металлов в ваннах небольших размеров. Это объясняется, вероятно, трудностью перемешивания электролита в больших ваннах. Лучшим способом введения звуковых волн в электролитную ванну является активация с ультразвуковой частотой покрываемого электролитическим способом предмета. В больших ваннах такой способ осуществить трудно и, по-видимому, ультразвуковое перемешивание может найти практическое применение при электролизе в крупном масштабе только после создания осцилляторов больших поверхностей, работающих с одним или небольшим числом преобразователей.

Кенаган и Шлейн пытались работать в озвучиваемой ванне с большими катодами [12]. Полученные осадки в некоторых местах имели пористую структуру из-за неравномерного распространения вибраций в ванне. По мнению этих исследователей, большой пластинчатый вибратор на дне ванны, создающий равномерное звуковое поле, может обеспечить получение более качественных осадков в большой ванне.

Имеющаяся информация о применении как ультразвукового перемешивания, так и большинства других методов повышения плотности тока, относится в основном к области электролитического рафинирования меди. Поэтому было решено испытать в опытной ванне процесс электроосаждения меди при таких условиях ультразвукового перемешивания, которые считаются наиболее благоприятными для процесса электролитического рафинирования.

Полученные данные являются пока обнадеживающими. При приемлемых уровнях интенсивности энергии и частоте 13 кГц получены плотные и прочные катодные осадки при значительно более высоких, чем обычно, плотностях тока и невысоких скоростях

циркуляции электролита. Катодные осадки, полученные при этих же условиях, но без ультразвукового перемешивания, были рыхлыми и непрочными (рис. 4). По-видимому, можно работать при значительно более высокой плотности тока, имея аналогичную интенсивность энергии перемешивания. Если это подтвердится, то

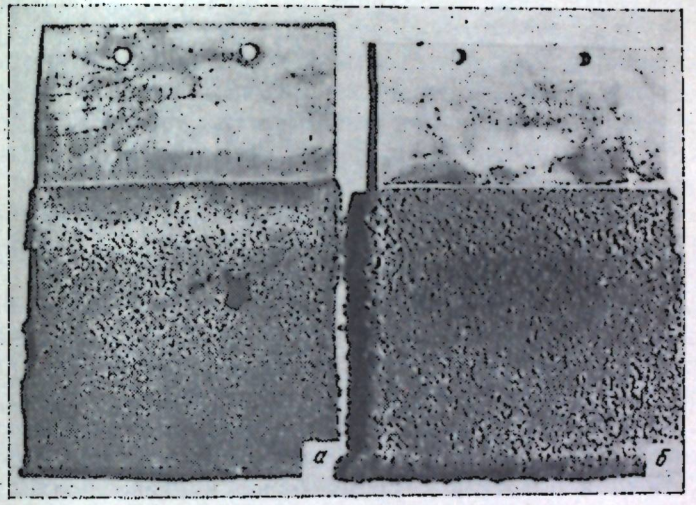


Рис. 4. Влияние ультразвукового перемешивания на качество катодных осадков при высокой плотности тока. Осадки получены без добавки выравнивающего реагента. Толщина осадка эквивалентна катоду 915 × 915 мм массой 91 кг:
а — плотность тока 710 А/м², без перемешивания; *б* — плотность тока 860 А/м², ультразвуковое перемешивание

можно будет испытывать работу ванны промышленных размеров. Разработка соответствующего осциллятора ведется в Англии по нашему техническому заданию.

Периодическое реверсирование тока. Периодическое реверсирование тока позволяет выравнивать катодные осадки и повышать плотность тока. В настоящее время оно используется в промышленном масштабе в Болгарии и Японии и намечается к использованию в ряде других стран.

Реверсирование тока было первоначально разработано в гальваническом производстве, где сравнительно небольшие масштабы производства позволяли легче внедрять технические новшества. Появление тиристоров (регулируемых полупроводниковых выпрямителей) позволило применить реверсирование токов очень большой силы при электролитическом рафинировании меди [13, 14].

По различным данным, оптимальные параметры электролиза с реверсированием тока изменяются в широких пределах. Поэтому фирма «Пауэр-Гэс» намерена на опытной ванне исследовать процесс электроосаждения меди из ЭР-электролитов с применением

реверсированного тока в широком диапазоне рабочих параметров. Лучшее сочетание параметров будет затем испытано на оборудовании промышленных размеров.

Выводы

Основная задача данного доклада заключалась в том, чтобы показать возможные преимущества процесса электроосаждения меди из ЭР-электролитов. Хотя при работе с этими электролитами возникают некоторые трудности, которые были рассмотрены в докладе, ведущиеся в настоящее время исследования позволят преодолеть их и в полной мере использовать благоприятные возможности. Работа, проведенная фирмой «Пауэр-Гэс», позволяет сделать следующие выводы:

1. Высокая частота ЭР-электролитов позволит в конечном итоге вести процесс электроосаждения при более высоких плотностях тока, чем в настоящее время.

2. Образование нагара органических веществ может быть предотвращено путем принятия мер, не допускающих повышения концентрации захваченной органики в электролите более 100—200 г/л и накопления органической фазы на поверхности электролита.

3. Образование нагара органических веществ вызывается экстрагентом, а не керосином, используемым в качестве разбавителя.

4. Если в ближайшее время будет найдено подходящее для промышленного использования покрытие для титановых анодов, оно позволит значительно уменьшить загрязнение катодной меди свинцом. Полная ликвидация загрязнения свинцом будет возможна только при использовании химических реагентов и электролита, совершенно не содержащих свинца.

5. Выбор материалов для подавления образования кислотного тумана и выравнивающих реагентов должен производиться с учетом их возможного отрицательного влияния на процесс экстракции и возможной потери их в результате перехода в органическую фазу.

6. Для достижения максимальной экономии желательно вести процесс электроосаждения при высокой плотности тока, однако каждый метод повышения плотности тока связан с дополнительными затратами на перекачку электролита в ваннах ККС; на электроэнергию и оборудование при ультразвуковом перемешивании; на повышенный расход электроэнергии и оборудование при реверсировании тока.

7. Новые разработки в области электроосаждения должны быть проверены в будущем на промышленных ваннах.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Аппаратура для лабораторных исследований процесса электроосаждения меди, методики анализов, способы регистрации результатов

Эксперименты проводят на трех установках. Две установки небольших размеров используются для определения срока службы титановых анодов с покрытиями из благородных металлов и предварительных отборочных испытаний при различных условиях. Третья установка имеет значительно большие размеры и используется для исследования влияния на процесс электроосаждения скорости циркуляции и направления движения потока электролита, а также турбулентности, производимой ультразвуковым перемешиванием.

Состав основного электролита, г/л: 35 Cu^{2+}; 135 H_2SO_4 (своб.); 2 Fe^{3+}.

Состав оборотного электролита, г/л: 25 Cu^{2+}; 150 H_2SO_4 (своб.), 2 Fe^{3+}.

Установка для определения срока службы титановых анодов с покрытиями из благородных металлов. Основной электролит и органическую фазу вводят в смеситель-отстойник конструкции фирмы «Пауэр-Гэс», в котором водная фаза насыщается органикой. Электролит захватывает некоторое количество органической фазы и после прохождения через промежуточный чан постоянного напора, в котором отстаивается большая часть захваченной органической фазы, выходит с таким общим содержанием органики, которое позволяет поддерживать концентрацию ее в ваннах на уровне 50 мг/л.

Из чана постоянного напора основной электролит вытекает через калиброванную капиллярную трубку и смешивается с оборотным электролитом, который подогрет до температуры, несколько превышающей 45° С. Объединенный раствор затем подают в электролитную ванну через перфорированную вертикальную трубку, закрытую у дна. Каждая ванна изготовлена из органического стекла толщиной 6,4 мм и имеет внутренние размеры 152 × 64 × 102 мм. В ванне установлено максимум четыре катода и три анода при расстоянии между центрами катодов 25,4 мм. Электролит вытекает из ванны через порог. Некоторая часть электролита направляется в оборот, остальное количество выводится как отработанный электролит. Источник постоянного тока может обеспечить подачу на ванну тока силой до 15 А.

Установка работает при постоянной температуре 45° С, плотности тока 194 А/м² и скорости циркуляции электролита 2,45 л/мин на 1 м² рабочей площади катодов.

Установка для предварительных отборочных испытаний. Каждая ванна этой установки имеет внутренние размеры 121 × 64 × 108 мм и изготовлена из органического стекла толщиной 6,4 мм. Электроды — это обычно три анода и два катода — расположены на расстоянии 25,4 мм между их центрами в специальных шлицах. Ввод и вывод электролита обычно производится так же, как и в ваннах описанной выше установки.

Каждая ванна имеет свою собственную электрическую цепь. Поэтому можно проводить опыты при различных плотностях тока. Изменение числа катодов в ванне или последовательное соединение вани открывает дополнительные возможности в этом отношении. На данной установке проводятся опыты при плотностях тока до 770 А/м² и скоростях подачи электролита до 49 л/мин на 1 м² рабочей площади катодов.

Основная опытная ванна (*рис. 3*). Основная опытная ванна изготовлена из органического стекла толщиной 12,7 мм и имеет внутренние размеры 1020 × × 204 × 204 мм. Может работать с подачей электролита под прямым углом или параллельно поверхности катодов. Скорость подачи электролита — от 2,45 до 24,5 л/мин на 1 м² рабочей поверхности катодов в обоих направлениях. При установке семи катодов можно достичь максимальной скорости потока электролита 49 л/мин на 1 м² рабочей поверхности катодов.

До настоящего времени опытная ванна работала с восемью анодами и семью катодами при рабочей поверхности каждой катодной основы, равной 0,063 м².

В поперечном разрезе ванна имеет Т-образную форму. В основании ванны установлены восемь цилиндрических ультразвуковых вибраторов из нержавеющей стали. Диаметр каждого вибратора равен 76,3 мм, его лицевая сторона находится на уровне дна ванны. Вибраторы возбуждаются магнитострикционными преобразователями, работающими на частоте 13 кГц. Амплитуду колебаний можно изменять путем регулирования мощности от 160 до 600 Вт, т. е. можно получать от 7,8 до 29 Вт на 1 дм² площади поперечного сечения электролита. Геометрические размеры ванны таковы, что при установке в ней семи катодов на расстоянии 127 мм между их центрами можно расположить все катоды или все аноды непосредственно над головками вибраторов. При установке като-

дов на другом расстоянии друг от друга они будут располагаться над головками вибраторов беспорядочно.

Источником постоянного тока является трехфазный маслоохлаждаемый выпрямитель на 500 А и 1,2—7 В. Аноды изготовлены из сплава свинца с 6% сурьмы.

Перед подачей в устройство для подогрева основной электролит смешивается с оборотным. Смешанный электролит подвергается фильтрации (для удаления сульфата свинца, который может способствовать образованию неровностей на катодах) и подается в ванну. При подаче электролита под прямым углом к поверхности электродов его вводят в ванну через перфорированную вертикальную трубку, закрытую около дна и расположенную в средней точке одного из концов ванны. При подаче параллельно поверхности электродов электролит сначала вводят во вспомогательный отсек, расположенный вдоль одной стороны ванны, откуда он через щель шириной 12,7 мм на высоте 25,4 мм от дна ванны в общей разделительной стенке затем протекает в ванну.

Из ванны электролит вытекает через порог в буферный отсек.

Отсюда одна его часть идет в оборот, а остальная часть поступает вместе с кислородом в систему окисления двухвалентного железа. После окисления к электролиту добавляют карбонат меди для доведения содержания меди и кислоты до исходной величины в основном электролите.

На данной ванне исследуется влияние на процесс электроосаждения меди температуры (между 35 и 45° С), скорости потока и направления движения электролита, ультразвукового перемешивания и плотности тока в интервале 130—270 А/м².

Методики анализов и способов регистрации результатов

Регистрируются данные о выходе по току при различных рабочих параметрах, наиболее типичные катоды от каждого опыта фотографируются на цветные снимки. Анализ катодов производят спектрографическим методом, содержание свинца определяют методом атомной абсорбции. Для определения содержания органики в катодах разработан метод инфракрасной спектроскопии.

Список литературы

1. Agladze R. I., Gabuniya K. E. — «Soobshch. Akad. Nauk, Gruz. SSR», 1969, v. 54, p. 585—588.
2. Warne M. A., Hayfield P. C. S. — «Trans. Inst. of Metal Finishers», 1967, v. 45, p. 83—92.
3. Kushner J. B. — «Metal Finishing», 1948, v. 46, Sep., p. 52—58.
4. Ettel V. A. Redistributing Current Density for Improved Electrowinning of Copper, AIME Annual Meeting, N.—Y., 1971.
5. Wallden S. J., Henriksson S. T., Arbstedt P. G., Miöen Th. — «J. Metals», 1959, v. 11, p. 528—534.
6. Edwards J,. Wall A. J. — «Trans. Inst. Min. Met.», 1966, v. 75, p. C307—317.
7. Strub P. T. W., Clugston E. J. The CCS Cell Reduced to Practice AIME Annual Meeting, San Francisco, 1972.
8. Moriguchi N. — «J. Chem. Soc. Japan». 1934, v. 55, p. 751—754.
9. Rich S. R. — «Plating», 1944, v. 42, p. 1407—1411.
10. Kochergin S. M., Vyaseleva G. V. Electrodeposition of Metals in Ultrasonic Fields, Consultants Bureau, N.—Y., 1966.
11. Roll A. — «Metal Finishing», 1957, v. 55, Sep., p. 55—58.
12. Kenahan C. B., Schlain D. Effects of Ultrasonics on Electrolytic Deposition of Copper and Zinc from Sulfate and Cyanide Electrolytes, USBM. RI 5890, 1961.
13. Domnikov L. — «Metal Finishing», 1969, v. 67, April, p. 59—61.
14. Imai C. Application of Periodic Reverse Current for Electrolytic Refinining of Copper, AIME Symposium on Electrometallurgy, Cleveland USA, 1968.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕВЕРСИРОВАННОГО ТОКА

Р. Линдстром, С. Уоллден[1] (*R. Lindstrom, S. Wallden*)

Электролитическое рафинирование является лучшим методом получения высокочистой меди для нужд электротехнической промышленности. Однако этот метод требует очень высоких капитальных затрат и связан с задалживанием большого количества металла в незавершенном производстве.

Поэтому в течение многих лет предпринимались попытки увеличить производительность электролиза без ухудшения качества меди. Большое число работ было посвящено увеличению плотности тока (свыше 150—250 А/м²). На выбор оптимальной плотности тока оказывает влияние большое число факторов, и многие из них зависят от местных условий. Часто определяющими факторами являются состав анодной меди и требуемое качество катодной меди. Важное влияние может оказывать стоимость электроэнергии. Факторы другого характера, например состав ингибитора, система циркуляции электролита и расстояние между электродами не стандартизированы, их учитывают применительно к данным местным обстоятельствам.

Непосредственное сравнение методов работы и результатов, получаемых на различных заводах, затруднительно, и поэтому желательно результаты технических усовершенствований электролитического рафинирования меди давать на основании статистически подтвержденных результатов работы данного завода.

На заводе «Роннскар» электролитическое рафинирование анодной меди с высоким содержанием примесей позволяет получать электролитную медь высокого качества. Ниже приведены данные завода «Роннскар» за 1971 г. о составе анодов, вайербарсов и анодного шлама, %.

Элемент	Аноды	Вайербарсы	Анодный шлам	Элемент	Аноды	Вайербарсы	Анодный шлам
Cu	98,7	—	14,0	Bi	0,007	0,00001	0,4
Ag	0,35	0,001	39,0	As	0,090	0,00005	1,6
Ni	0,30	0,0002	1,7	Se	0,056	0,00003	5,7
Pb	0,13	0,00008	12,0	Te	0,012	0,00001	1,2
Sb	0,035	0,00007	2,3	S	—	0,0009	—

Состав электролита, г/л: 170 H_2SO_4; 41 Cu; 16 Ni; 4 As; 0,4 Sb; 0,2 Bi.

Расход клея составляет 50 г/т, тиомочевины 27 г/т, гоулака 17 г/т.

[1] Фирма «Болиден», завод «Роннскар», Швеция.

Параметры электролиза следующие:

Температура электролита, °С	60
Скорость циркуляции электролита, л/мин на ванну	16
Сила тока, А	16 300
Катодная плотность тока, А/м²	240
Масса катода, кг	125
Время наращивания катода, сут.	10
Время растворения анода, сут.	20
Число анодов в ванне	36
Расстояние между центрами электродов, мм	120

Благодаря интенсивным исследованиям, выполненным главным образом в полупромышленных и промышленных условиях, работа ведется при максимальной плотности тока 240 А/м². При более высокой плотности может произойти пассивация анодов и ухудшение качества катодной меди. Однако необходимость увеличения производительности электролиза привела к изучению возможности дальнейшего повышения плотности тока. Литературные данные и исследования авторов показывают, что анодная и катодная предельная плотность тока зависит от условий массопередачи у поверхности электродов. Так, например, можно существенно повысить плотность тока, работая с вращающимися или вибрирующими электродами. Другой способ увеличения массопередачи — усиление потока электролита вдоль поверхности электродов. Результаты лабораторных и укрупненных исследований этого способа (электроды устанавливали параллельно длине ванны и по длинным промежуткам между ними с большой скоростью пропускали электролит) были опубликованы в 1959 г. [1].

Помимо того факта, что указанные способы повышения плотности тока не могут быть применены для обычного оборудования на существующих заводах, резкому повышению плотности тока препятствуют и другие факторы. К ним следует отнести увеличивающиеся трудности предотвращения загрязнения катодной меди шламом, а также повышение напряжения на ванне и увеличение расхода электроэнергии.

При изучении условий умеренного повышения плотности тока при работе на обычном оборудовании авторы обратили внимание на новшество, примененное Холтом и Ярнстедтом [2, 3] в области нанесения гальванических покрытий, и в 1952 г. на факультете электрохимии Королевского технологического института в Стокгольме в лабораторных условиях был испытан метод электролитического рафинирования меди с применением реверсированного тока. Были получены интересные результаты, но в то время не оказалось оборудования, пригодного для реверсирования тока в промышленных условиях.

В 60-х годах появились кремниевые выпрямители с тиристорным управлением, которые обеспечили возможность использования этого метода в промышленных условиях, и он впервые был испытан в крупном масштабе на болгарском медерафинировочном

заводе в Пирдопе [1]. Опубликовано несколько статей, посвященных исследованию метода электролитического рафинирования меди с применением реверсированного тока [4—9]. В настоящее время этот метод исследуется или применяется на ряде медерафинировочных заводов. Совсем недавно опубликованы результаты исследования этого метода в промышленных условиях и разобраны его положительные стороны и ограничения применительно к двум конкретным заводам [10, 11].

На заводе «Роннскар» лабораторные и полупромышленные исследования метода электролиза с применением реверсированного тока проводили в течение последних четырех лет. Они были направлены в основном на изучение факторов, влияющих на пассивацию анодов и на качество катодной меди. В настоящеем докладе кратко рассматриваются результаты исследований, посвященных сравнению электролиза с реверсированием тока и обычного электролиза в условиях завода «Роннскар».

Лабораторные исследования

Опыт и теоретические соображения [12] показывают, что результаты лабораторных исследований процесса электролиза не могут быть воспроизведены в промышленном масштабе. Это обусловлено в основном тем, что скорость движения электролита около поверхности электрода в вертикальном направлении и толщина приэлектродного граничного слоя сильно зависят от размеров электрода. Однако путем сравнения результатов исследований метода электролиза с реверсированием тока и обычного метода на одном и том же оборудовании можно получить направляющие данные для проведения крупномасштабных исследований.

В лабораторных условиях были изучены пассивация анодов и влияние различных плотностей тока на качество катодной меди. Характеристики реверсированного тока изменяли с целью получения предварительных данных о важности их формы.

Лабораторные электроды имели размеры 100×100 мм. В одну ванну подвешивали два анода и три катода. Расстояние между электродами, состав анодной меди и электролита были такими же, как и в промышленных условиях (см. с. 263). Скорость циркуляции электролита воспроизводила условия циркуляции в промышленной ванне.

Пассивацию анодов исследовали путем замера напряжения на ванне и изучения структуры поверхности. Качество катодов оценивали путем их химического анализа и изучения структуры поверхности.

Эффективную плотность тока повышали до значений, приводящих к пассивации анодов. Реверсивное отношение изменяли от 9 до 20, длительность цикла — от 15 до 60 с.

---

[1] Пат. (НРБ), № 10188, 1963.

При исследованиях с постоянным током пассивация анодов начиналась при плотности тока 300—350 А/м². В промышленных условиях тенденция анодов к пассивации наблюдается при 250 А/м². При исследованиях с реверсированным током пассивация начиналась при эффективной плотности тока 550—650 А/м². В этом пределе при более низком реверсивном отношении пассивация происходила при более высоких эффективных плотностях тока. Влияния длительности цикла замечено не было.

Качественную катодную медь при исследовании с постоянным током получали при плотностях тока до 300—350 А/м². Выше этой плотности тока на качество катодной меди начинала оказывать влияние пассивация анодов. При исследовании с реверсированным током качественная катодная медь получалась при значениях эффективной плотности тока до 400—450 А/м². Влияние реверсивного отношения и длительности цикла не наблюдалось.

Лабораторные исследования показали, что реверсированный ток эффективно противодействует пассивации анодов при повышенных плотностях тока.

Если учитывать только пассивацию анодов, то эффективную плотность тока можно повысить на 55—85% по сравнению с плотностью тока, используемой в промышленных условиях. Если же учитывать ухудшение качества катодной меди, то возможное повышение плотности тока составит только 15—50%.

Таким образом, верхний предел плотности тока будет определять только качество меди. Для оценки всего процесса в целом провели полупромышленные испытания.

Полупромышленные испытания

Как уже говорилось, для получения надежных результатов необходимо проводить испытания с электродами промышленных размеров. В этом случае поток электролита около поверхности электродов будет таким же, как и в промышленных ваннах. Важно также, чтобы система циркуляции электролита и расстояние между электродами моделировали промышленные условия. Однако уменьшение числа электродов и размеров ванны не оказывает существенного влияния на надежность результатов. Опыт показал, что желательно работать с несколькими ваннами при общей системе циркуляции. Это позволяет воспроизводить последовательную замену электродов и проследить возможное влияние ее на состав электролита.

Полупромышленная установка имела пять ванн. Опытные ванны представляли собой укороченные промышленные ванны. В каждой опытной ванне были подвешены три анода и четыре катода, в то время как в промышленной ванне имеется 36 анодов и 37 катодов. Общий объем электролита составил 6 м³. Как и в промышленных ваннах, электролит двигался снизу вверх, и поток его через опытную ванну составлял $^1/_{12}$ часть потока, проходящего через промышленную ванну.

Электрооборудование состояло из кремниевого выпрямителя с тиристорным управлением. Выпрямитель был спроектирован на силу тока 3000 А и напряжение 13 В. Выпрямитель позволял производить мгновенное изменение направления тока, а также изменять длительность цикла и реверсивное отношение (рис. 1). Можно было также изменять силу тока в каждом направлении, однако при полупромышленных испытаниях сила тока в течение всего цикла была постоянной.

Среднее напряжение на ванне за время полного растворения анода при эффективных плотностях тока 300, 340, 400 А/м² составляло соответственно 0,53, 0,54 и 0,61 В.

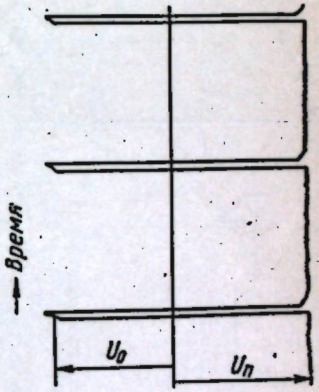


Рис. 1. Периодическое изменение напряжения на ванне:
I — $v_п$ и v_0 — напряжение при прохождении тока в прямом и обратном направлении соответственно

Во время всех испытаний использовали промышленные аноды следующего состава, %: 0,51 Ag; 0,055 Se; 0,015 Te; 0,31 Ni; 0,19 Pb; 0,012 Bi; 0,035 Sb; 0,10 As. Состав электролита был следующим, г/л: 41 Cu; 170 H_2SO_4; 16 Ni; 4 As; 0,3 Sb; 0,06 Bi.

Программа полупромышленных испытаний предусматривала проверку влияния на процесс электрорафинирования плотности тока, длительности цикла и реверсивного отношения. Другие факторы, за исключением расхода ингибитора, поддерживаемые постоянными, воспроизводили промышленные условия. Для сравнения производили также обычное электролитическое рафинирование с применением постоянного тока.

Оценку результатов полупромышленных испытаний производили теми же методами, которые применяли при лабораторных исследованиях.

Расход ингибирующих добавок на единицу осажденной меди был таким же, как и в промышленных условиях, но замерить активное содержание добавок в растворе в ходе электролиза не представилось возможным. При полупромышленных испытаниях применяли метод контроля фактического активного содержания добавок, который используется в промышленных условиях и очень ценен для текущего контроля.

Этот метод очень полезен при проведении полупромышленных испытаний и состоит в следующем. В принципе, влияние добавок на поляризацию стандартного медного катода оценивается как функция плотности тока. В электролитическую ячейку (рис. 2) вводят пробу свежего электролита. В качестве электродов используют листы прокатанной электролитной меди. При определенных фиксированных плотностях тока с помощью трубчатого потенцио-

метра замеряют разность потенциалов между катодом и электродом сравнения у поверхности катода. Электрод сравнения представляет собой медную проволоку в открытом стеклянном капилляре. Катод и проволока покрываются свежим слоем меди путем электролитического осаждения при стандартных условиях. Полученная форма поляризационной кривой характеризует концентрацию активных добавок. По данным длительной промышленной эксплуатации строят эмпирическую идеальную кривую. Замеренные

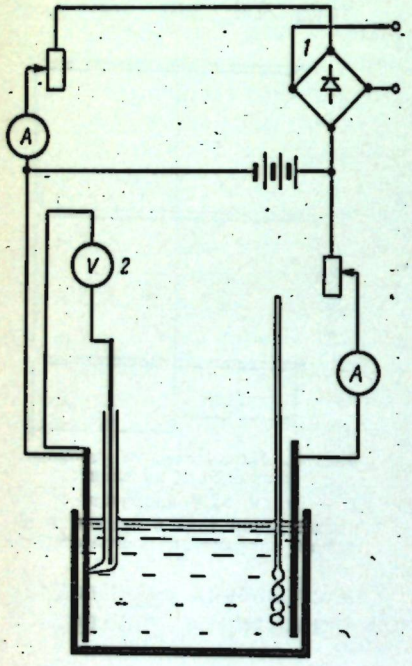


Рис. 2. Аппаратура для замера содержания активной добавки в электролите:
1 — выпрямитель; *2* — трубчатый потенциометр

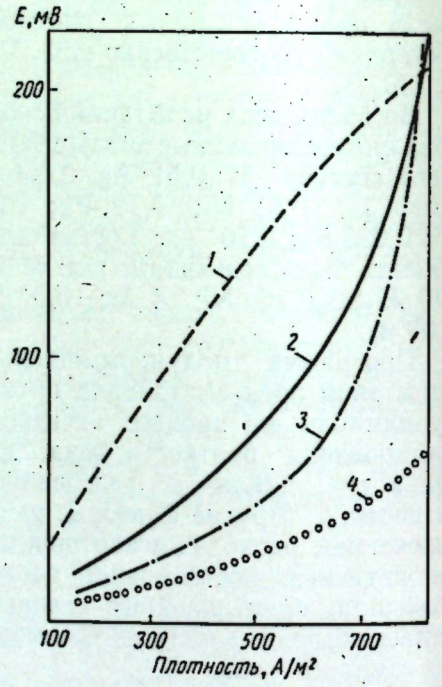


Рис.3. Поляризационные кривые для электролитов:
1 — избыток клея; *2* — нормальный состав добавки; *3* — избыток тиомочевины; *4* — без добавок

отклонения от этой кривой позволяют откорректировать количество добавки (рис. 3). Теоретическое истолкование поляризационной кривой изложено в работе [13].

В связи с тем, что по данным лабораторных исследований, качество катодной меди может ухудшаться при плотностях тока, значительно меньших допустимого предела по условиям пассивации анодов, полупромышленные испытания были сосредоточены в основном на поиске условий для ограниченного повышения производительности. Лабораторные исследования показали также, что в пределах испытанных значений реверсивное отношение и длительность цикла не оказывали ощутимого влияния на качество катодной меди. Так как высокое реверсивное отношение

предпочтительно с экономической точки зрения, а большая длительность цикла желательна по практическим соображениям, то проверялось влияние изменения значения этих факторов в большую сторону.

Результаты полупромышленных испытаний приведены в таблице.

Как следует из данных таблицы, при эффективной плотности тока 300 А/м² и реверсивном отношении 15—20 увеличение дли-

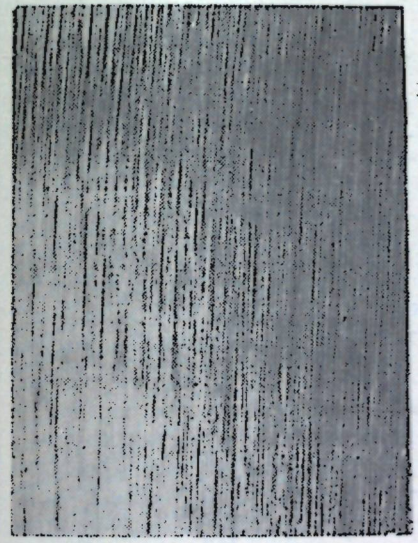


Рис. 4. Типичная структура поверхности катода. Эффективная плотность тока 300 А/м², реверсивное отношение 190 : : 10

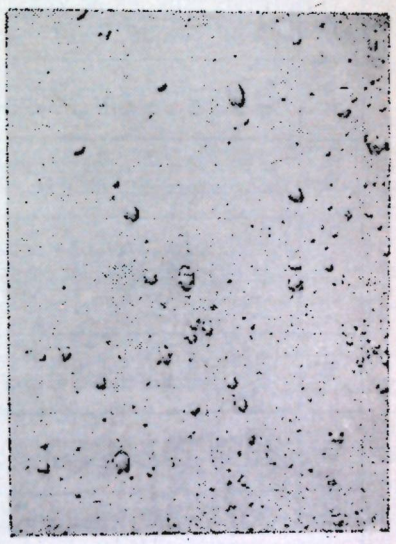


Рис. 5. Структура поверхности катода при эффективной плотности тока 340 А/м² и реверсивном отношении 190 : : 10

тельности цикла от 64 до 210 с не оказывало влияния на качество катодов. При той же плотности тока и длительности цикла, равной 200—210 с, увеличение реверсивного отношения от 20 до 39 вызывало пассивацию анодов, ощутимую как по напряжению на ванне, так и по структуре поверхности анодов. Структура катодов была приемлемой, но анализ на содержание серебра оказался неудовлетворительным.

При эффективной плотности тока 340 А/м² увеличение длительности цикла от 64 до 210 с оказывало, по-видимому, некоторое положительное влияние на качество катодов.

При эффективной плотности тока 300 А/м² в случае пропускания тока в прямом направлении в течение 95 с с перерывами на 5 с происходили сильная пассивация анодов и ухудшение качества катодов по составу.

При длительности цикла 200 с, реверсивном отношении 19 и эффективных плотностях тока 300, 340 и 400 А/м² пассивации

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ

Эффективная плотность тока *1, $А/м^2$	Реверсивное отношение t_p/t_r	Содержание примесей в катодах $\cdot 10^{-4}$ %										Выход по току *2, %	Эффективный выход по току *3, %
		Ag	Ni	Pb	Bi	Sb	As	Sn	Se	Te	S		
300	200 : 10	13	—	—	0,1	0,5	0,7	—	0,5	0,2	—	98,1	88,8
300	60 : 4	14	—	—	<0,1	0,4	0,6	—	0,5	0,1	—	97,0	84,9
300	190 : 10	12	1	0,8	<0,1	0,4	0,3	<0,1	0,3	0,1	9	96,5	86,8
300	195 : 5	18	2	0,5	<0,1	0,3	0,3	<0,1	0,2	0,1	10	95,9	91,1 *5
300	95 : 5 *4	23	1	5	0,2	0,4	0,3	<0,1	0,8	0,2	8	98,4	98,4 *6
300	190 : 10	12	1	0,8	<0,1	0,4	0,3	<0,1	0,3	0,1	9	96,5	86,8
340	190 : 10	13	2	0,8	<0,1	0,2	0,6	<0,1	0,4	0,1	10	97,2	87,5
400	190 : 10	20	4	8	0,2	0,3	0,8	0,1	0,5	0,4	12	97,4	87,7
300	60 : 4	14	—	—	<0,1	0,4	0,6	—	0,5	0,1	—	97,0	84,9
340	60 : 4	15	—	—	0,1	0,5	0,9	—	0,6	0,2	—	98,4	86,2
300	190 : 10	12	1	0,8	<0,1	0,4	0,3	<0,1	0,3	0,1	9	96,5	86,8
240	Постоянный ток	13	1	0,5	<0,1	0,3	0,2	<0,1	0,2	0,1	8	97,7	97,7
240	То же *	10	2	0,8	0,1	0,7	0,5	<0,1	0,3	0,1	9	—	—

*1 Эффективная плотность тока $CD_{эфф} = CD\frac{t_p - t_r}{t_c}$, где CD — мгновенная плотность тока, t_p и t_r — время протекания тока соответственно в прямом и противоположном направлениях за 1 цикл; t_c — длительность цикла; $t_c = t_p + t_r$.

*2 Выход по току $CE = \frac{\text{фактическое количество осажденной меди}}{\text{теоретическое количество осажденной меди}} \cdot 100\%$; где теоретическое количество осажденной меди за время t (г) током I равно $It \cdot 1{,}86 \cdot \frac{t_p - t_r}{t_c}$;

*3 Эффективный выход по току $CE_{эфф} = CE\frac{t_p - t_r}{t_c}100\%$.

*4 95 с ток идет в прямом направлении, 5 с — отсутствует.

*5 Пассивация.

*6 Приведен средний состав катодной меди (данные 1971 г.)

анодов не наблюдалось, но качество катодной меди ухудшалось с повышением плотности тока. Качество катодной меди, полученной при плотности тока 300 А/м², аналогично качеству меди, полученной на полупромышленной установке при использовании обычного постоянного тока при плотности 240 А/м², а также качеству меди, получаемой в промышленных условиях. Несколько более высокое содержание серебра объясняется более высоким содержанием его в анодной меди (рис. 4).

При эффективной плотности тока 340 А/м² не происходит заметного ухудшения качества катодной меди, но структура поверхности катодов заметно уступает структуре, полученной при 300 А/м² (рис. 5). При эффективной плотности тока 400 А/м² как состав катодов, так и структура их поверхности были неудовлетворительной.

В течение всех полупромышленных испытаний содержание активных добавок в электролите контролировали по описанной выше методике и поддерживали на одном и том же уровне. Было установлено, что расход добавок на одну тонну меди снижается по мере увеличения эффективной плотности тока. Это объясняется тем, что разложение и дезактивация добавок происходят независимо от прохождения процесса электролиза.

Выводы

Исследования показали, что при работе с реверсированным током можно повышать эффективную плотность тока до 300—340 А/м² (что соответствует мгновенной плотности тока 335—375 А/м²) по сравнению с плотностью 240 А/м² при электролизе с использованием постоянного тока. При этом следует иметь в виду, что работа проводилась с очень загрязненными анодами, требования же к качеству катодной меди были очень высокими.

Характеристики тока при исследовании были такими же, как и в работах Иман, Фишера и других исследователей [10, 11]. Причин для увеличения длительности цикла свыше 200 с не было, но не исключалось некоторое повышение реверсивного отношения (свыше 20).

На основании результатов, полученных фирмой «Болиден», было решено установить на заводе «Роннскар» оборудование для реверсирования тока в двух новых секциях электролиза, каждая из которых имеет по 28 ванн. При электролизе на постоянном токе производительность двух секций составила бы 8500 т, при использовании же реверсированного тока ее надеются увеличить до 11 000 т. Однако эти две секции будут работать как опытно-промышленные до тех пор, пока не будут разработаны оптимальные значения всех параметров электролитического рафинирования меди с применением реверсированного тока.

Запроектированное электрическое оборудование рассчитано на 127 В и 27 000 А. Оно позволяет проводить исследования при

более высокой производительности ванн, а также подключать дополнительно еще четыре секции.

Для секций, работающих на реверсированном токе, предусмотрена отдельная система циркуляции электролита.

Промышленная установка электролитического рафинирования меди с применением реверсированного тока должна вступить в эксплуатацию в феврале 1973 г.

Список литературы

1. Wallden S. e. a. — «J. of Metals», 1959, v. 11, № 8, Aug., p. 528—539.
2. Jernstedt C. W. — «Metal Finish», 1947, v. 45, Febr., p. 68—72.
3. Bidikov N. N. — «Technol. Transport. Machine», 1956, № 4, p. 14—21.
4. Dek R. Y. e. a. — «Zhur. Fis. Khim.», 1962, v. 36, № 10, Oct., p. 2244—2245.
5. Levin A. I. — «Cvet. Met.», 1963, Dec., p. 21.
6. Krjuckov L. A. e. a. The Institute of Ural for research and projecting in copper industry, v. 8, 1965.
7. Rysakov A. A. e. a. — «Zurnal Prikladnoj Chimii», 1967, v. 40, №. 5, p. 1030—1036.
8. Cernenko V. I. e. a. — «Electrochimija», 1968, p. 519—524.
9. Imai C. — «Trans. AIME», 1968, December.
10. Fisher K. G., Hughes R. G. — «Inst. Mining Met.», 1971, v. 80, Dec., p. 250—261.
11. Wranglen G. Mass Transfer at Plane Electrodes with special Reference to Copper Refining, Division of Applied Electrochemictry and Corrosion Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
12. Wranglen G. Spridningsförmagan i elektrolytiska bad, Teknisk Tidskrift, 10 Nov. 1953.

ПРАКТИКА ТОНКОЙ ОЧИСТКИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Х. Лей[1] (*A. H. Leigh*)

Анодный шлам, собирающийся на дне электролитических ванн при рафинировании меди, перекачивают на установку по очистке серебра для выделения из него благородных металлов и селена. Анодный шлам содержит до 12% селена в виде селенидов меди и серебра. Золото в шламе присутствует в виде металла и в виде соединения с теллуром. Цвет анодного шлама — преимущественно черный с вкраплениями серого гипса. Частицы шлама имеют размеры от минус 300 меш до микронных. По консистенции и размерам частиц анодный шлам напоминает илы.

Общие химические и физические характеристики шлама меняются в зависимости от состава. Время от времени наблюдаются

[1] Фирма «Кеннекот», рафинировочный завод в Солт Лейк Сити, штат Юта, США.

изменения его цвета, размера частиц и скорости отстаивания. Эти изменения иногда затрудняют фильтрацию. Содержание золота и серебра в шламах также сильно меняется в зависимости от содержания этих металлов в руде. Типичный состав анодного шлама следующий: 30% Cu; 12% Se; 3% Te; 2% Pb; 2% As; 0,5% Sb; 9% Ag; 0,9% Au; 71 г/т Pd; 6,2 г/т Pt.

Цель дальнейшей переработки анодных шламов — извлечь благородные металлы наиболее простым и дешевым способом. Прямая переплавка шламов не всегда приемлема [1, 2], так как хотя и дает высокое извлечение золота, но образующиеся в большом количестве шлаки приводят к значительному обороту благородных металлов, особенно серебра. На практике компоненты шламов чаще всего выделяют по очереди. При разделении нужно обеспечить высокое извлечение каждого компонента. Только в этом случае элемент будет сразу же выведен из цикла. При этом каждый компонент извлекается в достаточно чистом состоянии. Важно, чтобы извлечение каждого компонента было достаточно высоким, иначе придется перерабатывать слишком большие объемы остатков. Если разделение недостаточно эффективно, будут образовываться оборотные продукты, которые трудно перерабатывать обычными металлургическими методами. Кроме того, при переработке бедных остатков схема усложняется дополнительными стадиями переработки. Это также увеличивает затраты на эксплуатацию и ремонт. Поэтому на большинстве заводов анодный шлам перед переплавкой подвергают гидрометаллургической переработке [3]. Аффинажный завод «Юта Рифайнери» также предпочел такой метод переработки.

Переработка анодных шламов

Сухие шламы, полученные от фирмы «Кеннекотт», штат Балтимор, смешивают со шламами Юта. Последние перед этим подвергают выщелачиванию. Смесь шламов загружают в две вращающиеся печи размером 1,83×4,27 м, где производится сплавление смеси с бисульфатом натрия. Шламы разлагаются при температуре от 540 до 650° С в сильно кислой среде. Соединения селена разлагаются, и селен улетучивается в виде элементарного селена и двуокиси селена. При сплавлении происходит полное окисление или сульфатизация остальных элементов, за исключением металлов группы золота и платины. При сульфатизации протекают следующие реакции:

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O, \quad (1)$$

$$Ag_2Se + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow Ag_2SO_4 + SeO_2 + SO_2 + 2H_2O, \quad (2)$$

$$CuSe + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow CuSO_4 + SeO_2 + SO_2 + 2H_2O, \quad (3)$$

$$AuTe + 2H_2SO_4 \rightarrow Au + TeO \cdot SO_3 + SO_2 + 2H_2O. \quad (4)$$

Более подробно с рассмотрением побочных реакций, протекающих при плавлении и улавливании отходящих газов, этот

процесс рассмотрен в работе [4]. Элементарный селен улавливают из газов в орошаемых водой скрубберах и в электростатическом пылеуловителе. Аморфный селен, поглощенный в скрубберах, выделяют из промывных вод флотацией с применением метиламилового спирта и жидкого коллоидного клея.

После сплавления материал гранулируют. Для этого расплав выливают в быстрый поток холодной воды. Гранулированный спек выщелачивают горячей водой. На этой стадии в раствор переходят весь сульфат меди, сульфат серебра и почти весь бисульфат натрия. При выщелачивании в смесь вводят медный порошок в стехиометрическом количестве, достаточном для полной цементации всего растворенного серебра. При правильной дозировке медного порошка в шламе не должна оставаться непрореагировавшая медь. Смесь после выщелачивания отстаивают, маточник декантируют, отстоявшееся твердое вещество отфильтровывают, промывают и высушивают на прессфильтрах Шривера с размером пластин 1060 мм. Упрощенная схема процесса представлена на рис. 1.

Частично подсушенный кек с фильтра, содержащий около 18% влаги, вручную перегружают в отражательную печь сечением 7 м², обогреваемую природным газом. Снимают первый шлак, состоящий из окислов, затем снимают содовый шлак, содержащий много амфотерных веществ, например арсенатов, селенатов, теллуратов, и небольшие количества окиси меди. Эти примеси окончательно удаляют из расплава путем окисления воздухом в присутствии флюса — карбоната натрия. Третий шлак содержит окислы меди и оставшиеся примеси [5].

Все шлаки возвращают в медеплавильную печь, так как они содержат некоторые количества благородных металлов. Когда содержание меди в металле Доре при рафинировании становится менее 1%, металл готов к отливке. Содержание меди является хорошим показателем чистоты металла Доре. Как только примеси окисляются, они уйдут из металла в шлак. Медь окисляется труднее всего, и это последняя примесь, которая удаляется из расплава.

Перед отливкой металла из ванны с расплавом удаляют все остатки шлаков. Обогрев печи уменьшают, и на расплав равномерно насыпают портландцемент, который собирает шлак. Шлак с цементом тщательно снимают с расплава. Но он содержит еще много металла, и его возвращают в печь в начале следующей загрузки.

При отливке анодов расплавленный металл переносят в изложницу ручным черпаком, подвешенным на тельфере. Отлитые и очищенные аноды имеют размеры 216×432×25,4 мм и массу около 22 кг каждый. В верхней части анода делают два ушка для подвески в ванну на медных крюках.

Горячие газы, выходящие из печи и имеющие температуру 1350° С, проходят через первый скруббер, футерованный кирпичом и заполненный кирпичом. Затем газы пропускают через скруббер Вентури производительностью 400 м³/мин и два электростатических пылеуловителя производительностью 280 м³/мин каждый. После этого газы выбрасывают в атмосферу. Вода, охлаждающая и промывающая газы, циркулирует через скрубберы с расходом 2,27 м³/мин. Твердые частицы, выделенные из газа,

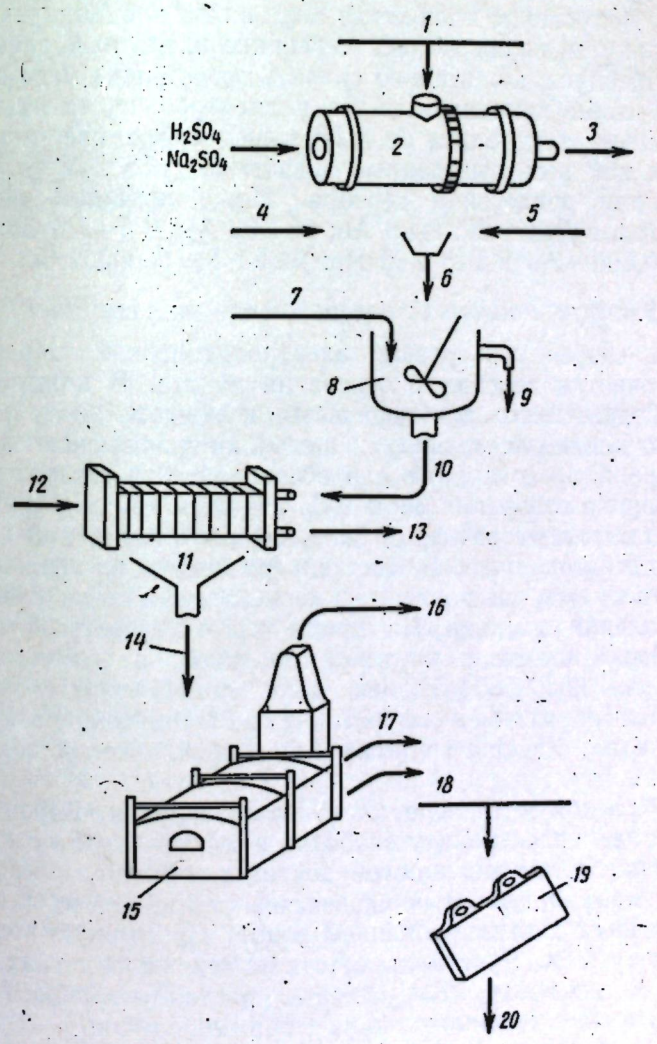


Рис. 1. Упрощенная схема переработки анодного шлама: *1* — анодный шлам после выщелачивания; *2* — вращающаяся печь; *3* — отходящие газы в скруббер; *4* — холодная вода; *5* — ванна для грануляции спека; *6* — пульпа; *7* — пар, H_2SO_4, медный порошок; *8* — чан-смеситель; *9* — декантированный раствор $CuSO_4$, $NaHSO_4$; *10* — густая пульпа; *11* — фильтр; *12* — горячая вода, горячий воздух; *13* — фильтрат в электролитические ванны; *14* — сухой кек; *15* — печь Доре; *16* — газы в скруббер; *17* — шлак в плавильную печь; *18* — металл Доре; *19* — анод; *20* — в ванну Мебиуса

осаждаются в отстойнике емкостью 33 м³. Осевшие илы непрерывно откачивают из отстойника и фильтруют на прессфильтрах с размером пластин 915 мм. Илы возвращают в процесс для извлечения золота и серебра.

Серебряные отливки не должны содержать примесей более 0,1%, поэтому необходимо очень тщательно очистить металл Доре от примесей, в том числе от селена, теллура, свинца и мышьяка. Допустимое количество меди в металле Доре — до 1%, но поскольку медь загрязняет серебряно-нитратный электролит в ваннах Мебиуса, желательно снизить содержание меди с таким расчетом, чтобы концентрация ее в электролите не превышала 45 г/л. Вывод электролита из ванн также нужно свести к минимуму, так как весь выведенный электролит приходится перерабатывать для извлечения серебра. Ниже приведен типичный состав металла Доре, %: 8—9 Au; 86—92 Ag; 0,5—1,0 Cu; 0,16—0,18 Pd; 0,005—0,009 Pt; 0,02 Pb; 0,003 Te; 0,00002 Se.

Электролитическая переработка металла Доре

Аноды Доре подвергают электролитической переработке с целью очистки серебра и отделения золота. В каждой ванне Мебиуса подвешивают по четыре анода, к каждому аноду подводят отдельную токоведущую шину. Каждый анод заключают в мешок из полипропиленовой ткани для сбора золотого шлама, образующегося при растворении анодов. В качестве катодов применяют титановые пластины размером 508×381 мм и толщиной 1,59 мм.

Аноды и катоды подвешивают внутри корзин из нержавеющей стали. Дно корзин изготовлено из нержавеющей сетки и выстлано фильтровальной тканью. На время работы электролитической ванны сборку вместе с корзиной помещают в фиберглассовый бак размером 660×660×559 мм, заполненный нитратом серебра. Электролизный участок имеет 36 таких ванн. Они собраны в группы по шесть ванн. Каждая группа имеет гидравлический подъемник для корзин.

Аноды расходуются через 60 ч после загрузки. Корзины поднимают и дают электролиту свободно стечь из корзин с кристаллов серебра. Затем дно каждой корзины снимают, и кристаллы собирают на фильтры из нержавеющей стали, где их несколько раз промывают дистиллированной водой. Промывную воду отсасывают вакуумом. Кристаллы сушат на тех же фильтрах, просасывая через них воздух. Высушенные кристаллы переносят в плавильную печь и сплавляют в серебряные слитки.

Печь для плавки обогревается природным газом. Плавку ведут в графитовом тигле емкостью 780 кг. Тигель снабжен приспособлением для опрокидывания. Изложницы изготовлены из листовой стали. Серебро отливают в слитки массой 31,104 кг. Чистота металла 99,97%. Примесь меди составляет 0,02%, примесь золота — менее $2 \cdot 10^{-4}$%. От каждой плавки отбирают пробу, которую помещают в дистиллированную воду, залитую в контейнер из нержавеющей стали. Каждый слиток маркируют номером плавки и номером слитка. Каждый слиток взвешивают с точностью до 0,3 г, и массу слитка также указывают на клейме.

Ниже приведены некоторые эксплуатационные данные установки [6].

Размер анодов, мм	432×216×25,4
Масса, кг	21,8
Количество анодов в ванне	4
Срок работы, ч	60
Количество скрапа	15% от массы анода
Размеры анодного мешка, мм	508×356×44,5
Размер катодов, мм	508×381×1,588
Количество катодов в ванне	3
Катодная плотность тока, А/м²	300
Сила тока в сборке, А	400
Напряжение в ванне, В	2,7
Система соединения	Параллельно-последовательная
Число ванн:	
в установке	36
в сборке	18
в группе	6

В качестве электролита используют нитрат серебра (50% Ag + + 50 г/л Cu). Свежий электролит готовят растворением анодного скрапа в горячей азотной кислоте. Для этой цели используют емкость из нержавеющей стали. Для удаления токсичных окислов азота растворение производят под вытяжкой. Как уже говорилось, количество меди в электролите определяется количеством примесей в анодах. Когда концентрация меди в электролите становится выше 45 г/л, электролит сливают, из него выделяют серебро, а остаток удаляют. Содержание свободной кислоты в электролите изменяется в пределах, соответствующих pH от 1,0 до 1,5. Температура электролита 32° С. Отработанный электролит заменяют свежим с добавлением дистиллированной воды. Для того чтобы концентрация ионов серебра у катодов была одинаковой, электролит необходимо перемешивать. Перемешивание производят скребками, которые передвигаются вдоль поверхности катодов и снимают кристаллы серебра. Если бы перемешивания не было, у поверхности катодов образовывался бы католит, обедненный серебром по сравнению с основной массой электролита. При этом могло бы происходить соосаждение примесей и загрязнение кристаллов серебра. Электролит нагревается током, проходящим через ванну; обычно другого подогрева ванны не требуется.

Отработанный электролит и раствор сульфата серебра, декантированный с золота, обрабатывают раздельно. Серебро из этих растворов выделяют цементацией на медном порошке. Происходит реакция замещения металла в растворе:

$$Ag_2SO_4 + Cu \rightarrow 2Ag + CuSO_4, \quad (5)$$

$$2AgNO_3 + Cu \rightarrow 2Ag + Cu(NO_3)_2. \quad (6)$$



Рис 2. Схема разделения металла Доре

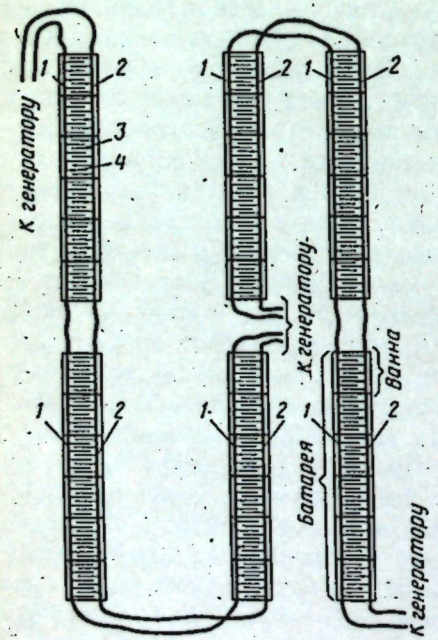


Рис. 3. Схема включения ванн Мебиуса: *1* — катодные шины; *2* — анодные шины; *3* — катоды; *4* — аноды

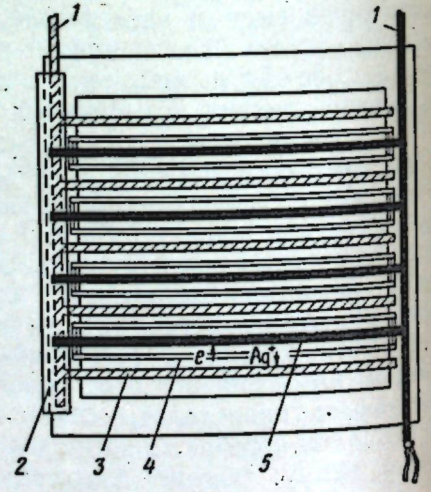


Рис. 4. Ванна Мебиуса: *1* — токоведущая шина; *2* — изолятор; *3* — катод; *4* — рама для анодных мешков для сбора золота; *5* — шина для подвески анода

Осадок серебра собирают, соединяют со скрапом анодов из металла Доре, переплавляют и снова отливают в аноды. Для выделения металла из отработанного электролита можно воспользоваться также осаждением хлорида [7].

На рис. 2 приведена схема очистки металла в ваннах Мебиуса. Электрическое питание для 18 ванн поступает от мотор-генератора постоянного тока мощностью 40 кВт. Остальные 18 ванн питаются от кремниевых выпрямителей мощностью 45 кВт. Каждая сборка питается током 500 А. В системе используется сложная схема включения ванн (рис. 3). Ванны включены последовательно по отношению к генератору, а аноды и катоды внутри каждой ванны включены параллельно (рис. 4).

Оптимальная плотность тока составляет 300 А/м². Можно применять и большую плотность тока, но при этом увеличивается также скорость выгорания сборников золотого шлама. Если сборники прогорают, серебро загрязняется золотом, и весь сбор кристаллов из ванны приходится перерабатывать заново.

Электролитическое рафинирование золота

При растворении серебра с анодов и переносе его к катодам нерастворимое золото осыпается с анодов и собирается в шламовых мешках. Когда сборники наполнятся, их удаляют из ванны и переносят на фильтры, где черный золотой шлам соединяют с золотом, собранным при очистке анодного скрапа. На фильтрах шлам тщательно промывают для удаления нитратов, после чего несколько раз кипятят с концентрированной серной кислотой для растворения серебра и снова промывают на фильтрах дистиллированной водой для удаления растворенного серебра. Получившийся желтый песок сушат и переплавляют в индукционной печи емкостью 150 кг. Из переплавленного золота отливают аноды средней массой 7,8 кг. Размеры анодов 190×178×12,7 мм. Каждый анод имеет два отверстия для подвески на серебряные крюки в ваннах Уолвилла. Типичный состав золотых анодов, %: 99,18 Au; 0,5 Pd; не более 0,1 Ag и Pt. Схема процесса переработки анодного шлама с получением золотых анодов приведена на рис. 5.

Для отливки анодов используют простые литейные формы настольного типа. Их выравнивают на столе с помощью установочных винтов, устанавливают на роликовой платформе, передвигают к месту разливки под летку печи.

В процессе Уолвилла золотые аноды подвергают электролизу в горячем растворе хлорида золота ($AuCl_3$). Состав раствора, г/л: 150—200 Au; 140 $HCl_{своб}$; 75 Pt и Pd. Необходимая температура раствора (60° С) поддерживается главным образом током, проходящим через электролит. Если температура в помещении опускается ниже 21° С, раствор дополнительно подогревают. Анодная плотность тока составляет 1240 А/м².

В каждой ванне на серебряных крюках подвешивают два анода. Баки электролитических ванн изготовлены из фарфора и керамики,

размеры ванны 279×279 мм, глубина 305 мм. Для того чтобы серебряные крюки не касались золотого электролита, необходимо тщательно следить за уровнем электролита. В каждую ванну помещают три катода. Каждый катод состоит из трех полосок золотой фольги шириной 50,8 мм и толщиной 0,381 мм. Золотые полоски подвешены к медной шине на расстоянии 13 мм от катода. Электролит перемешивается небольшим воздушным барботером при небольшом и постоянном расходе воздуха. Срок растворения анодов—около 18 ч. Золото быстро осаждается на катодах, при этом образуется грубозернистый металл. Выросты на катоде могут дорасти до анодов, если не принять специальных мер предосторожности. Чтобы не происходило закорачивания катодов и анодов, катоды периодически вынимают из раствора, снимают наросты и снова возвращают катоды в ванну. Если закорачивание все же происходит, эффективность работы ванны быстро падает. Если не устранить немедленно такую неполадку, начинается соосаждение примесей.

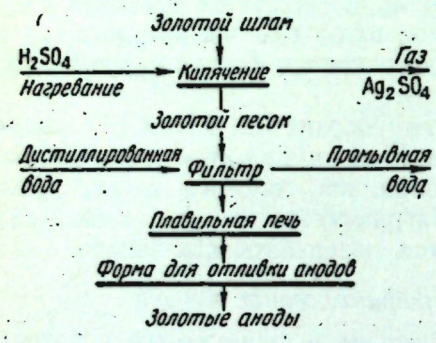


Рис. 5. Схема процесса переработки анодного шлама с получением золотых анодов

При растворении золотых анодов примеси также переходят в раствор. Платина и палладий растворяются и остаются в растворе. Серебро растворяется, но немедленно превращается в нерастворимый хлорид серебра, который при нормальном режиме работы ванны, если воздушное перемешивание не слишком сильное, осаждается на дно ванны в виде шлама. Если в анодах имеются примеси меди и свинца, они также переходят в раствор, но металлы платиновой группы — иридий, родий и рутений — осаждаются в шлам.

Для получения золотых катодов высокого качества требуется тщательно регулировать состав электролита, температуру, плотность тока и другие переменные параметры процесса. Когда концентрация солей платины и палладия в сумме превысит 75 г/л, электролит заменяют.

Наиболее распространенными примесями в катодах, соосаждаемыми вместе с золотом, являются серебро, палладий и платина. Как уже указывалось, при слишком сильном перемешивании шламовый материал может подниматься со дна ванны и мигрировать вместе с ионами золота к катоду. При этих условиях золотые слитки могут содержать серебро и металлы платиновой группы. На практике для того чтобы примеси не соосаждались на катодах, следует поддерживать высокую концентрацию золота в электролите.

Свежий электролит готовят электролитическим растворением золота в соляной кислоте. В электролитических ваннах, заполненных соляной кислотой, подвешивают золотые аноды. Катоды (золотую фольгу) помещают в чехлы из неглазированной керамики. Эти чехлы предотвращают осаждение золота на катодах. Поэтому в растворе концентрируется хлорид золота (II) $AuCl_2$. Свежий электролит имеет светло-желтый цвет из-за присутствия хлорида двухвалентного золота. Эта соль неустойчива и либо разлагается на металлическое золото и соляную кислоту, либо в окислительных условиях превращается в хлорид трехвалентного золота $AuCl_3$. Воздушные барботеры поставляют кислород, необходимый для окисления золота. При длительном использовании в производственной ванне электролит нацело окисляется, и золото переходит в устойчивый красно-коричневый $AuCl_3$. Растворимость хлорида золота (III) при рабочей температуре ванны очень велика. Высокие качества металла и выход по току достигаются при температуре 82° С, но при этом повышается летучесть соляной кислоты. Испарение соляной кислоты в свою очередь повышает концентрацию солей золота в электролите. Это приводит к осаждению части золота в анодный шлам и увеличивает расход кислоты.

При длительном использовании электролита концентрации платины и палладия увеличиваются до такой степени, что эти металлы уже можно выделить химическими способами [8]. Переработка отработанного электролита для извлечения этих драгоценных металлов и золота сложна и требует много времени. Каждый металл выделяют в виде соли химическим осаждением. Платина выделяется из раствора в виде хлороплатината аммония. Палладий сначала осаждают в виде хлоропалладата аммония. Золото осаждают в виде металла путем восстановления двуокисью серы.

Первые осажденные концентраты требуют дополнительной переработки, так как каждый осадок содержит включения двух других металлов. Особенно значительной переработки требует хлороплатинат аммония. Переработка заключается в высушивании осадка, прокаливании в печи, восстановлении, растворении металлов в царской водке, упаривании для удаления азотной кислоты, последующем растворении солей в соляной кислоте, разбавлении раствора, обработке его газообразной двуокисью серы для восстановления золота, отделении золота фильтрацией, кипячении фильтрата для удаления SO_2, корректировке pH и окончательном осаждении хлороплатината аммония. Осадок тщательно промывают для удаления растворимого палладия, затем прокаливают его в печи и восстанавливают до элементарной платины. После двух или более таких обработок для удаления солей других металлов чистота платины повышается до 99,5%. Чистый металл представляет собой губчатую платину.

Фильтрат после первого осаждения содержит большую часть палладия. Сначала из раствора удаляют золото, восстанавливая

его двуокисью серы. Элементарное золото отфильтровывают, и раствор обрабатывают так же, как платиновый раствор. Наконец, палладий осаждают в виде желтого дихлородиаммина палладия. Осадок прокаливают в печи и восстанавливают с получением губчатого металла. Чистота палладия 99,5%.

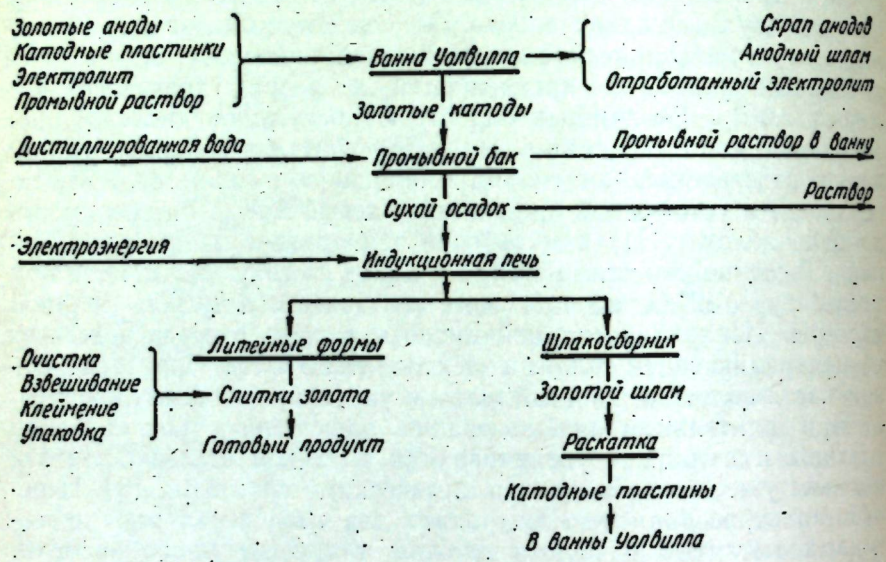


Рис. 6. Схема рафинирования золота

Савицкий сделал интересный обзор химии палладия и солей палладия [9].

Осадок, содержащий золото, либо возвращают на операцию изготовления золотых анодов, либо переплавляют вместе с катодами в слитки. На рис. 6 показана последовательность операций от загрузки золотых анодов в ванну Уолвилла до переплавки катодов и отливки золотых слитков.

Список литературы

1. Benard F. — «Trans. AIME», 1933, v. 106, p. 369—397.
2. Mosher M. A. — «Trans. AIME», 1933, v. 106, p. 427—440.
3. Schloen J. H., Elkin E. M. — «Trans. AIME», 1950, v. 188, p. 764—777.
4. Leigh A. H. Separation and Purification of Selenium from Anode Slimes, Master's Thesis University of Utah, 1953, p. 38—41.
5. Schloen J. H., Elkin E. M. — «Trans. Can. Inst. Mng. Met.», 1946, v. 49, p. 158—159.
6. Mantell C. L. Electrochemical Engineering, Mc Graw Hill Book Co., N. Y., 4th Edition, 1960, p. 172—173.
7. Richards A. E. The Refining of Gold and Silver, The Refining of Non—Ferrous Metals, Symposium 1949, Salisbury House, L., 1950, p. 110.
8. Dale H. G. The Precious Metals, The Defining of Non—Ferrous Metals, Symposium 1949, Salisbury House, L., 1950, p. 128.
9. Savitskii E. M. e. a. Palladium Alloys, Translated from Russian by R. E. Hammond, Primary Sources Publibshers, N.—Y., 1969, p. 33—34.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ НИКЕЛЯ ИЗ ЛАТЕРИТОВЫХ РУД

Д. Р. Вейр, Д. Дж. И. Эванс, В. Н. Маккив[1]
(D. R. Weir, D. J. I. Evans, V. N. Mackiw)

Хотя крупнейшие известные в настоящее время мировые запасы никеля представлены никельсодержащими латеритовыми рудами, большую часть никеля получают из сульфидных руд. Более того, ни на одном из крупных заводов, перерабатывающих латеритовые руды, не производится чистый никель. Латеритовые руды не поддаются обогащению стандартными методами. Ряд серпентиновых и латеритовых руд с низким содержанием железа может быть подвергнут частичному обогащению путем выделения в отвал крупных, менее выветренных фракций с более низким содержанием никеля. Поэтому для извлечения никеля приходится перерабатывать большое количество сравнительно бедной руды.

Латеритовые никелевые месторождения обычно представлены высокожелезистыми лимонитизированными рудами со средним содержанием никеля до 1,5%. Ниже таких руд обычно залегают серпентинизированные руды с содержанием никеля до 3%. Обычно маложелезистые руды перерабатывают пирометаллургическими методами с получением ферроникеля или никелевого штейна. Переработка бедных высокожелезистых руд или смеси высокожелезистых и маложелезистых руд производится гидрометаллургическими методами с получением черновой окиси никеля или смешанного сульфидного осадка, содержащего никель, кобальт и медь.

Ни один из этих продуктов, получаемых в результате переработки латеритовых руд, не является универсально пригодным для всех потребителей никеля. Однако штейн и смешанные сульфидные осадки можно в дальнейшем переработать с получением чистого никеля. В течение последних десяти лет фирма «Шерритт Гордон майнз лимитед» исследовала различные процессы, направленные на получение чистого никеля непосредственно на рудоперерабатывающем заводе, включая процесс, предусматривающий восстановительный обжиг и выщелачивание раствором аммиака и карбоната аммония.

Может быть применен ряд методов для получения раствора или основного карбоната никеля, пригодных в качестве исходного

[1] Отдел исследований и разработок фирмы «Шерритт Гордон», Форт Саскачеван, Альберта, Канада.

материала для восстановления водородом с целью получения чистого порошкообразного никеля. В настоящем докладе освещаются результаты лабораторных исследований по восстановлению пульпы основного карбоната никеля.

Никельсодержащие латериты, помимо никеля, железа, магния и кремния, содержат значительные количества кобальта, меди, серы, кальция, хрома, марганца, цинка, алюминия (табл. 1) и могут содержать небольшие количества титана и других металлов. Все указанные элементы могут в принципе загрязнять получаемый никель.

Таблица 1

СОСТАВ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ЛАТЕРИТОВЫХ РУД, %

Компонент	Маложелезистая руда	Высокожелезистая руда	Типичная латеритовая руда	Компонент	Маложелезистая руда	Высокожелезистая руда	Типичная латеритовая руда
Ni	1,2—3,0	1,0—1,8	1,4	Al	<1,0	1,0—10,0	2,0
Co	0,02—0,1	0,06—0,3	0,1	Cr	<2,0	1,0—4,0	2,5
Cu	<0,01	<0,02	0,01	SiO_2	20,0—60,0	<10,0	15,0
Fe	6,0—20,0	35,0—55,0	36,0	S	<0,2	<0,4	0,2
Mn	<1,0	0,5—3,0	1,0	Ca	<0,1	<0,5	0,1
Mg	5,0—20,0	<6,0	6,0	П.п.п	8,0—14,0	11,0—14,0	12,5
Zn	<0,08	<0,08	0,04				

Раствор, получаемый при выщелачивании восстановленной руды раствором аммиака и карбоната аммония, может иметь различные концентрации никеля, аммония, двуокиси углерода и примесей. Типичные предельные содержания различных компонентов в растворе и в основном карбонате никеля приведены в табл. 2.

Содержание примесей в основном карбонате никеля определяется главным образом не содержанием их в исходной руде, а скорее схемой проводимых технологических операций. Все примеси поступают из руды, за исключением серы, более высокое содержание которой является результатом использования высокосернистого мазута на операциях сушки и восстановления.

При разработке процесса ставилось условие, чтобы получаемый продукт по своей чистоте соответствовал чистоте таблетированного никеля и катодного никеля или же превосходил их. Ниже приведены допустимые содержания, %, элементов в таблетированном и катодном никеле: 99,8 Ni; не более 0,15 Co; 0,02 Cu; 0,03 C; 0,02 Fe; 0,01 S; <0,005 P; Mn; Pb; Sb; Bi; Sn; Zn.

Содержание в никеле других элементов, присутствующих в латеритовой руде, не должно превышать 0,005% каждого.

Все опыты проводили в автоклаве высокого давления объемом 4,5 л. Перемешивание осуществляли механической мешалкой,

вращающейся со скоростью 1100 об/мин (окружная скорость на конце лопасти мешалки составляла 360 м/мин). Во всех случаях, кроме специально оговоренных, окисление проводили и в течение 30 мин при 200° С и парциальном давлении кислорода 1,4—3,5 ат, а восстановление — при 175° С, парциальном давлении водорода 24,6 ат, в течение времени обеспечивающего полное восстановление. Количество тонкого никелевого порошка, используемого в качестве затравки, составляло 10 г на каждую загрузку объемом 2 л. При уплотнительном восстановлении затравку давали только на первую стадию восстановления. При работе на малых автоклавах наблюдался очень быстрый рост частиц никелевого порошка в процессе уплотнительного восстановления, поэтому для регулирования роста частиц порошка приходилось добавлять относительно большое количество акризола А-3. Расход 2,5%-ного раствора акризола составлял 10 мл на каждую 2-л загрузку. В больших автоклавах расход этой добавки на единицу объема был значительно меньше. Растворы и основной карбонат никеля, использованные для исследования, были получены на демонстрационной установке при переработке латеритовых руд, полученных из различных частей земного шара.

Таблица 2

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАСТВОРА ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ

Компоненты	Содержание в растворе после выщелачивания, г/л	Содержание в основном карбонате никеля, %	Типичный состав основного карбоната никеля, %
Ni	10—15	45—55	50
Co *	0,005—0,05	0,025—0,25	0,05
Cu *	<0,0001—0,003	0,0002—0,015	0,001
Fe	0,005—0,02	0,005—0,1	0,02
$S_{общ}$	3,0—6,0	1,5—6,0	2,5
$S_{(S_2O_3^{2-})}$	2,0—4,5	0,5—4,0	1,8
NH_3	60—80	0,1—1,5	0,3
CO_2	35—65	4,0—10,0	7,0
Mn	0,005—0,5	0,025—1,0	0,15
Mg	0,005—0,05	0,02—0,25	0,12
Zn	0,005—0,05	0,02—0,25	0,12
Al	<0,01	<0,03	0,01
Cr	<0,001	<0,001	<0,001
Si	<0,01	<0,01—0,1	0,01
Ca	<0,01	<0,001—0,05	<0,001

* После очистки от кобальта и меди.

Для получения порошкообразного никеля из основного карбоната никеля в лабораторных условиях были испытаны три технологические схемы. Первая схема предусматривала растворение основного карбоната никеля (ОКН-1), полученного из раствора после выщелачивания, и последующее повторное осаждение более чистого основного карбоната никеля (ОКН-2). Поскольку в более чистом основном карбонате никеля все еще содержались ненасыщенные соединения серы, то перед восстановлением до порошкообразного никеля требовалось проведение операции окисления. Вторая схема предусматривала окисление первичного основного карбоната никеля и восстановление без какой-либо очистки основного карбоната никеля. По третьей схеме производили окисление раствора перед осаждением основного карбоната никеля. После осаждения основной карбонат никеля подвергали восстановлению без дополнительного окисления.

Процесс растворения и повторного осаждения основного карбоната никеля. Первичный основной карбонат никеля (ОКН-1), полученный из латеритовой руды, сильно загрязнен примесями, и если эти примеси перейдут в порошкообразный никель, то готовая продукция по составу не будет соответствовать предъявляемым к ней требованиям. В более ранней работе по восстановлению никеля из сульфатных растворов было показано вредное влияние присутствия примесей окислов металлов. Меддингсом, Кундой и Маккивом [1] было детально описано образование многокомпонентных порошков, покрытых никелем. Они специально осаждали никель на поверхности различных веществ — окислов, сульфидов, карбидов и некоторых металлов. Фразер, Меддингс, Эванс и Маккив [2] описали методику получения из карбонатных растворов порошкообразного никеля с включенными в него частицами окислов. В связи с этим авторы данного доклада сочли необходимым иметь для восстановления основной карбонат никеля максимально возможной чистоты и включили в схему операцию очистки.

Первичный основной карбонат никеля растворяли в концентрированном растворе карбоната аммония. В раствор переходило более 99% никеля, однако для достижения этого обычно требовалось производить растворение в две стадии. Химический состав остатка после растворения, полученного раствора, вторично осажденного основного карбоната никеля (ОКН-2) и маточного раствора, а также полученного порошкообразного никеля приведены в табл. 3. Вторично осажденный основной карбонат никеля получался несколько более чистым, так как часть примесей оставалась в остатке после растворения и в маточном растворе после осаждения. Однако в нем все еще оставались значительные количества марганца, магния и цинка. Поскольку вторичный основной карбонат никеля (ОКН-2) содержал значительное количество серы, большая часть которой была в виде тиосульфата, то перед восстановлением его подвергали окислению. К пульпе перед окислением добавляли сульфат аммония до концентрации 5 г/л и аммиак для связывания всей серы в сульфат аммония. После окисления 2 л пульпы ОКН-2 с содержанием никеля 60 г/л автоклав охлаждали и продували азотом. Затем добавляли затравку тонкого никелевого порошка из расчета 5 г/л и акризол и автоклав снова нагревали до 175° С. При достижении этой температуры в автоклав подавали водород. Через 5 мин весь основной карбонат никеля восстанавливался до металлического никелевого порошка. Как следует из данных табл. 3, никелевый порошок имел хорошую чистоту. Хотя содержание кобальта и меди соответствовало предъявляемым требованиям к качеству порошка, оно все же было выше желаемого уровня. Однако это не представляло проблемы, так как можно было легко осуществить более полную очистку от этих компонентов.

Таблица 3

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКООБРАЗНОГО НИКЕЛЯ ПО ПЕРВОЙ СХЕМЕ

Компонент	ОКН-1 *1, %	Раствор, г/л	Остаток после растворения, %	ОКН-2 *1, %	Маточный раствор, г/л	Никелевый порошок, %
Ni	49,5	87,3	29,2 *2	48,5	0,048	Ост.
Co	0,041	0,078	0,141	0,038	<0,001	0,086
Cu	0,008	0,010	0,013	0,007	<0,001	0,014
Fe	0,046	0,011	4,91	0,018	0,001	0,003
$S_{общ}$	2,69	4,74	0,49	2,24	0,65	0,026
$S_{(S_2O_3^{2-})}$	0,60	1,02	—	0,69	0,19	—
NH_3	1,06	168	0,50	0,49	0,10	—
CO_2	8,0	111	12,7	10,4	0,20	—
Mn	0,16	0,097	9,50	0,054	<0,001	0,0005
Mg	0,10	0,018	3,50	0,015	0,011	0,006
Zn	0,024	0,032	0,050	0,028	0,001	0,0045
Al	0,01	0,013	1,61	<0,01	<0,01	0,002
Cr	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Si	0,01	<0,01	0,30	<0,01	<0,01	<0,001
Ca	<0,001	<0,001	0,19	0,003	0,002	0,002
H_2O	53,0	—	—	55,0	—	—
C	—	—	—	—	—	0,025

*1 Содержание в сухом. *2 Соответствует степени растворения никеля 99,36%.

Прямое восстановление первичного основного карбоната никеля после окисления пульпы. Проведенное исследование показало, что даже при работе с очищенным основным карбонатом никеля примеси некоторых гидроокисей и карбонатов остаются в порошкообразном никеле в том случае, если процесс восстановления заканчивается при pH выше 6, однако эти примеси не сильно за-

грязняют никелевый порошок. Поэтому были проведены опыты с основным карбонатом никеля, имеющим повышенное содержание примесей (табл. 4). Из двух порций основного карбоната никеля путем перемешивания их с водой были приготовлены две пробы пульпы для восстановления. Каждую пробу помещали в автоклав высокого давления и к ней добавляли аммиак в количестве, превышающем необходимое для связывания всей серы пульпы в сульфат аммония (для удобства аммиак добавляли в виде карбоната аммония, а избыток его брался из-за улетучивания аммиака в условиях опытов). Пульпу нагревали при перемешивании до 200° С и при этой температуре обрабатывали кислородом при парциальном давлении 3,5 ат в течение 30 мин для окисления ненасыщенных соединений серы до сульфатной формы.

Таблица 4

ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ ПУЛЬПЫ

Компонент	ОКН, %	Состав никелевого порошка, %			
		опыт № 1		опыт № 2	
		промывка водой	промывка раствором кислоты	промывка водой	промывка раствором кислоты
Ni	47,6	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.
Co	0,012	0,022	0,020	0,012	0,0071
Cu	0,001	0,0029	0,0024	0,0025	0,0026
Fe	0,040	0,013	0,0078	0,029	0,0084
$S_{общ}$	1,86	0,034	0,032	0,042	0,031
$S_{(S_2O_3^{2-})}$	0,45	—	—	—	—
NH_3	1,10	—	—	—	—
CO_2	6,95	—	—	—	—
Mn	0,618	0,092	0,003	0,112	0,005
Mg	0,080	0,010	0,0019	0,0089	0,0055
Zn	0,124	0,0088	0,0012	0,010	<0,001
Al	0,024	0,007	<0,001	0,005	<0,001
Cr	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Si	0,014	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ca	—	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
C	—	0,056	0,05	0,094	0,066

После этого автоклав охлаждали примерно до 50° С, продували азотом для вытеснения кислорода и затем продували водородом. После этого автоклав нагревали до 175° С и пульпу в течение 20 мин обрабатывали водородом при парциальном давлении 24,6 ат. По окончании восстановления полученный порошкообразный никель с помощью магнита отделяли от раствора и твердого остатка. Одну часть порошка промывали 0,5%-ным раствором

серной кислоты, а другую водой, после чего порошки высушивали и анализировали.

Каждая проба пульпы для восстановления имела объем 2 л и содержала 60 г/л Ni и 5 г/л H_2SO_4. В опыте № 1 к пульпе добавляли 12 г/л, а в опыте № 2 6,3 г/л карбоната аммония. Значение pH в конце восстановления в опыте № 1 составляло 7,8, а в опыте № 2 — 6,4. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Содержание всех примесей, за исключением серы и углерода, в порошках, промытых раствором серной кислоты, отвечало требованиям, предъявляемым к таблетированному и катодному никелю. Содержание серы и углерода в порошке может быть понижено путем прокаливания его в атмосфере водорода. Обычно большая часть никеля поступает к потребителю в виде таблеток, которые прессуют из порошка и подвергают спеканию. После спекания содержание серы в таблетках становится ниже 0,005%, а углерода — ниже 0,008%.

Хотя содержание примесей в порошках, промытых водой, выше желаемого уровня, эти примеси могут быть легко удалены промывкой очень слабым раствором кислоты. Необходимо также еще раз напомнить, что выбранный для исследований основной карбонат никеля имел содержание марганца и цинка значительно выше обычного. И именно этими примесями был наиболее сильно загрязнен порошок после водной промывки.

Промышленные автоклавы для восстановления имеют довольно высокую стоимость. Поэтому необходимо оптимизировать их работу. Наиболее эффективным путем оптимизации является проведение серии уплотнительных восстановлений, когда полученный порошок не выгружают каждый раз из автоклава, а оставляют в нем в качестве затравки, выполняющей роль зародышей при последующих операциях восстановления. Положительным качеством операций уплотнительного восстановления является также то, что в результате их проведения частицы никелевого порошка укрупняются и лучше поддаются прессованию в таблетки. И, наконец, преимуществом уплотнительного восстановления является уменьшение площади поверхности порошка, в которую могут вкрапливаться частицы примесей при переработке загрязненного основного карбоната никеля.

Был поставлен опыт, включающий получение зародышей и проведение восьми операций уплотнительного восстановления. При получении зародышей к 2 л пульпы основного карбоната никеля, содержащей 60 г/л Ni, было добавлено в качестве затравки 10 г никелевого порошка. Загрузка пульпы при каждой операции уплотнительного восстановления содержала 60 г/л никеля. Раствор от предыдущей операции восстановления использовали для репульпации загрязненного основного карбоната никеля. Так как для проведения окисления и восстановления использовали один и тот же автоклав, то никелевый порошок удаляли из автоклава при проведении окисления между операциями уплотнительного

восстановления. Окисление проводили в течение 30 мин при 175° С и парциальном давлении кислорода 3,5 ат. Для нейтрализации кислоты, которая могла образовываться в результате высвобождения ионов сульфата при восстановлении, добавляли аммиак, в результате чего в конце восстановления обеспечивалась нейтральная реакция раствора. Значение pH растворов в конце восстановления составляло от 7,1 до 7,4.

После окисления автоклав продували азотом и нагревали до 175° С перед подачей в него водорода до парциального давления 24,6 ат. Продолжительность восстановления при получении зародышей составляла 20 мин. Продолжительность уплотнительного восстановления составляла 5 мин для первых четырех операций, 6 мин — для пятой операции, 8 мин — для шестой операции, 13 мин — для седьмой операции и 15 мин — для восьмой операции. Увеличение продолжительности восстановления было вызвано ростом частиц порошка. В промышленном автоклаве продолжительность восстановления обычно не превышает 15 мин вплоть до 50-й операции уплотнительного восстановления, после которой производят выгрузку порошка из автоклава.

После каждой операции уплотнительного восстановления никелевый порошок отстаивали и 1500 мл раствора после восстановления использовали для распульповки следующей порции основного карбоната никеля. Немагнитные твердые частицы отфильтровывали, промывали водой, высушивали, собирали вместе после всех операций уплотнительного восстановления и анализировали. Фильтраты анализировали отдельно. От операции к операции содержание примесей в растворе увеличивалось. В табл. 5 приведен состав раствора после восьмой операции уплотнительного восстановления. Даже при повышенном содержании примесей в растворе полученный никелевый порошок как после водной, так и после кислотной промывки по своей чистоте удовлетворял предъявляемым к нему требованиям.

При репульпировании основного карбоната никеля в растворе с низким содержанием серы пульпа при высоких температурах на операциях окисления и восстановления остается очень подвижной. При обороте раствора содержание серы в нем постепенно увеличивается. В этом случае никель сначала переходит в раствор, а затем при высоких температурах вследствие гидролиза осаждается, и пульпа приобретает очень высокую вязкость. Поэтому необходимо, чтобы содержание серы в растворе не повышалось выше 10 г/л. Когда содержание сульфата аммония достигает 50—60 г/л, пульпа при окислении превращается в пасту. Это затрудняет массопередачу кислорода при окислении и увеличивает продолжительность восстановления из-за плохой массопередачи водорода.

Окисление раствора перед осаждением основного карбоната никеля с последующим прямым восстановлением основного карбоната никеля. Если бы вся сера в основном карбоната никеля при-

Таблица 5

ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ ПУЛЬПЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОСЬМИ ОПЕРАЦИЙ УПЛОТНИТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Компоненты	ОКН, %	Никелевый порошок, %		Немагнитный остаток, %	Раствор после восстановления, г/л
		промытый водой	промытый подкисленной водой		
Ni	50,0	Ост.	Ост.	19,8	0,094
Co	0,054	0,055	0,055	1,85	0,119
Cu	<0,0005	0,0007	0,0007	—	—
Fe	0,025	0,005	0,005	2,69	0,001
$S_{общ}$	1,72	0,032	0,035	0,66	9,37
$S_{(S_2O_3^{2-})}$	1,21	—	—	—	—
NH_3	0,64	—	—	0,40	9,50
CO_2	7,62	—	—	14,6	0,18
Mn	0,275	0,003	0,003	4,00	0,658
Mg	0,131	0,004	0,003	1,37	0,765
Zn	0,185	0,0039	0,0034	3,66	0,0072
Al	0,001	0,0029	0,0010	3,30	<0,001
C	—	0,023	0,023	—	—

сутствовала в сульфатной форме, можно было бы не производить окисление пульпы основного карбоната никеля перед восстановлением. Известно, что скорость окисления серы в аммиачно-карбонатном растворе значительно выше и процесс окисления может быть проведен при более низких температурах и давлениях, чем при окислении в пульпе основного карбоната никеля. Поэтому были проведены опыты по окислению раствора перед осаждением основного карбоната никеля. Окисление 60 л раствора, состав которого приведен в табл. 6, производили в автоклаве объемом 110 л при температуре 98° С, общем давлении 3,5 ат и парциальном давлении кислорода 2,1 ат. Через 20 мин раствор был выпущен из автоклава. При окислении образовалось значительное количество осадка, состав которого также приведен в табл. 6. Произошло почти количественное осаждение марганца, железа и алюминия и вся тиосульфатная сера окислилась до сульфатной.

Отфильтрованный раствор подвергали кипячению для осаждения основного карбоната никеля, который затем отделяли и один раз репульпировали в дистиллированной воде. Полученный таким способом основной карбонат никеля был значительно чище по содержанию примесей. Взятую от него пробу распульповывали в воде и загружали в лабораторный автоклав для восстановления. К пульпе добавляли аммиак для связывания всей серы в сульфат аммония. Восстановление производили при 175° С и парциальном давлении водорода 24,6 ат. К пульпе, содержащей

Таблица 6

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ПОРОШКА ПО СХЕМЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ РАСТВОРА (РАСТВОР С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА)

Компонент	Раствор, г/л		Осадок после окисления, %	ОКН %	Никелевый порошок, %	
	исходный	после окисления			промытый водой	промытый раствором кислоты
Ni	9,44	9,08	4,79	47,6	Ост.	Ост.
Co	0,016	0,015	0,84	0,031	0,044	0,048
Cu	0,001	0,001	—	0,004	0,0084	0,0085
Fe	0,006	<0,0001	3,37	0,0074	0,0031	0,0017
$S_{общ}$	3,28	3,37	3,34	2,05	0,016	0,014
$S_{(S_2O_3^{2-})}$	1,62	3,36	—	< 0,01	—	—
NH_3	84,7	—	1,60	0,32	—	—
CO_2	28,1	—	23,4	3,4	—	—
Mn	0,052	0,0039	31,1	0,012	0,0005	0,0004
Mg	0,026	0,022	2,70	0,066	0,0012	0,0002
Zn	0,011	0,010	1,61	0,041	0,012	0,004
Al	0,003	<0,001	1,65	<0,001	0,001	<0,001
Cr	<0,001	<0,001	—	<0,001	<0,001	<0,001
Si	<0,001	<0,001	—	0,017	0,002	0,001
Ca	<0,001	<0,001	—	<0,001	0,0016	<0,001
C	—	—	—	—	0,018	0,020

60 г/л Ni, добавляли карбонат аммония до концентрации 10,35 г/л. Значение pH раствора в конце восстановления составляло 7,1.

Полученный никелевый порошок после отделения его от раствора и от остатка с примесями был разделен на две части. Одна часть была промыта два раза 0,5%-ным раствором серной кислоты и затем три раза дистиллированной водой. Другую часть промывали путем пятикратной репульпации с водопроводной водой. Каждую репульпацию производили при комнатной температуре путем энергичного перемешивания в течение 15 мин с последующим отстаиванием. Химический состав порошков, промытых водой и раствором кислоты, приведен в табл. 6. Содержание примесей в полученном порошкообразном никеле было очень низким. В порошке, промытом водой, содержание цинка было выше допустимого, но оно снижалось ниже допустимого после промывки подкисленной водой. Содержание серы было ниже содержания ее в порошках, полученных по двум предыдущим схемам.

В связи с устранением необходимости окисления пульпы перед восстановлением стало возможным проводить восстановление при более высокой концентрации никеля. Поэтому был проведен опыт с применением операций уплотнительного восстановления, в котором раствор от предыдущей операции восстановления использовали для репульпации такого количества основного

Таблица 7

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ПОРОШКА ПО СХЕМЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ РАСТВОРА И ПРИМЕНЕНИЕМ СЕМИ ОПЕРАЦИЙ УПЛОТНИТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Компонент	ОКН, %	Никелевый порошок, %		Раствор после восстановления, г/л	Объединенный немагнитный остаток, %
		промытый водой	промытый подкисленной водой		
Ni	53,5	Ост.	Ост.	0,046	27,6
Co	0,058	0,038	0,041	0,025	1,95
Cu	0,0054	0,0072	0,0074	—	—
Fe	0,023	0,0022	0,0023	0,0018	1,81
$S_{общ}$	0,44	0,016	0,020	9,42	0,33
$S_{(S_2O_3^{2-})}$	0,43	—	—	—	—
NH_3	1,70	—	—	7,75	—
CO_2	5,45	—	—	—	—
Mn	0,0046	0,0003	0,0003	0,0092	0,121
Mg	0,108	0,0015	0,0018	0,394	0,80
Zn	0,088	0,0043	0,0044	0,040	4,26
Al	0,0044	0,002	0,001	—	—
C	—	0,031	0,026	—	—
Na	1,12	—	—	2,59	—
pH	—	—	—	7,3	—

карбоната никеля, чтобы концентрация никеля составляла 90 г/л. Основной карбонат никеля, использованный в этом опыте, был получен из 570 г раствора, не содержащего кобальта и подвергнутого окислению воздухом при 150° С в течение 5 мин. Общее давление при окислении составляло 29,5 ат, расход воздуха — 3 л на 1 л раствора. Окисленный раствор фильтровали и порциями подвергали кипячению для осаждения основного карбоната никеля, состав которого приведен в табл. 7. ОКН репульпировали в растворе, содержащем 40 г/л H_2SO_4. Поскольку в основном карбонате никеля содержалось достаточное количество аммиака, то добавлять его для обеспечения высокого pH не требовалось. После получения зародышей при добавке 5 г/л тонкого никелевого порошка проводили семь операций уплотнительного восстановления. Значение pH растворов в конце восстановления изменялось с 7,0 до 7,3. Анализы конечных никелевых порошков после промывки водой и раствором серной кислоты, раствора после восстановления и объединенного немагнитного остатка приведены в табл. 7. Полученный порошок как после водной, так и после кислотной промывки имел очень низкое содержание примесей, несмотря на то, что он контактировал с раствором, содержащим примеси (в особенности магний), а также с немагнитными остатками.

Одна из особенностей этого опыта заключалась в том, что не требовалось проводить окисление пульпы перед восстановлением.

Поэтому содержание никеля на каждой операции уплотнительного восстановления составляло 90 г/л, так как в данном случае не происходило загустевания пульпы, которое наблюдается при окислении в присутствии сульфата аммония. Это является очень важным обстоятельством, так как позволяет сократить объем автоклавов для восстановления. При окислении серы до сульфатной формы перед осаждением основного карбоната никеля требуется большее количество карбоната натрия. Кроме того, объем раствора, подлежащего окислению, значительно превышает объем пульпы, которую потребовалось бы окислять. Выбор этих двух схем окисления зависит от соотношения капитальных и эксплуатационных затрат.

Выводы

Результаты проведенного исследования показывают, что из загрязненного основного карбоната никеля может быть получен никелевый порошок, отвечающий по содержанию примесей требованиям, предъявляемым к составу таблетированного и катодного никеля. Предварительная очистка основного карбоната никеля перед получением никелевого порошка не требуется. Окислению можно подвергать как пульпу основного карбоната никеля, так и раствор перед осаждением основного карбоната никеля.

Список литературы

1. Meddings B., Kunda W., Mackiw V. N. The Preparation of Nickel—Coated Powders, Powder Metallurgy, W. Leszynski, editor, Interscience, N.—Y., 1961, p. 775.
2. Fraser R. W., Meddings B., Evans D. J. I., Mackiw V. N. Dispersion Strengthened Nickel by Campaction and Rolling of Powder Produced by Pressure Hydrometallurgy, presented at the 1965 International Powder Metallurgy Conference held in New York, June 14—17, 1965.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Тадао Нагаи, Масао Сато [1] (*Tadao Nagai, Masao Sato*)

Имеется много работ, посвященных электрохимическому исследованию реакций, используемых в гидрометаллургических процессах. Некоторые из этих работ посвящены изучению процессов, протекающих при низких температурах. Электрохимия процессов при высоких температурах рассматривается на основании результатов низкотемпературных измерений с привлечением термодинамических данных.

[1] Металлургический факультет университета Хоккайдо, Саппоро, Япония.

О возможности использования в качестве электрода сравнения при высоких температурах элемента Ag/AgCl, насыщенного хлористым натрием, сообщил Пражак [1]. Сато [2] использовал теорию гальванической пары для растворения металлической меди в аммиачных растворах.

В настоящем докладе сообщаются результаты кинетического и электрохимического исследования процесса осаждения никеля водородом при повышенном давлении в автоклавах из растворов, забуференных ацетатом.

Процесс осаждения никеля может быть представлен реакцией

$$Ni^{2+} + H_2 = Ni^{\circ} + 2H^{+}. \qquad (1)$$

Эту реакцию можно разделить на два процесса:

$$Ni^{2+} + 2e = Ni^{\circ}. \qquad (2)$$

и

$$H_2 = 2H^{+} + 2e. \qquad (3)$$

Аппаратура для исследования

Эксперименты проводили в стеклянном стакане, помещенном в автоклав из нержавеющей стали емкостью 0,8 л. Мешалку, чехол терморезистора, держатель образца и трубку для отбора проб изготовили из тефлона. Автоклав имел также устройство для регулирования давления и систему электродов для электрохимических измерений.

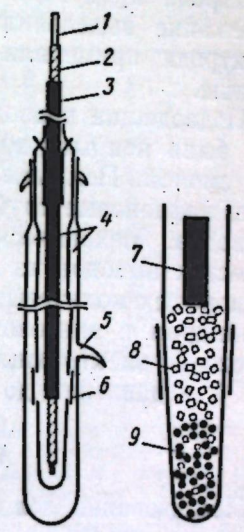


Рис. 1. Электрод сравнения Ag/AgCl, насыщенный NaCl:
1 — серебряная проволока; *2* — полифторэтиленовая смола; *3* — тефлоновая трубка; *4* — отверстия для выравнивания давления; *5* — капилляр Луггина; *6* — кольцевая муфта; *7* — насыщенный NaCl; *8* — кристаллический NaCl; *9* — Ag, AgCl, NaCl

Общее давление в автоклаве и расход нагнетаемого газа измеряли двумя полупроводниковыми датчиками давления, расположенными по обе стороны от второго регулятора давления. С помощью этой системы регулировали общее давление в автоклаве.

Электрод сравнения Ag/AgCl, насыщенный NaCl, описан Пражаком. Этот электрод усовершенствовали для работы в автоклаве, в том числе в условиях вакуумирования, что позволило измерять поляризацию с капилляром Луггина. Схематическое изображение электрода показано на рис. 1. Никелевые пластинки имели размеры 30×40×0,3 мм. Для кинетических исследований их подвешивали на тефлоновом держателе, для электрохимических измерений — на никелевой токопроводящей проволоке. Для измерений поляризации вместо никелевой пластинки в автоклав помещали никелевый цилиндр диаметром и длиной 7 мм.

Это позволило избежать перемещений образца под действием потоков раствора в автоклаве. Платиновый противоэлектрод помещали в стеклянную трубку, погруженную в раствор. Нижний конец трубки был закрыт пластинкой из пористого стекла. Если при поляризационных измерениях желательно было исключить влияние газов, выделяющихся на электродах, камеру противоэлектрода продували аргоном. В некоторых экспериментах во избежание выделения газов на электроде в качестве противоэлектрода применяли никелевый электрод с большой поверхностью.

Подводящие провода к электродам для электрической изоляции были покрыты трифторхлорэтиленовой или перфторэтиленовой смолой. Покрытые таким лаком провода пропускали также через тефлоновые трубки. Все это создавало хорошую изоляцию проводов. Механическая прочность требовалась в особенности в местах выводов из автоклава наружу. Выводы выполняли из тефлоновых кольцевых прокладок, уплотненных путем прижатия цилиндром с винтовой резьбой. Такая система позволяла производить электрохимические измерения при температуре до 185° С и давлении до 50 ат.

Методика исследований

Исследование делилось на две части: кинетическую и электрохимическую.

Химическую кинетику реакции восстановления никеля водородом исследовали Секар и Уайлс [3]. Они обнаружили, что скорость реакции линейно зависит от концентрации никеля, а также от квадратного корня из парциального давления водорода в системе, забуференной ацетатной солью.

С целью упрощения системы данное исследование авторы запланировали следующим образом:

а) для поддержания постоянной площади реагирующей поверхности вместо затравки порошка никеля использовали никелевую пластинку;

б) никелевую пластинку перед началом эксперимента полировали сначала шкуркой, затем химическим способом в течение 15 с при 90° С в смеси кислот HNO_3, HPO_3, H_2SO_4, HAc при их соотношении 3 : 1 : 1 : 5. Цель полирования состояла в предотвращении растворения никелевой пластинки до наложения давления водорода и обеспечении равномерного отложения никеля на поверхности;

в) для поддержания постоянного значения pH в течение эксперимента применяли буферную смесь из ацетата аммония и уксусной кислоты. Такую же буферную смесь использовал Секар.

Скорость осаждения никеля определяли по уменьшению концентрации никеля в растворе в ходе эксперимента, а также по увеличению массы никелевых пластинок. Оба показателя хорошо

согласовались между собой, за исключением тех случаев, когда наблюдалась металлизация гладких поверхностей.

Поляризационные кривые при *электрохимическом исследовании* получали двумя способами.

1. В поляризационных экспериментах с наложением внешней э. д. с. к растворам, в которых либо не содержался Ni^{2+}, либо H_2. Медленные потенциостатические измерения производили с помощью потенциостата и самопишущего потенциометра, медленные гальваностатические и быстрые гальваностатические измерения —с помощью гальваностата с большим напряжением и большим внутренним сопротивлением. Гальваностат применяли в сочетании с импульсным генератором, усилителем постоянного тока с быстрой реакцией и высоким импедансом и самописцем или осциллографом. При работе с такой системой вводили поправки на омическое падение напряжения в гальваностатической поляризации.

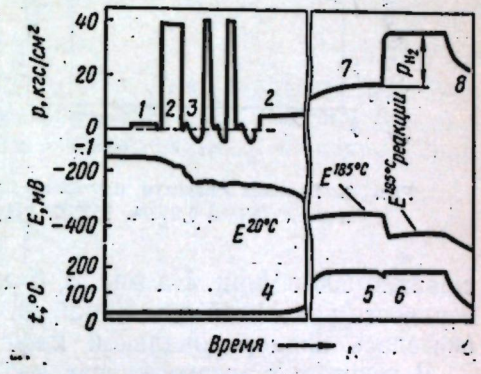


Рис. 2. Изменения общего давления, потенциала и температуры:
1 — продувка аргоном; *2* — давление аргона; *3* — вакуумная дегазация; *4* — включение нагревателя; *5* — выключение нагревателя; *6* — включение нагревателя; *7* — давление H_2; *8* — охлаждение водой

2. Для определения кривых локальной поляризации производили одновременные измерения скорости реакции и общего потенциала $E^{185°\,C}_{реакции}$ никелевой пластинки при восстановлении никеля водородом. По скорости реакции в соответствии с уравнением (2) вычисляли плотность тока. При этом условия реакции варьировали путем изменения концентрации никеля и давления водорода. В результате удалось получить кривые зависимости поляризации от ионизации водорода и от осаждения никеля.

Эксперименты в автоклаве схематически представлены на рис. 2 в виде графиков изменения общего давления, потенциала никелевого электрода и температуры.

Результаты кинетического исследования

Никель осаждался равномерно на обеих сторонах никелевой пластинки, и значение pH растворов, измеренное при комнатной температуре, оставалось в течение эксперимента почти постоянным. Индукционный период не наблюдали, но до наложения давления водорода происходило некоторое растворение никеля с пластинки. Однако с помощью описанной ниже предварительной обработки можно было снизить степень растворения никеля до 0,02 мг/см². При этом количество растворенного никеля менялось от эксперимента к эксперименту очень незначительно.

Влияние скорости перемешивания показано на графике (рис. 3, *а*). Как следует из графика, никакого заметного влияния в пределах изменений условий эксперимента не было отмечено. Последующие эксперименты производили при скорости переме-

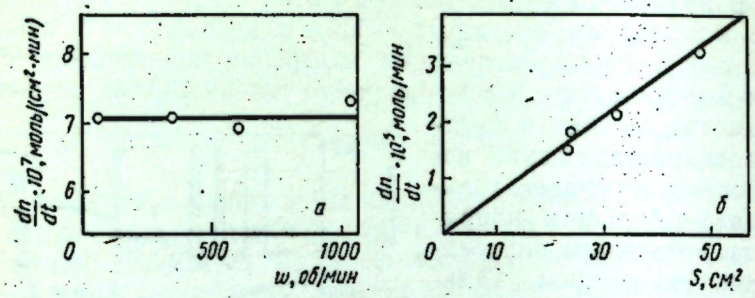


Рис. 3. Влияние скорости перемешиваний ω на скорость осаждения никеля $[Ni^{2+}]$ 0,011М, 185° С, $pH_2 = 22$ кгс/см², pH = 4,3

шивания 600 об/мин. На рис. 3, *б* показано влияние площади поверхности никелевой пластинки, на скорость реакции. Последняя оказалась пропорциональной площади поверхности пластинки.

В некоторых экспериментах наблюдали отложение никеля на стенках стеклянного стакана, на электроде сравнения и на острых ребрах тефлоновых деталей. Типичный пример такого явления характеризуется на рис. 4. Если принимали специальные меры для того, чтобы поверхности

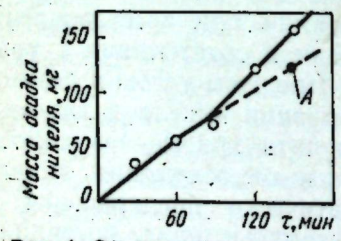


Рис. 4. Зависимость осаждения металла от времени (при выделении металла на неметаллических поверхностях). *А* — найдено по увеличению массы

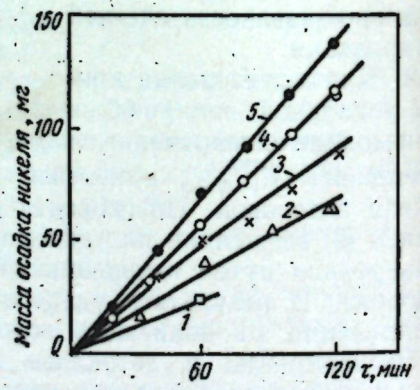


Рис. 5. Влияние концентрации никеля на осаждение никеля при различных концентрациях $p_{H_2} = 22$ кгс/см², pH = = 4,3, температура 185° С, площадь никеля 24 см²: *1* — 0,0013М; *2* — 0,0026 М; *3* — 0,0053М; *4* — 0,011М; *5* — 0,021М

этих частей были гладкими [4]; удавалось устранить отложение никеля в условиях проведения экспериментов продолжительностью менее 90 мин.

На рис. 5 приведены кривые, характеризующие влияние концентрации никеля. Как следует из рисунка, начальная концентрация никеля оказывает большое влияние на скорость реакции. Показано соотношение между начальной концентрацией никеля и начальной скоростью реакции. Как следует из рис. 6, порядок реакции, рассчитанный дифференциальным методом, равен $^1/_{2,5}$.

Порядок реакции, однако, можно рассчитывать не только по концентрациям, но и по активностям. Так, авторы рассчитали коэффициенты активности по уравнению Дебая—Гюккеля:

$$\ln \gamma_i = \frac{1{,}826 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{\mu}, \qquad (4)$$

где γ — коэффициент активности; D — диэлектрическая постоянная, рассчитанная по уравнению Экерлофа—Ошри; T — температура К; z_i — валентность ионных форм; μ — ионная сила.

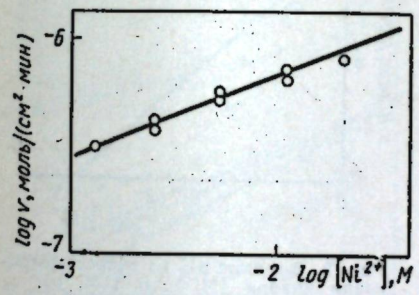


Рис. 6. Зависимость скорости выделения никеля от его концентрации в логарифмических координатах:
$p_{H_2} = 22$ кгс/см², pH = 4,3, температура 185° С; наклон 1/2,5

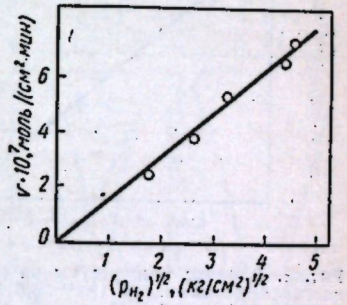


Рис. 7. Влияние давления водорода на скорость осаждения никеля. $[Ni^{2+}]$ 0,011М, 185° С, pH = 4,3

$\mu = {}^1/_2 \sum m_i \cdot z_i^2$ и m_i — концентрация ионных форм (моль/кг H_2O).

Порядок реакции был рассчитан повторно и оказался равным $^1/_{2,1}$. Это значение приблизительно соответствует $^1/_2$. Аналогичное значение получено для опыта при pH = 3,5.

Влияние давления водорода на осаждение никеля показано на рис. 7. Скорость реакции пропорциональна квадратному корню давления водорода.

На рис. 8 приведен график Аррениуса для реакции, характеризующей влияние температуры. Рассчитанное по графику экспериментальное значение энергии активации составило 28,8 ккал/моль. Это значение согласовалось с величиной, полученной Секаром (25 ккал).

Влияние pH на скорость реакции показано на рис. 9 в виде графика зависимости скорости от концентрации водородных ионов. Скорость реакции линейно уменьшалась с увеличением концентрации водородных ионов.

Результаты исследования кинетики реакции можно суммировать в виде эмпирического уравнения скорости реакции. По форме

это уравнение аналогично уравнению Секара, но отличается тем, что учитывает также зависимость от концентрации никеля:

$$-\frac{d[Ni^{2+}]}{dt} = k_1 A_{Ni} \exp\left[-\frac{28800}{RT}\right](a_{Ni^{2+}})^{1/2,1} p_{H_2}^{1/2} -$$

$$-k_2\{[H^+] - [H^+]_{pH=4,3}\}, \qquad (5)$$

где A_{Ni} — площадь поверхности никелевой пластинки; $a_{Ni^{2+}}$ — активность ионов никеля в растворе.

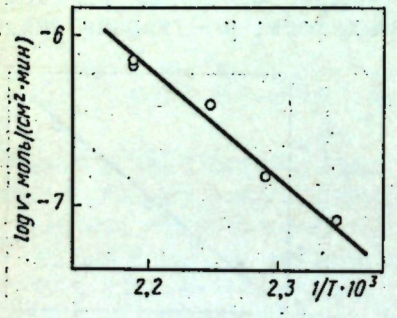


Рис. 8. Влияние температуры на скорость осаждения никеля. $[Ni^{2+}]$ 0,011М, p_{H_2} = 22 кгс/см², pH = 4,3; E = = 28,8 ккал/моль

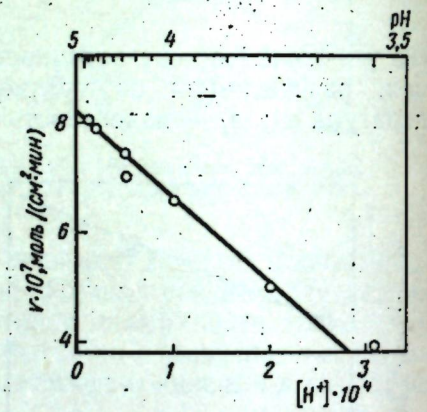


Рис. 9. Влияние pH на скорость осаждения никеля $[Ni^{2+}]$ 0,011М, p_{H_2} = = 22 кгс/см², 185° С

Константы скорости k_1 и k_2 оказались равными $3 \times \times 10^{-8}$ моль/(см²·мин) при pH = 4,3 и $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/(см²·мин) для условий, указанных на рис. 9, соответственно.

Результаты электрохимического исследования

На рис. 10 приведены потенциалы погружения никелевой пластинки в зависимости от концентрации ионов никеля в растворе для pH = 4,3, при 20 и 185° С в отсутствие давления водорода. Как следует из графика, величины $E^{20°\,C}$ не были постоянными и не проявляли какой-либо определенной зависимости от концентрации ионов никеля, а величины $E^{185°\,C}$ обнаруживали отчетливую зависимость от концентрации никеля. Это представляется правдоподобным, если учесть, что при низких температурах значительную роль в механизме установления потенциала могут играть малые количества примесей и наличие или отсутствие оксидной пленки на никелевой пластинке.

Увеличение температуры уменьшает устойчивость оксидной пленки и приводит к увеличению плотности обменного тока для реакции на никелевом электроде. Увеличение плотности обменного тока, т. е. обратимость или устойчивость электродного потенциала показана ниже (рис. 11).

На рис. 10 приведены также величины смешанных потенциалов $E^{185°\,C}_{реакции}$. Эти величины зависят не только от концентрации никеля, но и от парциального давления водорода. В пределах использованных в экспериментах давлений (от 5 до 20 кгс/см²) эта зависимость не очень велика, но все же отчетливо заметна, особенно при малых концентрациях никеля. Из графика на рис. 10 следует также, что величина $E^{185°\,C}_{реакции}$ отличается от величины

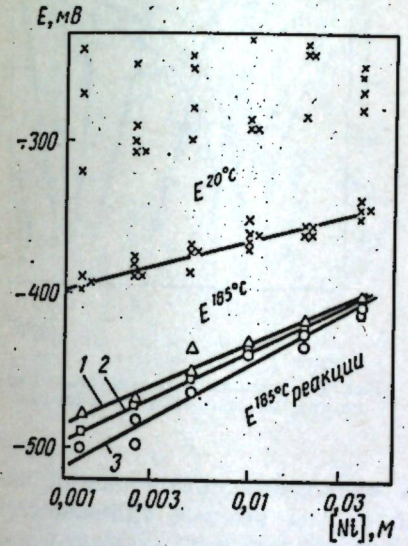


Рис. 10. Иммерсионные и реакционные потенциалы. p_{H_2} = 5 кгс/см² (*1*); 10 кгс/см² (*2*) и 20 кгс/см² (*3*)

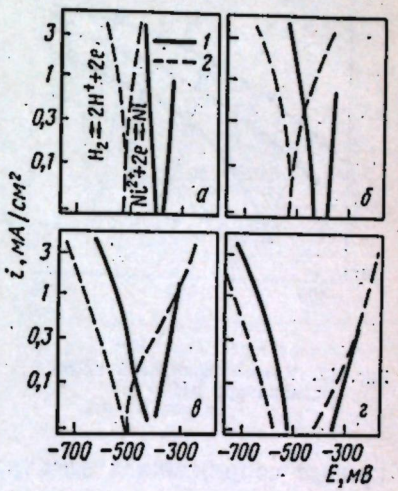


Рис. 11. Влияние температуры на поляризационные кривые. pH = 4,3; $[Ni^{2+}]$ = 0,01М для электрода Ni/Ni^{2+}; p_{H_2} = 20 кгс/м² для электрода H_2/H^+; *а* — 185° С; *б* — 150° С; *в* — 115° С; *г* — 80° С

$E^{185°\,C}$ более чем на 50 мВ. Такой сдвиг потенциала обусловлен наложением давления водорода.

Изложенное свидетельствует об электрохимической природе реакции восстановления никеля и указывает на возможность электрохимического исследования кинетики реакции.

На рис. 12 приведены кривые локальной поляризации реакции осаждения никеля водородом под давлением, представляющие собой зависимость плотности тока i, рассчитанной по скорости реакции, от потенциала по отношению к электроду сравнения. Кривые найдены по $E^{185°\,C}_{реакции}$ и плотности тока, рассчитанной по скорости реакции. Приведены три кривые анодной поляризации для реакции ионизации водорода $H_2 = 2H^+ + 2e$ и шесть кривых катодной поляризации реакции осаждения никеля $Ni^{2+} + 2e = Ni$ для соответственных давления водорода и концентрации никеля. При проведении экспериментов не удалось устранить вариации в величинах потенциала порядка 10 мВ и в скорости реакции порядка 15% от опыта к опыту и даже в пределах одного опыта.

Эти ошибки при высоких температурах устранить нельзя, и они приводят к значительным погрешностям в определении поляризационных кривых.

Поляризационные кривые могут быть получены также методом наложения внешней э. д. с. На рис. 13 представлены кинетические

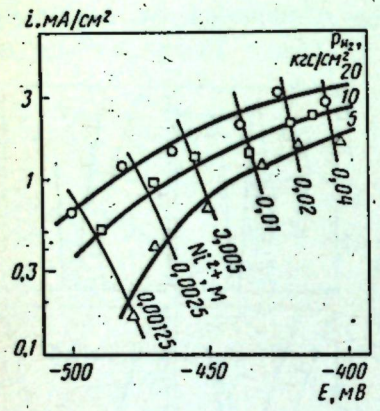


Рис. 12. Кривые локальной поляризации при pH = 4,3

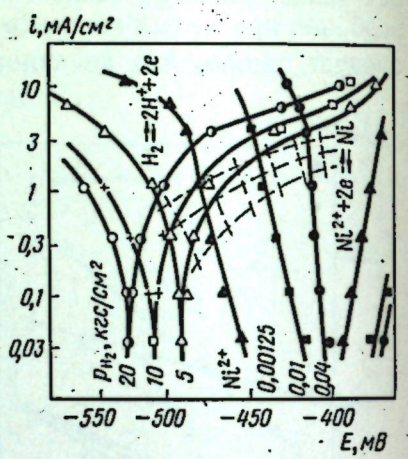


Рис. 13. Сопряженная электродная кинетика восстановления водородом

кривые сопряженных электродных реакций восстановления никеля из раствора водородом. Изображены кривые гальваностатической поляризации для электродных реакций на никелевом и водородном электродах. Там же в виде пунктирных линий представлены кривые локальной поляризации. При изменении условий эксперимента происходит некоторый параллельный сдвиг и деформация поляризационных кривых. Поляризационные кривые и точки их пересечения должны совпадать с кривыми локальной поляризации и кривыми действительных скоростей реакции в том случае, если механизм реакции и условия в системе, т. е. состояние поверхности никеля, идентичны (рис. 14). К сожалению, плотности тока в экспериментах с наложением внешней э. д. с. более чем вдвое превышали соответствующие плотности тока в экспериментах по измерению кривых локальной поляризации. Однако, как следует из рис. 13, относительное расположение и форма поляризационных кривых и кривых локальной поляризации были близки между собой.

Следовательно, реакцию восстановления водородом под давлением можно рассматривать как сопряженную электродную реакцию.

На рис. 11 приведены также гальваностатические поляризационные кривые реакций на никелевом и водородном электродах, измеренные при различных температурах. Плотности обменного тока для обеих реакций, по-видимому, резко возрастали при

увеличении температуры, что приводило к заметному увеличению тока реакции.

На рис. 15 приведены поляризационные кривые для растворов с pH = 3,5 и 4,9. Величина pH оказывала существенное влияние на равновесный потенциал.

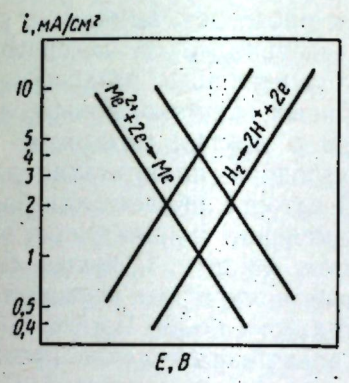


Рис. 14. Идеальный случай системы сопряженных реакций

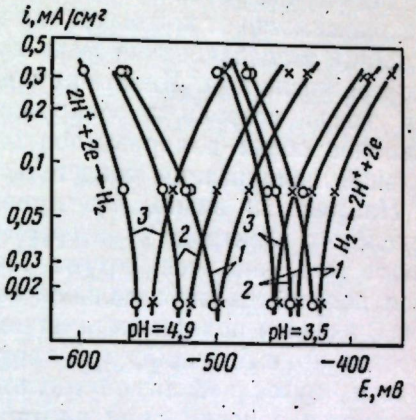


Рис. 15. Влияние pH и p_{H_2} на водородный электрод. Измерено на никелевом электроде при 185° С:
1 — p_{H_2} = 1 кгс/см²; 2 — 4 кгс/см²; 3 — 20 кгс/см²

Обсуждение результатов экспериментов

При подборе механизма реакции, объясняющего характер изменения скорости реакции по результатам кинетических исследований, возникает трудность, связанная с половинным порядком зависимости скорости реакции от концентрации никеля.

Такой порядок зависимости скорости от концентрации водорода можно объяснить, предположив диссоциацию молекулы водорода на поверхности никеля с образованием атомарного водорода. Аналогичную зависимость скорости от концентрации никеля можно было бы объяснить наличием предварительного равновесия с участием одновалентного никеля на реакционной поверхности. При этом приходится предположить также, что реакция одновалентного никеля является стадией, определяющей общую скорость реакции. Такой механизм был бы возможен, если бы в качестве одновалентной формы никеля выступали NiOH или $Ni^+ \ldots H$. Однако существование одновалентного никеля в растворе еще никем не было доказано. Исследование авторов также не дало доказательств существования таких форм, и кроме того, Секар сообщает о зависимости первого порядка. В связи с этим ясности в истинном механизме реакции пока еще нет.

Электрохимические исследования были проведены для того, чтобы выяснить, действительно ли обе поляризационные кривые имеют одинаковый наклон на графике $\log i = E$. Если это так,

то половинный порядок зависимости скорости от давления водорода и от концентрации никеля можно объяснить одновременно как идеальный случай сопряженной электродной реакции. На рис. 14 приведен график для такой реакции, построенный так же, как и графики, приведенные в работе Сато [2]. Сато с электрохимической точки зрения интерпретировал половинный порядок зависимости от концентрации меди в своей работе по изучению кинетики выщелачивания меди водным раствором аммиака в атмосфере кислорода. Кинетические исследования системы, описанной здесь, позволили обнаружить значительные расхождения наклонов обеих поляризационных кривых. Однако кривые локальной поляризации свидетельствуют о другом механизме.

На рис. 13 видно, что кривые катодной поляризации для никелевого электрода в интересующей авторов области линейны. Кроме того, они очень круты. При изменении концентрации никеля получается параллельное семейство кривых. С другой стороны, анодная поляризация на водородном электроде выражается в форме кривых линий, при плотностях тока более 1 мА/см² эти кривые имеют небольшой наклон. Гальваностатические кривые становятся пологими при плотностях тока выше 3 мА/см². При гальваностатических измерениях в области высоких плотностей тока запись потенциала на самописце осложнена сильными шумами. При замедлении скорости вращения мешалки наблюдался сдвиг потенциала. Такие явления часто наблюдаются в тех случаях, когда в лимитирующей стадии существенную роль играют явления массопередачи.

Поскольку равновесные потенциалы обеих реакций оказались очень близки между собой, поляризационные кривые сходились, и это затрудняло их анализ. Поэтому определить, какой именно процесс массопередачи играет главную роль в лимитирующей стадии и какое именно линейное соотношение на диаграмме $\log i - E$ (т. е. соотношение Тафеля) соответствует действительным кривым ионизации водорода, было трудно. Именно действительный характер соотношения Тафеля мог бы служить доказательством того, что ход реакции определяется активацией. Однако форма поляризационных кривых сопряженной реакции свидетельствует, по-видимому, о том, что смешанный потенциал $E^{185^\circ\,C}_{\text{реакции}}$ определяется катодными кривыми, а реакция осаждения никеля и плотность тока реакции — анодными кривыми, т. е. реакцией ионизации водорода. Следовательно, данные кинетического исследования, полученные в экспериментах с постоянным давлением водорода и с различными концентрациями никеля, соответствуют точкам пересечения анодной кривой с соответствующими катодными кривыми.

Графики зависимости $\log i$ точек пересечения кривой анодной поляризации от $\log a_{Ni}$ приводят к половинному порядку зависимости. Вероятно, порядок реакции по отношению к концентрации никеля определяется случайным образом формой и взаимным расположением кривых. Эти же факторы должны подобным же образом влиять и на порядок реакции по отношению к давлению водорода, но заметить это не удается потому, что катодные кривые поднимаются не очень круто. Зависимость плотности тока от давления водорода, построенная по точкам пересечения, выражается прямыми линиями. Исключение составляет несколько точек, соответствующих малой концентрации никеля и давлению 5 кгс/см². Поскольку эти точки находятся в области начального плавного подъема кривой анодной поляризации, механизм сопряженной электродной реакции для этих точек может играть существенную роль.

Поляризационные кривые для нескольких различных температур (рис. 11) свидетельствуют о значительном увеличении реакционного тока. Оно обусловлено в основном увеличением плотности обменного тока. Поскольку разность между равновесными потенциалами мала (около 100 мВ) и точки пересечения поляризационных кривых находятся в области пологого подъема, наблюдаемое значение энергии активации довольно велико.

Влияние pH и p_{H_2} на водородный электрод оказалось таким, как это ожидалось согласно уравнению (3). Увеличение концентрации водородных ионов приводит к параллельному сдвигу анодных кривых (кривых выделения водорода) на водородном электроде.

Кажущееся несоответствие между кривыми локальной поляризации и кривыми гальваностатической поляризации все еще остается нерешенным вопросом. Наблюдается различие между формами частиц никеля, полученных при двух различных измерениях. Изменение скорости перемешивания также приводит к изменению электродного потенциала, в то время как скорость реакции, определенная методами химической кинетики, остается постоянной в широком интервале изменения скорости перемешивания.

Выводы

Изучение кинетики химической реакции с никелевой пластинкой в качестве реакционной поверхности приводит к получению экспериментального уравнения скорости (5).

Для электрохимической интерпретации уравнения скорости были проведены электрохимические измерения в автоклаве. Между поляризационными кривыми, полученными этими двумя методами, наблюдалась небольшая разница, однако совместное исследование двух серий поляризационных кривых для двух полуреакций привело к следующему выводу: смешанный потенциал определяется главным образом концентрацией никеля в растворе, в то время как реакционный ток, а следовательно, и скорость реакции определяются главным образом давлением водорода.

Кинетика сопряженных реакций не противоречит классической интерпретации половинного порядка зависимости скорости

от давления водорода. Классическая интерпретация включает утверждение о диссоциации водорода в атомарное состояние. Электрохимическая интерпретация не позволяет объяснить такой же половинный порядок зависимости от концентрации никеля участием таких одновалентных форм никеля, как NiOH или $Ni^+...H$. Зависимость скорости от концентрации никеля определена как результат особого относительного расположения поляризационных кривых.

Показано, что влияние температуры и pH также связано с кинетикой сопряженных электродных реакций. Увеличение температуры приводит к заметному увеличению плотности обменного тока для обеих реакций, что соответствует большой величине энергии активации. Изменение pH и давления водорода приводит к параллельному сдвигу кривых катодной и анодной поляризации водородного электрода соответственно.

Поскольку электродные потенциалы обеих частных реакций довольно близки между собой, некоторая неясность все же остается. Однако электрохимический характер реакции осаждения под действием давления можно интерпретировать с помощью электрохимических исследований. В настоящее время продолжается дальнейшее изучение этой системы.

Список литературы

1. Vilem Prazak. — «Werkstoffe und Korrosion», 1958, v. 9, p. 524.
2. Norio Sato — «J. of Japan Inst. Metals», 1960, v. 24, p. 126.
3. Sircar S. C., Wiles D. R. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1960, v. 218, p. 981.
4. Wimber R. T., Wadsworth M. E. —«Trans. Met. Soc. AIME», 1961, v. 221, p. 1141.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ГИДРООКИСНЫХ ПУЛЬП МЕТОДОМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Р. Дерри, Р. Г. Виттемор[*1] (*R. Derry, R. G. Whittemore*)

Авторами ранее в работе [1] были опубликованы данные о процессе извлечения никеля из кислых растворов путем осаждения гидроокиси никеля и восстановления полученных пульп под давлением. В этой работе освещалось извлечение никеля из хлоридных растворов. Процесс планировали как часть солянокислой схемы извлечения никеля из скрапа, полученного при выплавке нержавеющих сплавов [2, см. также сноску *2]. Однако во многих случаях требуется извлекать никель из сульфатных растворов. В данном докладе освещаются вопросы изучения сульфатных систем. Авторы сочли уместным кратко остановиться на вопросах исследования хлоридных систем и с некоторыми дополнительными данными, касающимися этих систем, и более подробно рассмотреть сульфатные системы.

*1 Лаборатория Уоррен Спринг, Англия.
*2 Пат. (Англия), № 1210503, 1970.

В хлоридной системе в качестве осадителя применяли окись магния, так как окись магния и соляную кислоту можно извлечь из растворов после восстановления с помощью реактора Амана *1. При восстановлении пульпы гидроокиси никеля зародыши кристаллизации образуются без добавления затравки, но имеет место индукционный период. Индукционный период устраняется, если в системе присутствует активный никель. Было показано, что реакция проходит через восстановление остаточных ионов никеля в растворе в соответствии с уравнениями:

$$Ni^{2+} + H_2 \rightarrow Ni^\circ + 2H^+,$$

$$Ni(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O.$$

Если в системе имеются металлические поверхности, некоторая часть ионов никеля восстанавливается на этих поверхностях и происходит осаждение никеля. Однако при больших количествах затравки с большой площадью поверхности осаждение никеля на металлических поверхностях практически не происходит, и если на одной и той же затравке ведут несколько раз процессы восстановления, то происходит последовательное отложение нескольких слоев никеля и «уплотнение» частиц затравки.

При температурах ниже 150° С скорость восстановления очень мала, при более высоких температурах восстановление протекает быстро. Скорость реакции имеет нулевой порядок и при количестве затравки 50—100 г/л Ni скорость составляет от 1,6 г/(л·мин$^{-1}$) Ni при 170° С и парциальном давлении водорода 16,7 ат до 10 г/(л·мин$^{-1}$) при 225° С и парциальном давлении водорода 41,5 ат.

При температуре 200° С и выше скорость восстановления не зависит от количества окиси магния. Если вводить окись магния в количестве несколько меньше стехиометрического (около 97%), конечное значение pH восстановления составляет около 2, степень осаждения никеля — около 97%. Около 3% никеля остается в конечном растворе после восстановления. При увеличении количества окиси магния до стехиометрического достигаются более высокие конечные значения pH и извлечение никеля в виде порошка является почти полным. Даже при избытке окиси магния (около 105%) реакция протекает еще легко, при этом происходит восстановление остаточных количеств ионов никеля в растворе при хорошем извлечении никеля, а pH конечных растворов не под-

*1 Пат. (Англия), № 793700, 1956.

нимается выше 8, несмотря на то что pH пульпы $Mg(OH)_2$ равно 10,5. Поскольку в данной системе при избытке добавленной щелочи удается получить полное извлечение никеля, точный контроль добавления щелочи не требуется, что упрощает технологический процесс в заводских условиях.

Описание экспериментов

Восстановление проводили в автоклаве емкостью 2 л, полностью погруженном в термостатированную ванну, заполненную детергентом. В большинстве опытов для облегчения процесса осаждения на металл применяли металлические вкладыши. Хорошая массопередача между газом и жидкостью достигалась применением пропеллерной мешалки, сконструированной таким образом, что газ засасывался в центральную трубу и выходил из концевых отверстий лопастей. Для подвижных пульп хорошее диспергирование газа достигается при скоростях выше 500 об/мин, авторы в большинстве опытов применяли скорость перемешивания, равную 1000 об/мин. Перед началом нагревания воздух из автоклава вытесняли аргоном, а водород вводили лишь тогда, когда пульпа нагревалась до нужной температуры. Скорость восстановления определяли по скорости уменьшения избыточного давления водорода. В течение одного опыта в автоклав вводили несколько порций водорода, и давление поддерживали практически постоянным. Обычно работали при парциальном давлении водорода 13,8 или 41,4 ат.

Гидроокисную пульпу готовили обычно добавлением к никелевому раствору пульпы окиси магния или гашеной извести [20—35% (по массе) твердого] при комнатной температуре. (В работе [1] для хлоридных и сульфатных систем применяли горячее осаждение окисью магния, но первые же опыты авторов показали, что гидроокисная пульпа после горячего осаждения ведет себя так же, как после холодного осаждения. Для случая осаждения известью ранее было показано, что горячее осаждение дает очень вязкую пульпу, и диспергирование газа было затруднено.) Количество окиси магния составило от 95 до 130% от количества, стехиометрически необходимого для образования $Ni(OH)_2$, а количество извести — в пределах от 83 до 120%.

В некоторых экспериментах в качестве затравки использовали никелевый порошок, полученный в предыдущих опытах на той же системе. Порошок поддерживали в активном состоянии, для чего его подвергали действию азота в насыщенных водородом конечных растворах после восстановления.

В опытах с использованием окиси магния никелевый продукт делили на две части. Одну часть тщательно промывали несколько раз репульпированием с водой для удаления растворимых солей, а вторую часть пропускали через трубчатый магнитный сепаратор Девиса для удаления немагнитной нерастворимой фракции. При магнитной сепарации использовали большой объем воды,

и растворимые примеси также полностью удалялись. В опытах с сульфатно-известковыми системами весь никелевый продукт подвергали магнитной сепарации. Содержание серы в никелевом порошке определяли с помощью анализатора на серу. В этом анализаторе использован метод сжигания и электропроводности.

Результаты исследования

Система хлорида никеля — окись магния. Эта система была подробно изучена ранее. Ее преимущество заключается в возможности практически полного извлечения никеля даже при использовании избытка окиси магния. Об этом свойстве системы уже упоминалось выше. В предшествующих работах авторов количество окиси магния никогда не превышало 105% от стехиометрического; были проведены дополнительные опыты с большим избытком окиси магния. Восстановление проводили при 200° С и избыточном давлении водорода 41,4 ат. Для опытов использовали пульпы с содержанием никеля 50 г/л. Было установлено, что при увеличении избытка окиси магния до 130% от стехиометрического степень восстановления никеля падает, несмотря на то что конечное значение pH растворов после восстановления не увеличивается. Этот эффект показан на рис. 1. Поскольку конечное значение pH не повышается выше 8,2, было сделано предположение, что присутствие большого избытка окиси магния несколько изменяет структуру фазы гидроокиси никеля. При избытке MgO (выше 105%) образуется фаза, хуже растворимая при pH = 8,2 по сравнению с $Ni(OH)_2$. Был сделан рентгенодифракционный анализ немагнитной фракции, образующейся при большом избытке окиси магния. $Ni(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ имеют гексагональную структуру с $a = 3{,}126$ и $3{,}147$ и $c = 4{,}605$ и $4{,}769$ соответственно, но действительная дифракционная картина показала наличие одной фазы с расстояниями, средними между расстояниями для $Ni(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$. Это подтвердило образование смешанной фазы гидроокисей никеля и магния.

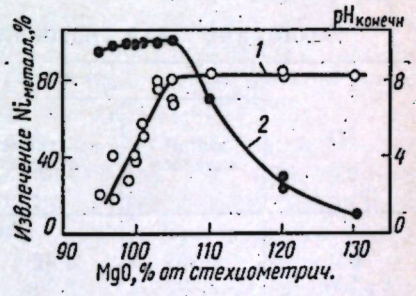


Рис. 1. Извлечение никеля в системе Ni—Cl—MgO:
1 — конечное значение pH; *2* — извлечение металлического никеля

В дальнейших опытах было проверено образование этой фазы. Пульпу гидроокиси магния и тщательно промытый осадок гидроокиси никеля (полученный путем осаждения никеля из хлоридного раствора окисью магния, взятой в количестве несколько меньше стехиометрического) нагревали отдельно в гидротермальных условиях при 150° С.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что рентгенодифракционные диаграммы отдельных фаз точно совпадают с данными каталога дифракционных диаграмм для порошков $Ni(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$. Кроме того, при смешении полученных в гидротермальных условиях гидроокисей на рентгенограмме смеси имеются пики дифракции, характерные для каждой гидроокиси. Однако при смешении необработанных гидроокисей в соотношении 3 : 1 (соответствующему тому соотношению, которое получается при 30%-ном избытке окиси магния) и гидротермальной обработке смеси при 150° С образуется единственная фаза с промежуточными межатомными расстояниями. Дифракционная диаграмма в этом случае идентична дифракционной диаграмме немагнитной фракции с межатомными расстояниями, указанными в табл. 1. В этом случае свободной гидроокиси магния не наблюдается.

Таблица 1

РАССТОЯНИЕ *d* ДЛЯ ГИДРООКИСЕЙ Ni и Mg в СИСТЕМЕ NiCl—MgO

hkl	$Ni(OH)_2$			$Mg(OH)_2$	
	данные каталога	найденные линии	найденные гибридные линии	данные каталога	найденные линии
001	4,605	4,62	4,67	4,77	4,77
100	2,707	2,706	2,706	2,725	2,724
101	2,334	2,335	2,344	2,365	2,367
102	1,754	1,758	1,770	1,794	1,796
110	1,563	1,563	1,565	1,573	1,575
111	1,480	1,48	1,484	1,494	1,495
201	1,299	1,299	1,302	1,310	1,311
202	1,167	1,169	1,174	1,183	1,184

В другом опыте к необработанной пульпе гидроокиси никеля при комнатной температуре был добавлен 30%-ный избыток гидроокиси магния. Пульпу тщательно перемешивали в течение нескольких часов, затем нагревали до 200° С. Величина pH перед нагреванием составила 10,5. При нагревании образовалась смешанная фаза и после охлаждения pH оказалось равным 8,0. Этот опыт подтверждает, что pH при наличии избытка окиси магния не повышается вследствие образования смешанной фазы $(Ni, Mg)(OH)_2$.

Система сульфат никеля — окись магния. После исследования извлечения никеля из хлоридных растворов были проведены опыты по извлечению никеля из сульфатных растворов с применением в качестве щелочи окиси магния.

В хлоридных системах пульпы с содержанием никеля до 100 г/л восстанавливались легко. В сульфатных системах восстановление

таких пульп оказалось очень затруднительным, так как пульпы были настолько вязкими, что это сильно затрудняло перенос газа. Однако пульпы с содержанием никеля 20—50 г/л восстанавливались легко. Никаких затруднений, связанных с массопередачей между газом и жидкостью, не наблюдалось. Для инициирования реакции не требовалось никакой затравки. Иногда наблюдался короткий индукционный период, но обычно восстановление начиналось сразу же после начала введения водорода и происходило в соответствии с уравнением скорости первого порядка.

При 170° С восстановление происходило только в том случае, если окись магния вводили лишь в количестве 95% от стехиометрического. При введении окиси магния в количестве, превышающем стехиометрическое, восстановление практически не происходило. При 200° С и количестве окиси магния 95% восстановление происходило быстро, конечное значение pH составило от 1,8 до 2,6, и в кислых растворах после восстановления оставалось от 2 до 15% никеля. При небольшом избытке окиси магния (105% от стехиометрии) выход металлического порошка никеля был практически полным, а pH конечных растворов составило около 8,6. При большем избытке окиси магния (130% от стехиометрии) выход металлического никеля уменьшался, хотя pH конечных растворов после восстановления не поднималось выше 8,6. Это явление было сходно с поведением хлоридной системы (см. рис. 1). В сульфатной системе при избытке окиси магния 130% и температуре 200° С выход никеля был менее устойчив и изменялся в пределах от очень малой величины до 94%. В некоторых опытах со 130% окиси магния наблюдалось вторичное поглощение водорода уже после того, как основной процесс восстановления был закончен. Скорость вторичного процесса восстановления была очень малой.

В интервале давлений 16,7 — 41,5 ат скорость восстановления не зависела от парциального давления водорода. Скорость восстановления в различных условиях приведена в табл. 2.

Как следует из среднеквадратичных отклонений, указанных в табл. 2, несмотря на тщательную стандартизацию условий эксперимента, в особенности условий осаждения, скорость восстановления существенно изменялась от опыта к опыту. Скорости восстановления не воспроизводились также при опытах с хлоридными системами без затравки. При использовании затравки в этих системах скорости возрастали и становились более воспроизводимыми. Кроме того, затравка полностью снимала индукционный период. Никель нарастал на поверхностях частиц затравки, а в отсутствии затравки — на любых имеющихся в системе металлических поверхностях.

В сульфатных системах при введении затравки никелевого порошка индукционный период все же оставался, хотя и был короче. Скорость восстановления также была одинаковой, но

Таблица 2

СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В СИСТЕМЕ $NiSO_4$—MgO

Температура, °С	Введено $MgO_т$, % от стехиометрии	Концентрация никеля, г/л	Скорость восстановления и среднеквадратичное отклонение, г/(л·мин$^{-1}$)	Число опытов
170	95	50	1,97 ± 0,27	3
	95	20	0,58 ± 0,20	4
	>100	Восстановление очень медленное		
200	95	50	7,0 ± 5,1	14
	95	20	2,23 ± 0,57	4
	105	50	4,1 ± 1,0	2
	105	20	0,71 ± 0,18	3
	130	50	1,4 ± 0,87	3
	130	20	0,94 ± 0,72	4
225	95	50	8,53 ± 0,83	2
	95	20	4,6 ± 2,6	2
240	95	20	2,8	1

не выше скорости в отсутствие затравки, при этом никель не нарастал на поверхности частиц затравки (или на любых других поверхностях в отсутствие затравки).

Такое различное поведение хлоридных и сульфатных систем может быть обусловлено различной растворимостью сульфата магния и хлорида магния. Растворимость хлорида магния медленно увеличивается с ростом температуры, а растворимость сульфата магния при температурах выше 70° С уменьшается и при 200° С составляет лишь 15 г/л. Если растворы содержат 20 или 50 г/л никеля и полностью нейтрализованы окисью магния, то концентрация сульфата магния в растворах должна составлять соответственно 40,9 и 102,4 г/л. Поэтому при нагревании пульпы перед восстановлением до 200° С происходит кристаллизация $MgSO_4 \cdot H_2O$. Пробы, взятые при 200° С перед восстановлением, подтвердили это. Сульфат магния кристаллизуется, но при охлаждении пульпы быстро растворяется, поэтому в никелевом продукте твердый $MgSO_4 \cdot H_2O$ отсутствует. Можно предположить, что затравка металлического никеля при 200° С покрывается слоем $MgSO_4 \cdot H_2O$ и становится поэтому неэффективной. Вероятно, $MgSO_4 \cdot H_2O$ кристаллизуется также вокруг частиц гидроокиси и вполне возможно, что восстановление в действительности происходит внутри оболочки из кристаллического сульфата магния.

Во многих отношениях сульфатная система с затравкой и без затравки напоминает хлоридную систему без затравки. В хлоридных системах без затравки скорости восстановления также имели

нулевой порядок, но они были тем выше, чем выше начальная концентрация никеля. Из данных табл. 2 следует, что в сульфатных системах скорость также зависит от начальной концентрации. Этот вывод не очевиден, так как наблюдается сильный разброс скоростей восстановления при одних и тех же условиях. Для хлоридных систем этот разброс был объяснен тем, что скорость восстановления зависит от числа активных центров, которые служат центрами возникновения зародышей при образовании никелевого порошка.

Число и активность активных гидроокисных мест может зависеть от условий образования гидроокиси. Изменение скорости, как полагали, было обусловлено различным количеством активных мест. Вообще общее число никелевых зародышей должно быть, по-видимому, тем больше, чем больше общее количество гидроокиси, и это приводит к более высоким скоростям восстановления при высоких начальных концентрациях никеля. В сульфатных системах, по-видимому, действует такой же механизм.

Из табл. 2 следует также, что скорость восстановления мало зависит от температуры, если она превышает 200° С. Несмотря на то что скорости восстановления воспроизводятся плохо, даже при минимальных скоростях при добавлении окиси магния в количестве 95 или 105% и при температуре 200° С восстановление заканчивается за 30—40 мин.

Осадки, образующиеся в хлоридных системах, давали дифракционную картину даже до гидротермальной обработки. В сульфатных системах до гидротермальной обработки осадки были аморфными с очень широким пиком при $d = 9{,}5$ Å. При 200° С происходила частичная кристаллизация аморфного вещества. Межатомные расстояния d, определенные после охлаждения образцов до комнатной температуры, приведены в табл. 3.

Эти расстояния оказались неодинаковыми независимо от количества введенной окиси магния. Широкий пик, полученный при $d = 9{,}5$ Å, переходил в линию при $d = 9{,}55$ Å. Образовывалось также гибридная фаза гидроокисей никеля и магния, но $Ni(OH)_2$ не образовывался никогда даже при менее чем стехиометрическом количестве введенной окиси магния. Сравнение расстояний d для гибридной никель-магниевой гидроокисной фазы, полученной в сульфатных системах, с этими же расстояниями, приведенными в табл. 1, показывает, что данная фаза содержит меньше никеля и больше магния по сравнению с гибридной фазой, полученной из хлоридной системы. Кроме того, имеется много других линий, которые нельзя идентифицировать в качестве отдельной фазы. Эти линии (за исключением линии при $d = 9{,}55$ Å) обозначили «фаза X».

Рентгеноспектральные данные для никельмагниевой сульфатной системы представлены в табл. 4. Для сравнения там же приведены данные для никельмагниевой хлоридной системы. Хотя межатомные расстояния для сульфатной системы при различных

Таблица 3

РАССТОЯНИЕ d ДЛЯ ОСАДКОВ, ОБРАБОТАННЫХ В ГИДРОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В СИСТЕМЕ Ni—$MgSO_4$

d, Å	Относительная интенсивность	Фаза	d, Å	Относительная интенсивность	Фаза
9,55	100	—	1,863	30	Фаза X
4,72	—	Гибридная	1,771	—	Гибридная
2,714	—	»	1,623	15	Фаза X
2,675	100	Фаза X	1,565	—	Гибридная
2,600	30	» X	1,551	70	Фаза X
2,516	35	» X	1,545	70	» X
2,488	30	» X	1,486	—	Гибридная
2,449	65	» X	1,435	15	Фаза X
2,350	—	Гибридная	1,354	—	Гибридная
2,249	30	Фаза X	1,301	—	»
2,217	30	» X	1,174	—	»
2,156	60	» X	0,999	35	Фаза X
2,122	25	» X	0,938	35	» X
2,099	25	» X			

условиях осаждения были идентичными, линии фазы X в некоторых случаях являлись более интенсивными. Гибридная фаза и неидентифицированная фаза, образующиеся в сульфатных системах, полностью восстанавливались в тех опытах, где применяли менее чем стехиометрические количества окиси магния. В опытах с большим избытком окиси магния гибридная фаза и фаза, ассоциированная с линией при $d = 9{,}55$ Å, оказались устойчивыми к восстановлению при относительно высоких значениях pH (около 8,6). Однако некоторое количество никеля при этом образовывалось и фаза X при восстановлении исчезала. По-видимому, одним из компонентов фазы X является никель. Исчезновение фазы X при восстановлении сопровождалось появлением $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ в немагнитной фракции. В связи с этим можно сделать заключение, что в фазе X содержался также и магний. Возможно, что фаза X представляла собой гидроксисульфат никеля и магния.

В табл. 5 приведен химический состав никелевого порошка после тщательной промывки и магнитной сепарации.

При наличии избытка окиси магния немагнитная фракция слипалась с металлическим никелем в трубке Девиса, но при медленной сепарации количество приставшего материала было невелико. Как следует из табл. 5, количество магния после магнитной сепарации значительно уменьшалось и большую часть избыточного магния удаляли. Продукт высокой чистоты, однако, получали в тех опытах, когда количество введенной окиси магния было несколько меньше стехиометрического. При этих усло-

Таблица 4

ФАЗЫ, ПРИСУТСТВУЮЩИЕ В СИСТЕМАХ NiCl—MgO и $NiSO_4$—MgO

Концентрация никеля г/л	Введено MgO % от стехиометрического	Присутствующие фазы: после осаждения	Присутствующие фазы: после нагревания до 200° С	Присутствующие фазы: в немагнитном продукте	Степень восстановления
Хлоридная система					
50	95	$Ni(OH)_2$ + широкий пик при $d = 8{,}1$ Å	$Ni(OH)_2$	—	Полное
50	130	—	Гибридная	Гибридная	Частичное
Сульфатная система					
50	95	Аморфная + широкий пик при $d = 9{,}5$ Å + некоторое количество непрореагировавшей $Mg(OH)_2$	Гибридная + линия при $d = 9{,}55$ Å + фаза X + аморфная фаза	—	Полное
20	95	То же	То же, но интенсивность фазы X меньше	—	»
50	130	»	То же, но интенсивность фазы X еще меньше	Гибридная + линия при $d = 9{,}55$ Å + $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ + некоторое количество аморфной фазы + некоторое количество мелкого Ni°	Частичное
20	130	»	То же, но интенсивность фазы X снова еще меньше	То же	»

Таблица 5

СОСТАВ НИКЕЛЕВОГО ПРОДУКТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СИСТЕМЫ $NiSO_4$—MgO ПРИ 200° С, %

Введено MgO, % от стехиометрии	Концентрация никеля г/л	после магнитной сепарации			после промывки		
		Mg	S	O	Mg	S	O
95	50	0,01	0,09	1,1	0,03	—	2,2
95	20	⩽0,01	0,002—0,003	0,24—0,74	⩽0,01	0,0035—0,0045	0,23—0,6
105	20	0,05	0,01	1,5	0,82	—	2,5
130	50	0,43	0,085	2,6	8,05	—	20,8
130	20	0,53	0,018	4,8	8,3	—	22,9

виях чистота продукта после магнитной сепарации повышалась, несмотря на то, что количество немагнитной фракции было очень небольшим. Продукт самой высокой чистоты был получен из более разбавленных растворов. Частицы порошка имели размеры в пределах 2—15 мкм. В хлоридных системах без затравки получали порошок с размером частиц 1—2 мкм. Хотя размер частиц был невелик, в результате агломерации порошок имел хорошие фильтрационные свойства.

На ряде предприятий для извлечения никеля из латеритовых руд применяют выщелачивание серной кислотой под давлением [3]. Обычно этот процесс не применяют для латеритовых руд, так как они содержат много окиси магния и требуют большого расхода кислоты. Кей*[1] полагает, однако, что данный процесс все же можно использовать для латеритовых руд, если обеспечить регенерацию и возврат кислоты. Он предполагает получать гидроокись никеля из растворов, содержащих после выщелачивания никель и магний, путем осаждения окисью магния. Из фильтратов с помощью кристаллизации при повышенном давлении получают $MgSO_4 \cdot H_2O$. Для этого используют понижение растворимости сульфата магния с повышением температуры. Кристаллы $MgSO_4 \cdot H_2O$ подвергают термическому разложению в восстановительных условиях с получением SO_2, используемого для регенерации серной кислоты, и MgO в качестве побочного продукта.

Была проверена возможность извлечения никеля из разбавленных растворов (например, 5 г/л никеля), которые могут получаться в процессе выщелачивания с помощью метода восстановления под давлением. Приготовляли пульпу гидроокиси никеля из раствора, содержащего 5 г/л никеля. Никель осаждали пульпой окиси магния, затем полученный осадок гидроокиси никеля сгущали. При использовании окиси магния марки ч. д. а.

[1] Пат. (США), № 3466144, 1969.

для полного осаждения никеля было достаточно ее стехиометрического количества, а при использовании менее активных технических сортов MgO пришлось применять ее в большом избытке. Однако было установлено, что активность такой окиси магния можно повысить путем мокрого измельчения, после чего полного осаждения достигали при введении окиси магния в количестве ⩽ 135% от стехиометрического. При этом стехиометрию по окиси магния восстанавливали путем разбавления сгущенной пульпы исходным раствором. Однако даже при таких условиях были получены пульпы, содержащие лишь 18 г/л никеля. Из пульп, полученных таким способом, путем восстановления под давлением легко получали металлический никель.

Система сульфата никеля и кобальта — окись магния. При извлечении никеля из хлоридных растворов никель и кобальт легко разделить с помощью экстракции аминами. Однако в сульфатных системах экстракционное разделение никеля и кобальта происходит труднее. Поэтому проверяли возможность селективного восстановления. К раствору, содержащему 20 г/л Ni и 2 г/л Co, при комнатной температуре добавляли окись магния в количествах от 85 до 115% от стехиометрического количества, рассчитанного на сумму никеля и кобальта. Полученные таким образом пульпы восстанавливали при температуре 200° С и парциальном давлении водорода 41,5 ат. При этом затравку не вводили. Результаты опытов представлены на рис. 2. Опыты показали, что при недостатке окиси магния возможно селективное восстановление, и при 90%-ном извлечении никеля продукт содержит лишь 2% Co. Невосстановленный кобальт остается в растворе вместе с оставшимся невосстановленным никелем. При увеличении количества окиси магния извлечение металлического никеля возрастает, но восстановление становится уже не селективным. В дальнейших опытах по селективному извлечению никеля из растворов, содержащих 20 г/л Ni и только 0,2 г/л Co, получили продукт, содержащий 0,04% Co, при выходе никеля 90%. Количество окиси магния при этом составляло 85% от стехиометрического.

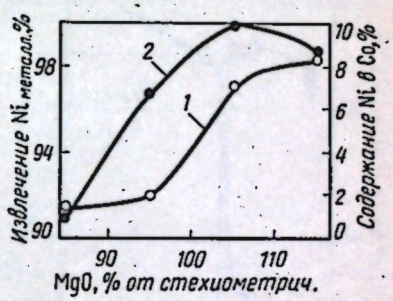


Рис. 2. Отделение никеля от кобальта методом селективного восстановления: *1* — содержание кобальта; *2* — извлечение металлического никеля

Система сульфат никеля — известь. Использование извести для осаждения гидроокиси никеля вместо окиси магния может дать некоторые экономические преимущества. В связи с этим изучали систему сульфат никеля — известь. Если в раствор, содержащий 100 г/л никеля в виде сульфата, вводили пульпу

извести, то получалась подвижная пульпа гидроокиси никеля. При 170° С такая пульпа восстанавливалась плохо даже при количествах извести меньше стехиометрического. При 200° С восстановление протекало легко, если в системе не было избытка извести. В некоторых опытах наблюдался индукционный период до 12 мин, а в некоторых — восстановление начиналось сразу же при введении в пульпу водорода. Введение в пульпу затравки из никелевого порошка не всегда снимало индукционный период. Затравка не влияла и на скорость восстановления. Никакого уплотнения порошка затравки не происходило, но если восстановление происходило в присутствии металлических поверхностей, то на последних происходило осаждение небольших количеств никеля. Некоторое количество никелевого порошка осаждалось на металлических поверхностях в виде плохо приставшего слоя. Растворимость сульфата кальция при комнатной температуре составила лишь 2 г/л и большая часть его находилась в пульпе в виде твердой фазы. При повышении температуры растворимость $CaSO_4$ понижалась (0,3 г/л $CaSO_4$ при 200° С) и некоторое его количество перед восстановлением все же осаждалось. Образовавшийся на металлических поверхностях тонкий слой $CaSO_4$ снижал осаждение на металлических поверхностях и уменьшал активность затравки как поставщика активных центров для восстановления.

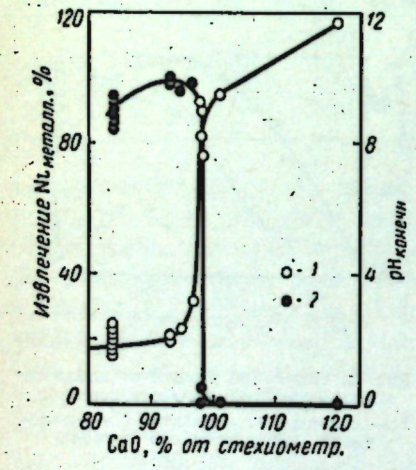


Рис. 3. Извлечение никеля в системе $Ni—SO_4—CaO$:
1 — конечное значение pH; *2* — извлечение металлического никеля

Зависимость извлечения никеля от количества добавленной извести, а также конечные значения pH растворов после восстановления приведены на рис. 3. Как следует из графика, восстановление резко снижается при переходе к избыточному количеству извести. Резко по сравнению с данными рис. 1, повышалось также конечное значение pH. При добавлении извести в количестве 83% от стехиометрического в конечном растворе после восстановления оставалось 10% никеля, но при приближении к предельному количеству извести, при котором еще происходило восстановление, выход металлического никеля достигал 98%.

Пока происходило поглощение водорода раствором скорость поглощения оставалась постоянной в течение всего периода восстановления. Скорость восстановления не зависела от количества введенной извести до того момента, когда восстановление резко прекращалось из-за наличия в системе избыточного количества извести. Скорость восстановления не зависела также от парциального давления водорода в пределах от 1,4 до 4,2 МН/м².

Скорости восстановления при различных условиях испытания приведены в табл. 6.

Таблица 6

СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $NiSO_4—CaO$ ПРИ ВВЕДЕНИИ ИЗВЕСТИ В КОЛИЧЕСТВЕ 83% ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО

Температура, °С	Концентрация никеля, г/л	Скорость восстановления и среднеквадратичное отклонение, г/(л·мин⁻¹)	Число опытов
200	50	3,48 ± 2,54	4
200	20	1,28 ± 0,28	5
230	50	5,7 ± 3,6	3
230	20	2,8 ± 0,4	2
245	50	11,5 ± 1,3	3

Так же, как и в предыдущих системах, наблюдаются большие среднеквадратичные отклонения от средних скоростей. Величины скоростей приблизительно такие же, как и при восстановлении в системе сульфат никеля — окись магния. Хотя полученные данные не дают возможности сделать точных выводов, однако можно считать, что скорость восстановления, по-видимому, повышается с увеличением концентрации растворов.

Рентгенодифракционный анализ системы сульфат никеля — известь показал, что в осадке, полученном при комнатной температуре, присутствовали $CaSO_4$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Других фаз не обнаруживалось даже после гидротермальной обработки при 200° С. При наличии в системе избытка извести в пульпе после гидротермальной обработки обнаруживалась также $Ca(OH)_2$. Присутствие $Ca(OH)_2$ согласовалось с резким повышением pH.

Продукт реакции представлял собой металлический никель, смешанный с сульфатом кальция. Никелевый порошок быстро оседал, и большую часть сульфата кальция удаляли декантационной отмывкой. Остальной сульфат кальция легко отделяли от никелевого порошка в сепараторах типа трубки Девиса. Химический состав никеля приведен в табл. 7.

В некоторых случаях содержание Ca и S в никелевом продукте было небольшим, однако отношение Ca : S было разным. Иногда величина этого отношения заставляла предположить присутствие небольших количеств непрореагировавшей извести, в других случаях это отношение было меньше, чем в $CaSO_4$.

Селективное восстановление смешанных гидроокисей. Восстановление гидроокиси никеля водородом под давлением возможно

Таблица 7

СОСТАВ НИКЕЛЕВОГО ПРОДУКТА ИЗ СИСТЕМЫ $NiSO_4$—CaO ПОСЛЕ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Введено CaO, % от стехиометрии	Концентрация никеля г/л	Содержание в продукте, %		Введено CaO, % от стехиометрии	Концентрация никеля г/л	Содержание в продукте, %	
		Ca	S			Ca	S
83	50	0,15	0,24	83	20	0,14	0,0036
83	50	0,005	0,016	93	50	0,10	0,12
83	20	<0,005	0,025	93	50	0,14	0,033
83	20	<0,005	0,0018	93	20	0,05	0,0015

как термодинамически, так и кинетически. Однако имеются другие более устойчивые гидроокиси, например гидроокись хрома, которые термодинамически не могут быть восстановлены при этих условиях.

В связи с этим было изучено селективное восстановление никеля из хлоридных и сульфатных растворов, содержащих смесь никеля и хрома[1]. В хлоридных системах в качестве щелочи применяли окись магния, а в сульфатных системах — известь. Металлический никель извлекали магнитной сепарацией.

В табл. 8 приведены данные о выходе никеля для хлоридных систем после селективного восстановления при 200° С пульп,

Таблица 8

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПУЛЬП Ni—Cr ПРИ 200° С В ХЛОРИДНОЙ СИСТЕМЕ

Количество MgO, % от стехиометрического (для Ni *1)	Условия осаждения *2	Распределение Ni, %		
		конечный раствор	немагнитная фракция	металлический никель
140	Медленное	<1	37	63
120	»	7	3	90
105	»	5	4	91
95	Медленное	<1	5	94
95	»	8	6	86
95	»	5	5	90
95	»	14	6	80
95	Быстрое	<1	32	68
95	»	<1	56	44

*1 Для осаждения Cr вводили полное стехиометрическое количество извести.
*2 Все осаждения сделаны при 80° С.

[1] Пат. (Англия), 1231572, 1971.

полученных при различных условиях. Из табл. 8 следует, что, если окись магния добавляли быстро, в тех опытах, когда осаждение производили при 80° С, количество никеля в немагнитной фракции было велико. Если же 95—120% от стехиометрического количества окиси магния добавляли медленно, в немагнитной фракции, содержащей хром, содержалось ⩽ 6% никеля и общее извлечение никеля (включая никель, содержащийся в растворе после восстановления; этот никель может быть возвращен в процесс) составляло 95—97%. Конечное значение pH растворов после восстановления менялось в пределах от 4,1 до 6,3. При большом избытке магния количество никеля в немагнитной фракции возрастало, но конечное значение pH составляло только 6,4.

Рентгенодифракционные диаграммы немагнитных продуктов были одинаковыми в тех случаях, когда быстро вводили MgO в количестве меньшем, чем стехиометрическое, и в тех случаях, когда медленно вводили большие избытки окиси магния. Рентгенограмма соответствовала фазе $4Ni(OH)_2 \cdot NiOOH$. Однако эта фаза содержала трехвалентный никель, а поскольку действительные условия были восстановительными, и эта фаза образовывалась только в том случае, если в растворе присутствует хром, предположили, что этой фазой является $4Ni(OH)_2\ CrOOH$, в котором трехвалентный никель замещен трехвалентным хромом, или даже 4 (Ni, Mg) $(OH)_2 \cdot CrOOH$, где часть никеля замещена магнием, как и в рассмотренных ранее гибридных фазах.

Полученный с высоким выходом порошок никеля содержал 0,05—0,17% Cr; 0, 001—0,004% Mg и 0,01—0,03% Cl.

В табл. 9 приведены данные о выходе никеля для смешанных никельхромовых сульфатных систем после селективного восста-

Таблица 9

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПУЛЬП Ni—Cr ПРИ 200° С В СУЛЬФАТНОЙ СИСТЕМЕ

Количество извести, % от стехиометрического (для Ni *)	Условия осаждения	pH конечное	Распределение Ni, %		
			конечный раствор	немагнитная фракция	металлический никель
95—98	Полное	6,4—7,9	0	100	0
90	Медленное, 80° С	4,4	4	83	13
90	Быстрое, 25° С	3,8	3	47	50
90	» , 25° С	2,4	10	9	81
80	Медленное, 80° С	2,7	18	9	73
80	» , 25° С	1,7	18	6	76
80	Быстрое, 25° С	1,9	17	6	77

* Для осаждения Cr вводили полное стехиометрическое количество извести.

новления при 200° С из пульп, полученных в различных условиях. Во всех случаях использовали менее чем стехиометрические количества извести, но восстановление не происходило, пока количество извести не было уменьшено до 90%, несмотря на то, что при введении 95—98% извести pH растворов не был слишком высоким. Однако при введении 90% извести наблюдался хороший выход, особенно в тех случаях, когда восстановление производили при 95° С. При 80%-ном расходе извести 9% никеля оставалось в немагнитной фракции, а 73—77% извлекалось в виде металла. Хотя в этих опытах при более низких значениях pH в конечных растворах после восстановления оставалось больше никеля, в технологическом процессе этот никель можно извлечь, и общий выход при этом составит 91—97%. Однако в рассматриваемой системе трудно было достичь хорошего отделения никеля от желатинообразного невосстановленного хрома, поэтому порошки никеля, полученные после магнитной сепарации, содержали 0,98—3,3% Cr и 0,18—0,37% Ca.

Возможность применения селективного восстановления для извлечения никеля из сбросных пульп проверяли на заводских пульпах, и получили некоторые обнадеживающие результаты. Удалось извлечь никель из сбросной пульпы с содержанием 33% Ni, 7% Cr и 3% Fe в расчете на сухой остаток. Сбросная пульпа была слегка подкислена серной кислотой, затем пульпу восстанавливали при 200° С под давлением. 56% никеля удалось извлечь в магнитную фракцию, содержащую 0,34% Cr и 0,37% Fe. В настоящее время производятся дальнейшие исследования этого одностадийного процесса извлечения никеля.

Выводы

Металлический никель можно получить восстановлением водородом под давлением гидроокисных пульп, полученных из растворов хлорида никеля и сульфата никеля.

В предыдущей работе при использовании в растворах хлорида никеля в качестве осадителя окиси магния, реакция представляла собой восстановление ионов никеля в растворе и последующую диссоциацию гидроокиси. Восстановление протекает удовлетворительно при 200° С даже в присутствии 5%-ного избытка окиси магния. Однако в присутствии больших избытков окиси магния степень восстановления падает вследствие образования гибридной фазы $(Ni, Mg)(OH)_2$.

В системе сульфат никеля — окись магния восстановление легко протекает при температурах выше 170° С. При 200° С в присутствии 5%-ного избытка окиси магния выход относительно чистого металлического никеля практически равен 100%, если конечное значение pH после восстановления составляет 8,6. Степень восстановления никеля уменьшается, если в системе имеется более чем 5%-ный избыток окиси магния. Это происходит

также вследствие образования гибридных фаз. Иногда наблюдается небольшой индукционный период даже при наличии затравки никелевого порошка. Скорость восстановления имеет нулевой порядок и не зависит от парциального давления водорода в пределах от 1,4 до 4,2 МН/м². При температурах $\geqslant$ 200° С восстановление происходит полностью за 30—40 мин. Введение затравки не оказывает влияния на скорость восстановления. Никакого отложения металла на поверхностях или уплотнения осадка не наблюдается. Можно полагать, что это обусловлено присутствием $MgSO_4 \cdot H_2O$, который при температуре протекания реакции кристаллизуется.

При использовании в качестве осадителя для сульфатных систем извести восстановление протекает при температурах $\geqslant$ 200° С, при условии, что введено извести $\leqslant$ 98% от теоретического количества. Большие количества дают более высокие значения pH и восстановление уже не происходит. Иногда вне зависимости от того, введена затравка или не введена, наблюдаются небольшие индукционные периоды. Восстановление заканчивается также за 30—40 мин. Уплотнение затравки не происходит, но иногда наблюдается небольшое отложение металла на поверхностях.

Никель можно селективно восстановить из никель-кобальтовых и смешанных никель-хромовых гидроокисных пульп. Процесс одностадийного извлечения никеля можно использовать для извлечения никеля жидких отходов.

Список литературы

1. Derry R., Whittemore R. G. The recovery of nickel by pressure reduction of nickel hydroxide. Paper given to Chemica 1970 Conference, Melbourne and Sydney, 1970.
2. Baggott E. R., Fletcher A. W. Kirkwood T. A. W. Recovery of Valuable Metals from nickel cobalt and scrap. In: Proceedings of the 9 th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, London, 1969, v. 3, p. 803—821, 837—849. London, Institution of Mining and Metallurgy, 1970.
3. Carlson E. T., Simons E. S. Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulfuric acid, Extractive Metallurgy of Cu, Ni and Co (1960, Symposium Proc.), Interscience, 1961, p. 363; Derry R. — «Miner. Sci. and Engineering», 1972, v. 4, p. 3—24.

ПЕРЕРАБОТКА ЛАТЕРИТОВЫХ И СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ЦЕМЕНТАЦИИ ИЗ ПУЛЬПЫ

П. Д. Буш, Л. Ф. Энгле,
Е. Г. Гейтс, М. Д. Вайярагхаван[1]
(*P. D. Buch, L. F. Engle, E. H. Gates, M. D. Vijayaraghavan*)

Производство первичного никеля в настоящее время ведется из трех основных типов сырья: сульфидных руд, латеритовых руд с высоким содержанием железа и силикатных руд с высоким содержанием магния. Имеется целый ряд технологических процессов как гидрометаллургических, так и пирометаллургических, для извлечения никеля из каждого типа руд, однако в промышленной практике не существует универсального процесса, применимого ко всем типам руд.

Основные мировые запасы никеля сосредоточены в рудах окисленного типа и поэтому экономически выгодная переработка таких руд имеет важное значение для обеспечения снабжения никелем в будущем. Применяемые в настоящее время отдельные технологические процессы не пригодны для обоих типов окисленных руд. Поэтому очень часто значительные количества руды в месторождениях окисленных руд любого типа не перерабатываются для извлечения содержащегося в ней никеля. В работах [1 и 2] показано, что технологическая схема фирмы «Рипаблик Стил», в которой применяются гидрометаллургические процессы при повышенных температурах и в качестве реагентов используются элементарная сера, кислород и металлическое железо, пригодна для извлечения никеля как из латеритовых, так и из силикатных руд.

Испытания на укрупненной установке производительностью 18,2 кг/ч продемонстрировали работоспособность данной схемы при непрерывном ведении технологических процессов, подтвердили техническую осуществимость схемы и показали, что она в большинстве случаев может конкурировать с существующими процессами. Хотя данная технологическая схема была разработана применительно к переработке окисленных руд, ее применили и для переработки сульфидных концентратов. Исследования показали пригодность схемы для этого вида сырья и возможность получения хороших экономических показателей.

[1] Исследовательский институт Колорадской горной школы, Голден, штат Колорадо; фирма «Ралф М. Парсонс», Лос-Анджелес, штат Калифорния.

Основные операции технологической схемы

Технологическая схема фирмы «Рипаблик Стил» для извлечения никеля из латеритовых руд состоит из следующих пяти основных операций: подготовки сырья, сульфидирования, окисления, цементации, обработки продукта магнитной сепарации.

Руды с высоким содержанием железа и магния смешивают с серой и подвергают мокрому измельчению до крупности примерно —0,23 мм. Рудную пульпу с добавкой серы нагревают до 250° С и выдерживают при этой температуре в течение 1,5 ч для образования сульфидов (при переработке сульфидных концентратов эта операция отсутствует). Сульфидные минералы окисляют кислородом при 250° С в течение 2 ч. Содержащийся в жидкой фазе пульпы никель цементируется порошкообразным железом при 150° С и извлекается с помощью магнитной сепарации.

Продукт магнитной сепарации подвергается обработке одним из известных методов для удаления примесей, если это требуется. Ниже более подробно рассматриваются данные операции.

Подготовка сырья. Как силикатные, так и латеритовые никелевые руды обычно встречаются в виде выветренного материала, который имеет землистую текстуру. Поэтому частичная предварительная обработка может быть произведена в скруббере или логоущере. При такой обработке происходит распад землистого материала, и твердые куски породы с низким содержанием никеля могут быть выделены путем грохочения. Латеритовые и силикатные руды смешивают в количествах, пропорциональных их выходу при добыче, для того чтобы иметь шихту известного состава для последующей переработки.

Рудную шихту подают в обычную шаровую мельницу с добавкой необходимых количеств серы и воды. До 50% потребного количества серы может быть введено в виде пирита. На операции измельчения осуществляется в основном функция перемешивания, так как руда является очень мягкой (35% твердого). Твердая фаза пульпы после измельчения содержит от 85 до 90% фракции —0,074 мм, хотя фактически процесс измельчения можно вести до крупности всего только 65% фракции —0,23 мм. Пульпа измельченной руды имеет pH $\approx$ 7,0 и ее можно хранить в чанах из обычной углеродистой стали.

Свежеполученные сульфидные концентраты могут не подвергаться дополнительному измельчению перед окислительным выщелачиванием. Однако концентраты, которые хранились в течении определенного времени и поэтому подвергались атмосферному окислению, необходимо частично измельчать для раскрытия свежей поверхности перед высокотемпературным автоклавным выщелачиванием.

Сульфидирование является первой технологической операцией, проводимой при повышенной температуре и давлении в ходе переработки силикатсодержащих никелевых руд. При

нагреве рудной пульпы до температуры, превышающей 180° С, происходит образование сульфидов и некоторого количества серной кислоты, которая сразу же взаимодействует с кислоторастворимыми компонентами руды. Вследствие этого конечная величина pH жидкой фазы пульпы составляет около 5,0. Считается, что по реакциям сульфидирования образуются в основ-

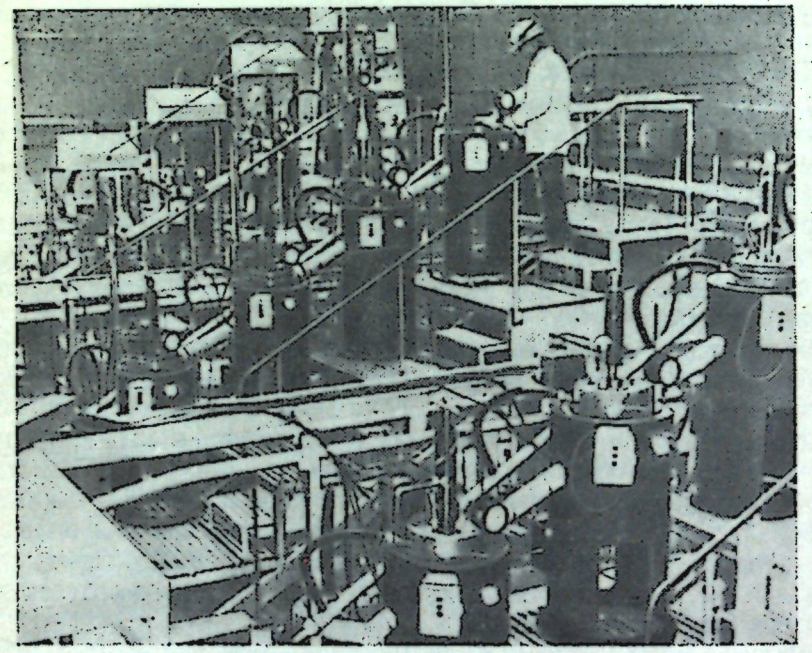


Рис. 1. Общий вид укрупненной установки. Справа налево расположены секции сульфидирования, окисления и цементации

ном сульфиды никеля, кобальта и железа. Суммарные реакции могут быть представлены следующими уравнениями:

$$3NiSiO_3 + 4S + H_2O \rightarrow 3NiS + 3SiO_2 + H_2SO_4, \quad (1)$$

$$Fe_2O_3 + 5S + H_2O \rightarrow 2FeS_2 + H_2SO_4, \quad (2)$$

$$(NiMg)\,SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NiMg)\,SO_4 + H_2O + SiO_2. \quad (3)$$

Ранее было показано [1], что эффективность сульфидирования увеличивается с повышением температуры. По этой причине процесс сульфидирования проводится при температуре 235—250° С и давлении 32—41 ат. При повышении температуры от 235 до 250° С продолжительность процесса сокращается на 25—50%.

Практическая осуществимость процесса сульфидирования в непрерывном режиме была продемонстрирована на укрупненной установке (рис. 1).

Применение операции сульфидирования при переработке силикатных никелевых руд обеспечивает повышение извлечения никеля на 5—20% при последующем окислительном выщелачивании по сравнению с извлечением при выщелачивании без предварительного сульфидирования. Было, однако, установлено, что эта операция может быть исключена при переработке высокожелезистых латеритов, содержащих до 2% магния. Было также показано, что в случае сульфидирования и окисления при более высоких температурах не нужно поддерживать определенное соотношение Fe : (Ni + Co + Mg + Al) в перерабатываемом сырье, как это предлагалось в работе [1].

Реакции сульфидирования являются слабо экзотермическими, однако выделяющегося тепла недостаточно для подъема температуры пульпы до рабочего уровня. По реакции (2) выделяется примерно 11 300 ккал/кмоль, а по реакции (3), на которую расходуется 20% подаваемой серы, 27 400 ккал/кмоль.

При переработке руды, содержащей около 10% магния и 29% железа, требующей добавки серы в количестве 175 кг/т, выделяется тепла 42 300 ккал/т, а для нагрева пульпы с 30% твердого до 250° С необходимо 590 000 ккал на 1 т сухой руды. Поэтому для нагрева пульпы до рабочей температуры требуется дополнительно значительное количество тепла.

Окисление. Сульфиды, образовавшиеся при сульфидировании латеритовых руд, на операции окисления превращаются в сульфаты. Сульфат закиси железа, первоначально получающийся при окислении сульфида железа, затем окисляется до сульфата окиси железа, который при более низкой кислотности гидролизует с образованием окиси железа и серной кислоты. Эта кислота взаимодействует с кислоторастворимыми компонентами руды, главным образом силикатами магния, переводя в раствор дополнительные количества никеля и кобальта. Побочными продуктами этой реакции являются сульфаты магния и, вероятно, алюминия. Конечное значение pH пульпы после окисления составляет ~ 0,7.

Соответствие между результатами лабораторных опытов и укрупненных испытаний в отношении извлечения никеля было хорошим. Как показано в работе [1], в случае проведения операций сульфидирования и окисления при температурах, равных соответственно 235 и 200° С, важное значение имеет молярное соотношение между компонентами в исходном сырье, содержащими никель, магний, железо, кобальт и алюминий. Исследования в укрупненном лабораторном масштабе показали, что оптимальное молярное отношение Fe : (Ni + Co + Mg + Al) составляет 0,65, а для расхода серы наиболее благоприятным молярным отношением S : (Ni + Co + Mg + Al) является 1,2. Укрупненные испытания процесса сульфидирования при 235° С и процесса окисления при 200° С подтвердили применимость этих величин и для работы в непрерывном режиме.

При укрупненных испытаниях происходило более эффективное использование воздуха, чем в лабораторных условиях. Необходимый расход воздуха в укрупненном масштабе превышал стехиометрический по реакции (4) в 1, 75 раза

$$S + 1{,}5O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4, \quad (4)$$

в то время как в лабораторных условиях воздуха требовалось в 2,2 раза больше стехиометрического количества. Повышение эффективности использования воздуха произошло вероятнее всего, из-за большей глубины слоя пульпы в аппаратах для выщелачивания на укрупненной установке. Извлечение никеля в укрупненных условиях почти на 2% превышало величину, которую можно было ожидать на основании данных лабораторных исследований.

Кинетические исследования, проведенные на укрупненной установке, показали, что перевод никеля в раствор происходит двумя путями: быстрый перевод в результате окисления и более медленный в результате взаимодействия с кислотой. Вероятнее всего, перевод никеля в раствор происходит одновременно обоими путями, но на определенных стадиях выщелачивания тот или иной путь имеет доминирующее значение.

Эти исследования показали также, что скорость окисления имеет первый порядок как в отношении растворенного в жидкой фазе пульпы кислорода, так и в отношении концентрации ионов водорода. Это говорит о том, что повышением парциального давления кислорода в системе за счет обогащения воздуха кислородом или за счет повышения рабочего давления можно увеличить скорость реакции окислительного выщелачивания.

Учитывая результаты данных исследований, поставили дальнейшие лабораторные опыты по определению параметров процесса при высокой температуре и использовании в качестве окислителя газообразного кислорода. Опыты проводили с рудой следующего состава, %: 1,71 Ni; 0,09 Co; 28,6 Fe; 9,74 Mg; 0,87 Al; 15,8 SiO_2.

Молярное отношение Fe : (Ni + Co + Mg + Al) такой руды составляло 1,19, молярное отношение S : (Ni + Co + Mg + Al) при добавке серы в количестве 187 кг/т 1,27.

Учитывая результаты предыдущей работы, когда сульфидирование проводилось при 235° С, а окисление при 200° С и парциальном давлении воздуха 14,06 ат, для данной руды можно было ожидать извлечения никеля на уровне 80%. Проведение процессов сульфидирования и окисления при 250° С и процесса окисления кислородом при парциальном давлении 8,8 ат позволило получить извлечение никеля в раствор 94,9%. При ведении процесса без применения сульфидирования извлечение никеля снижалось до 88%. Более жесткие условия обеспечили также сокращение продолжительности процесса сульфидирования до 1,5 ч

процесса окисления до 2 ч по сравнению с 3 ч для сульфидирования при 235° С и 2 ч для окисления при 200° С.

Процесс окисления сульфидированной руды протекает с выделением большого количества тепла, так как при этом окисляется 80% серы, добавленной к руде. Остальные 20% серы превращаются в серную кислоту на операции сульфидирования. При окислении могут протекать следующие реакции:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4, \quad (5)$$

$$MgSiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O + SiO_2, \quad (6)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4H_2SO_4, \quad (7)$$

$$NiS + 2O_2 \rightarrow NiSO_4. \quad (8)$$

При прохождении реакций (7) и (8) выделяется небольшое количество тепла, теплоту реакции (7) можно даже и не учитывать, так как она не протекает полностью из-за снижения pH в ходе процесса окисления. Общее количество тепла, выделяющегося в ходе всех реакций при указанной выше добавке серы и температуре 250° С, составляет 760 тыс. ккал на 1 т руды. Около 92% от этого количества тепла выделяется по реакции (5). Таким образом, количество тепла, выделяемого при окислении, превышает потребность в нем для нагрева пульпы до температуры сульфидирования. Поэтому необходимо рациональное использование этого тепла для технологических целей, чтобы расходуемая сера служила не только химическим реагентом, но и топливом.

Сульфидные никелевые концентраты имеют три важных особенности, отличающие их от пульпы сульфидированной латеритовой руды. Во-первых, они обычно содержат больше серы — выше 20%, что эквивалентно добавке 250 кг/т серы при переработке латеритовой руды. Во-вторых, концентраты обычно не содержат значительного количества кислоторастворимых компонентов. В результате этого пульпа после окислительного выщелачивания имеет более низкое значение pH. В-третьих, сульфидные концентраты, как правило, являются более реакционноспособными. Поэтому продолжительность выщелачивания концентратов короче и процесс выщелачивания может проводиться при более низкой температуре, чем при переработке латеритов.

Сульфидные никелевые концентраты всегда содержат также медь и кобальт. Очень часто содержание меди равно или выше содержания никеля. Содержание же кобальта обычно составляет одну десятую и меньше от содержания никеля. Опыты в периодическом режиме проводились с концентратом следующего состава, %: 5,54 Ni; 0, 71 Cu; 0,15 Co; 37, 26 Fe; 22,96 S.

Концентрат подвергали выщелачиванию при 200° С с использованием в качестве окислителя кислорода. Пульпа содержала 30% твердого по массе. При 20% твердого в пульпе и парциальном давлении кислорода 14,06 ат для выщелачивания никеля, меди

и кобальта требовалось всего 20 мин. Ниже приведены данные, характеризующие зависимость извлечения никеля, меди и кобальта от продолжительности выщелачивания. Как следует из этих данных, выщелачивание при указанных условиях происходило с очень высокой скоростью.

Время, мин	10	20	30	40
Извлечено, %:				
Cu	90,0	98,9	98,9	99,0
Ni	85,8	98,4	98,2	98,2
Co	77,1	98,1	99,2	99,0

Испытания показали, что при использовании в качестве окислителя воздуха продолжительность выщелачивания сульфидного концентрата возрастает. Так как подачу воздуха на единицу объема пульпы необходимо производить с высокой скоростью, то эффективность использования кислорода получается ниже.

Оказалось, что важным фактором при переработке никельсодержащих сульфидных концентратов является конечное значение pH пульпы. При плотностях пульпы ниже 30% твердого легче поддерживать такое значение pH, которое является более приемлемым для промышленных высокотемпературных гидрометаллургических процессов.

При переработке сульфидного концентрата указанного выше состава на единицу массы твердого выделяется почти в два раза больше тепла, чем при переработке типичной латеритовой руды, т. е. ~ 1520000 ккал/т. Это эквивалентно 6450 ккал на 1 кг серы. Суммарное тепловыделение на операциях сульфидирования и окисления при переработке латеритовой руды равно 5620 ккал на 1 кг серы.

Нейтрализация и гидролиз. Два свойства пульпы после окислительного выщелачивания являются нежелательными для проведения непосредственной цементации порошкообразным железом: низкое значение pH и высокое содержание ионов трехвалентного железа. Они способствуют излишнему расходованию порошкообразного железа по реакциям:

$$2H^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2, \quad (9)$$

$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}. \quad (10)$$

Для уменьшения концентрации ионов водорода и трехвалентного железа применяют нейтрализацию и гидролиз. Доведение pH пульпы примерно до 2,0 производят добавкой кислотоемкого материала. Эта операция осуществляется при температуре ниже 200° С и может начинаться на конечных стадиях окислительного выщелачивания. В качестве кислотоемкого материала при переработке латеритовой руды используют пульпу сильно выветренной руды с высоким содержанием магния. Этот же материал при его наличии можно использовать и при переработке

сульфидных концентратов. Снизить концентрацию ионов водорода и трехвалентного железа можно также добавкой пульпы $Mg(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O, \quad (11)$$

$$2Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+. \quad (12)$$

При переработке латеритовой руды обычно расходуют от 125 до 175 кг/т выветренного материала, содержащего около 15% магния. Нейтрализующий материал содержит около 1% никеля, в результате чего в пульпу вводится некоторое дополнительное количество никеля. От 50 до 60% никеля, содержащегося в нейтрализующем материале, извлекается. Для нейтрализации пульпы от окислительного выщелачивания сульфидного концентрата в зависимости от содержания в нем серы может потребоваться добавка окиси магния от 250 до 500 кг/т.

Изменяя скорость добавки нейтрализатора, можно точно регулировать pH нейтрализованной пульпы, благодаря чему на цементацию поступает пульпа с постоянным значением pH. При переработке сульфидных концентратов может потребоваться некоторое разбавление пульпы, например, если концентраты имеют высокое содержание никеля и концентрация его в жидкой фазе пульпы превышает 8—10 г/л. Сульфат никеля имеет обратную зависимость растворимости от температуры. Растворимость его сильно зависит от pH раствора и в некоторой степени — от присутствия других солей. По мере увеличения pH при температуре нейтрализации наблюдается тенденция к соосаждению некоторого количества сульфата никеля с гидролизованным железом и, кроме того, дополнительное количество сульфата осаждается отдельно. Соосажденный сульфат никеля снова полностью не растворяется при понижении температуры и от 10 до 15% никеля может быть потеряно. Поэтому целесообразно, чтобы концентрация никеля в растворе при нейтрализации не превышала 8—10 г/л.

Цементация. Извлечение никеля и кобальта из раствора производят с помощью цементации при повышенных температурах — от 135 до 150° С. После окончания нейтрализации и гидролиза к пульпе добавляют порошкообразное металлическое железо в количестве, превышающем в 2—2,5 раза стехиометрическое, и пульпа охлаждается до 150° С. Обычно извлечение никеля в цементный металлический осадок составляет 98%. Извлечение кобальта из раствора ниже, чем никеля, и составляет только 10%. Это объясняется значительно меньшим содержанием кобальта в большинстве никелевых руд.

При добавлении к пульпе Fe порошка протекает реакция

$$Ni^{2+} + Fe^\circ \rightarrow Fe^{2+} + Ni^\circ. \quad (13)$$

Извлечение никеля происходит по реакции (13). Протекание реакции (9) приводит к бесполезному расходованию железного

порошка и повышению pH до таких значений, при которых замедляется цементация из-за образования немагнитной гидроокиси никеля по реакции

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2. \qquad (14)$$

По реакции (9) уменьшается также количество железного порошка для цементации никеля. Это приводит к снижению извлечения никеля. Желательно начинать цементацию при pH = = 2,0 и не допускать снижения pH ниже 5,0, поддерживая парциальное давление водорода ~ 42 ат. Эти условия затрудняют протекание реакции (9) и обеспечивают наиболее эффективную цементацию никеля по реакции (13).

Реакция цементации никеля является слабо экзотермической. На 1 кг цементного никеля выделяется около 53 ккал тепла. Поэтому во время цементации не нужно расходовать значительное количество добавочного тепла, так как за счет потерь тепла радиацией пульпа в течение 75 мин, пока производится цементация, не успевает сильно охладиться.

Большая часть сульфидных никелевых концентратов содержит некоторое количество меди в сульфидной форме. Имеется несколько методов для извлечения меди из растворов после выщелачивания:

а) цементация меди железным или никелевым порошком при обычной температуре из отфильтрованного раствора после выщелачивания. Осадок цементной меди затем сгущают и отфильтровывают;

б) совместная цементация меди и никеля из пульпы при высокой температуре с последующей магнитной сепарацией медно-железо-никелевого продукта и флотацией медного продукта. Во время цементации при высокой температуре некоторое количество меди прилипает к поверхности частиц железного порошка, но большая часть цементной меди получается в виде очень тонкого порошка, не содержащего остатков металлического железа;

в) цементация меди железным порошком из пульпы при низкой температуре с последующей цементацией никеля на медно-железном порошке при высокой температуре и магнитной сепарацией медно-железо-никелевого продукта. Для достижения прочного прикрепления меди к поверхности частиц железного порошка цементацию необходимо вести при обычной или близкой к обычной температуре.

Цементацию никеля из пульп после окислительного выщелачивания сульфидных концентратов производят при тех же условиях, которые были рассмотрены выше для извлечения никеля из пульп от переработки латеритовых руд.

Обработка продукта магнитной сепарации. Извлечение из пульпы железо-никелевого продукта, полученного в результате цементации, производится мокрым барабанным сепаратором со

слабым магнитным полем. Укрупненные испытания показали очень высокую (более 99%) полноту извлечения никеля этим методом. Магнитной сепарацией извлекается только металлический никель. Никель, присутствующий в виде гидроокисей или сульфидов, теряется с хвостовой пульпой.

Железо-никелевый продукт магнитной сепарации обычно содержит более 1% серы. Это значительно выше содержания серы в ферроникеле (0,02% S), используемом в качестве присадки при производстве легированных сталей. Если конечным продуктом является ферроникель, то эту серу можно удалить путем окислительного обжига, подвергнув затем огарок восстановительному обжигу. Если же конечным продуктом является окись никеля или металлический никель, то железо-никелевый продукт магнитной сепарации может быть направлен на дальнейшую переработку по схеме аммиачного выщелачивания. В данном случае эта схема будет очень эффективной. Благодаря чистоте исходного материала и хорошей его сгущаемости потери реагентов при переработке будут минимальными. Схема аммиачного выщелачивания позволяет отделить присутствующую медь, а также разделить никель и кобальт. Кек после аммиачного выщелачивания содержит непрореагировавшее металлическое железо (до 80% от содержания металлического железа в продукте магнитной сепарации) и некоторое количество никеля, и его можно возвратить снова на операцию цементации. Благодаря этому снижается расход железа и улучшаются показатели процесса цементации.

Хвостовая пульпа после магнитной сепарации имеет pH = = 5,0÷5,5 и ее необходимо нейтрализовать для осаждения остатков тяжелых металлов. Нейтрализация до pH ≈ 8,0 может быть произведена известняком и известью.

Аппаратурное оформление технологической схемы

Технико-экономическая проработка схемы преследовала следующие задачи:

а) определение возможных технических трудностей на различных операциях и технологических процессах;

б) проработку проектных показателей, которые требовали затем подтверждения в полупромышленных условиях, для предварительного расчета размеров основного оборудования;

в) разработку необходимых и наиболее приемлемых инженерных решений для составления индивидуальных проектов, включающих вспомогательное оборудование и предусматривающих переработку отдельных видов условного сырья;

г) расчет капитальных и эксплуатационных затрат и проведение предварительной экономической оценки технологической схемы.

Технико-экономическую проработку вели для двух заводов, перерабатывающих латеритовые руды или сульфидные концен-

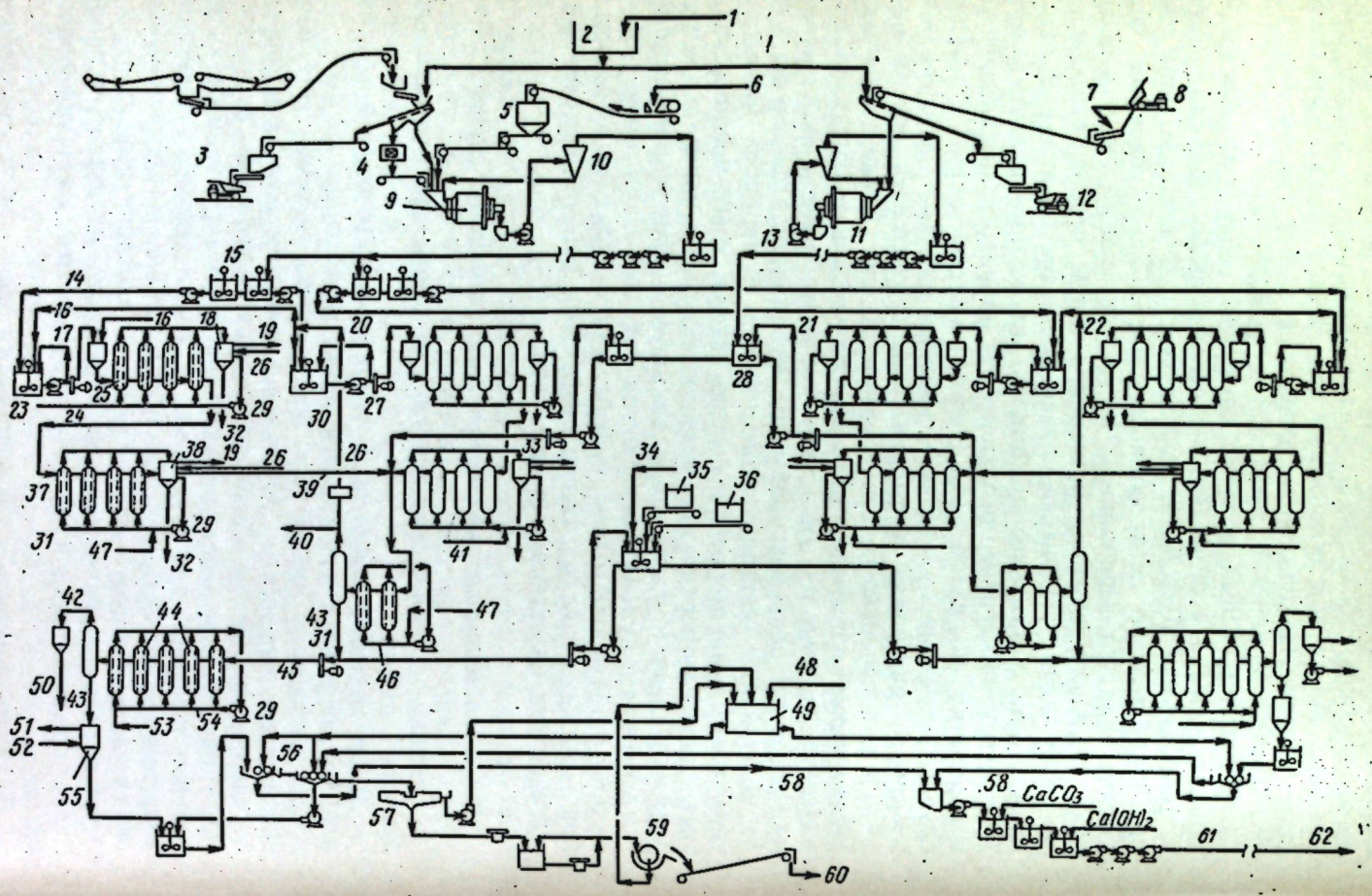


Рис. 2. Схема цепи аппаратов для переработки латеритовых руд:

1 — вода, 7,8 м³/мин; *2* — сборник воды; *3* — верхний продукт грохота в отвал; *4* — молотковая дробилка; *5* — бункер-питатель серы; *6* — сера со склада; *7* — выветренная латеритовая руда; *8* — нейтрализующий реагент; *9* — шаровая мельница размером 3,81 × 4,87 м, 1400 л. с.; *10* — циркуляционная нагрузка, 25% от питания; *11* — шаровая мельница размером 2,44 × 2,44 м, 200 л. с.; *12* — верхний продукт грохота в отвал; *13* — пульпопровод длиной 24 км; *14* — цепочка № 1; *15* — сборники исходной пульпы; *16* — пар; *17* — автоклав для подогрева пульпы; *18* — охладитель-конденсатор; *19* — пар высокого давления на электростанцию; *20* — цепочка № 2; *21* — цепочка № 3; *22* — цепочка № 4; *23* — подогреватель; *24* — азот; *25* — автоклавы для сульфидирования; *26* — вода; *27* — пульповый насос высокого давления; *2* — сборник пульпы нейтрализующего реагента; *29* — центробежный компрессор; *30* — пар; *31* — рециркулирующий газ для перемешивания и охлаждения пульпы; *32* — конденсат в канализацию; *33* — насос высокого давления; *34* — вода для разбавления; *35* — бункер для железного порошка; *36* — глина или инертный материал; *37* — автоклавы для окисления; *38* — охладитель-конденсатор; *39* — редуктор для снижения давления; *40* — избыточный пар в котельную; *41* — латеритовая пульпа для нейтрализации; *42* — конденсатор пара; *43* — камера вскипания; *44* — автоклавы для цементации; *45* — пульпа глины и железного порошка; *46* — автоклавы для нейтрализации; *47* — кислород; *48* — вода, 15,9 м³/мин; *49* — резервуар для воды; *50* — в канализацию; *51* — выход охлаждающей воды; *52* — вход охлаждающей воды; *53* — водород; *54* — рециркулирующий газ для перемешивания; *55* — теплообменник для охлаждения пульпы; *56* — магнитные сепараторы; *57* — сгуститель для цементного никеля; *58* — кислая сбросная пульпа; *59* — фильтр для цементного никеля; *60* — пульпа цементного никеля на аммиачное выщелачивание; *61* — нейтрализованная сбросная пульпа; *62* — пульпопровод длиной 4,8 км для подачи пульпы на хвостохранилище

траты и имеющих годовую производительность 22,7 тыс. т никеля в виде чистого никелевого порошка.

Схемы переработки латеритовых руд (рис. 2) и сульфидных концентратов (рис. 3) до операции цементации отличаются друг от друга. При переработке сульфидных концентратов (см. рис. 3) в качестве побочного продукта может также получаться медь. Концентраты цементного никеля, полученные при переработке латеритовой руды или сульфидного концентрата, имеют сходный состав и могут перерабатываться различными методами для извлечения никеля (или кобальта) в виде чистых продуктов. На рис. 4 показана схема цепи аппаратов (схема 3) для извлечения никеля методом аммиачного выщелачивания. Эта схема обладает рядом экономических преимуществ.

Как видно из приведенных схем, используемые процессы можно разделить на две группы: при повышенном давлении и при низком (атмосферном) давлении.

Переработка латеритовых руд. Схема цепи аппаратов для переработки латеритовых руд показана на рис. 2. Ежесуточно около 5000 т руды, содержащей примерно 1,7% никеля и 0,1% кобальта, подвергается крупному грохочению, а затем дроблению и измельчению вместе с элементарной серой в молотковой дробилке и шаровой мельнице. Классификация руды после шаровой мельницы осуществляется в гидроциклонах. Измельченный продукт в виде пульпы перекачивается с рудника на гидрометаллургический завод. Выветренная латеритовая руда, используемая в качестве нейтрализующего материала, подвергается тонкому измельчению в другой шаровой мельнице и также перекачивается на гидрометаллургический завод.

Пульпа латеритовой руды с добавкой серы нагревается в реакторах сульфидирования до 250° С под давлением 51 ат

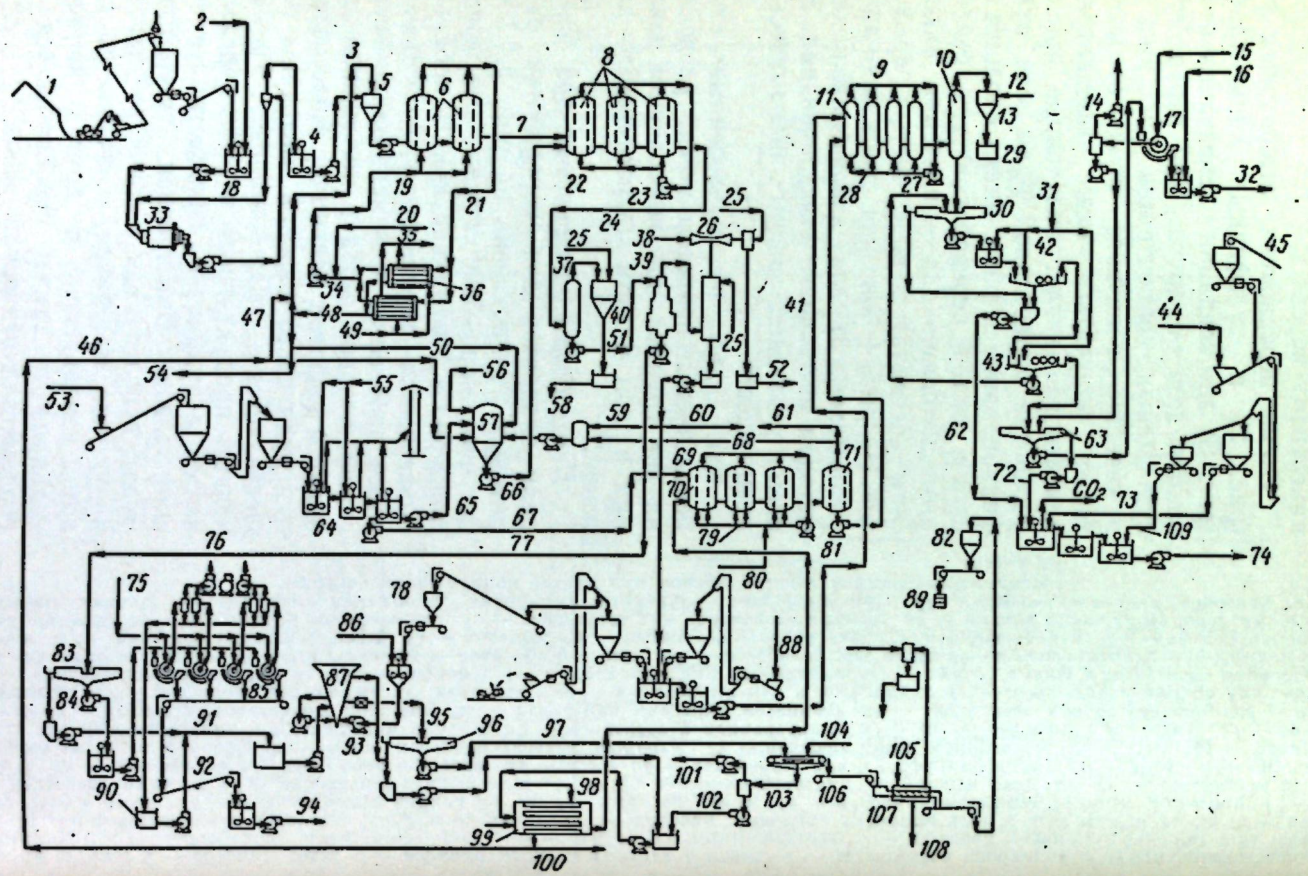


Рис. 3. Схема цепи аппаратов для переработки сульфидных никелевых концентратов:

1 — склад отфильтрованного никелевого концентрата; *2* — вода; *3* — горячий конденсат; *4* — сборник пульпы измельченного концентрата; *5* — подогреватель пульпы; *6* — автоклавы для окисления; *7* — окисленная пульпа; *8* — автоклавы для нейтрализации; *9* — рециркулирующий водород для перемешивания; *10* — камера вскипания; *11* — автоклавы для цементации никеля; *12* — охлаждающая вода, 21° С; *13* — конденсатор; *14* — вакуумный насос; *15* — промывная вода; *16* — технологическая вода; *17* — фильтр для цементного никеля; *18* — репульпатор; *19* — рециркулирующий газ (O_2, H_2O) для перемешивания и охлаждения; *20* — кислород; *21* — рециркулирующий газ; *22* — рециркулирующий газ для перемешивания; *23* — центробежный компрессор; *24* — нейтрализованная пульпа, 200° С; *25* — охлаждающая вода, 21° С; *26* — паровой эжектор; *27* — центробежный компрессор; *28* — рециркулирующий газ для перемешивания; *29* — в канализацию; *30* — сгуститель для цементного никеля; *31* — технологическая вода; *32* — пульпа цементного никеля на аммиачное выщелачивание; *33* — шаровая мельница; *34* — центробежный компрессор; *35* — пар (17,5 ат) на электростанцию; *36* — охладители-конденсаторы; *37* — пар; *38* — пар (21 ат); *39* — вакуумный охладитель и конденсатор; *40* — конденсатор; *41* — пульпа железного порошка и глины на цементацию; *42* — магнитный сепаратор для выделения чернового концентрата; *43*—магнитный сепаратор для перечистки чернового концентрата; *44* — известняк со склада; *45* — известь со склада; *46* — конденсат (215° С) в подогреватель пульпы окиси магния; *47* — конденсат (215° С) в подогреватель пульпы концентрата; *48* — конденсат из охладителя при 232° С; *49* — подпиточная вода; *50* — конденсат (232° С) в подогреватель пульпы окиси магния; *51* — пульпа (100° С); *52* — охлаждающая вода в башню для охлаждения; *53* — окись магния; *54*— избыток конденсата в канализацию; *55* — технологическая вода; *56* — пар (21 ат); *57* — подогреватель пульпы окиси магния; *58* — конденсат и вода в канализацию; *59* — горячая вода (85° С) в канализацию; *60* — избыток горячей воды (85° С) в канализацию или в башню для охлаждения; *61*— пар из самоиспарителя (4,9 ат) в котельную; *62* — сбросная пульпа; *63*—сгуститель для цементного никеля; *64* — чаны для приготовления пульпы окиси магния; *65* — пульпа окиси магния; *66* — горячая пульпа окиси магния (152° С); *67* — пульпа окиси магния; *68* — пар из самоиспарителя (4,9 ат); *69* — рециркуляция кислорода для перемешивания; *70* — автоклавы для гидролиза; *71* — чан-самоиспаритель; *72* — сбросной раствор; *73* — известняк; *74* — нейтрализованный сбросной раствор в отвал; *75* — свежая вода; *76* — три вакуумных насоса (один — резервный); *77* — нейтрализованная пульпа (35° С); *78* — железный порошок; *79* — рециркулирующий газ для перемешивания; *80* — кислород; *81* — центробежный компрессор; *82* — сухая цементная медь; *83* — сгуститель пульпы; *84* — слив сгустителя; *85* — фильтры; *86* — технологическая вода; *87* — конус для цементации меди; *88* — глина со склада; *89* — упаковка цементной меди; *90* — фильтрат; *91* — раствор на цементацию меди; *92* — кек; *93* — раствор сульфата никеля; *94* — в отвал; *95* — пульпа цементной меди; *96* — сгуститель для цементной меди; *97* — сгущенная пульпа цементной меди; *98* — пар (21 ат); *99* — подогреватель раствора; *100* — избыток конденсата (213° С) в канализацию; *101* — вакуумный насос; *102* — раствор сульфата никеля; *103* — фильтрат; *104* — промывная вода; *105* — пар (3,5 ат); *106* — кек цементной меди; *107* — сушилка для цементной меди; *108* — конденсат в канализацию; *109* — известь

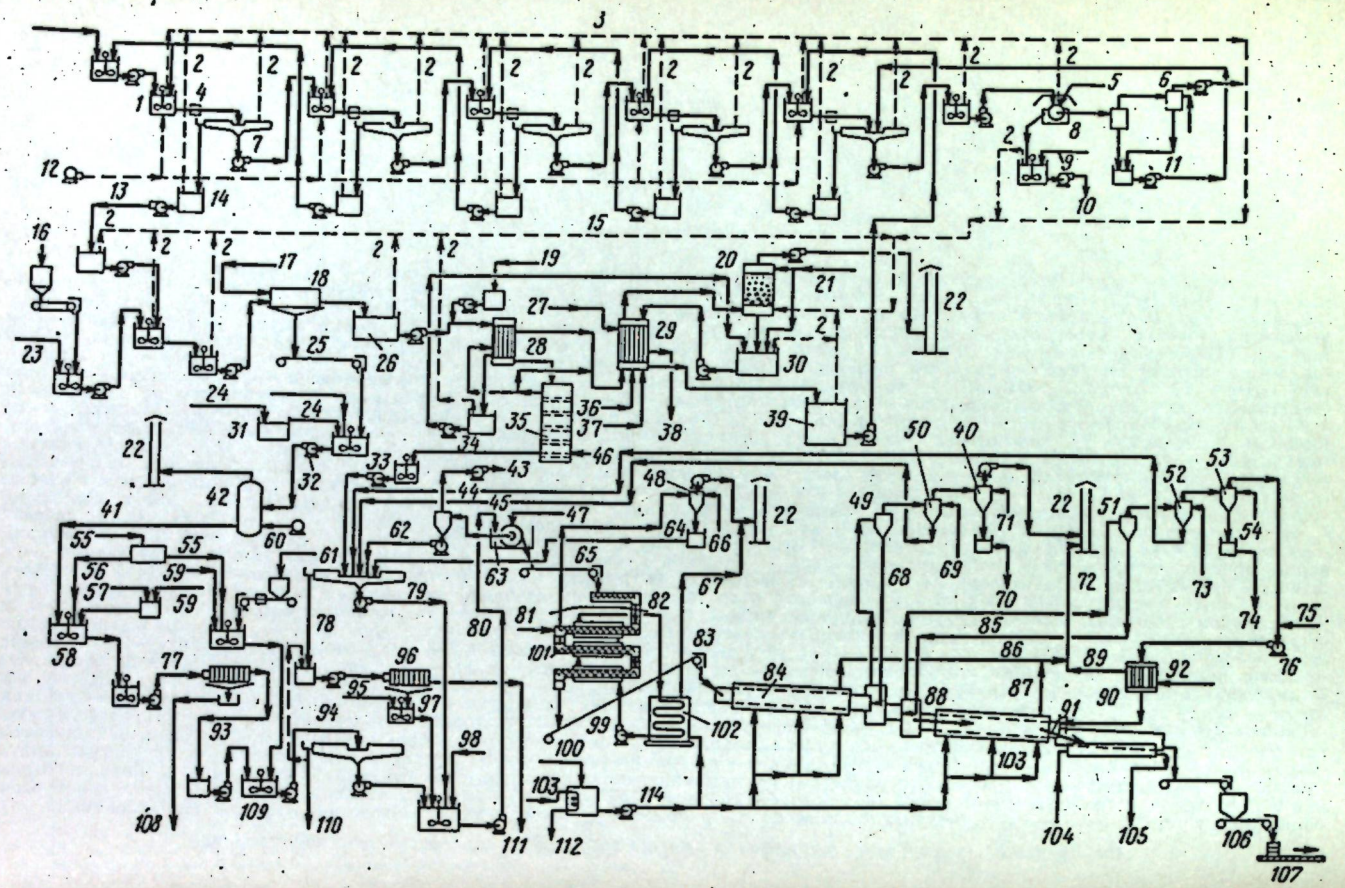


Рис. 4. Схема цепи аппаратов для переработки цементного никеля:

1 — реактор-аэратор; *2* — вентиляция; *3* — к вытяжной вентиляции и скрубберу; *4* — катушка намагничивания; *5* — промывная вода; *6* — вакуумный насос; *7* — закрытый сгуститель; *8* — фильтр; *9* — вода; *10* — хвостовая пульпа, возвращаемая на цементацию; *11* — фильтрат и промывные растворы; *12* — воздуходувка; *13* — раствор для удаления кобальта; *14* — сборник раствора; *15* — вентиляционная линия; *16* — кислый сульфид натрия; *17* — технологическая вода; *18* — фильтрпресс; *19* — антивспениватель; *20* — насадочный скруббер для улавливания аммиака; *21* — вода; *22* — труба для выброса газов в атмосферу; *23* — технологическая вода; *24* — серная кислота; *25* — сульфиды никеля и кобальта; *26* — сборник раствора, не содержащего кобальта; *27* — охлаждающая вода из башни для охлаждения; *28* — подогреватель и первичный конденсатор аммиачного раствора; *29* — конечный конденсатор раствора карбоната аммония; *30* — чан слабого оборотного аммиачного раствора; *31* — чан для серной кислоты; *32* — насос высокого давления; *33* — пульпа основного карбоната никеля; *34* — сборник конденсата; *35* — дистилляционная колонна для разложения раствора; *36* — аммиак; *37* — двуокись углерода; *38* — охлаждающая вода в колонну для охлаждения; *39* — сборник концентрированного аммиачного раствора; *40* — конденсатор-скруббер прокалочной печи; *41* — сульфатный раствор никеля и кобальта; *42* — автоклав для окисления сульфидов; *43* — вакуумный насос; *44* — раствор из скруббера печи восстановления с тонкой взвесью; *45* — раствор из скруббера прокалочной печи с тонкой взвесью; *46* — пар; *47* — промывная вода; *48* — конденсатор-скруббер сушилки; *49* — циклон прокалочной печи; *50* — циклон-скруббер прокалочной печи; *51* — циклон печи восстановления; *52* — циклон-скруббер печи восстановления; *53* — конденсатор-скруббер печи восстановления; *54* — вода из башни для охлаждения; *55* — раствор гидроокиси натрия (50% NaOH); *56* — раствор гидроокиси натрия; *57* — гипохлорит натрия; *58* — чан для осаждения гидроокиси кобальта; *59* — вода; *60* — воздушный компрессор; *61* — сода; *62* — фильтрат и промывной раствор с фильтра для карбоната никеля; *63* — фильтр для карбоната никеля; *64* — раствор из скруббера в сгуститель; *65* — кек карбоната никеля; *66* — вода из башни для охлаждения; *67* — топочные газы от подогревателя даутерма; *68* — оборотная пыль; *69* — технологическая вода; *70* — вода в башню для охлаждения; *71* — вода из башни для охлаждения; *72* — топочные газы (590° С); *73* — технологическая вода; *74* — вода в башню для охлаждения; *75* — газообразный водород; *76* — газодувка для водорода; *77* — фильтрпресс для гидроокиси кобальта; *78* — раствор с тонкой взвесью; *79* — сгущенная пульпа карбоната никеля; *80* — пульпа карбоната никеля; *81* — воздух; *82* — даутерм, 288° С; *83* — сухой карбонат никеля, 49% Ni; *84* — прокалочная печь; *85* — оборотная пыль; *86* — топочные газы от обогрева прокалочной печи; *87* — топочные газы от обогрева печи восстановления; *88* — окись никеля (78% Ni); *89* — топочные газы от подогревателя водорода; *90* — подогреватель водорода; *91* — никелевый порошок (95% Ni); *92* — жидкое топливо; *93* — раствор сульфата никеля; *94* — щелочной раствор карбоната натрия; *95* — вода; *96* — фильтр для контрольной фильтрации; *97* — кек карбоната никеля; *98* — вода; *99* — даутерм (384° С); *100* — жидкое топливо; *101* — сушилка для карбоната никеля; *102* — нагреватель даутерма для сушки карбоната никеля; *103* — печь для восстановления; *104* — вода из башни для охлаждения; *105* — вода в башню для охлаждения; *106* — готовый никелевый порошок; *107* — упаковка никелевого порошка; *108* — гидроокись кобальта; *109* — чан для осаждения основного карбоната никеля; *110, 111* — раствор в отвал; *112* — чан для жидкого топлива; *113* — пар; *114* — жидкое топливо

в атмосфере водяных паров и азота. Продолжительность пребывания пульпы в этих реакторах составляет около 1, 5 ч. За это время большая часть никеля и кобальта и некоторое количество железа руды превращается в сульфиды. Реакция сульфидирования является экзотермической, и поэтому для контроля температуры требуется охлаждение пульпы.

После сульфидирования пульпа поступает в реакторы окисления, где сульфиды в течение 2 ч окисляются газообразным кислородом при 250° С. Парциальное давление кислорода составляет 7,03 ат, общее давление в реакторах окисления равно 49,2 ат. Никель и кобальт переходят в раствор в виде сульфатов, а при окислении сульфидов железа и избыточной серы образуется свободная серная кислота. Реакции окисления являются в значительной степени экзотермическими. Поэтому для охлаждения пульпы применяют специальную систему газового охлаждения. Отводимое тепло используют для производства пара высокого давления.

Окисленную пульпу нейтрализуют путем введения в нее пульпы выветренной латеритовой руды в реакторах нейтрализации при 226° С и давлении 47,5 ат в атмосфере кислорода и паров воды. Продолжительность нейтрализации — около 30 мин. Нейтрализованную пульпу затем охлаждают в камере самоиспарения до 150° С при давлении 4,92 ат. В пульпу вводят и смешивают с ней порошкообразное железо, после чего смесь закачивают в реакторы для цементации при 150° С и давлении 42,2 ат в атмосфере водорода и водяных паров. Продолжительность цементации 1,25 ч. При этих условиях происходит замещение никеля в растворе железом и образование металлического никеля, который с помощью магнитной сепарации отделяется от пульпы в виде никелевого концентрата. В цементный никелевый концентрат извлекается около 94% никеля от содержания его в исходной руде.

Переработка сульфидных никелевых концентратов. Схема цепи аппаратов для переработки сульфидных никелевых концентратов показана на рис. 3. Каждые сутки перерабатывается примерно 1360 т концентратов. Предполагается, что концентраты содержат около 5% никеля, 0,7% меди, 0,2% кобальта и представляют собой кек после фильтрации. Концентраты измельчают в шаровой мельнице до крупности —0,074 мм, пульпу подогревают утилизированным паром и конденсатом в подогревателе высокого давления до 250° С и под давлением 44,3 ат закачивают в реакторы окисления. В реакторы окисления подают свежий кислород при температуре 250° С и давлении 44,3 ат (парциальное давление кислорода 3,5 ат) в течение примерно 20 мин. При этих условиях около 98% сульфидов никеля, меди и кобальта окисляется до сульфатов, большая часть железа превращается в нерастворимые окислы, а из серы сульфидов железа образуется серная кислота. Реакции окисления являются сильно экзотермическими, поэтому для удержания температуры на уровне 250° С используют специальную систему охлаждения, которая также производит пар высокого давления.

Окисленную пульпу нейтрализуют в отдельных реакторах разбавленной пульпой гидроокиси магния. Разбавление поддерживают на пределе растворимости сульфата никеля при более высоких значениях pH. Нейтрализацию производят в течение 20 мин при давлении 20 ат и температуре 200° С.

Нейтрализованную пульпу сначала охлаждают в самоиспарителе, а затем подвергают дальнейшему охлаждению примерно до 35° С путем адиабатического испарения под вакуумом. Охлажденную пульпу сгущают и фильтруют для отделения нерастворимого остатка. Осветленный раствор направляют на цементацию меди порошкообразным металлическим железом. Осадок цементной меди сгущают, фильтруют, промывают, высушивают и отправляют на дальнейшую переработку.

Осветленный раствор после цементации меди снова нагревают до 200° С и под давлением 21 ат закачивают в реакторы гидролиза, где при добавке пульпы гидроокиси магния в атмосфере кислорода осаждается железо, все еще присутствующее в растворе. Пульпу после гидролиза под давлением 43,2 ат нагнетают в реакторы цементации, где с помощью порошкообразного металлического железа осаждают цементный никель. Условия цементации никеля те же, что и при переработке латеритовых руд.

Переработка цементного никеля. Схема цепи аппаратов для переработки цементного никеля показана на рис. 4. Пульпу цементного никеля подвергают выщелачиванию раствором аммиака и карбоната аммония при 43°С в системе пятиступенчатого противоточного декантационного выщелачивания. В раствор извлекается около 94% никеля и 97% кобальта.

Добавкой едкого натра и гипохлорита натрия осаждают кобальт в виде гидрата окиси кобальта. Пульпу гидроокиси кобальта затем отфильтровывают.

Пульпу смешанных сульфидов отфильтровывают, а осветленный никельсодержащий раствор подают в дистилляторы разложения. Кек смешанных сульфидов распульповывают и подают в автоклав, где сульфиды окисляют кислородом до водорастворимых сульфатов. Кобальт кислым сульфидом натрия осаждают в виде гидроокиси кобальта, которую отфильтровывают. Никель из фильтрата осаждают содой в виде основного карбоната никеля, который присоединяют к карбонату никеля с основной цепочки.

Осветленный никельсодержащий раствор после удаления кобальта нагревают острым паром в дистилляционных колоннах, где происходит осаждение никеля в виде основного карбоната и отгонка аммиака и двуокиси углерода. Последние абсорбируют в двухступенчатых конденсаторах. Полученный аммиачно-карбонатный раствор после добавки некоторого количества аммиака и двуокиси углерода возвращают на выщелачивание.

Основной карбонат никеля вместе с карбонатом никеля, полученным при переработке смешанных сульфидов никеля и кобальта, сгущают, отфильтровывают и промывают. Кек чистого основного карбоната никеля высушивают, прокаливают и восстанавливают водородом до порошкообразного никеля в печи восстановления с непрямым обогревом. Горячий никелевый порошок охлаждают, упаковывают и отправляют потребителям.

Узел сульфидирования. Технологические процессы при повышенных давлениях и температуре требуют оригинальных инженерных решений при проектировании промышленного предприятия. С другой стороны, для осуществления процессов при низком или атмосферном давлении может быть использовано обычное оборудование. Сульфидированию подвергают только латеритовые руды. Каждые сутки необходимо перерабатывать около 5000 т руды. Ограничения в размерах оборудования, вызванные условиями его изготовления и перевозки, приводят к необходимости иметь четыре параллельные технологические цепочки на узлах сульфидирования и окисления. Каждая цепочка на узле сульфидирования латеритовых руд состоит из следующего оборудования: 1 автоклав для подогрева исходной пульпы (2,75 × × 5,8 м); 4 автоклава для сульфидирования (3,05 × 15,2 м); 1 охладитель (37 м²); 1 центробежный компрессор для рециркуляции азота (34 м³/мин); 1 насос высокого давления (50 ат) для подачи пульпы производительностью (3,03 м³/мин).

Из-за слишком высокой вязкости пульпы трубчатый теплообменник не подходит для ее подогрева. Такую пульпу можно подогревать острым паром в подогревателях с перфорированными перегородками из нержавеющей стали, работающих под давлением (аналогичные подогреватели применяют на заводе «Моа Бэй», Куба). Реакторы сульфидирования установлены последовательно для того, чтобы иметь общий рабочий объем, обеспечивающий продолжительность пребывания пульпы, равную 1,5 ч. Охлаждение производят в охладителе специальной конструкции. Перемешивание осуществляют азотом, нагнетаемым центробежным компрессором. Тепло экзотермических реакций утилизируют для производства пара в охладителе.

Узел окисления. Узел окисления при переработке латеритовых руд состоит из четырех параллельных технологических цепочек, при переработке сульфидных концентратов — из одной цепочки. Ниже приведено основное оборудование этого узла и его характеристика:

	Латеритовые руды	Сульфидные концентраты
Автоклавы для окисления	16—3,05·16,7 м	2—2,43·6,1 м
Охладители	16—463 м²	2—1580 м²
Центробежные рециркуляционные компрессоры	4—34 м³/мин	2—56,6 м³/мин

Подогреватели пульпы	*1	1—2,75·5,8 м
Насосы для подачи пульпы	*2	1—3,4 м³/мин, 46 ат

*1 Не требуются, так как пульпа нагрева перед сульфидированием; *2 Не требуются, так как после сульфидирования пульпа находится под давлением 49 ат.

Реакторы окисления так же, как и реакторы сульфидирования, установлены последовательно для того, чтобы иметь общий рабочий объем, обеспечивающий необходимую продолжительность пребывания пульпы на операции. Система газового перемешивания и охлаждения подобна аналогичной системе на узле сульфидирования.

При переработке сульфидных концентратов подогрев пульпы острым паром и горячим конденсатом производится в автоклаве-подогревателе, аналогичном по конструкции подогревателю, используемому для нагрева пульпы латеритовой руды перед сульфидированием.

Здесь уместно напомнить причины, обусловившие выбор кислорода вместо воздуха для окисления, хотя лабораторные и укрупненные испытания показали пригодность того и другого в качестве окислителей. Эти причины заключаются в следующем:

1. При использовании воздуха в системе быстро накапливается азот, который снижает парциальное давление кислорода в реакторах окисления. Этого можно избежать только при однократном пропускании воздуха через реакторы, что в свою очередь будет сопряжено с испарением очень большого количества воды, приведет к охлаждению пульпы и потребует подвода добавочного тепла для поддержания температуры на требуемом уровне вместо принудительного охлаждения и утилизации тепла экзотермических реакций, возможных при использовании в качестве окислителя кислорода.

2. Энергетические затраты на компримирование очень большого количества воздуха (для подачи одинакового количества кислорода) выше энергетических затрат на получение кислорода криогенным методом. Стоимость воздушных компрессоров лишь незначительно ниже стоимости кислородной установки.

Узел цементации никеля. Узел цементации никеля при переработке латеритовых руд состоит из двух параллельных технологических цепочек, при переработке сульфидных концентратов — из одной цепочки. Ниже перечисляется основное оборудование этого узла и приводится его характеристика:

	Латеритовые руды	Сульфидные концентраты
Подогреватели нейтрализующего реагента	8—3,05·20,1 м	1—3,66·6,1 м
Автоклавы для нейтрализации	8—3,05·20,1 м	3—3,05·18,3 м
Центробежные компрессоры для автоклавов нейтрализации	2—85 м³/мин	1—34 м³/мин
Подогреватели раствора	—	1—927 м²

Автоклавы для гидролиза	—	3—2,44·9,73 м
Центробежные компрессоры для автоклавов гидролиза	—	1—28,3 м³/мин
Автоклавы для цементации . . .	10—3,05·19,8 м	4—3,05·19,8 м
Центробежные компрессоры для автоклавов цементации	2—85 м³/мин	1—34 м³/мин

Реакторы установлены, как и на узле окисления, последовательно. Охлаждение на этом узле не требуется, так как протекающие реакции являются слабо экзотермическими. Перемешивание осуществляется путем рециркуляции газа.

Остальные узлы и оборудование являются обычными и по ним не возникает сложных технических проблем.

Технические проблемы, связанные с практическим осуществлением схемы. При практическом осуществлении рассматриваемой технологической схемы переработки латеритовых руд или сульфидных никелевых концентратов требуется разрешить следующие специальные технические проблемы: подачу пульп в аппараты под высоким давлением; перемешивание в автоклаве под высоким давлением; отвод тепла от автоклавов; подогрев пульпы, подаваемой на переработку.

Подача пульп в аппараты под высоким давлением. При осуществлении различных операций технологической схемы необходимо пульпы, содержащие от 20 до 60% твердого, подавать в аппараты, находящиеся под давлением примерно до 53 ат и при температурах от комнатной до ~ 260° С. Скорость подачи пульпы при рассматриваемой производительности изменяется от 2,85 до 3,80 м³/мин. Пульпы имеют абразивную твердую и агрессивную жидкую фазы. Подача пульп при таких тяжелых условиях не может быть осуществлена с помощью центробежных пульповых насосов.

Фирма «Фрипорт салфар» совместно с фирмами, специализирующимися по производству насосов, провела большую работу по созданию насосов для завода «Моа Бэй» на Кубе. В результате этой работы были выбраны маслонаполненные диафрагмовые пульповые насосы дуплекс двойного действия.

Перемешивание в автоклавах под высоким давлением. Давление в реакторах для сульфидирования, окисления, цементации и других операций составляет от 42 до 53 ат. Как указывалось ранее, реакторы соединяют последовательно в технологическую цепочку, и пульпа в процессе переработки должна перетекать из одного реактора в другой. Для достижения максимального времени пребывания, обеспечения эффективного протекания реакций и предотвращения осаждения крупных частиц пульпу в автоклавах необходимо обязательно перемешивать. Механическое перемешивание в таких больших автоклавах высокого давления с отношением высоты к диаметру, достигающим 5, по-видимому, рассматривать не имеет смысла. Фирма «Фрипорт салфар» разработала для завода «Моа Бей»

метод перемешивания с помощью циркуляционных труб. На этом заводе требовалось осуществлять перемешивание и нагрев при высоком давлении. Данный метод обеспечивает эффективное перемешивание, создает условия для протекания различных реакций в системах газ—жидкость и жидкость—твердое, позволяет осуществлять контроль температуры путем охлаждения пульпы различными газами. В рассматриваемой технологической схеме на различных операциях используются такие газы, как азот, кислород и водород. Поэтому для всех автоклавов высокого давления было выбрано газовое перемешивание с помощью циркуляционных труб, подобное перемешиванию в чанах пачука. Этот метод перемешивания является наиболее удобным с точки зрения осуществления реакций в системах газ—жидкость и применения способа испарительного охлаждения пульпы. Использование газового перемешивания позволяет применить вертикальные автоклавы и сократить в результате этого потребную производственную площадь. Практически приемлемой является подача в каждый автоклав газа со скоростью 8,5 м³/мин, что соответствует примерно 1,13 м³/мин на 1 м² площади автоклава. Увеличение объема газа за счет насыщения его парами воды из горячей пульпы при прохождении по циркуляционной трубе способствует дальнейшему усилению турбулентности и перемешивания.

Для осуществления газового перемешивания предложены одноступенчатые центробежные компрессоры специальной конструкции с механическими уплотнениями. На каждую технологическую цепочку автоклавов устанавливают по одному компрессору.

Отвод тепла от автоклавов. Реакции сульфидирования и окисления являются сильно экзотермическими. При производительности 22,7 тыс. т никеля в год тепловыделение в процессе переработки латеритовых руд и сульфидных концентратов составит соответственно 151 и 86 млн. ккал/ч. Вследствие необходимости утилизировать это тепло в виде пара, а также, учитывая высокую вязкость, агрессивность и абразивность пульпы и возможность образования наростов, авторы не сочли возможным применить внешнее охлаждение с помощью трубчатых или пластинчатых теплообменников. Кроме того, при внешнем охлаждении потребовались бы дорогостоящие насосы высокого давления и теплообменники, при создании которых опять пришлось бы столкнуться с перечисленными выше техническими трудностями. В связи с этим приняли специальную систему газового охлаждения. Эта система особенно удобна в том случае, когда для технологических целей и для перемешивания пульпы необходимо применение газов. В данном случае газ служит в качестве реагента и одновременно выполняет роль рабочего тела при перемешивании и охлаждении пульпы. Предложенная система охлаждения показана на рис. 5.

Сущность системы испарительного газового охлаждения пульпы состоит в том, что частично обезвоженный при более низкой температуре газ способен насыщаться дополнительным количеством воды в соответствии с давлением насыщения водяных паров при более высоких температурах и давлениях в автоклаве и, таким образом, отводить тепло экзотермических реакций и снижать температуру. Скорость охлаждения зависит от скорости испарения воды, которая в свою очередь зависит от скорости рециркуляции и температуры частично обезвоженного и охлажденного газа.

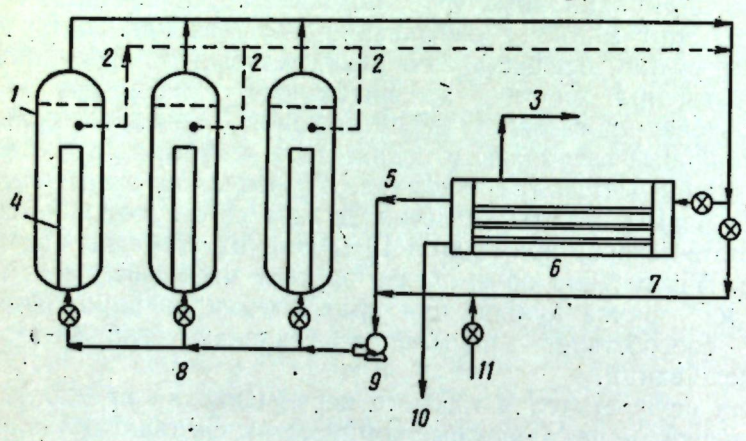


Рис. 5. Система газового перемешивания и охлаждения автоклавов: *1* — автоклавы; *2* — датчик температуры; *3* — пар на электростанцию; *4* — циркуляционные трубы; *5* — частично обезвоженные O_2, N_2 или H_2; *6* — кожухотрубный конденсатор-котел; *7* — байпас; *8* — частично обезвоженные O_2, N_2 или H_2 для перемешивания, охлаждения и химического взаимодействия; *9* — центробежный компрессор; *10* — горячий конденсат в технологию или в канализацию; *11* — подача O_2, N_2 или H_2

Рециркулирующий газ отдает тепло во внешнем теплообменнике кожухотрубного типа, где он охлаждается до более низкой температуры водой, кипящей в кожухе при еще более низкой температуре. Получающийся пар идет в паровую турбину, вращающую электрический генератор. Таким образом, пульпа не соприкасается с передающими тепло поверхностями. Единственным передающим тепло телом является газ, благодаря чему устраняются все трудности, связанные с охлаждением пульп.

Хотя охлаждение газа во внешнем теплообменнике до возможно более низкой температуры может иметь определенные преимущества (так как это позволяет сократить количество рециркулируемого газа), существует предел возможного охлаждения, так как чем ниже температура уходящего из теплообменника газа, тем ниже должна быть температура кипящей в кожухе воды, а значит ниже температура, давление и качество производимого пара. Необходимо получать пар с минимальным давлением 10,6 ат, что соответствует температуре кипения воды 176° С. Это значит, что температура газа, уходящего из теплообменника, должна быть не ниже 260° С при разности между температурами кипящей воды и газа, равной по крайней мере 10° С.

При переработке латеритовых руд количество тепла, выделяющегося в процессе окисления, приблизительно равно количеству тепла, необходимому для подогрева пульпы перед сульфидированием. Поэтому в принципе не исключена возможность использования сдвоенного автоклава, в котором процесс сульфидирования происходит в наружной части, а окисления — во внутренней концентрической центральной части автоклава с передачей тепла через стенки наружному автоклаву сульфидирования. Однако это пока один из возможных вариантов технического решения проблемы, который необходимо испытать в укрупненном масштабе и доказать его техническую и экономическую приемлемость.

Подогрев пульпы, подаваемой на переработку. Реакции сульфидирования и окисления происходят только при подогреве пульпы до температуры, равной примерно 260° С. Непрямой подогрев пульпы в кожухотрубных теплообменниках затруднен из-за ее высокой вязкости, относительно низкого коэффициента теплопередачи и возможного образования наростов на теплопередающих поверхностях. Поэтому предлагается производить прямой подогрев насыщенным или пересыщенным паром высокого давления в подогревателях, работающих под давлением. Для этой цели могут быть использованы пар и горячий конденсат, получаемые в процессе охлаждения пульпы, или пар высокого давления, получаемый в специальной котельной. Пар служит как для подогрева, так и для перемешивания пульпы. Даже при прямом подогреве подогреватели необходимо оборудовать перфорированными перегородками из нержавеющей стали или титана для увеличения поверхности контакта с греющим паром.

Остальные узлы технологической схемы — магнитная сепарация, противоточные выщелачивание и промывка, фильтрация, отгонка и абсорбция аммиака, сушка, прокаливание и т. д. — являются сравнительно простыми и обычными и не представляют серьезных технических проблем.

Особенности заводов для переработки латеритовых руд. Как следует из схем 1, 2 и 3, для переработки латеритовых руд требуется значительно большее количество технологического оборудования, чем для переработки сульфидных концентратов. Это объясняется более низким содержанием никеля в латеритовых рудах. На операциях сульфидирования и окисления при переработке латеритовых руд требуются четыре технологические цепочки, в то время как для переработки сульфидных концентратов достаточно одной цепочки. Некоторые из важных особенностей проектов заводов в целом состоят в следующем:

1. Давление подаваемой для переработки исходной пульпы оказывается достаточным для транспортировки пульпы с одной операции на другую без применения промежуточных подкачивающих насосов. Давление исходной пульпы используют для продавливания ее вплоть до операции цементации.

2. Для обеспечения максимальной тепловой эффективности процесса и сокращения затрат на топливо, пар, образующийся при вскипании пульпы и получаемый в результате ее газового охлаждения, а также конденсат используют, где это возможно, для подогрева пульпы и производства энергии.

3. Кек после аммиачного выщелачивания возвращают на сульфидирование или цементацию с целью извлечения никеля и кобальта, а также использование железного порошка. Хвостовую пульпу после магнитной сепарации направляют в отвал. Общее извлечение никеля из латеритовых руд составляет около 94%, извлечение никеля и меди из сульфидных концентратов — около 93%.

4. Аммиак и двуокись углерода извлекаются и возвращаются в процесс соответственно на 99 и 92%. Остальное количество теряется с отработанными растворами.

5. В состав вспомогательных установок и оборудования входят кислородная установка, установка для получения водорода из нефти, установка для получения порошкообразного металлического железа, турбогенератор для производства энергии из получаемого пара, хранилище аммиака, системы для получения и распределения электроэнергии, пара, воды.

Конструкционные материалы. Ниже перечисляются конструкционные материалы, предлагаемые для изготовления различного оборудования.

1. Подогрев пульпы и сульфидирование. Из-за возможного образования серной кислоты оборудование для подогрева пульпы и сульфидирования изготавливают из углеродистой стали, футерованной нержавеющей сталью марки 316. Насосы изготавливают из нержавеющей стали со специальными резиновыми диафрагмами, как это указывалось ранее.

2. Окисление, гидролиз и нейтрализация. Из-за образования большого количества серной кислоты, высоких температур и давлений автоклавы для данных операций рекомендуется изготавливать из углеродистой стали, футерованной титаном. Охладители-конденсаторы должны иметь титановые трубы и стальные кожухи. Насосы изготавливают из титана с резиновыми диафрагмами.

3. Цементация. Из-за присутствия в газовой фазе водорода титан не рекомендуется в качестве футеровочного материала, так как он может стать хрупким. При отсутствии в жидкой фазе пульпы хлоридов в качестве футеровочного материала может быть использована нержавеющая сталь марки 316. Если для технологических целей используется вода, содержащая хлориды, то нержавеющая сталь марки 316 непригодна и в качестве футеровочного материала должен использоваться титано-палладиевый сплав, стойкий в присутствии ионов хлорида при низких значениях pH и не обладающий водородной хрупкостью при высоких температурах и давлениях. Насосы также должны быть изготовлены соответственно из нержавеющей стали марки 316 или титанопалладиевого сплава. Оборудование, в котором газовая фаза не содержит водорода, например камеры вскипания пульпы, чаны для хранения пульпы и т. д., может быть изготовлено из нержавеющей стали марки 316 или титана в зависимости от того, отсутствует или присутствует хлорид в жидкой фазе.

4. Другие технологические операции. При переработке цементного никеля методом аммиачно-карбонатного выщелачивания может быть использовано оборудование из углеродистой стали вплоть до операции получения основного карбоната никеля. Печи для сушки, прокаливания и восстановления изготавливают из нержавеющей стали во избежание загрязнения чистого товарного никелевого порошка. В системе регенерации аммиака трубы конденсаторов-абсорберов изготавливают из алюминия.

Технико-экономические показатели технологической схемы

Основными факторами, которые влияют на экономические показатели схемы при переработке латеритовых руд, помимо места расположения завода, являются следующие: стоимость заводского оборудования; стоимость добычи латеритовых руд; расход элементарной серы и ее стоимость; стоимость кислорода; достигаемая тепловая эффективность процессов и стоимость топливной нефти; стоимость железного порошка, производимого на месте или покупаемого со стороны; степень извлечения никеля; чистота получаемого никеля.

При переработке сульфидных концентратов такими факторами являются: стоимость заводского оборудования, сульфидного концентрата (собственного производства или покупного), нейтрализующего реагента (окись магния или более дешевые нейтрализаторы), кислорода; топливной нефти, железного порошка; достигаемая тепловая эффективность процессов; степень извлечения никеля и меди; чистота получаемого никеля.

Предварительную экономическую оценку технологической схемы производили применительно к переработке латеритов из Филиппин и сульфидных концентратов из Западной Австралии. Состав латеритовых руд, %: 1,7 Ni; 0,09 Co; 28,6 Fe; 0,9 Al; 19,0 SiO_2; 9,7% Mg, остальное — прочие элементы, Состав сульфидных концентратов, %: 5,54 Ni; 0, 71 Cu; 22,96 S; 6,91 SiO_2; 2,36 Mg, остальное — прочие элементы.

Ниже приведены ориентировочные капитальные затраты, млн. долл. на заводе производительностью примерно 22, 7 тыс. т никеля в год (латеритовые руды) и 24,1 тыс. т (сульфидные

концентраты) из сырья указанного выше состава по предлагаемой технологической схеме:

Статья затрат	Латеритовые руды	Сульфидные концентраты
Горное оборудование	13	Не вкл.
Оборудование для основных технологических процессов (сульфидирование, окисление, цементация никеля и меди, магнитная сепарация)	30	22
Аммиачное выщелачивание и восстановление никеля	4	4
Вспомогательное оборудование (установки для производства кислорода и водорода, электростанция, хвостовое хозяйство, водопровод, паро- и газопроводы, электропроводка)	42	23
Жилой поселок и вспомогательные здания	7	11
Портовое хозяйство	14	Не требуется
Всего...	110	60

Ниже приведены прямые производственные затраты на получение 22,7 тыс. т в год металлического никелевого порошка из филиппинской латеритовой никелевой руды.

Статья затрат	Долл/кг	% от общих затрат
Элементарная сера	0,233	30,6
Топливная нефть	0,130	17,1
Железная руда	0,053	6,9
Производственные рабочие и инженерно-технический персонал	0,088	11,6
Прочие	0,257	33,8
Всего...	0,761	100,0

Прямые производственные затраты на получение 24,1 тыс. т в год металлического никелевого порошка из западноавстралийского сульфидного никелевого концентрата следующие:

Статья затрат	Долл/кг	% от общих затрат
Сульфидный концентрат	0,317	34,6
Топливная нефть	0,097	10,6
Железный порошок	0,084	9,1
Окись магния	0,167	18,3
Производственные рабочие и инженерно-технический персонал	0,150	16,3
Прочие	0,101	11,1
Всего...	0,916	100,0

Выводы

Научно-исследовательские работы, укрупненные испытания и технико-экономические показатели технологической схемы переработки латеритовых никелевых руд и сульфидных никелевых концентратов с применением автоклавных процессов выщелачивания и цементации свидетельствуют о ее перспективности. Технологические показатели переработки конкретных руд и концентратов по рассматриваемой технологической схеме могут быть получены на существующей укрупненной установке.

На основании технико-экономической проработки может быть принято решение о создании более крупной полупромышленной опытной установки, которая, как полагают авторы, имеет важное значение для подтверждения технических и экономических критериев любого предлагаемого промышленного предприятия.

Специальные технические решения, разработанные при проектной проработке рассматриваемой технологической схемы, должны также найти применение в других процессах при повышенных давлениях, использующих подобные технологические операции.

Список литературы

1. Seidel D. C., Fitzhugh E. F. — «Min. Eng.», 1968, April, p. 80—86.
2. Fitzhugh E. F., Seidel D. C. Nickel Cementation, Transactions Soc. of Min. Engr's, Dec. 1967, p. 380—386.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА

К. Р. Меригольд, Р. Б. Суддерт[1] (*C. R. Merigold, R. B. Sudderth*)

Основные запасы никеля в мире представлены латеритовыми рудами, содержащими обычно менее 1,5% никеля. В последние годы экономические условия переработки рудного сырья, в особенности бедного, значительно изменились: возникла необходимость повышения прибылей, повысились налоги, возросли производственные затраты, стоимость сырья и транспортировки.

Одновременно с экономическими трудностями возникли проблемы защиты окружающей среды от загрязнений. Однако спрос на чистый металл постоянно увеличивается. Все эти обстоятельства привели к развитию широких исследовательских программ, направленных на отыскание новых методов извлечения никеля. Новые методы должны удовлетворить техническим и экономическим требованиям, которые возникнут в будущем. Фирма «Дженерал миллс кемикалз» направила свои усилия на разработку для никелевой промышленности технологии жидкостного ионного обмена.

[1] Фирма «Дженерал миллз кемикалз», Тьюксон, штат Аризона, США.

Изучено несколько методов извлечения никеля из окисных руд, в том числе гидрометаллургические или комбинированные методы с применением гидрометаллургии, пирометаллургии и газовой металлургии [1]. К гидрометаллургическим методам относится выщелачивание азотной, серной или соляной кислотами. Вероятно, наиболее известным процессом из числа процессов, достигших стадии промышленного применения, является метод восстановительного обжига с последующим аммиачным выщелачиванием. Согласно расчетам, производство никеля восстановительным обжигом с аммиачным выщелачиванием (или карбонилированием) в 1975 г. должно составить 500 тыс. т в год [2].

Лабораторные исследования и экономические расчеты показали, что для извлечения никеля и других ценных металлов, содержащихся обычно в растворах после выщелачивания аммиаком и карбонатом аммония, очень перспективным может оказаться метод жидкостного ионного обмена. Общий процесс, т. е. сочетание жидкостного ионного обмена и электроосаждения, экономически выгоден, технически осуществим и удовлетворяет нормам охраны окружающей среды. Все технологические растворы оборачиваются, за исключением небольшого или периодического вывода. Затраты на доукрепление растворов реагентами для выщелачивания минимальны. Металлический никель можно получать непосредственно вблизи горных разработок, если в наличии имеются источники электроэнергии. Большая часть проектируемых или строящихся заводов рассчитана не на производство металлического никеля, а на продажу концентрата. Применение метода жидкостного ионного обмена с электроосаждением позволяет разрешить экономические трудности, связанные с транспортировкой, пошлинами и т. д.

Применение недавно разработанных нерастворимых металлических анодов или новых методов электроосаждения позволяет получать катодный никель, по качеству не уступающий или даже превосходящий металл после электрорафинирования. Можно полагать, что общие затраты на производство чистого металла будут меньше, чем в настоящее время. Ввиду этих основных достоинств метод жидкостного ионного обмена и электроосаждения для производства никеля и сопутствующих металлов уже нельзя игнорировать.

В данном докладе освещается исследовательская работа, целью которой было использование метода жидкостного ионного обмена для переработки различных растворов после аммиачного выщелачивания руды и определение оптимального способа извлечения никеля, отделения никеля от других экстрагируемых металлов, встречающихся обычно в растворах, концентрирования никеля и подготовку его для электроосаждения. В задачу исследования не входили изучение существующих или поиск новых методов выщелачивания или электроосаждения.

Селективность реагентов

Поскольку руды тех или иных месторождений различаются между собой, соответствующие методы обжига и выщелачивания также имеют определенные различия. Содержание никеля в руде, режимы обжига и выщелачивания определяют концентрацию аммиака, никеля и примесей других металлов в растворах после выщелачивания.

Для исследования были выбраны несколько типичных растворов. Нужно было приготовить искусственные растворы, примерно соответствующие таким растворам после выщелачивания, и каждый из них исследовать отдельно. Искусственные растворы содержали только металлы, принимающие участие в экстракционном процессе, и не содержали неэкстрагируемые примеси, остающиеся в рафинате.

Для исследования выбрали экстрагент LIX-64N. Этот экстрагент опробован при извлечении меди из слабокислых и аммиачных растворов после выщелачивания. Его успешно испытали в нескольких лабораторных и полупромышленных работах и применяют в нескольких промышленных процессах. Кроме этого, исследовательские лаборатории в Тьюксоне продолжают искать новое применение этому экстрагенту. Оказалось, что он наиболее эффективен для извлечения никеля из растворов после выщелачивания. В этом новом качестве экстрагент уже успешно использован в промышленном масштабе фирмой S.E.C. [3].

В первом эксперименте требовалось определить селективность извлечения никеля экстрагентом LIX-64N из сложного по составу раствора. Нужно было выяснить, извлечение каких металлов следует рассматривать в дальнейшем.

Органический раствор, содержащий 100 г LIX-64N на 1 л растворителя, приводили в контакт с водным раствором при различных их соотношениях. Соотношения фаз отвечали условиям экстракции и реэкстракции. Результаты опыта представлены в табл. 1. Как следует из данных табл. 1, кроме никеля, в органический раствор преимущественно переходит железо. Растворимость закисного железа зависит от концентрации кислых ионов, присутствующих в сочетании с двухвалентным катионным комплексом.

В карбонатных системах для раствора, содержащего 138 г/л растворенных солей, отмечена растворимость $Fe(OH)_2$, равная 2% [4]. Если раствор разбавлен, аммиак замещается водой и железо становится нерастворимым. Поскольку LIX-64N не экстрагирует восстановленное железо и большая часть схем выщелачивания включает окисление с последующей фильтрацией, содержание железа в технологических водных растворах нужно довести до такого низкого уровня, чтобы оно не накапливалось при экстракции.

Отношение никеля и цинка в органическом растворе после экстракции составляет 6000 : 1. При таком соотношении накоп-

Таблица 1

СЕЛЕКТИВНОСТЬ LIX-64N ДЛЯ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

Металл	Исходная концентрация, г/л	Концентрация в органической фазе, г/л, при отношении в : о		
		2 : 1	4 : 1	6 : 1
Ni	10,2	2,67	2,56	2,51
Fe^{3+}	0,003	0,0058	0,0105	0,0147
Mo	1,10	0,0004	0,0004	0,0005
Mn	0,01	0,0060	0,0060	0,0088
Zn	0,362	0,0003	0,0004	0,00045
Cr^{3+}	0,0006	0,00001	0,00001	0,00003
Co^{2+}	0,466	0,204	0,316	0,383

Примечание. pH раствора составляет 9,2.

ление цинка можно предотвратить сбрасыванием небольшой части раствора, если содержание цинка не будет регулироваться естественными факторами, например выводом в катодный металл, выводом из ванн вместе с образующимся в них туманом и т. д. Однако роль цинка в технологической схеме может зависеть от отношения Ni : Zn в растворе после выщелачивания.

Если говорить о системе аммиак—карбонат аммония, следует упомянуть о том, что как говорилось выше, LIX-64N не экстрагирует Co^{3+}, но экстрагирует Co^{2+}. Поскольку поведение кобальта по отношению к экстрагентам типа LIX было ранее изучено недостаточно, рассмотрение этого вопроса было включено в исследование.

Медь экстрагируется LIX-64N, поэтому изучали ее поведение в присутствии никеля. Предварительные опыты показали, что медь экстрагируется лучше никеля и это позволило надеяться на селективность реэкстракции. Последующими опытами установлено, что коэффициенты разделения могут быть улучшены в результате селективной промывки или реэкстракции. Возможны различные варианты технологической схемы и в зависимости от соотношения никеля и меди в растворе после выщелачивания можно проверить и выбрать любой из этих вариантов.

В результате указанных предварительных экспериментов была выработана следующая программа исследований:

1) экстракция никеля из растворов, содержащих кобальт;

2) раздельное выделение никеля и меди из растворов с высоким отношением Ni : Cu;

3) раздельное выделение никеля и меди из растворов с примерно равным содержанием никеля и меди;

4) раздельное выделение никеля и меди из растворов с малым отношением Ni : Cu.

Состав модельных растворов для исследования был выбран близким к составу раствора после выщелачивания завода «Никаро»:

	Ni	Co	NH_3	CO_2
Раствор завода «Никаро», г/л	12	0,17	65	35
Модельный раствор, г/л	11,7—14,0	0—0,92	40	21—39

В некоторых случаях для выявления возможного побочного эффекта увеличивали концентрацию кобальта.

Химизм экстракции. LIX-64N в растворе керосина может экстрагировать приблизительно 0,26 г/л никеля на каждый объемный процент реагента. Изменение емкости насыщения либо в сторону повышения, либо в сторону уменьшения зависит от содержания аммиака в растворе. При экстракции происходит реакция

$$Ni(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-_{aq} + 2RH_{org} + 2H_2O \rightleftarrows R_2Ni_{org} + 4NH_4OH_{aq}.$$

Из данного уравнения следует, что LIX-64N насыщается только ионами металла и полностью регенерирует аммиак и двуокись углерода, после чего раствор можно возвращать на стадии выщелачивания.

Экстракция никеля. При концентрации аммиака 25% (объемн.), принятой для модельных растворов, раствор LIX-64N может быть насыщен никелем до концентрации 6,5 г/л. Для полного извлечения никеля при минимальном числе стадий экстракции соотношение потоков органической и водной фаз выбрали таким, чтобы насыщение органической фазы составляло 85—90% от максимального. Если содержание никеля в растворе достигало 14 г/л, то при соотношении фаз 2,5 : 1 сбросной рафинат получали за две стадии экстракции. Типичная диаграмма экстракции приведена на рис. 1. При определении числа стадий и степени извлечения никеля и т. д. кобальт в растворах отсутствовал.

Реэкстракция никеля. Реэкстракция никеля из раствора LIX-64N достигалась с помощью более слабой кислоты по сравнению с кислотой, необходимой для реэкстракции меди. Высоких скоростей перехода никеля из органической фазы достигали в том случае, если pH раствора продукта находился в пределах, принятых для электроосаждения, т. е. 1,8—4,0 [5]. Поскольку испытание метода электроосаждения не входило в задачу исследования, использовали модельный раствор, соответствующий отработанному электролиту. Раствор содержал 50 г/л Ni и 24 г/л H_2SO_4, в то время как водный раствор после реэкстракции содержал 60—65 г/л никеля и $<1{,}0$—1,5 г/л серной кислоты. В соответствии с условиями многих процессов электроосаждения в растворе содержалась борная кислота (15 г/л), но она не влияла на химизм экстракции жидким ионообменником.

Рекомендуются три или четыре стадии реэкстракции в зависимости от необходимого pH электролита и необходимой степени реэкстракции. При исследовании реэкстракцию осуществляли в три стадии; типичная диаграмма реэкстракции представлена на рис. 2. В табл. 2 приведены данные экстракции и реэкстракции никеля. Необходимое время перемешивания как для экстракции, так и для реэкстракции составляло около 2 мин. Скорость расслоения фаз зависела от концентрации реагирующих веществ и от соотношения аммиак — двуокись углерода в исходном растворе. Для каждой пары исходного раствора

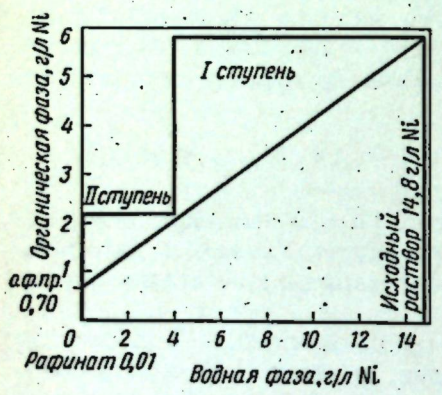


Рис. 1. Диаграмма экстракции никеля

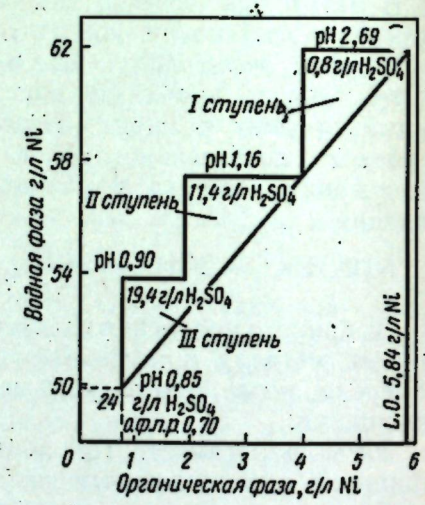


Рис. 2. Диаграмма реэкстракции никеля

и органического раствора определяли скорость разделения фаз и в соответствии с этим рассчитывали размер отстойников.

Экстракция кобальта. Если кобальт находится в виде кобальтиамминкарбонатного комплекса, он не экстрагируется LIX-64N. Однако в исходном технологическом растворе кобальт может находиться в виде одного или нескольких комплексных соединений. Предполагается, что кобальт в присутствии избытка NH_4OH находится в виде кобальтиаммингидроксильного комплекса. В присутствии избытка аммиака кобальт экстрагируется очень плохо. Из модельного раствора, содержащего 40 г/л NH_3 и 21 г/л CO_2, при pH = 9,4 в органический раствор с 25% (объемн.) LIX-64N экстрагируется лишь 0,0005 г/л Co, что соответствует степени насыщения реагента $2 \cdot 10^{-6}$%.

В табл. 3 приведены данные анализа водной и органической фаз для описываемой системы, а на рис. 3 и 4— диаграммы экстракции и реэкстракции кобальта.

Для определения параметров процесса при повышенном содержании карбоната приготовляли новый исходный раствор, содержащий 11,7 г/л Ni; 0,85 г/л Co; 40 г/л NH_3; 39 г/л CO_2; pH = = 9,25.

Таблица 2

СОСТАВ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИИ И РЕЭКСТРАКЦИИ НИКЕЛЯ

Раствор	Ni, г/л	H_2SO_4, г/л	pH	Органическая фаза Ni, г/л
Исходный раствор	14,8	—	—	—
Экстракция:				
№ 1 (н. о. ф.)	4,0	—	—	5,84
№ 2 (рафинат)	0,01	—	—	2,22
О. э.	49,6	24,0	0,85	—
Реэкстракция:				
№ 3 (о. ф. п. р.)	53,8	19,4	0,90	0,70
№ 2	57,5	11,4	1,16	1,90
Реэкстракция № 1 (б. э.)	62,0	0,8	2,69	3,95

Примечание. Н. о. ф — насыщенная органическая фаза; о. ф. п. р.— органическая фаза после реэстракции; б. э.— богатый электролит; о. э— отработанный электролит.

Таблица 3

СОСТАВ РАСТВОРОВ СХЕМЫ ЭКСТРАКЦИИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Раствор	Водная фаза				Органическая фаза	
	Ni, г/л	Co, г/л	H_2SO_4, г/л	pH	Ni, г/л	Co, г/л
Исходный электролит	12,4	0,92	—	—	—	—
Экстракция:						
№ 1 (н. о. ф.)	1,5	—	—	—	5,70	0,002
№ 2 (рафинат)	Не обн.	—	—	—	1,19	—
О. э.	50,6	—	24,0	0,83	—	—
Реэкстракция:						
№ 3 (о. ф. п. р.)	54,0	—	21,3	0,86	0,38	—
№ 2	58,0	—	16,2	1,00	1,28	—
№ 1 (богатый электролит)	66,0	—	1,36	2,24	2,79	—

Примечания: 1. Извлечение 100%.
2. Перенос с органической фазой (н. о. ф.— о. ф. п. э.)/н. о. ф. = 93.2%.

Этот раствор с соотношением $CO_2 : NH_3 = 1 : 1$ использовали для 24 операций экстракции с одной и той же порцией органического раствора. Дополнительного увеличения концентрации кобальта в органической фазе замечено не было.

Извлечение кобальта из органической фазы. Восстановленный кобальт в заметном количестве переходит в органическую фазу, после чего он очень трудно реэкстрагируется обычными методами. Если кобальт не извлечь из органической фазы, он будет заполнять ионообменные места, и эффективность экстракции посте-

пенно снизится. Хотя растворы после выщелачивания аммиаком обожженных в восстановительных условиях руд обычно окисляются перед дальнейшей переработкой, обеспечить 100%-ное окисление кобальта трудно. Следовательно, нужно найти метод извлечения кобальта из органической фазы и лишь после этого рекомендовать метод экстракции для технологического применения.

Один из методов извлечения кобальта, разработанный исследовательскими лабораториями фирмы «Дженерал миллс кемикалз», заключается в осаждении кобальта в виде сульфида

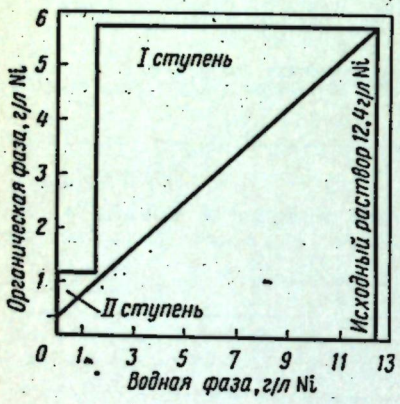


Рис. 3. Диаграмма экстракции никеля из раствора, содержащего кобальт. Никель в рафинате не обнаружен

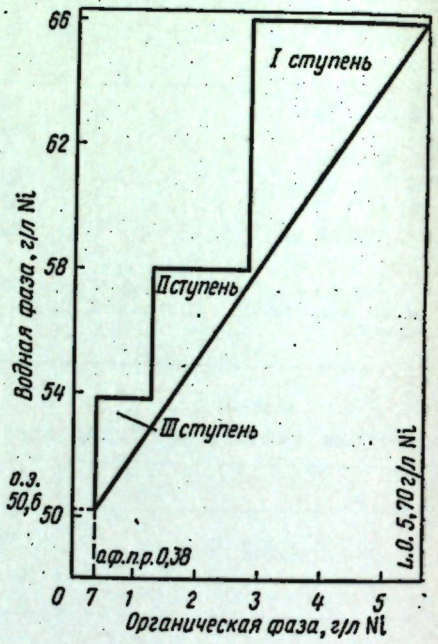


Рис. 4. Диаграмма реэкстракции никеля из органического раствора (рис. 3)

непосредственно из органической фазы. Сероводород — наиболее эффективный реагент для извлечения кобальта из органической фазы, он извлекает более 99% кобальта. Другой метод извлечения кобальта осуществляют с помощью водного раствора сульфида натрия в обычных смесителях-отстойниках. Оба эти метода рекомендуются только для поддержания низкой концентрации кобальта в органической фазе, т. е. для обеспечения максимальной доступной для никеля емкости. Для извлечения кобальта эти методы не рекомендуются. Можно предложить, например, отгонку аммиака из рафината и осаждение кобальта сероводородом. Аммиак можно использовать для выщелачивания. Может оказаться пригодным также метод цементации кобальта на никелевом порошке [6].

Как уже говорилось выше, из растворов с отношением $NH_3 : CO_2 > 1 : 1$, содержащих избыток H_2O_2 в качестве окислителя, кобальт переходит в органическую фазу в количестве $2 \cdot 10^{-6}$%

за каждый оборот органического раствора. Если содержание кобальта в органической фазе повысится до 0,20 г/л, расход органического раствора будет равен 1000 усл. ед., то для поддержания такой концентрации кобальта нужно выводить 0,1 усл. ед. органической фазы. Выведенный из цикла органический раствор направляют в закрытую камеру, куда при нормальном давлении и обычной температуре поступает газообраз-

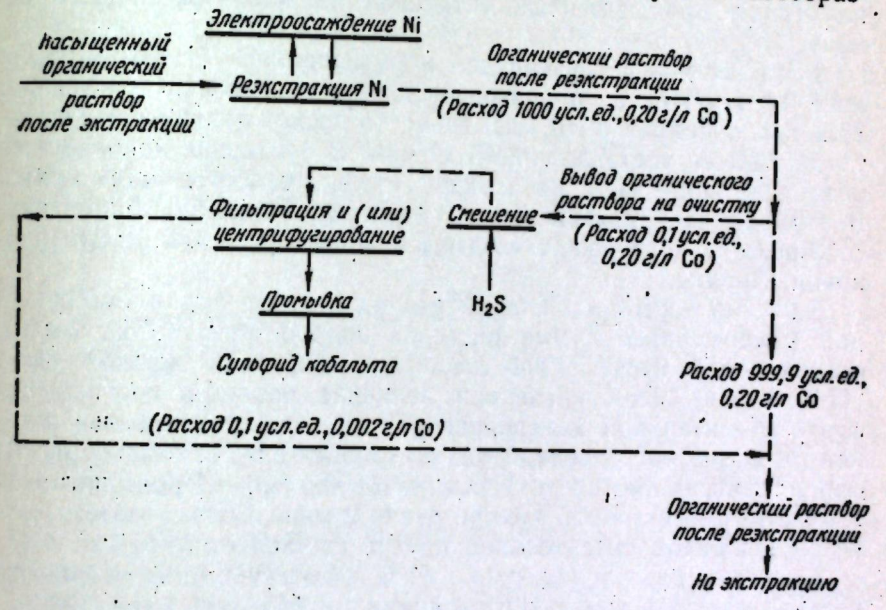


Рис. 5. Удаление кобальта из LIX-64N с целью очистки органического раствора

ный сероводород. Необходимое время пребывания раствора в камере 3 мин; из камеры раствор фильтруют или центрифугируют и затем присоединяют к органическому раствору после реэкстракции. Осадок можно промыть и извлечь в качестве товарного продукта. На рис. 5 приведена схема этого процесса. Если окисление химическими добавками нежелательно, и если отношение $NH_3 : CO_2$ для некоторых систем должно превышать 1 : 1, то в этих случаях содержание кобальта в органической фазе может оказаться более высоким.

Экономический расчет метода извлечения никеля

Целью исследования было отыскание экономически выгодного метода извлечения. Экономические расчеты сделали для установки производительностью 27,5 тыс. т никеля в год. Для расчетов приняли 100%-ное извлечение никеля и 100%-ное отделение никеля от кобальта. Суммарные затраты на процесс жидкостного ионного обмена, включающие капитальные вложения и эксплуатационные затраты, составили менее 6 центов на 1 кг получен-

ного никеля. Эти затраты подсчитаны при условии извлечения только никеля, возможное извлечение кобальта не учитывали.

В работах [7—9] были рассмотрены принципы проектирования экстракционных установок, поэтому авторы доклада не рассматривают этот вопрос. Для экономических расчетов использовали параметры установки, определенные по результатам лабораторных исследований, и данные, полученные на основе опыта эксплуатации промышленных установок жидкостного ионного обмена.

Если исходный раствор для промышленной установки содержит 14 г/л Ni, а производительность установки составляет 27,5 тыс. т никеля в год (360 дней), то расход органического раствора должен составлять 3,15 м³/мин. В установке используется оборот водной фазы на каждой стадии смесителя-отстойника. В этом случае размеры камер смесителя-отстойника будут наибольшими, т. е. в расчет введены максимальные для такой установки затраты.

Экстракция. Общий расход жидких фаз в смесительной камере равен сумме расходов водной фазы (3150 л/мин), органической фазы (7904 л/мин) и оборотной жидкой фазы (4743 л/мин). При указанной величине расходов соотношение фаз в смесительной камере равно 1 : 1, хотя соотношение потоков органической и водной фаз составляет 2,5 : 1. Общий расход фаз в каждом смесителе равен ~ 15800 л/мин. Время контакта в каждой смесительной камере равно 2 мин, поэтому объем жидкости в каждой смесительной камере составляет 31 616 л.

Скорость разделения равна 81,5 л/(мин·м²), при указанном расходе площадь каждого отстойника должна быть равна 388 м². Для осуществления процесса требуются две ступени смесителя-отстойника.

Реэкстракция. Общий расход жидкости в реэкстракционном смесителе также равен сумме расходов отдельных потоков, т. е. органического потока (7904 л/мин), обедненного электролита (4118 л/мин) и водного оборотного потока (3952 л/мин). Время контакта при смещении и время отстаивания — такие же, как на стадиях экстракции. Таким образом, для осуществления процесса требуется трехступенчатый смеситель-отстойник.

Обслуживание. Поскольку работой установки управляют приборы автоматизации, для ее обслуживания требуется всего 4 человека, т. е. 1 человек в смену и мастер. На лабораторное обслуживание требуется ~0,5 чел/день. Затраты на электроэнергию, запасные части и ремонт отнесены равномерно ко всем заводским затратам.

Состав и расход растворов приведены в табл. 4. Схема процесса приведена на рис. 6.

Схема включает также очистку органического раствора от кобальта. Установка для этой операции может не потребоваться, но случайные загрузки возможны в любой промышленной установке, поэтому резервную производственную площадь всегда следует предусмотреть.

Таблица 4

СОСТАВ И РАСХОД РАСТВОРОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ НИКЕЛЯ.

Номер позиции на рис. 6	Тип раствора	Расход *		Содержание, г/л				
		водная фаза	органическая фаза	Ni	Co	NH_3	CO_3	H_2SO_4
1	Исходный раствор	835	—	14	1	40	64	—
2	Оборотный рафинат	835	—	Не обн.	1	40	64	—
3	Выведение кобальта	Выведение из цикла	—	» »	1	40	64	—
4	Насыщенный органический раствор	—	2088	6,00	—	—	—	—
5	Органический раствор после реэкстракции	—	2088	0,40	—	—	—	—
6	То же	—	Выведение из цикла	0,40	—	—	—	—
7	Богатый электролит	1044	—	66	—	—	—	1,3
8	Отработанный электролит	1044	—	50	—	—	—	24

* В условных единицах.

Анализ затрат. Ниже приведены данные о капиталовложениях и эксплуатационных затратах на экстракцию никеля в расчете на килограмм никеля. Расчет сделан на основании опыта работы существующих промышленных экстракционных установок с учетом коэффициента масштабирования.

Статья расходов	Затраты
Единовременная загрузка органических веществ, тыс. долл:	
LIX-64N 188 м³	1023
керосин 580 м³	38
Всего	1061
Экстракционное оборудование, включая 5 ступеней экстрактора, трубы, насосы, баки, приборы и др., тыс. долл.	2000
Общая стоимость установки перед запуском, тыс. долл.	3061
Амортизация капитальных затрат, центы/кг никеля	1,9
Эксплуатационные затраты (рабочая сила, энергия, лабораторное обслуживание и т. д.), центы/кг никеля	2,4
В том числе компенсация потерь реагента	1,1
Всего	4,3

Примечание. Объем смесителей равен 83 м³, объем отстойников 620 м³.

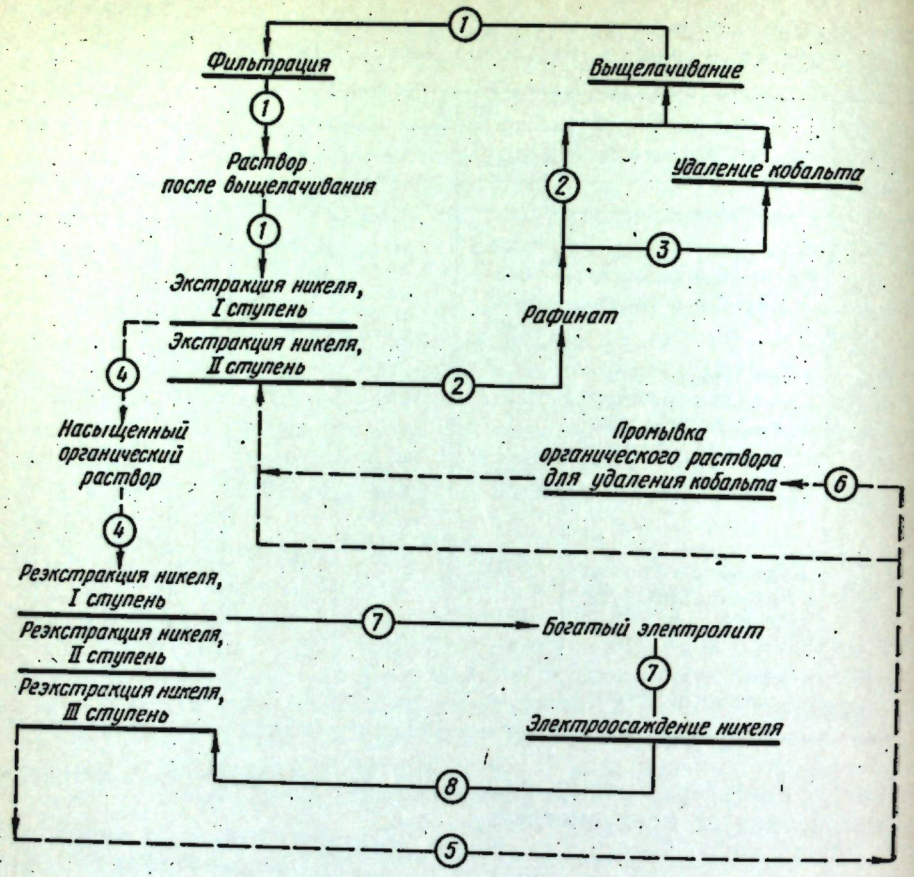


Рис. 6. Схема экстракции никеля

Разделение никеля и меди

Извлечение меди из аммиачных растворов с помощью экстрагента LIX-64N уже не является новым процессом [10]. Промышленная установка фирмы «Кэпитал вайр энд Кейбл» в настоящее время работает с производительностью 6,8 т катодной меди в сутки. Пущена еще одна опытная установка и начато несколько исследований. Эти исследовательские работы рассчитаны на переработку нескольких видов сырья: медного скрапа, цементационной меди, сульфидных концентратов и морских залежей.

Экстракцию никеля применяет на промышленной установке фирма S.E.C. (штат Техас). Завод производит 450 кг никеля в сутки (1800 кг меди в сутки). Это — первая промышленная установка в США по производству электролитического никеля. Приведенные данные свидетельствуют об экономической выгоде использования LIX-64N для извлечения металлов в небольших масштабах.

Многие аммиачные растворы после выщелачивания, годные для переработки бедных руд с помощью LIX-64N, содержат одновременно никель и медь. Вероятно, нет двух растворов, одинаковых по содержанию меди, никеля, аммиака и по их соотношениям. Было бы бесполезно пытаться исследовать все возможные вариации таких систем, поэтому следует сначала выработать основные принципы процессов извлечения, а затем применять их для конкретных систем.

Предварительные опыты позволили найти следующие особенности экстракционного процесса системы никель — медь — аммиак — карбонат:

1) LIX-64N экстрагирует лучше медь, чем никель;

2) крепкие аммиачно-аммонийные растворы с малым содержанием меди и никеля (рафинаты) могут вымывать никель из органической фазы, не извлекая из нее медь;

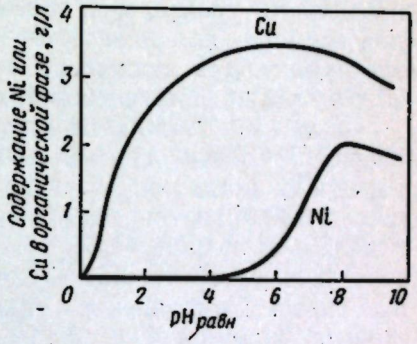


Рис. 7. Влияние pH на экстракцию никеля и кобальта

3) для реэкстракции меди из насыщенной органической фазы требуется относительно крепкий раствор кислоты, а для реэкстракции никеля достаточно слабого раствора кислоты;

4) медь экстрагируется из слабокислых растворов, никель не экстрагируется (рис. 7).

Эти особенности, использованные каждая в отдельности или в сочетаниях, обеспечивают разделение никеля и меди. Так, преимущественная экстракция меди дает возможность извлекать никель из органической фазы при условии, что максимальная емкость экстрагента использована полностью. Это явление называется эффектом вытеснения. Вторая особенность означает, что отработанные рафинаты, не содержащие меди и никеля, с высокой концентрацией аммиака могут вымывать никель из насыщенной двумя металлами органической фазы, т. е. для отмывки можно использовать тот же раствор, из которого ранее экстрагировали оба металла. Третья особенность указывает на возможность селективной реэкстракции, четвертая особенность — на возможность экстракции меди из никелевого электролита органическим раствором.

Установлено, что извлечение (минимальное содержание металла в рафинате) зависит, в частности, от степени насыщения экстракта (в процентах от максимального насыщения). Отношение концентраций меди и никеля в органической фазе должно зависеть не только от степени насыщения органической фазы, но и от отношения концентрации этих элементов в исходном водном растворе. Совместное действие этих двух факторов приводит

к тому, что схема экстракции и разделения, спроектированная для переработки какого-то конкретного раствора, не обязательно будет пригодна для переработки другого раствора. Поэтому авторы попытались прежде всего разработать общую схему для некоторого определенного состава раствора, а затем изменять эту схему в соответствии с изменениями состава растворов.

Необходимо было найти оптимальные условия извлечения обоих металлов с получением электролитов, которые содержали бы примеси на уровне, допустимом для электролитического выделения металла, или ниже этого уровня. По мнению специалистов, электролит для получения меди должен содержать не более 20 г/л никеля, а никелевый электролит — не более $2 \cdot 10^{-4}$% меди.

Опыт № 1. Модельный раствор содержал 10 г/л Ni и 5 г/л Cu. Предварительные опыты в делительных воронках и лабораторных аппаратах показали, что одна лишь экстракция не дает требуемых коэффициентов разделения. Совместная экстракция обоих металлов с последующей селективной реэкстракцией также не дает удовлетворительных результатов. Были испытаны различные способы вытеснения и промывки как отдельно, так и в различных комбинациях. Найденный удовлетворительный способ разделения показан на схеме (рис. 8). Схема затем была использована как основная для всех последующих опытов.

Опыт № 2. В соответствии с данными табл. 5 и схемой, приведенной на рис. 8, руду выщелачивали (включая сюда окисление), раствор фильтровали и подготавливали для экстракции *1*. Раствор содержал 34 г/л Ni, 2,9 г/л Cu, 100 г/л NH_3 и 100 г/л CO_3^{2-}. Медь экстрагировали раствором LIX-64N в керосине [10% (объемн.)]. В двух смесителях-отстойниках на этой стадии процесса достигалось достаточное насыщение органической фазы медью и первичное разделение меди и никеля. Рафинат после экстракции меди направляли на стадию экстракции никеля *2*. Насыщенную медью органическую фазу подвергали двустадийной промывке *3*. Если исходный раствор содержит избыток NH_3 (60 г/л), то в качестве промывного раствора можно использовать рафинат после экстракции никеля *4*. Если исходный раствор содержит менее 60 г/л NH_3, двустадийную промывку заменяли стадией вытеснения; в качестве водной фазы в этом случае можно использовать оборотный исходный раствор. В любом случае на этой стадии процесса происходит увеличение коэффициента разделения в органической фазе.

Органический раствор после насыщения и промывки *6* направляли в узел доводочной промывки, включающий две стадии. В качестве водной фазы здесь применяли разбавленную серную кислоту, смешение производили при pH = 1,0÷2,0 *7*. Этот раствор частично шел в оборот, а выделенный поток присоединяли к никелевому электролиту *10*. Органическую фазу *11* после окончательной промывки направляли на реэкстракцию меди, а полученный раствор меди — на электроосаждение.

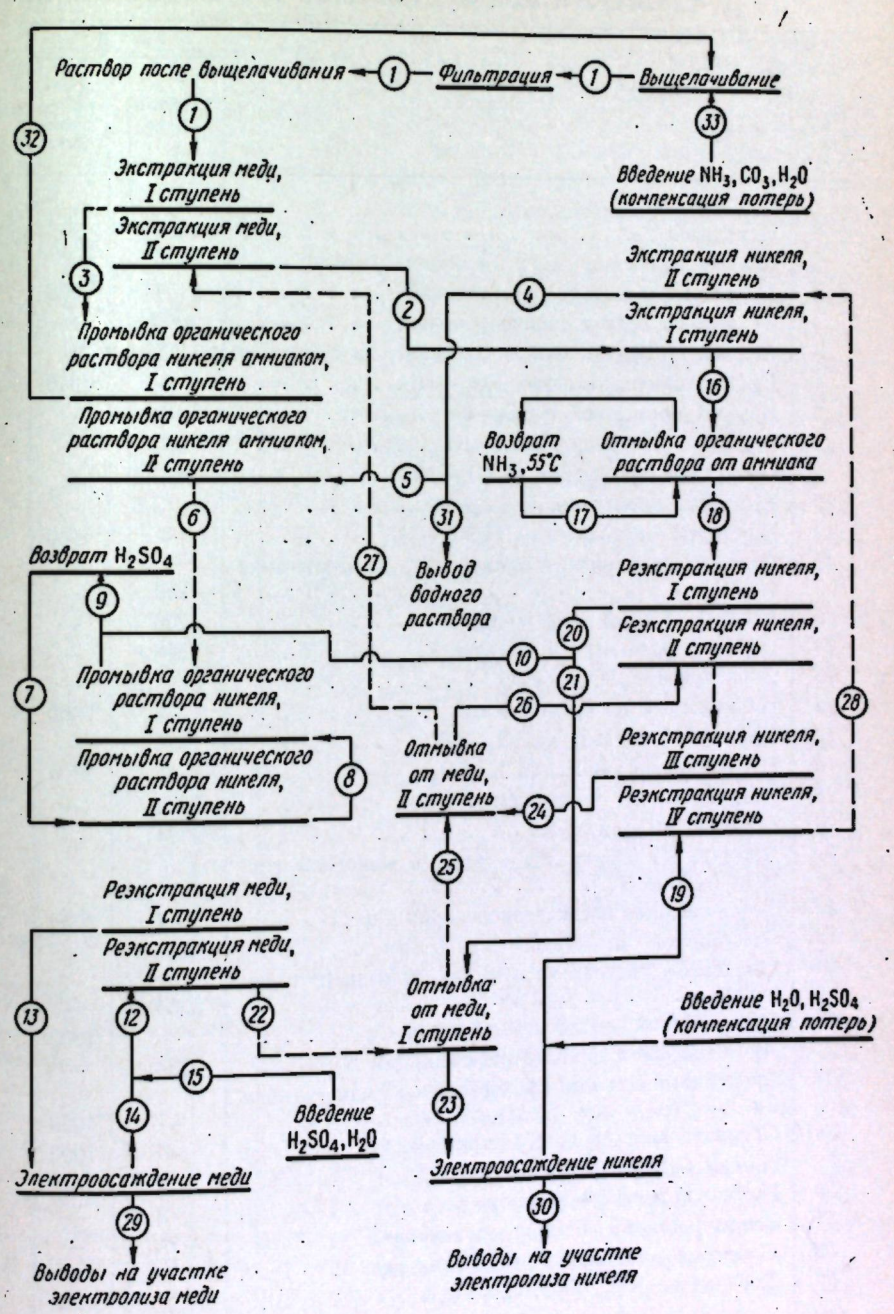


Рис. 8. Схема процесса извлечения никеля и кобальта

СОСТАВ И РАСХОДЫ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ НИКЕЛЯ

Номер позиции на рис. 8	Тип раствора	Расход *		pH
		водная фаза	органическая фаза	
1	Исходный	1000	—	~9,5
2	Обедненный медью и богатый никелем рафинат	1000	—	~9,5
3	Насыщенный медью, органический	—	1000	—
4	Бедный по меди и никелю рафинат	1000	—	~9,5
5	Бедный по меди и никелю рафинат, на промывку	976	—	~9,5
6	Промытый органический NH_3—Ni	—	1000	—
7	Водный промывной H_2SO_4—Ni	1000	—	1,0
8	Водный промывной H_2SO_4—Ni	1000	—	1,1
9	Оборотный промывной H_2SO_4—Ni	996,5	—	1,2
10	Выводной промывной H_2SO_4—Ni	3,5	—	1,2
11	Промытый органический H_2SO_4—Ni	—	1000	—
12	Отработанный медный электролит, на извлечение меди	250	—	—
13	Богатый медный электролит	250	—	—
14	Отработанный медный электролит	248,8	—	—
15	Добавление $H_2SO_4 + H_2O$	1,2	—	—
16	Насыщенный Ni органический	—	7000	0,62
17	Промывной водный Na_2SO_4—NH_3	700	—	>7,0
18	Промытый органический Na_2SO_4—NH_3	—	7000	—
19	Обедненный Ni электролит	2334	—	0,50
20	Богатый Ni электролит	2334	—	4,1
21	Богатый Ni электролит + водный выводной раствор H_2SO_4—Ni	2337,5	—	40
22	Органический, после реэкстракции Cu	—	1000	—
23	Отмытый от Cu, богатый электролит	2337,5	—	3,5
24	Никелевый раствор на отмывку от меди (2-я ступень)	2334	—	1,45
25	Органический, после реэкстракции Cu	—	1000	—
26	Промытый от Cu, после реэкстракции Ni	2334	—	1,45
27	Органический, после окончательной реэкстракции Cu	—	1000	—
28	Органический, после реэкстракции Ni	—	7000	—
29	Потери медного раствора	1,2	—	—
30	Потери никелевого раствора	3,5	—	0,50
31	Вывод раствора после выщелачивания	24	—	9,5
32	Конечный рафинат на выщелачивание	976	—	9,5
33	Добавление NH_3, H_2O, CO_2	?	—	—

* В условных единицах.

Таблица 5

И КОБАЛЬТА (ОПЫТ № 2)

Содержание, г/л				
Cu	Ni	NH_3	CO_3^{2-}	H_2SO_4
2,90	34,0	100	100	—
0,15	33,2	100	100	—
3,16	0,85	—	—	—
0,01	0,05	100	100	—
0,01	0,05	100	100	—
3,16	0,36	—	—	—
14,3	97,8	—	—	—
14,3	97,8	—	—	—
14,3	97,8	—	—	—
14,3	97,8	—	—	—
3,11	0,018	—	—	—
30,5	18,2	—	—	150
42,06	18,3	—	—	~130
30,5	18,3	—	—	150
—	—	—	—	150
0,62	7,50	—	—	—
—	—	—	—	—
0,62	7,50	—	—	—
0,00	50	—	—	—
0,05	75	—	—	—
0,07	75	—	—	—
0,22	0,001	—	—	—
0,002	74,9	—	—	—
0,35	66	—	—	—
0,38	0,15	—	—	—
0,34	66,5	—	—	—
0,41	0,05	—	—	—
0,60	2,50	—	—	—
30,5	18,3	—	—	150
0,00	50	—	—	37
0,01	0,05	100	100	—
0,01	0,53	100	100	—
—	—	—	—	—

Рафинат, обедненный по меди (0,15 г/л Cu) и богатый по никелю (33,2 г/л Ni), получающийся после экстракции меди *20*, направляли на двустадийную экстракцию никеля раствором с 40% (объемн.) LIX-64N.

Здесь оставшаяся медь и весь никель переходили в органическую фазу. Оставшийся рафинат использовали для аммиачной промывки *4*. Насыщенную никелем органическую фазу направляли на промывку *16*. Органический раствор с 40% (объемн.) LIX-64N при контакте с водным раствором, содержащим много аммиака, способен экстрагировать аммиак. Во избежание переноса аммиака с органическим раствором в узел реэкстракции насыщенный никелем органический раствор промывали нагретым раствором *17*, содержащим 10 г/л Na_2SO_4 (см. рис. 8 и 9). Единственной целью выделения соли в этот раствор является расслаивание фаз. Вода поглощает аммиак из органической фазы, а затем при нагревании до 50—60° С аммиак улетучивается. Отогнанный аммиак может быть возвращен на стадию выщелачивания. Повышенная температура регулирует содержание аммиака в промывочном растворе таким образом, что раствор можно оборачивать без вывода или почти без вывода из цикла

Органический раствор, насыщенный никелем и отмытый от аммиака, подготовлен для реэкстракции *18*. Реэкстракцию производили в четыре стадии. Раствор после реэкстракции *19* обычно содержит ~50 г/л никеля и ~37 г/л H_2SO_4. Такой раствор можно считать типичным, однако возможны изменения состава. В опытах никелевый электролит содержал 75 г/л Ni и 0,05 г/л Cu, pH = 4,1 *20*. К этому раствору, как было указано выше, присоединяли

водный раствор *10*, полученный после промывки медного экстракта. Соотношение потоков было таким, что содержание меди в растворе *21* увеличивалось от 0,05 до 0,07 г/л. Необходимо отметить, что такое высокое содержание меди недопустимо для электроосаждения никеля. Однако pH данного раствора допускает повторную экстракцию меди без значительной экстракции никеля. Чтобы экстрагировать медь, органическую фазу, оставшуюся после реэкстракции меди *22*, приводили в контакт с никелевым электролитом *21*. В результате получали очищенный электролит, содержащий менее $2 \cdot 10^{-4}$% меди. Такая концентрация соответствовала поставленной задаче.

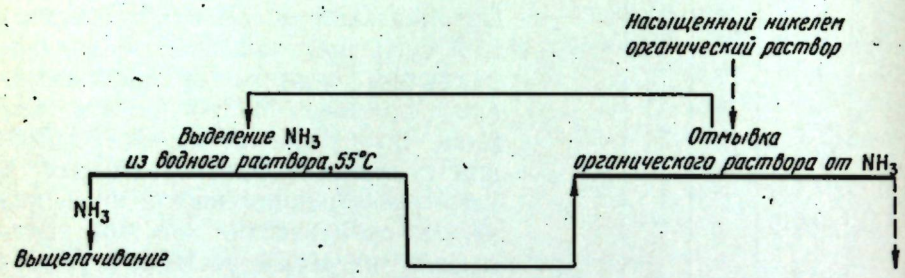


Рис. 9. Схема отмывки органического раствора LIX-64N от аммиака раствором сульфата натрия

Как следует из схемы, реэкстракция никеля производится в четыре стадии с различными равновесными значениями pH: на каждой стадии — от 0,50 до 4,1. В этих пределах pH медь может и реэкстрагироваться и снова переходить в органическую фазу, что может привести к ее накоплению в органическом растворе. Чтобы избежать этого накопления, между второй и третьей стадиями реэкстракции никеля вводят еще одну стадию экстракции меди — так называемую отмывку от меди (вторая ступень) *24*, *26*.

При постоянных равновесных условиях эта стадия играет очень незначительную роль, так как содержание меди в растворе мало. Данную операцию можно было бы заменить цементацией меди никелевой стружкой. Однако если концентрация кислоты на каждой стадии реэкстракции меди отклоняется от нормальной, содержание меди в потоке электролита может значительно возрасти, и тогда цементацией не удается удалить медь, в то время как стадия смесителя-отстойника успешно справится с этой задачей. На эту стадию направляют органический раствор с отмывки от меди первой ступени *25*. Органический раствор после контакта с никелевым электролитом направляют в узел экстракции меди *27*, замыкая цикл по меди. Органический раствор с четвертой стадии реэкстракции никеля *28* возвращают на экстракцию никеля. Таким образом, замыкается никелевый цикл.

На схеме (рис. 8) показан также вывод части растворов из ванн электроосаждения меди *29* и электроосаждения никеля *30*. Сброс растворов составляет 0,5% от общего расхода водных растворов. Эта величина соответствует обычным потерям растворов из-за неплотностей чанов и выноса растворов с катодами. Технически вывод медного электролита на уровне 0,5% требуется для поддержания концентрации никеля в электролите, равной 18,8 г/л (что также соответствует поставленной задаче). Если требуется поддерживать более низкое содержание никеля, вывод раствора следует увеличить.

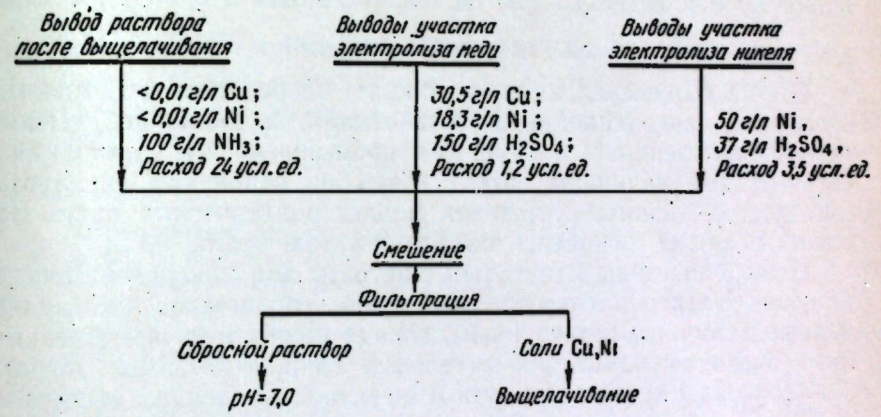


Рис. 10. Схема нейтрализации выводных растворов процесса экстракционного извлечения никеля и меди

Поскольку к никелевому электролиту добавляется вода из узла кислотной промывки медного раствора *10*, имеет место дебаланс по воде. Поэтому в реальных рабочих условиях может потребоваться бо́льший вывод растворов, нежели естественный вывод *30*, обычный для работающих электролитических ванн.

В рассматриваемом технологическом процессе с помощью экстракции извлекают только полезные компоненты, а рафинат возвращают на выщелачивание. При многократном обороте количество примесей в растворе после выщелачивания будет возрастать и в какое-то время потребуется вывод части оборотного раствора *31*. Поскольку сброс горнорудными предприятиями аммиачных растворов в землю или в водоемы запрещен и по экологическим соображениям, растворы перед выбросом должны быть нейтрализованы. Один из возможны способов нейтрализации — объединение кислого сброса *31* и обоих сбросов электролитов из медной *29* и никелевой *30* ванн (рис. 10). При соединении этих трех растворов в нужных соотношениях образуется смесь, содержащая соли металлов в виде осадков, пригодных для фильтрации и возврата в процесс, и раствор с pH $\approx$ 7,0, удаляемый в отходы.

Несмотря на то что рассмотренная технологическая схема сложнее, чем схема действующих в настоящее время экстракционных установок, предлагаемый процесс отвечает всем поставленным при исследовании задачам. Извлечение никеля и меди превышает 99,5%. Электролитические растворы получаются с достаточными коэффициентами разделения и при допустимых количествах примесей. Процесс отвечает также экологическим нормам. Ниже в соответствии с результатами эксперимента рассматриваются экономические аспекты технологического процесса. Затраты на производство металлов рассчитаны для завода с годовой производительностью 68 тыс. т никеля и 5,4 тыс. т меди.

Экономический расчет метода разделения никеля и меди

Фирма «Дженерал миллс кэмикалз» располагает несколькими опытными экстракционными установками, а также небольшими полупромышленными и крупными промышленными установками. Приведенные величины затрат взяты на основании эксплуатации экстракционных установок и электролитических ванн. Все расчеты затрат основаны на результатах опыта № 2.

Ниже приведены капитальные затраты для никелевого цикла, включая электролитическое осаждение. Возможно, что приведенные величины затрат на никелевые ванны неточны из-за малого опыта эксплуатации никелевых ванн. Указанные затраты (145 долл на 1 кг никеля в сутки) основаны на оценках экспертов.

Статья расходов	Затраты
Единовременная загрузка органических веществ, тыс. долл.:	
LIX	4894
керосин	92
Всего...	4986
Экстракционное оборудование, включая 7 ступеней экстрактора, трубы, насосы, баки, приборы и др., тыс. долл.	9 545
Электролитические ванны и выпрямители, тыс. долл.	30 600
Общая стоимость установки перед запуском, тыс. долл.	45 131
Амортизация капитальных затрат, центы/кг никеля	9,5

Следует иметь в виду, что в схеме перерабатываются очищенные оборотные электролиты, а не обычные загрязненные электролиты, переработка которых (затраты на рабочую силу и материалы) обходится дороже.

Ниже приведены эксплуатационные затраты для никелевой ветки схемы. Затраты на электроосаждение являются приближенными.

Статья	Затраты, центы/кг Ni
Рабочая сила:	
экстракция	0,11
электроосаждение	1,34
Энергия:	
экстракция	0,35
электроосаждение	2,83
Обслуживание, ремонт и т. д.	0,22
Химикаты:	
LIX-64N	0,33 *
керосин	0,02 *
кислота (компенсация вывода)	0,002
NH_3 (нейтрализация)	0,49
Общие эксплуатационные затраты	5,68
Общие капитальные затраты—амортизация	9,49
Общие затраты на извлечение никеля	15,17

* Рассчитано по общим потерям органической фазы в результате уноса с водной фазой 50 ч. на миллион.

Ниже приведены капиталовложения для медной ветки схемы.

Статья расходов	Затраты
Единовременная загрузка органических веществ, тыс. долл.:	
LIX-64N	189
керосин	21
Всего...	210
Экстракционное оборудование, включая 10 ступеней, трубы, насосы, тыс. долл.	1323
Электролитические ванны и выпрямители, тыс. долл.	1740
Общая стоимость установки, тыс. долл.	3273
Амортизация капитальных затрат при семилетнем сроке амортизации, центы/кг	8,1

Эксплуатационные затраты на медную ветку схемы следующие:

Статья	Затраты, центы/кг Cu
Рабочая сила:	
экстракция	0,71
электроосаждение	1,37
Энергия:	
экстракция	0,60
электроосаждение	1,85
Бойлер (электролит)	1,55
Административные расходы	1,99
Различное обслуживание, ремонт и т. д.	0,40
Химикаты:	
LIX-64N	1,55 *
керосин	0,15
кислота (компенсация потерь и вывода)	0,11
кислота (промывка)	0,64
Общие эксплуатационные затраты	10,92
Общие капиталовложения — амортизация	8,08
Общие затраты на извлечение меди	19,00

* Рассчитано по величине потерь (унос с водной фазой) 35 ч. на миллион.

Как следует из приведенных данных, суммарные капиталовложения для никелевой ветки составляют 0,95 долл., а эксплуатационные затраты — 0,57 долл. на 1 кг никеля. Суммарные затраты составляют 1,52 долл. на 1 кг никеля.

Таблица 6

СОСТАВ И РАСХОД РАСТВОРОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ (ОПЫТ № 3)

Номер позиции на рис. 8	Раствор	Расход *		pH	Содержание, г/л				
		водная фаза	органическая фаза		Cu	Ni	NH_3	CO_3	H_2SO_4
1	Исходный после выщелачивания	1000	—	~9,5	9,5	9,8	60	60	—
2	Бедный по Cu, богатый по Ni рафинат	1000	—	~9,5	0,074	9,056	60	60	—
3	Насыщенный Cu, органический	—	1130	—	8,43	0,72	—	—	—
5	Бедный по Cu и Ni рафинат, Ni — промывной раствор	976	—	~9,5	<0,01	<0,01	<60	60	—
6	Промытый от Ni, органический	—	1130	—	8,43	0,25	—	—	—
7	Промывной раствор H_2SO_4—Ni	1130	—	2,0	6,26	63	—	—	~2
10	Промытый выводной раствор H_2SO_4—Ni	4,35	—	2,0	6,29	63,23	—	—	~2
11	Промытый органический H_2SO_4—Ni	—	1130	—	8,40	0,019	—	—	—
12	Отработанный Cu электролит	543	—	—	25,3	10,0	—	—	130
13	Богатый Cu электролит	545,04	—	—	41,1	10,036	—	—	106
22	Органический, после реэкстракции	—	1130	—	0,80	0,001	—	—	—
27	Органический, на экстракцию Cu	—	1130	—	0,89	0,05	—	—	—
29	Выводы отделения электролиза Cu	2,04	—	—	25,4	10,036	—	—	130
31	Конечный рафинат на выщелачивание	976	—	~9,5	<0,01	<0,54	<60	60	—

* В условных единицах.

Таблица 7

РАСХОДЫ И СОСТАВ РАСТВОРОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ АММИАЧНОГО РАСТВОРАПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ (ОПЫТ № 4)

Номер позиции на рис.	Тип раствора	Расход *		pH	Содержание г/л				
		водная фаза	органическая фаза		Cu	Ni	NH_3	CO_3	H_2SO_4
1	Исходный, после выщелачивания	1000	—	~9,5	18,0	2,70	60	60	—
2	Бедный по Cu, богатый по Ni рафинат	1000	—	~9,5	0,036	2,66	<60	60	—
3	Насыщенный Cu, органический	—	1220	—	14,8	0,072	—	—	—
7	Промывной H_2SO_4—Ni	1220	—	2,0	25	60	—	—	—
10	Выводной H_2SO_4—Ni	—	—	2,0	25,05	60,012	—	—	—
11	Промытый органический H_2SO_4—Ni	—	1220	—	14,75	0,060	—	—	—
12	Отработанный Cu электролит	632	—	—	25	20	—	—	130
13	Богатый Cu электролит	635,7	—	—	52,5	20,116	—	—	88
22	Органический, после реэкстракции Cu	—	1220	—	0,54	0,001	—	—	—
27	Органический, на экстракцию Cu	—	1220	—	0,62	0,05	—	—	—
29	Выводы отделения электролиза Cu	3,7	—	—	25,1	20,116	—	—	130
31	Конечный рафинат, на выщелачивание	976	—	~9,5	<0,01	<0,01	<60	60	—

* В условных единицах.

Капиталовложения для медной ветки схемы составляют 0,81 долл., а эксплуатационные 1,08 долл. на 1 кг меди. Суммарные затраты составляют 1,89 долл. Хотя две стадии отмывки меди и последующая экстракция и реэкстракция меди включены в никелевую часть схемы, затраты на эти операции для упрощения расчетов отнесены на медную ветку.

Дальнейшее разделение никеля и меди

Опыт № 3. Исследовали возможность переработки растворов, содержащих примерно равные количества каждого металла: 9,5 г/л Cu; 9,8 г/л Ni; 60 г/л NH_3 и 60 г/л CO_3^{2-}. При таком составе раствора отношение меди и никеля в органической фазе повышается до 11,7 : 1 (по сравнению с 3,72 : 1 для опыта № 2), но

это отношение еще не дает возможности исключить операцию промывки. Результаты опыта приведены в табл. 6, где нумерация растворов потоков соответствует схеме, приведенной на рис. 8. В данном опыте не делали экстракцию никеля из рафината после экстракции меди. Результаты опыта показали, что для данного раствора можно рекомендовать схему переработки, показанную на рис. 8. Затраты на переработку можно рассчитать таким же образом, как и для опыта № 2.

Опыт № 4. В качестве исходного раствора для последнего опыта взяли раствор с высоким отношением меди и никеля: 18 г/л Cu, 2,70 г/л Ni, 60 г/л NH_3 и 60 г/л CO_3^{2-}. В этом случае отношение Cu : Ni в органической фазе составляло 200 : 1, что позволило исключить операцию двустадийной аммиачной промывки, но было недостаточным для исключения «доводочной» промывки серной кислотой. Если применять 40% (объемн.) раствор LIX-64N, то потребуются три стадии экстракции и три стадии реэкстракции. За исключением этого, схема переработки растворов должна быть аналогична схеме на рис. 8. В табл. 7 приведены результаты опыта с той же нумерацией растворов, что и на рис. 8.

В схеме возможно одно изменение — вместо кислотной промывки можно применить аммиачную промывку, но, как указано выше, применять двойную промывку и кислотой, и аммиаком не требуется. Для уточнения условий переработки конкретных кислотных или промышленных растворов рекомендуется проводить дополнительные проверочные опыты.

Список литературы

1. Boldt J. B., Queneau P. E. Winning of Nickel, D. Van Nostrand Co., Toronto, 1967, p. 425.
2. Simons C. S. — «J. of Metals», 1971, November, p. 54.
3. Engineering and Mining Journal, 1972, January, p. 94—95.
4. Klocke D. J., Hixson — «Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.», 1972, v. 2, No. I, p. 141—146.
5. Strub P., Clugston E. T. The CCS Cell Reduced to Practice, AIME, TMS Paper Selectionc, San Francisco, 1971, Table IV, p. 13.
6. Nicholson I. W., Brooks P. T., Clemmer J. B. Innovations in Processing Nickel—Cobalt Ores, AIME, Rocky Mountain Conference, Salt Lake City, 1958, 17—19 September, p. 6—7.
7. Agers D. W., DeMent E. R. The Evaluation of New LIX Reagents for the Extraction of Copper and Suggestions for the Design of Commercial Mixer—Settler Plants, AIME, TMS Paper Selection, San Francisco, 1970.
8. Robinson C. G., Paynter J. C. National Institute for Metallurgy Johanneshurg, South Africa, Optimization of the Design of a Countercurrent Liquid—Liquid Extraction Plant Using LIX 64N, International Solvent Extraction Conference 1971, The Society of Chemical Industry.
9. Bellingham A. I. The Application of Solvent Extraction to the Recovery of Uranium from El Sherana Ore, Symposium on Hydrometallurgy, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Proceedings, 1961, No. 198, June, p. 98—103.
10. Merigold C. R., Agers D. W., House J. E. LIX-64N — the Recovery of Copper from Ammoniacal Leach Solutions, International Solvent Extraction Conference, 1971, The Society of Chemical Industry.
11. «Chemical Engineering», 1972, July 24, p. 130.

ПРИМЕНЕНИЕ ПИРРОТИНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

М. Буссел, В. Е. Эверс, М. Р. Торнбер, Н. Ф. Дайсон, Т. Р. Скотт[1]

(*M. Bussel, W. E. Ewers, M. R. Tornber, N. F. Dysson. T. R. Scott*)

Быстрое поглощение никеля пирротином из солевых расплавов и из водных растворов было впервые обнаружено Эверсом [1] при изучении процессов образования никелево-железистых сульфидных руд. Это явление подсказало способ извлечения никеля из растворов после сернокислотного выщелачивания латеритовых руд (после предварительной подготовки руды или без нее) или после выщелачивания бедных сульфидных руд. Обычно никель из таких растворов извлекают сероводородом под давлением [2]. Сероводород при температурах выше 100° С осаждает из растворов NiS, часть осадка возвращают в процесс в качестве затравки.

В данном докладе делается попытка объяснить поведение пирротина при получении богатых сульфидных концентратов, годных для последующей переработки пирометаллургическими методами или для очистки с получением сульфида никеля. Пирротин не только поглощает никель при достаточно высоких температурах, но и играет при любых температурах роль поставщика сероводорода для осаждения никеля (часто при этом меняется характер осаждающегося соединения), а также нейтрализует часть свободной кислоты, присутствующей в растворе. Если пирротин уже содержит некоторое количество никеля (например, отходы обогащения), то этот никель также переходит в концентрат.

Описание экспериментов

Материалы. В первых экспериментах использовали массивный поликристаллический пирротин, полученный от фирмы «Бенисон белл» (Танзания). Этот материал содержит в качестве главных примесей небольшие количества халькопирита и арсенопирита. Для изучения диффузии применяли монокристаллы пирротина, выращенные в расплаве с флюсом из хлорида свинца. Для крупномасштабных экспериментов применяли измельченные флотационные хвосты (нижний продукт циклонирования).

[1] Организация научных и промышленных исследований Британского содружества наций, Австралия.

Этот материал обрабатывали кислотой для удаления карбонатов и сепарировали в бромоформе для удаления силикатов. Окончательный продукт такой обработки содержал 90% моноклинного пирротина. Использовали также хвосты магнитного разделения. Этот материал после дополнительного обогащения содержал 60% пирротина и 0,7% никеля. Он неизбежно содержал хлорит, тальк и другие минералы, которые было трудно отделить из-за очень тонкого помола материала (80% —200 меш).

Таблица 1

СОСТАВ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Компонент *1	Концентрация, г/л		
	A *2	B	C
Ni	5,95	5,87	1,17
Co	0,64	0,64	0,13
Cu	0,10	0,10	0,02
Zn	0,20	—	—
Fe	0,80	0,80	20,00
Al	2,30	—	—
Mg	2,00	—	40,00
Mn	2,00	—	—
H_2SO_4 (своб)	0,28 М	0,018 М	0,005 М
pH	—	1,90	2,60

*1 Все компоненты в виде сульфатов.
*2 Имитация раствора завода «Моа Бэй» после выщелачивания [3].

Активированный пирротин приготовляли путем нагревания природного пирротина при 750° С в течение 30—40 мин в токе метана. Такая обработка повышала атомное отношение Fe : S от 0,89 (природный пирротин) до 0,96 (активированный). Продукт становился значительно менее магнитным, но более реакционно-способным по отношению к холодной соляной кислоте. Другой способ увеличения отношения Fe : S — добавление железа к природному пирротину, но работа в этом направлении еще не закончена.

Черный сульфид железа («черный FeS») — технический реагент, полученный из металлического железа и серы и отлитый в виде стержней. Образцы, использованные в описываемом исследовании, содержали 80% FeS, остальное — магнетит (Fe_3O_4) и приблизительно 2% металлического железа. Использовали сероводород реактивной чистоты.

Модельные растворы готовили из веществ реактивной чистоты. Состав растворов приведен в табл. 1.

Методика. Эксперименты проводили в запаянных стеклянных ампулах, вмещавших 1 мл модельного раствора и некоторую навеску пирротита. Перед запаиванием воздух из ампул вытесняли азотом. Ампулы помещали во вращающийся автоклав, который обеспечивал мягкое перемешивание их содержимого во время нагревания.

Были проведены также укрупненные эксперименты, когда в систему вводили определенное количество сероводорода, в автоклавах емкостью 375 мл. Обычно в автоклав загружали 50 мл раствора и навеску пирротина или сульфида железа (чаще всего 2 г). Автоклавы были облицованы изнутри материалом, устойчивым к кислоте и сероводороду. При высоких температурах

(≈200° С) применяли стеклянные стаканы-вкладыши в сочетании с золоченой крышкой автоклава. При низких температурах (100—140° С) применяли плотно подогнанные платиновые вкладыши. Автоклав, наклоненный под углом 30° к вертикали, вращали со скоростью 60 об/мин, что обеспечивало слабое перемешивание содержимого. Клапан на крышке автоклава позволял при необходимости наполнять автоклав азотом и нагнетать сероводород. Общее давление измеряли манометром, расположенным на крышке автоклава. После окончания каждого эксперимента остаток отфильтровывали, промывали и высушивали при 35° С (для уменьшения окисления), а фильтраты кипятили для удаления сероводорода и затем анализировали.

Иногда в экспериментах объем раствора увеличивали, что уменьшало объем газовой фазы. Это требовалось для увеличения парциального давления H_2S. По известным объемам фаз и количеству прореагировавшего пирротина можно было рассчитать парциальное давление H_2S и скоррелировать его с показаниями манометра. Все указанные величины давления H_2S отсчитывали при комнатной температуре.

Изучение диффузии проводили на монокристаллах синтетического пирротина. Кристаллы выдерживали в 3 М $NiCl_2$ при 160, 180, 200, 220 и 240° С, распиливали перпендикулярно кристаллографической грани *ab* и с помощью электронного зонда определяли концентрационные профили в направлениях, перпендикулярном и параллельном кристаллографической оси *c* (см. с. 379).

Содержание Ni, Co, Cu и других составляющих в растворе определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра (ААС). Содержание свободной кислоты определяли титрованием 0,25 М NaOH до pH = 3,5 после восстановления окисного железа гидроксиламином. Железо определяли титрованием $K_2Cr_2O_7$. Твердые вещества анализировали на серу, железо и никель стандартными химическими методами, на другие металлы — с помощью ААС. Компоненты твердых веществ идентифицировали рентгенодифракционным порошковым методом с источником излучения $K\alpha$ меди, дифрактометром — на счетчиках Гейгера и фокусирующей камерой Хагга—Гуинира. Отдельные зерна из некоторых экспериментов изучали с помощью петрологического микроскопа и электронным зондом с целью идентификации фаз и определения характера распределения никеля. Электронный зондаж применяли также для определения диффузионных профилей.

Главными изучаемыми параметрами являлись температура, время, кислотность и соотношение пирротина и раствора. В последующем было уделено большое внимание давлению сероводорода в системе. Было изучено также влияние примесей и разбавления исходного раствора. Наконец, было исследовано влияние естественных свойств пирротина и сделаны попытки увели-

чить активность пирротина или заменить его более реакционноспособной формой сульфида железа. Главная цель последних экспериментов состояла в получении продуктов, более богатых никелем и кобальтом, чем продукты, образующиеся при использовании природного пирротина.

Результаты исследования

Ниже рассматриваются главным образом результаты экспериментов по извлечению никеля. При этом предполагается, что поведение кобальта является аналогичным. Рассматриваются только те аномалии, которые могут обнаружиться в поведении кобальта.

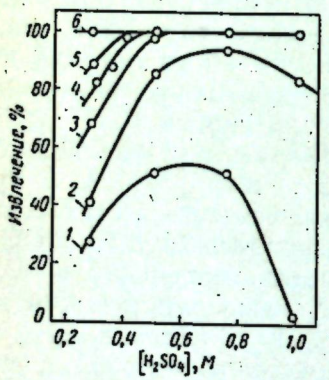


Рис. 1. Извлечение никеля из растворов с помощью природного пирротина без добавления сероводорода при различных кислотностях и температуре:
1 — 140° С; *2* — 100° С; *3* — 180° С; *4* — 200° С; *5* — 222° С; *6* — 240° С

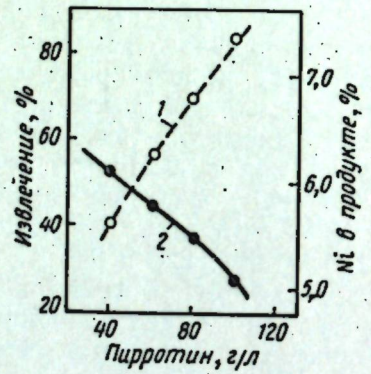


Рис. 2. Зависимость содержания никеля в продукте и степени его извлечения от количества пирротина (температура 200° С, сероводород не добавляли);
1 — извлечение; *2* — содержание никеля в продукте

Высокотемпературные эксперименты. Температура и кислотность. Из рис. 1 следует, что степень извлечения никеля сильно зависит от температуры и концентрации свободной кислоты в растворе. 100 мг пирротина нагревали вместе с 1 мл раствора *А* (см. табл. 1) в течение 1 ч при различной концентрации свободной кислоты. Сероводород в систему не добавляли. Степень извлечения увеличивалась с повышением температуры и с увеличением концентрации свободной кислоты. Однако при низких температурах извлечение падало при слишком высоких концентрациях кислоты.

Количество пирротина. На рис. 2 приведена зависимость извлечения никеля и содержания никеля в концентрате от относительного количества пирротина *А*. Смеси выдерживали при 200° С в течение 1 ч. Как следует из рисунка, при увеличении количества пирротина от 40 до 100 мг на 1 мм раствора извлечение никеля увеличивается, но содержание никеля в концентрате уменьшается.

Проникновение никеля в пирротин. На рис. 3 показано проникновение никеля в монокристалл пирротина при 220° С в виде концентрационных профилей никеля для плоскостей, перпендикулярной и параллельной кристаллографической оси *с*. Если предположить диффузионное проникновение никеля в кристалл, то коэффициенты диффузии должны иметь величины, указанные в табл. 2.

Таблица 2

ПРОНИКНОВЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПИРРОТИН

Температура, °С	Направление	Коэффициент диффузии, $см^2 \cdot с^{-1}$
220	∥ оси *с*	$(2,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$
220	⊥ оси *с*	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
200	∥ оси *с*	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-11}$
200	⊥ оси *с*	Диффузия не наблюдается

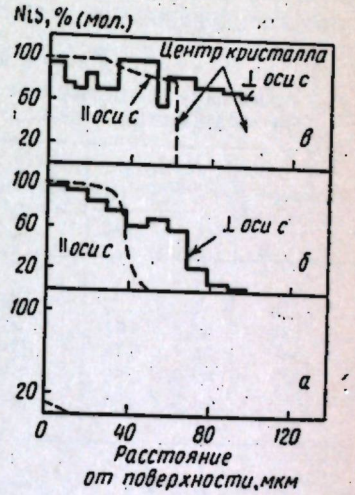


Рис. 3. Концентрационные профили распределения никеля при 200, 220 и 240° С, характеризующие проникновение никеля в кристалл пирротина в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси *с*:
а — 200° С; *б* — 220° С; *в* — 240° С

Низкотемпературные эксперименты с добавлением сероводорода. Результаты высокотемпературных экспериментов (выше 160° С) свидетельствуют, по-видимому, о том, что при низких температурах из пирротина образуется недостаточно сероводорода для понижения растворимости NiS. Была проведена серия экспериментов для проверки этой гипотезы: изменяли температуру, время контакта, парциальное давление H_2S, концентрацию свободной кислоты и геометрические условия эксперимента.

Температура. Для исследования влияния температуры на осаждение никеля обычно использовали 2 г пирротина (—200 меш) и 50 мл раствора *В* в добавлением 3,4 мл 1,0 М кислоты. Начальное давление H_2S составляло 1,76 ат, системы выдерживали при температуре опыта в течение 1 ч. Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют также об увеличении степени растворения пирротина при увеличении температуры. Поэтому свободная кислотность в конце эксперимента изменялась по-разному в разных опытах.

Этот фактор подробно рассматривается ниже. Содержание никеля в продукте при извлечении 99% составляет 14,5%. Необходимо отметить, что для определенной пробы пирротина количество растворенного железа изменяется в соответствии с осаждением никеля.

Время реакции. Влиянию фактора времени уделяли мало внимания. Предположим, что хорошие результаты, полученные за 1 ч осаждения, должны быть приемлемы и для укрупненных процессов. Однако в опытах при 120° С, проведенных в условиях, сопоставимых с опытами, описанными в табл. 3, за 30 мин извлекли 94% Ni, а за 10—15 мин, необходимых для достижения заданной температуры, 83%. Это говорит о том, что процесс шел очень быстро.

Таблица 3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ

Температура, °С	Осаждено никеля		Растворено железа, кг
	%	мг	
20	1	3	30
50	66	191	87
80	94,2	274	190
100	99,3	288	300
120	99,5	289	290

Таблица 4

ВЛИЯНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ

Температура, °С	Давление H_2S, ат	Осаждено никеля, %
120	Нет	1
120	1,41	32,0
120	3,52	61,5
120	7,73	89,0
120	16,87	96,0
Комнатная	16,87	1

Давление сероводорода. Как следует из приводимой ниже реакции, действие H_2S и H_2SO_4 противоположно:

$$NiSO_4 + H_2S \rightleftarrows NiS + H_2SO_4. \quad (1)$$

Поскольку пирротин поглощает кислоту и генерирует H_2S, влияние изменения давления H_2S исследовали в присутствии инертного коллектора никеля — диатомитовой земли. В табл. 4 приведены результаты опытов, в которых 50 мл раствора *A* нагревали в течение 2 ч. Концентрация свободной кислоты к концу опыта во всех случаях составляла 0,34 ± 0,01 М. Если конечная кислотность была меньше, для достижения высокого извлечения никеля требовались соответственно меньшие давления сероводорода.

Свободный объем автоклава составлял 325 мл, что соответствует 0,49 г H_2S при нормальных условиях. Необходимое для осаждения всего никеля и кобальта стехиометрическое количество H_2S составляет 0,187 г, что соответствует давлению 0,38 ат, но для предотвращения частичного обратного растворения осажденного NiS в присутствии свободной кислоты требовалось более высокое парциальное давление H_2S (около 0,9 ат). [см. реакцию (1)].

Концентрация свободной кислоты. Если в системе присутствует необходимый избыток сероводорода, концентрация свободной кислоты является параметром, определяющим извлечение никеля. Поскольку пирротин реагирует

с кислотой, определяющим фактором является не начальная, а конечная кислотность. На рис. 4 приведена зависимость извлечения никеля от конечной кислотности. Эти данные относятся к опытам, проведенным в течение 1 ч при 120° С. Перед началом нагревания в автоклав вводили H_2S под давлением 1,76 ат. Во всех случаях брали 2 г пирротина (—200 меш) и 50 мл раствора *B*. Кислотность корректировали путем добавления серной кислоты. Конечную кислотность в растворе определяли, кроме реакции (1), еще одной важной реакцией:

$$FeS + H_2SO_4 \rightleftarrows FeSO_4 + H_2S. \quad (2)$$

Количество дополнительно растворенного железа являлось мерой протекания реакции (2) и, следовательно, мерой дополнительно выделившегося в процессе сероводорода. Показания манометра после охлаждения автоклава до комнатной температуры приблизительно соответствовали количеству неиспользованного для реакции сероводорода, хотя при этом было трудно учесть количество растворенного H_2S.

Кривая *1* (см. рис. 4) показывает, что действие затравки NiS при 120° С почти так же эффективно, как действие пирротина в случае одинаковой остаточной кислотности. При проведении опытов не учитывали нейтрализующее действие пирротина, а также дополнительное выделение H_2S в результате взаимодействия с кислыми растворами. И тот и другой фактор, по-видимому, благоприятствовали полному осаждению.

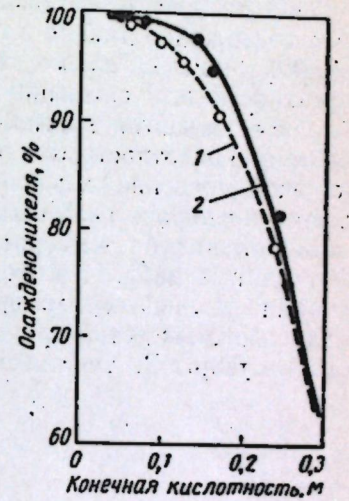


Рис. 4. Извлечение никеля из растворов при различной конечной кислотности (p_{H_2S} = = 1,76 ат, температура 120° С количество затравки 40 г/л): *1* — затравка NiS; *2* — затравка пирротина

Состав растворов определения влияния состава растворов в основном использовали растворы *A* и *B*, соответствующие по составу растворам завода «Моа Бэй» (см. табл. 1). Для выяснения влияния значительного загрязнения растворов железом был проведен опыт по осаждению никеля на затравке NiS из раствора *A*, к которому было добавлено железо до концентрации 24 г/л. В осажденном твердом веществе было обнаружено только 0,15% железа. Влияние другой распространенной примеси — магния — изучали на растворе *C*. В продукте было обнаружено лишь 0,1% Mg, но в этом случае из-за высокого pH содержание железа составило 0,9%.

Другие параметры. Интенсивность перемешивания была увеличена только в одной серии экспериментов. Это не привело к какому-либо улучшению результатов. Опыты произ-

водили с твердыми веществами, имеющими малый размер частиц для увеличения реакционной способности пирротина. Однако несколько опытов сделали с веществом крупностью +200 меш. В этих опытах степень извлечения никеля была заметно ниже. Для «черного FeS» этот фактор играл меньшую роль, так как этот материал был значительно более реакционноспособным.

Применение активированного пирротина или «черного FeS». Как указывалось выше, большая часть природного пирротина к концу осаждения оставалась непрореагировавшей, что уменьшало содержание никеля в продукте. Избыток пирротина не дает никакой пользы, кроме, возможно, увеличения реакционной поверхности для осаждения сульфида никеля. Этот эффект можно было бы заменить повышением температуры или правильным подбором кислотности (см. рис. 1 и 2). Однако следует ожидать, что экономические характеристики процесса улучшатся, если удастся подобрать реагенты, взаимодействующие с большей полнотой при низких температурах. На такую возможность указывают данные табл. 5, в которой приведены результаты опытов с тремя различными материалами. Для каждого опыта брали 2 г твердого вещества крупностью —200 меш и 50 мл подкисленного раствора *B*. Опыты проводили в течение 1 ч при 120° С.

	Природный пирротин	Активированный пирротин	«Черный FeS»
H_2S, ат	1,76/1,62	1,76/2,32	1,76/2,46
H_2SO_4, мл 1 М раствора	19/18,6	19/6,2	19/3,4
Растворено Fe, г	0,13	0,96	1,21
Осаждено Ni, %	34,5	99,5	99,0
Содержание Ni в продукте, %	5,3	30,2	39,2

Примечание. В числителе — начальное значение, в знаменателе — конечное.

Как следует из приведенных данных, природный пирротин дал более низкое извлечение никеля из-за высокой конечной кислотности (см. рис. 4). Высокая реакционная способность других веществ характеризуется выделением значительного количества сероводорода, что выражается в увеличении давления FeS в конце опыта. Данные эксперименты позволили предположить, что при менее высоких температурах и без предварительного введения H_2S можно добиться таких же результатов, какие были получены ранее при высоких температурах.

Для проверки этого предположения провели следующие эксперименты. Брали по 100 мл подкисленного раствора *B* и по 4 г активированного пирротина или FeS. Автоклавы продували азотом и затем нагревали их при 120° С в течение 1 ч. Результаты экспериментов представлены ниже:

	Пирротин фирмы «Реинсон белл»	Пирротин фирмы «Камбалда»	«Черный FeS»
H_2SO_4 (своб.), мл 1 М раствора	30,5/14,9	37,8/14,1	38,0/8,3
p_{H_2S}, ат	1,41	0,7	1,76
Извлечение Ni, %	99,5	98,8	99,3
Содержание Ni в продукте, %	22,6	26,6	37,1

Примечание. В числителе — начало процесса, в знаменателе — конец процесса.

Продукт с еще более высоким содержанием никеля (45%) был получен при введении в систему вдвое меньшего количества «черного FeS» при меньшем содержании свободной кислоты. В этом случае для корректировки начальной кислотности, если это необходимо, можно было использовать дешевый нейтрализующий агент, например MgO. При повторении эксперимента с FeS в условиях, указанных выше, но при 100° С, извлечение никеля составило 98,8%. Применение более низких температур, по-видимому, даст худшие результаты.

Содержание никеля в продукте, полученном при использовании активированного пирротина, было ниже, чем при использовании «черного FeS». Это объясняется частично тем, что в пирротине имеются нерастворимые балластные примеси. Содержание никеля можно повысить путем улучшения условий получения активированного пирротина.

Продукты реакции. Подкисленные растворы сульфата никеля при комнатной температуре не образуют осадка сульфида никеля или дают небольшой осадок, а при температуре 120° С в присутствии избытка H_2S образуют хорошо фильтрующийся миллерит (β-NiS). Эти результаты согласуются с данными Меллора [4]. Добавления свободной минеральной кислоты не требуется, так как она образуется при реакции (1).

Даже в присутствии растворенных солей железа (3 моля Fe на 1 моль Ni) при этой реакции образуется только миллерит.

Однако в присутствии природного или активированного пирротина миллерит редко обнаруживается в продуктах реакции; чаще образуется сульфид никеля со структурой NiAs. Куллеруд и Лунд [5] назвали это соединение α-NiS.

В других случаях продукт реакции может содержать до 14% Ni и иметь рентгенограмму, не отличимую от рентгенограммы исходного пирротина. Образование α-NiS из кислых растворов является довольно неожиданным, но это явление можно связать с медленным образованием зародышей кристаллизации миллерита (β-NiS), отмеченным Эверсом [1]. Иногда в продуктах реакции присутствует виоларит $(NiFe)_3S_4$, образующийся главным образом при температуре около 200° С. Микроскопическим исследованием во многих образцах продукта идентифицируется также марказит (FeS_2).

При использовании «черного FeS» растворяется значительно большая часть вещества и образуется другой никельсодержащий продукт. Почти всегда в продукте реакции присутствует виоларит, но в большинстве случаев образуются пентландит $(NiFe)_9S_8$ и гизельвудит (Ni_3S_2). Последнее соединение не наблюдалось в экспериментах с пирротином или искусственным чистым FeS.

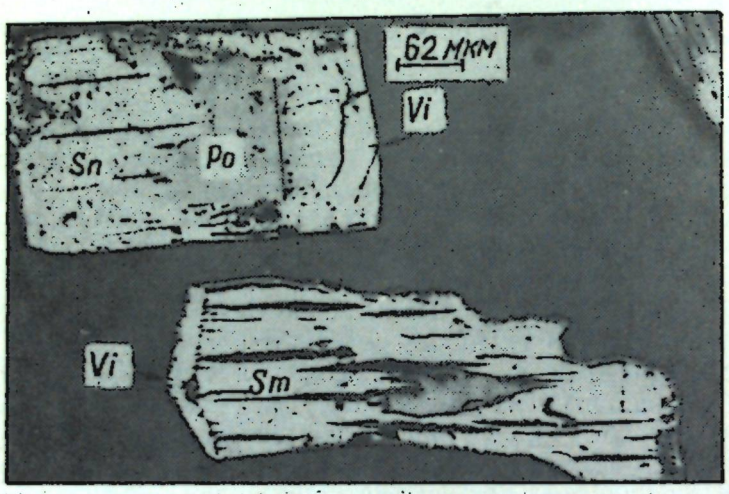


Рис. 5. Микрофотографии шлифов синтетического гексагонального пирротина после взаимодействия с раствором *A* при 220° С в течение 1 ч. Указаны фазы: Vi — виоларит, Sm — фазы типа смитита, Po — пирротин

Оно образуется, по-видимому, в результате взаимодействия с раствором небольшого количества железа, присутствующего в «черном FeS».

В диффузионных экспериментах при температуре выше 200° С отмечался определенный процесс замещения железа в решетке пирротина никелем. Микроскопическим исследованием идентифицировали также никельсодержащие фазы типа виоларита и смитита (рис. 5). При большем времени контакта в этих условиях должен образовываться также миллерит.

Обсуждение результатов исследования

Результаты экспериментов показывают, что при различных условиях протекает несколько независимых, иногда конкурирующих реакций, каждая со своей кинетикой, скоростью диффузии и энергией активации. При разных условиях в системе доминируют различные процессы.

1. При высоких температурах, очевидно, преобладает реакция замещения железа в пирротине никелем. Это было показано

в работе [1] на растворах при температурах выше 220° С и на расплавах при 400—600° С. О постепенном проникновении никеля в решетку пирротина свидетельствуют также результаты электронного зондирования продуктов реакции. Выполненные в последнее время эксперименты при 220° С с раствором *A* (см. табл. 1) и с монокристаллами синтетического пирротина также подтверждают это наблюдение (см. рис. 5). Внешняя часть продукта реакции представляет собой виоларит, внутренняя часть — неизмененный пирротин и прослойки — богатая никелем фаза смитита [6].

Аналогичные эксперименты были выполнены с 3 М $NiCl_2$. Целью эксперимента являлось получение концентрационных профилей никеля, позволяющих судить о процессе проникновения никеля в кристаллы. Если считать, что проникновение никеля внутрь кристалла определяется процессом диффузии, то рассчитанные по результатам экспериментов коэффициенты диффузии должны были иметь величины, указанные в табл. 2. Однако энергия активации процесса, найденная по этим коэффициентам диффузии, оказалась на порядок больше величины, характерной для простого процесса диффузии в твердом веществе. Микроскопическая текстура измененного пирротина соответствовала предположению о том, что в результате химического растворения вещества открываются структуры, параллельные плоскости *ab*. Это способствует проникновению никеля в кристалл и удалению из него железа. Тот факт, что проникновение никеля в кристалл в большой степени зависит от температуры, вероятно, связано именно с процессом вскрытия структур, однако замена железа никелем в теле кристалла связана все же с диффузией преимущественно в направлении кристаллографической оси *c* [7]. Точная природа химических процессов, связанных с проникновением никеля в кристалл, остается неизвестной.

2. При температуре 200° С и ниже, как показало исследование электронным зондом, металл концентрируется на поверхности зерен пирротина, в трещинах и на плоскостях спайности кристаллов, т. е. в тех местах, куда может проникать раствор. Микроскопическое исследование показало разрушение пирротина без какого-либо преобразования фаз. Таким образом, механизм выделения никеля — это осаждение, дополненное, возможно, в небольшой степени реакцией на поверхности. Возникло также предположение, что продукты реакции при кристаллизации принимают структуру арсенида никеля и образуют моносульфидные твердые растворы или кристаллизуются в виде α-NiS.

3. Для того чтобы различные сульфиды в контакте с раствором были устойчивы, необходимо понизить окислительный потенциал реакционной системы. Это достигается путем удаления кислорода, созданием значительного парциального давления H_2S, а также в результате протекания реакций, приводящих к образо-

ванию восстановительных условий. Это могут быть, например, реакции:

$$Fe_7S_8 \rightarrow 4FeS_2 + 3Fe^{2+} + 6e, \quad (3)$$

$$8FeS \rightarrow Fe_7S_8 + Fe^{2+} + 2e. \quad (4)$$

Образование марказита и виоларита, обнаруженных в продуктах реакции, может быть связано с реакциями указанных типов. При этом может происходить растворение поверхностных слоев пирротина и осаждение сульфида никеля. Подобные явления наблюдаются в геологических условиях: в гипергенных слоях происходит отложение сульфидов никеля.

Независимо от природы продуктов реакции или механизма реакций извлечение никеля из растворов после выщелачивания с применением пирротина может быть основой технологического процесса, вполне конкурентоспособного обычным процессам, например, процессу в «Моа Бэй» [2]. На заводе «Моа Бэй» применяют затравку сульфида никеля при pH = 2,4. Давление сероводорода составляет 10,6 ат, температура 118° С. В результате получают продукт высокой чистоты. Преимущества применения пирротина можно сформулировать следующим образом:

1. Никакой предварительной нейтрализации раствора не требуется, так как пирротин потребляет достаточное большое количество кислоты и позволяет достичь степени извлечения 99%.

2. Природный пирротин выделяет достаточное количество сероводорода для того, чтобы осаждение никеля было главной реакцией при температурах около 200° С. Если применять пирротин повышенной активности, активированный пирротин или «черный FeS», достаточное количество сероводорода выделяется при более низких температурах. Необходимости в получении H_2S в отдельной установке нет. В реальных условиях, вероятно, будет образовываться избыточное количество сероводорода, достаточное для восстановления окисного железа в технологических растворах.

3. Если для процесса использовать пирротин, содержащийся в хвостах обогащения, то имеющийся в них никель также будет извлечен в конечный продукт вместе с никелем, содержащимся в растворе.

4. Тонкоизмельченный пирротин обладает достаточно развитой поверхностью для осаждения никеля, что предотвращает нежелательное осаждение никеля на стенках аппаратуры. Продукт легко фильтруется и промывается.

5. Наилучшая температура процесса 120° С (при использовании активированного пирротина) — соответствует рабочей температуре в «Моа Бэй», но рабочие давления значительно меньше (около 2,8—3,5 ат), что позволит получить экономию на стоимости аппаратуры.

Успех процесса извлечения никеля пирротином определяется двумя важными факторами. Во-первых, отношение объемов жидкой и газовой фаз должно быть достаточно большим, чтобы развивалось большое парциальное давление сероводорода (по крайней мере 0,7 ат при нормальной температуре). Это необходимо для того, чтобы реакция осаждения прошла до конца. В экспериментах, результаты которых приведены на с. 383, жидкость занимала только 30% объема автоклава. В заводской практике жидкая фаза занимает обычно около 60% объема автоклава. Следовательно, результаты в производственных условиях должны быть такими же, как в лабораторных экспериментах, или даже лучше.

Во-вторых, важно, чтобы соотношение пирротина и никеля делало продукт пригодным для переплавки. В одном из экспериментов соотношение было таким, что 100 г пирротина поглощали или осаждали 5,8 г никеля из 1 л раствора. Теоретическое содержание никеля в продукте при этих условиях должны быть около 5%. Однако значительная часть пирротина в ходе реакции растворялась (степень растворения зависела от его реакционноспособности), и это более чем компенсировало массу осаждающегося сульфида никеля. Поэтому при 99%-ном извлечении содержание никеля в продукте составило около 6%. В последующих экспериментах (см. табл. 3) в систему вводили сероводород, поэтому дозировали меньше пирротина, содержание никеля при этом в продукте составило до 14,5%. Наконец, при использовании активированного пирротина или «черного FeS» легко достигалось содержание никеля в продукте 30—40%. Это было обусловлено главным образом тем, что растворялось значительно больше исходного материала.

Таким образом, достижение достаточно высокого содержания никеля в продукте не представляет каких-либо трудностей и, вероятно, приемлемый продукт можно будет получать также из более разбавленных растворов (например, 1 г/л Ni), если для этого применять активированный пирротин.

Следует упомянуть о методе «Фальконбридж» извлечения никеля [8]. По этому методу раствор, содержащий железо и никель, также обрабатывают пирротином. Но при этом основной функцией пирротина является восстановление окисного железа. После этого раствор с целью извлечения никеля, кобальта и меди обрабатывают железной стружкой. Общий результат процесса — извлечение обогащенного пирротина из нейтрализованной пульпы. Данный метод не мог быть использован в качестве основы при разработке процесса, изложенного в настоящем докладе, так как в предлагаемом процессе не было необходимости в нейтрализации раствора до pH = 2÷3.

Для экономического сопоставления предлагаемого здесь процесса с процессом, используемым в настоящее время в «Моа Бэй» и процессом «фальконбридж» не имеется достаточных дан-

ных. Во всех трех случаях наряду с никелем в конечный продукт извлекаются также кобальт и медь. Медь осаждается в результате очень малой растворимости, а кобальт потому, что в большинстве реакций сопровождает никель.

Выводы

1. Природный пирротин обладает способностью извлекать никель и кобальт из растворов даже при значительных концентрациях свободной кислоты. При 200° С полнота реакции составляет по меньшей мере 99%, если в систему не подают дополнительно сероводород. Такая же полнота реакции достигается при 100—120° С, если в систему вводят сероводород в количестве, обеспечивающем начальное парциальное давление не менее 0,7 ат. Продукт содержит достаточно никеля для переплавки.

2. При использовании активированного пирротина, или «черного FeS» извлечение никеля может быть произведено при низких температурах (100—120° С) без предварительного введения в систему сероводорода. В этих условиях растворяется больше введенного в раствор материала и из сильно загрязненных растворов после выщелачивания легко может быть получен продукт, содержащий около 30% никеля.

3. При высоких температурах (>200° С) механизм реакции включает, в результате диффузионного процесса, замещение железа никелем в зернах пирротина. При низких температурах различные никельжелезистые соединения образуются главным образом на поверхности зерен пирротина вдоль трещин и плоскостей спайности. Хотя в продуктах лабораторных экспериментов идентифицированы миллерит, пентландит, гизельвудит и виоларит, во многих случаях сульфид никеля принимает структуру арсенида никеля и образует смешанные твердые растворы с пирротитом или принимает высокотемпературную форму α-NiS.

4. Разработан и запатентован процесс, в котором пирротин (природный или искусственный) взаимодействует с разбавленными загрязненными растворами после выщелачивания в условиях, приемлемых для промышленного производства. В результате образуется продукт, пригодный для переплавки. Ценность процесса заключается еще и в том, что для него можно использовать пирротиновые отходы, содержащие до 1% никеля. Технологические условия процесса: температура — в пределах 100—120° С, общее давление — не превышающее 3,5 ати. Для процессов не требуется более никаких реагентов.

Список литературы

1. Ewers W. E. Proceedings, Australian Institute of Mining and Metallurgy, 1972, No. 241, p. 19—25.
2. Carlson E. T., Simons C. S. — «J. Metals», 1960, v. 12, p. 206—213.
3. Boldt J. R. The Winning of Nickel, Methuen, London, 1967, p. 444.

4. Mellor J. W. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. XV, Longman, London, 1961, p. 437.
5. Kullerud G., Lund R. A. — «J. of Petrology», 1962, v. 3, p. 126—175.
6. Taylor L. A. — «American Mineralogist», 1970, v. 5, p. 1650—1658.
7. Condit R. E., Birchenal C. E. P. B. Report 147, 1960, U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services, p. 772.
8. Thornhill P. G., Hoffman R. R., McKague L. Preprint, AIME Symposium of Pyrometallurgical Processes in Non—Ferrous Metallurgy, Pittsburgh, 1965.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ

Р. П. Эрлих, Д. А. Далстром[1] (*R. P. Ehrlich, D. A. Dahlstrom*)

Учитывая непрерывный и возрастающий спрос на минеральное сырье и металлы одновременно с уменьшающимся содержанием ценных компонентов в рудах и ухудшением качества последних, а также возникшие в настоящее время перед промышленностью проблемы охраны окружающей среды, нетрудно предсказать повышение роли гидрометаллургических процессов. Используя эти процессы, можно исключить из технологической схемы целый ряд операций, например обогащение, рафинирование, плавку и одновременно уменьшить или полностью устранить загрязнение воздуха и водных источников. Однако гидрометаллургические предприятия обычно имеют довольно сложные технологические схемы, требуют тщательного химического контроля, вызывают большие трудности при выборе конструкционных материалов из-за эрозионного и коррозионного воздействия пульп и растворов и требуют значительных капитальных затрат. Несомненно, что в будущем в гидрометаллургии потребуются новые решения задач по предотвращению загрязнения воздуха и воды, снижению капитальных и производственных затрат на переработку всех разнообразных руд, которые будут вовлечены в эксплуатацию, повышению степени извлечения ценных компонентов из сырья, дальнейшему улучшению чистоты конечного продукта и созданию замкнутых технологических схем, не имеющих жидких производственных отходов.

Безусловно, что основными факторами, определяющими экономические показатели переработки любой руды гидрометаллургическими методами, всегда будут химизм и кинетика реакций выщелачивания, степень извлечения ценных компонентов, параметры (в частности, давление и температура) технологических

[1] Фирма «Эймко», США.

процессов и стоимость реагентов. Но наряду с этим, поскольку на всех гидрометаллургических предприятиях необходимо производить операции отделения раствора от выщелоченной породы, осаждения и осветления различных растворов, разделение жидкого и твердого или разделение фаз будет также иметь важное значение для гидрометаллургии в ближайшем будущем. Поэтому в данной области потребуются усовершенствования и новые разработки для того, чтобы обеспечить использование всех потенциальных возможностей гидрометаллургических методов.

На вчерашних и сегодняшних гидрометаллургических заводах применяется оборудование для разделения жидкого и твердого, основанное на использовании установленных ранее принципов. Оно было создано для решения специфических гидрометаллургических задач и обеспечивало решение поставленных вопросов. Однако в будущем, несомненно, потребуются как дальнейшие усовершенствования, так и принципиально новые решения для удовлетворения запросов, выдвигаемых гидрометаллургией. В докладе кратко рассматривается современное состояние оборудования для разделения жидкого и твердого, а также новые методы, позволяющие в дальнейшем улучшить способы разделения фаз.

Современные методы разделения жидкого и твердого в гидрометаллургии

По-видимому, основной операцией по разделению фаз в гидрометаллургии является отделение раствора от выщелоченной породы. На этой операции обычно приходится иметь дело с большими объемами раствора и количеством твердого, здесь требуется обеспечивать сравнительно полное разделение и высокое извлечение растворимого ценного компонента при одновременном минимальном расходе свежей воды. Во многих случаях, например при переработке урановых, никелевых, золотых руд и т. д., из тонны руды извлекается всего лишь несколько килограммов или даже меньше одного килограмма ценного металла, и металлсодержащий раствор приходится отделять от большого количества пустой породы. Практически во всех случаях в процессе выщелачивания образуется большое количество коллоидных шламов, что создает дополнительные трудности для разделения жидкого и твердого.

Для осуществления разделения фаз применяют два основных метода: непрерывную вакуумную фильтрацию и противоточную декантацию. По первому методу используют две или три стадии фильтрации с промежуточными репульпациями и промывками кека на каждой стадии. Хотя для этой цели в большинстве случаев применяют обычные барабанные фильтры со скребковым объемом кека, в последнее время стали внедрять барабанные фильтры с непрерывной лентой. Такие фильтры имеют более высокую удельную производительность и обеспечивают лучшее

извлечение растворимого компонента, так как у них практически устранено забивание фильтровальной ткани.

Так как руда имеет низкое содержание золота, то для экономичной работы завода применяют очень крупное автоматизированное оборудование. Диаметр фильтра равен 7,3 м, ширина 6,1 м. Применение такого фильтра позволяет повысить извлечение золота по сравнению с извлечением, обеспечиваемым фильтрами со скребковым съемом кека.

Для изготовления фильтров применяют практически все конструкционные материалы, начиная от дерева до эластомеров, специальных сталей и таких металлов, как титан и цирконий. Разработка синтетических фильтрованных материалов способствовала увеличению производительности фильтров и расширению области их применения.

Для противоточной декантации используют обычные сгустители, работающие по принципу гравитационной седиментации, причем движение нижнего продукта, содержащего твердые частицы, происходит в одном направлении, а жидкого слива — в противоположном. В таком процессе, как производство окиси алюминия, применяют до семи стадий противоточной декантации. По-видимому, основные изменения в этой области состоят в очень сильном увеличении диаметра сгустителей (обычным является диаметр 61 м, но используются также сгустители диаметром 107 м) и повышении прочности конструкции, необходимой для выдерживания больших крутящих моментов. Степень извлечения растворимого ценного компонента, расход свежей воды и химических реагентов, а также необходимое число стадий зависят в первую очередь от плотности сгущенного продукта. Поэтому для облегчения достижения высокой плотности сгущенного продукта стремятся к увеличению мощности приводных механизмов с целью преодоления больших крутящих моментов и к созданию соответствующих конструкций сгустителей и перегребных механизмов.

При изготовлении сгустителей используют самые разнообразные конструкционные материалы. Для изготовления корпусов сгустителей применяют не только такие довольно обычные материалы, как бетон, сталь и дерево, но и резиновые покрытия, нержавеющие стали, кислотоупорный кирпич и пластиковую футеровку. На некоторых алюминиевых заводах, чтобы не производить покраску металлических деталей и тем самым уменьшить эксплуатационные расходы, применяют специальную сталь.

Из-за присутствия большого количества коллоидов, образующихся в процессе выщелачивания, как при фильтрации, так и при противоточной декантации необходимо применение флокулянтов. Несомненно, что одним из основных достижений в области разделения жидкого и твердого в последние примерно десять лет, была разработка синтетических и химически модифицированных природных флокулянтов. Применение флокулянтов обеспечивает возможность коагулирования коллоидных шламов в раз-

личных средах и тем самым позволяет производить отделение раствора от выщелоченной породы в таких трудных случаях, которые ранее были бы неприемлемыми для практического осуществления. Более того, стоимость операции разделения жидкого и твердого осталась на обычном уровне в пределах от 2 до 10 центов на 1 т сухого твердого. Необходимо отметить, что хотя в настоящее время методы флокуляции являются удовлетворительными, в будущем они будут усовершенствованы, и что более

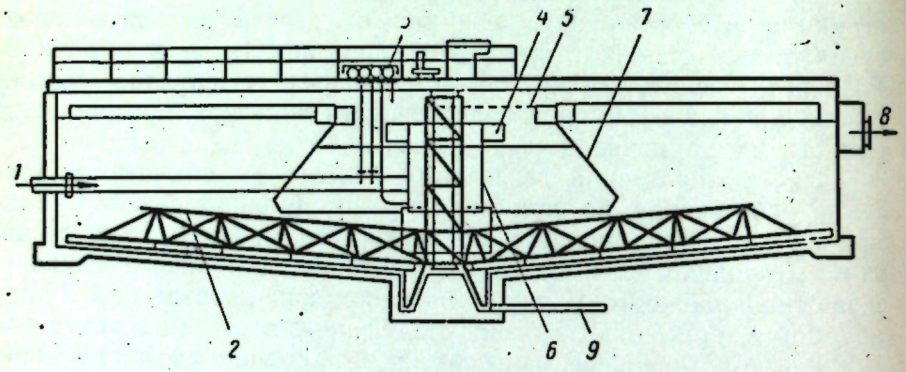


Рис. 1. Контактный осветитель:
1 — вход осветляемого раствора; *2* — перегребной механизм; *3* — трубопроводы для подачи реагентов; *4* — турбина; *5* — уровень раствора; *6* — рециркуляционный барабан; *7* — реакционный колодец; *8* — выход осветленного раствора; *9* — труба для вывода сгущенного продукта

важно, потребуется создание автоматического контроля для обеспечения как хорошей работы, так и минимального расхода флокулянта.

Другой важной операцией на большей части гидрометаллургических заводов является конечное осветление растворов после выщелачивания перед дальнейшей их переработкой. Обычно требуется очень тщательное осветление растворов. Это обусловлено или методами последующей их переработки (ионный обмен, экстракция и т. д.), или необходимой чистотой продукции в случае выделения ценных компонентов из растворов путем осаждения или кристаллизации. Наиболее обычными разновидностями фильтровального оборудования, используемого для этой цели в настоящее время, являются стандартные песочные фильтры, различные типы фильтрпрессов, непрерывные вакуумные фильтры с предварительным покрытием фильтрующей поверхности и пластинчатые фильтры Мура. В последнее время на некоторых заводах нашли применение контактные осветлители (специальная разновидность гравитационной седиментации). На рис. 1 показана конструкция такого осветлителя. В нем используется внутренний реакционный колодец, где непрерывно рециркулируют твердые частицы, служащие в качестве ядер для флокуляции.

Наружная седиментационная зона служит для осветления. Фильтрация восходящего потока раствора через слой сгущенных и флокулированных твердых частиц способствует лучшему осветлению.

Следующей довольно распространенной операцией в гидрометаллургии является отделение ценного продукта, полученного путем осаждения (например, осадка химического концентрата урана) или кристаллизации (например, гидроокиси алюминия при производстве глинозема). Осадки обычно бывают тонкими и часто коллоидальными, что затрудняет отделение их от растворов. Как осадки, так и кристаллы должны быть очень чистыми, для чего требуется их тщательная промывка. Количество воды, используемой для промывки, ограничивается или экономическими, или технологическими факторами, или теми и другими факторами одновременно.

Схемы разделения жидкого и твердого обычно включают сгущение твердого в оборудовании, работающем по принципу гравитационной седиментации, с последующей фильтрацией и промывкой сгущенного продукта в одну или несколько стадий. При сгущении основное внимание уделяется получению чистого слива, так как твердые частицы, унесенные с ним, или будут потеряны, или же извлечение их потребует дополнительных затрат. Концентрация твердого в сгущенном продукте также имеет важное значение, так как повышение ее облегчает фильтрацию и промывку твердого. Особенно это относится к осадкам. В прошлом для этой цели использовали обычные осветлители-сгустители. Сейчас особое внимание уделяется конструкции питающего колодца и сливного желоба для создания условий, обеспечивающих большую чистоту слива. В случае кристаллических продуктов, например тригидрата окиси алюминия, допускаются повышенные нагрузки на перегребающий механизм и обеспечивается повышенное время пребывания для достижения максимальной концентрации твердого в сгущенной пульпе.

Для фильтрации и промывки используют оборудование, начиная от рамных фильтрпрессов до барабанных фильтров со скребковым съемом кека и в последнее время барабанных фильтров с непрерывной лентой. Фильтр последнего типа был вначале создан для работы с синтетической фильтровальной тканью на заводах по производству кобальта гидрометаллургическим методом. Сернокислые кобальтсодержащие растворы нейтрализовались известью с получением осадка гипса. Гипс вызывал сильное забивание фильтровальной ткани, что существенно снижало скорость фильтрации и ухудшало промывку кека. Промывка фильтровальной ткани на барабанном фильтре с непрерывной лентой позволила существенно повысить как скорость фильтрации, так и полноту извлечения кобальта.

В области разделения фаз уже сейчас имеется ряд новых и модифицированных старых технических решений, которые могут способствовать прогрессу гидрометаллургии.

Обезвоживание и промывка осадков и гранулированных частиц. Большая часть осадков бывает очень тонкой, что не только усложняет обезвоживание, но и приводит к получению кеков с высокой влажностью, промывка которых очень затруднена. К осадкам такого типа относятся гидроокиси металлов, которые, кроме того, могут быть коллоидными. Для подобных пульп желательно применять более высокие, чем это обеспечивают непрерывные вакуумные фильтры, давления при фильтрации. Более того, кек целесообразно отжимать или выдавливать и получать его с меньшим содержанием влаги, что позволит сократить затраты на сушку. Поскольку осадки указанного типа способны к налипанию, было бы также желательно производить промывку фильтровальной ткани подобно тому, как это делается на барабанных фильтрах с непрерывной лентой. Кроме того, фильтровальное устройство должно быть высокоавтоматизированным, чтобы для его обслуживания требовалось минимальное количество рабочей силы, и хорошо сочетаться с непрерывными предыдущими и последующими технологическими операциями.

На рис. 2 показано схематически фильтровальное устройство, в котором осуществлены перечисленные выше требования. Это устройство может быть названо автоматическим, многоплитным, самоочищающимся, диафрагмовым фильтрпрессом. Все плиты являются неподвижными, а движущейся частью является кольцо, которое перемещается гидравлическим или пневматическим способом для создания запора против нижележащей плиты. Кроме того, имеется диафрагма, изготовленная из эластомера, которую также можно прижать тем же способом для выдавливания кека. Такая конструкция позволяет осуществлять любую последовательность стадий набора, обезвоживания (продувкой воздухом), промывки и выдавливания кека, причем любое число раз, как этого требует полный цикл работы. После конечного обезвоживания кека запорное кольцо убирается и кек разгружается при вращении барабана, движущего фильтровальную ткань. Фильтровальная ткань проходит через секцию промывки, где она обрабатывается струями воды для удаления прилипших частиц кека. При сильно налипающем кеке вся фильтровальная ткань может промываться во время каждого цикла, при желании промывку можно проводить с меньшей частотой. Холостое время для разгрузки кека составляет 1—2 мин. В соответствии с требованиями технологии различные стадии фильтрации легко поддаются автоматизации с помощью реле времени.

Фильтровальная ткань проходит через различные плиты зигзагообразно, а затем попадает в закрытую секцию для промывки.

В настоящее время проектное давление на стадиях набора, промывки, выдавливания и продувки кека составляет до 17,6 ат. Такое давление позволяет фильтровать труднофильтрующиеся материалы с большими скоростями и получать конечный кек

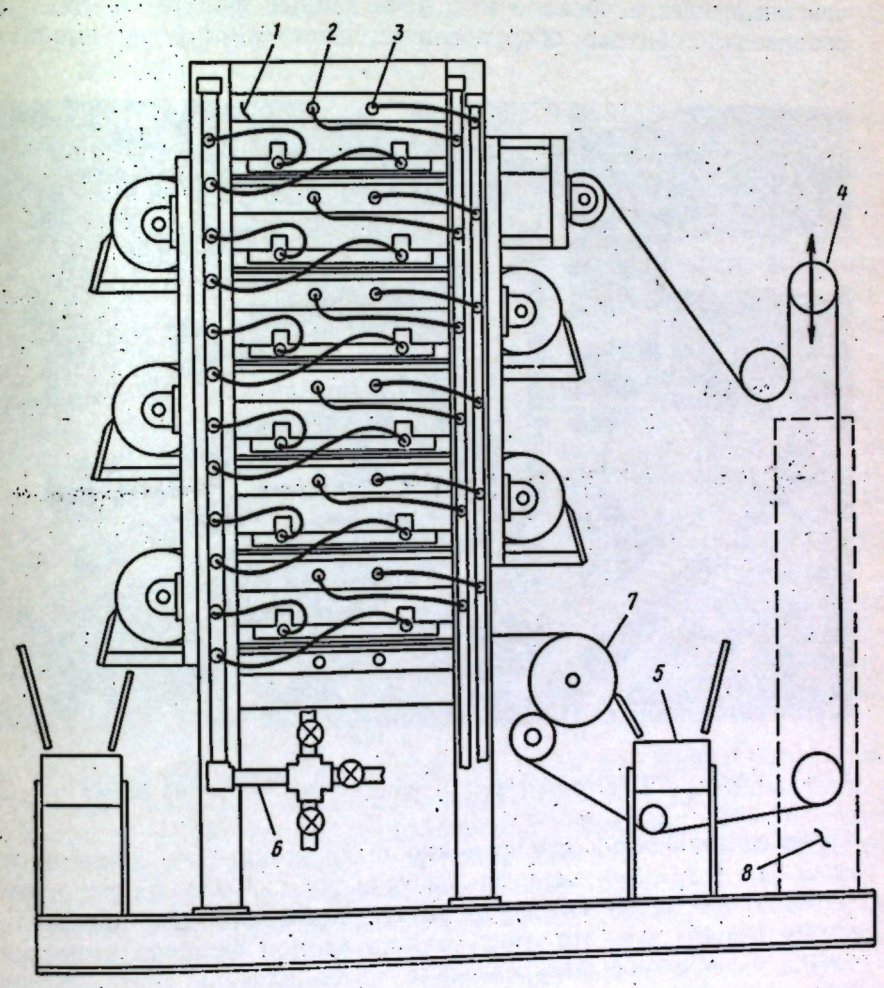


Рис. 2. Автоматический, многоплитный, самоочищающийся, диафрагмовый фильтр-пресс:

1 — плита; *2* — подвод к запорному кольцу; *3* — подвод к диафрагме; *4* — натяжной ролик; *5* — транспортер для кека; *6* — линия подачи; *7* — приводной барабан; *8* — зона регенерации фильтровальной ткани

с меньшей влажностью. Представляется возможным также исключить операцию предварительного сгущения, в особенности, если она проходит с большим трудом, и тем самым еще более упростить процесс переработки.

Для кристаллических материалов, а также для некоторых тонких осадков в последнее время нашел применение непрерывный

горизонтальный ленточный вакуум-фильтр. Он обеспечивает лучшую промывку кека и более высокую производительность на единицу площади фильтрующей поверхности. На проведенных недавно испытаниях с тригидратом окиси алюминия перед подачей последнего в прокалочную печь данный фильтр показал по сравнению с обычным оборудованием значительно более высокую

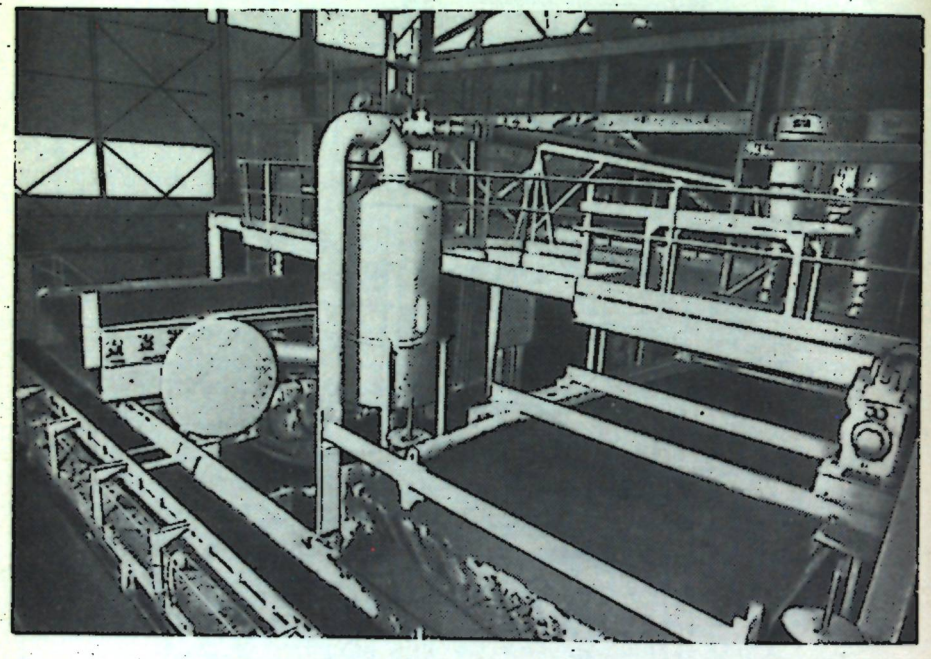


Рис. 3. Непрерывный горизонтальный ленточный вакуумный фильтр

производительность; одновременно была достигнута лучшая отмывка от Na_2O при меньшем расходе воды. Было найдено, что оптимальной является двустадийная противоточная промывка. Этому способствует тот факт, что на данном фильтре возможно очень равномерное распределение материала на ленте. Кроме того, для фильтрации требуется меньше холостого времени и ожидается, что производительность печи также повысится.

На рис. 3 показана фотография непрерывного, горизонтального, ленточного вакуум-фильтра. Этот фильтр был применен также для тонких осадков благодаря высокой эффективности промывки на нем и легкости осуществления промывки по принципу противотока. В последнем случае применяется до пяти стадий промывки.

Осветление растворов. Недавно были проведены исследования по осветлению растворов на фильтрах с зернистой фильтрующей средой. Следует остановиться на существенных различиях между

фильтрацией на таких фильтрах и на обычных песчаных фильтрах. На песчаных фильтрах твердые частицы задерживаются в основном верхним слоем песка и скорость фильтрации не превышает 82 л/мин на 1 м² площади фильтра. Кроме того, растворы для фильтрации на песчаных фильтрах должны иметь сравнительно низкую концентрацию твердых частиц, в противном случае потребуется очень частая промывка песка.

При использовании зернистой фильтрующей среды твердые частицы осаждаются по всей высоте слоя и применяют слои значительно большей высоты. В большинстве случаев будут применять двухкомпонентную фильтрующую среду, состоящую, например, из специально отсеянных фракций антрацита и песка. Верхняя часть слоя будет состоять из более легких и более крупных зерен антрацита. В некоторых случаях можно будет использовать даже трехкомпонентную фильтрующую среду с третьей частью слоя из более мелкого цирконового песка.

Применение зернистой фильтрующей среды позволит увеличить скорость фильтрации до 164—410 л/мин на 1 м². На фильтрацию будут направлять растворы с значительно более высокой концентрацией твердых частиц (до 200 мг/л), так как удерживание их происходит по всей высоте слоя, и в то же время фильтрат будет, как обычно, содержать от 5 до 10 мг/л взвешенных твердых частиц.

На данных фильтрах, так же как и на обычных песочных фильтрах, должна быть предусмотрена обратная промывка фильтрующего слоя. Это обычно удобнее всего делать, имея резервный чан, который позволяет равномерно подавать суспензию, полученную при промывке, в сгуститель.

Одной из новейших разработок является, по-видимому, применение фильтра с предварительным покрытием, полностью погруженного в подвергаемую фильтрации суспензию. Для фильтрации здесь используется давление, создаваемое центробежным насосом (или, при желании, поршневым насосом), и нет необходимости в компрессоре или вакуум-насосе. Кроме того, фильтрующая поверхность используется на 100%. Предварительно нанесенный на полностью погруженную фильтрующую поверхность слой диатомитовой земли или перлита в процессе фильтрации срезается тончайшими слоями с помощью специального ножа. Срезанный слой материала падает на специальную транспортную систему, которая не позволяет ему снова суспендироваться. Полученный кек осторожно транспортируется в небольшой сборник пульпы, который находится под тем же давлением, что и фильтрующая поверхность. Эта пульпа затем выгружается непрерывно или периодически в зависимости от ее количества через специальный обратный клапан. Для дополнительного обезвоживания пульпу можно подвергнуть фильтрации на небольшом вакуумном фильтре непрерывного действия. Если же такое обез-

воживание является неэкономичным, то пульпу сразу направляют в отвал.

За один полный оборот фильтрующей поверхности нож срезает слой толщиной примерно от 0,025 до 0,1 мм. Благодаря большому давлению, создаваемому центробежным насосом (до 6 ат), и использованию фильтрующей поверхности на 100% удельная производительность данных фильтров в 10—20 раз превысит удельную производительность барабанных вакуум-фильтров с предварительным покрытием фильтрующей поверхности. Время для замены фильтрующего слоя сравнительно невелико — порядка 15 мин. Поскольку покрывается 100% фильтрующей поверхности, нанести покрытие неправильно практически невозможно. Благодаря простоте всей системы ее очень легко автоматизировать, в том числе и стадию нанесения фильтрующего покрытия, так что установка не требует большого внимания со стороны обслуживающего персонала.

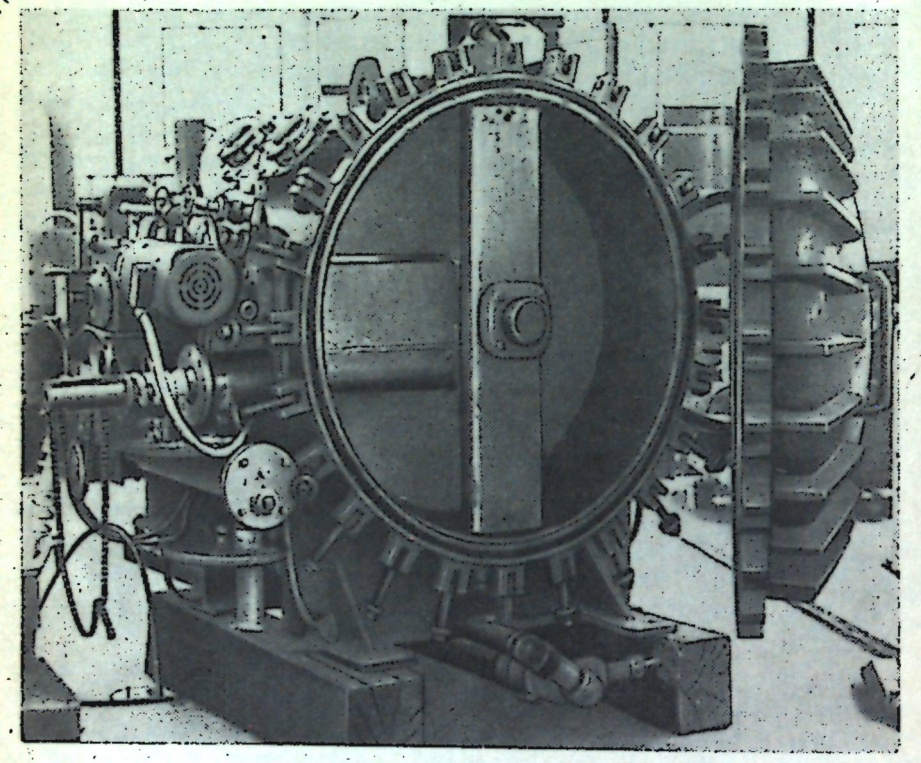


Рис. 4. Непрерывнодействующий фильтр с предварительным покрытием фильтрующей поверхности

На рис. 4 показан прототип такой машины рабочей площадью 2,05 м², состоящей из двух дисков, боковые стороны которых служат фильтрующей поверхностью. Корпус фильтра рассчитан на рабочее давление 6 ат и температуру 95° С. Другим оборудованием, необходимым для работы фильтра, являются центробежный насос и чан для пульпы фильтровального порошка. Для нанесения фильтрующего покрытия просто производится рециркуляция фильтрата до тех пор, пока не образуется слой фильтровального порошка необходимой толщины.

Такой фильтр был впервые установлен для обработки раствора, выходящего из цементационных конусов, с целью извлечения уносимых частиц меди. На существующей установке раствор из конусов поступает в отстойники. Сначала была проверена фильтрация слива отстойников, содержащего от 20 до 40 мг/л меди. После этого была испытана фильтрация непосредственно раствора из цементационных конусов, содержащего от 150 до 300 мг/л взвешенных частиц меди.

При давлении от 2,8 до 4,2 ат скорость фильтрации составляла от 290 до 490 л/мин на 1 м². Кек имел влажность от 30 до 45%. Установка работала круглосуточно по 24 ч в сутки, причем в течение двух из трех смен она находилась без присмотра со стороны обслуживающего персонала.

Фильтрация на данном фильтре обладает рядом преимуществ. Во-первых, из раствора извлекаются все твердые частицы, так как фильтрат получается совершенно прозрачным. Во-вторых, скорости фильтрации резко повышаются и существенно сокращается расход фильтровального порошка. В описанном выше примере на 1000 м³ раствора расходовалось 2,4 кг фильтровального порошка. В-третьих, получаемый на фильтре кек имеет плотную консистенцию, а фильтровальный порошок используется фактически дважды, поскольку теперь кек может быть очень легко обезвожен с получением прозрачного фильтрата, так как кек имеет высокое содержание твердого и в нем уже присутствует фильтровальный порошок. И, наконец, установка является очень простой, легко поддается автоматизации и имеет очень небольшое время холостой работы.

Повышение полноты обезвоживания твердого при фильтрации. Было показано, что метод подсушки кека паром при фильтрации может быть применен для повышения полноты обезвоживания каменного угля, железорудных концентратов и химических осадков. Он позволяет получать более низкое содержание влаги по сравнению с фильтрацией при обыкновенной температуре. По этому методу через кек после его формирования продувают пар, причем конденсация пара происходит непосредственно в слое кека, благодаря его капиллярной структуре, в результате чего кеку быстро передается большое количество теплоты испарения. Кек нагревается до 82—95° С, что приводит к снижению вязкости воды примерно до 0,3 сП. При этом из кека удаляется от 30 до 70% влаги, которая в нем осталась бы при обычной температуре. Расход пара может составлять всего лишь от 0,75

до 2,0 кг на 1 кг удаленной влаги, что свидетельствует о высокой термодинамической эффективности процесса. Путем адиабатического охлаждения кека на фильтре или в отдельной системе может быть дополнительно удалено еще 1—2% влаги.

Можно полагать, что данный способ найдет применение и в ряде других областей гидрометаллургии, в особенности в тех

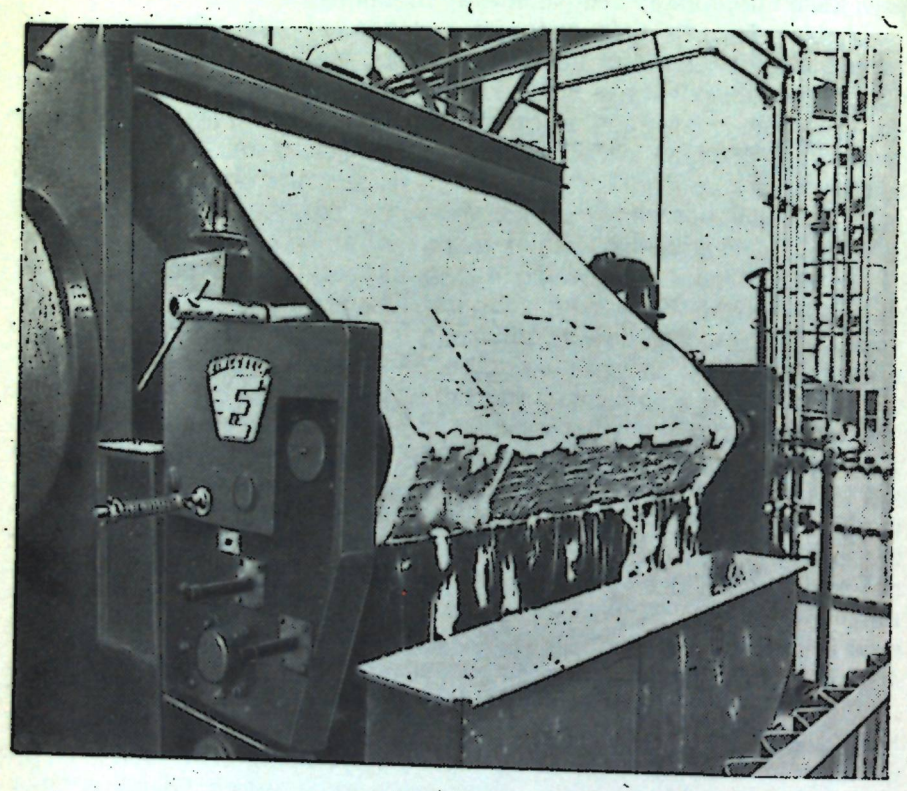


Рис. 5. Барабанный вакуумный фильтр с основными деталями из пластмассы

случаях, когда необходима сушка конечного продукта. Особенно целесообразно применение этого способа при наличии бросового пара.

Конструкционные материалы. В процессе непрерывного развития гидрометаллургии, несомненно, потребуются новые конструкционные материалы. Это будет вызываться применением разнообразных агрессивных химических реагентов и необходимостью снижения капитальных затрат. Например, при выщелачивании раствором соляной кислоты капитальные затраты сильно возрастут в том случае, если в качестве конструкционных материалов будут использованы специальные сплавы или дорогие металлы.

В настоящее время все большее внимание привлекают новые пластические материалы благодаря их стойкости в агрессивных средах. Используя новые методы изготовления изделий из этих материалов, можно получать достаточную прочность и противоударную стойкость последних, что позволит создавать детали различной конфигурации, необходимые для сложного оборудования.

На рис. 5 показан барабанный вакуумный фильтр непрерывного действия, все детали которого, соприкасающиеся с пульпой, кеком или фильтратом изготовлены из пластмассы. В основном— это прессованные термопластики, армированные, где это необходимо, стекловолокном или асбестом. Наиболее типичными термопластиками являются полиэтилен, полипропилен, кинар, поликарбонаты и т. д. Благодаря применению методов прессования в процессе изготовления различных деталей почти полностью устранена механическая обработка, что позволяет существенно снизить стоимость изготовления фильтра.

Оборудование такого типа уже нашло применение в процессах извлечения редкоземельных элементов и некоторых металлов. В настоящее время можно изготавливать такие фильтры площадью до 28 м^2.

В заключение следует подчеркнуть, что методы разделения фаз в гидрометаллургии за последние приблизительно десять или двадцать лет подверглись значительным усовершенствованиям. В настоящее время имеются новые методы и оборудование, которые могут позволить повысить эффективность гидрометаллургических процессов и снизить затраты в ближайшем будущем. Однако, несомненно, что для реализации всех потенциальных возможностей гидрометаллургии потребуются дальнейшие усовершенствования и принципиально новые технологические решения, более дешевые конструкционные материалы, более полная автоматизация и универсальность.

УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ИЛЬМЕНИТА ЦИКЛИЧЕСКИМ ИОДИРОВАНИЕМ

Р. С. Крофт[1] (*R. C. Croft*)

Важная роль двуокиси титана в промышленности по производству красок хорошо известна. В течение многих лет основным источником для производства двуокиси титана служит рутил. Увеличивающийся дефицит этого минерала и рост потребности промышленности по производству красок в настоящее время

[1] Австралия.

оправдывают извлечение двуокиси титана из других сырьевых источников, например из обогащенного лейкоксена и ильменита. Эти минералы широко распространены в прибрежных песках Австралии и других стран.

Химические методы извлечения двуокиси титана из ильменита отличаются от методов, используемых при переработке рутила и другого сырья. Они включают кислотное выщелачивание железа после предварительного восстановления его в ильмените или хлорирование в присутствии восстановителя с получением летучих хлоридов железа и титана. Кислотные методы зависят от возможности регенерации кислоты, необходимой как по чисто экономическим соображениям, так и для исключения сброса в реки или моря больших количеств хлористого железа. Но и в случае регенерации удаление суспензии окиси железа вызывает большие затруднения. Предложенный недавно метод извлечения железа угольной кислотой [1] устраняет эти нежелательные особенности. Хлорирование ильменита привлекало большое внимание из-за его высокой химической эффективности, но было связано с трудностью разделения получаемых хлоридов металлов. Другая трудность этого метода связана с регенерацией хлора для повторного использования. Окисление хлоридов, в особенности хлорного железа, с целью регенерации хлора приводит к значительным потерям, обусловленным как химическими, так и технологическими причинами [2, 3].

В данном докладе освещаются вопросы галогенирования ильменита иодом вместо хлора, что позволяет избежать трудностей, связанных с использованием хлора. Необходимым условием для этого является восстановление окиси железа в ильмените до металлического состояния перед иодированием или в процессе иодирования. Показаны высокая реакционная способность иода по отношению к железу и практическое отсутствие взаимодействия иода с титаном, а также легкая возможность полного удаления образующегося иодида двухвалентного железа путем его сублимации. Подтверждена возможность количественной регенерации иода путем окисления FeI_2 при сравнительно низкой температуре, что делает приемлемым применение в производственных условиях этого довольно дорогого реагента.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Ильменит. Использовали ильменитовый концентрат, полученный путем обогащения прибрежных песков в Гладстоне на восточном побережье Австралии. Состав концентрата приведен в табл. 1. Он является типичным для материала, получаемого при обогащении невыветренных ильменитовых песков с низким содержанием хрома.

В табл. 1 приведен также состав ильменитового концентрата после восстановления водородом и коксом. До восстановления и после восстановления концентрат имел крупность 86% — 0,18 + 0,10 мм. Дополнительное измельчение перед иодированием не производили.

Касситеритовый концентрат. Касситеритовый концентрат был получен от фирмы «Аберфойл» из Тасмании. Для снижения содержания примесей железа, сульфидов и вольфрама его подвергали многократной кислотной и щелочной обработке. Концентрат содержал 44,3% SnO_2 и 23,2% WO_3. Перед иодированием его измельчали до —0,10 мм.

Двуокись марганца. В качестве двуокиси марганца использовали анодный шлам от электролиза цинка. Сухой порошкообразный анодный шлам имел крупность —0,074 мм и содержал 80% MnO_2; 5,7% MnO; 6,7% PbO и 3% Na_2O + + K_2O.

Восстановители. В качестве восстановителей использовали технический водород или кокс, приготовленный в лабораторных условиях из каменного угля с низким содержанием железа. Кокс имел зольность, равную 25%. Зола содержала 1,1% окиси железа. Для создания нейтральной атмосферы при восстановлении коксом применяли азот или аргон.

Таблица 1

СОСТАВ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Компонент	Содержание компонентов, %, в концентрате		
	исходном	после восстановления	
		водородом	коксом
TiO_2	53,5	59,3	59,0
FeO	44,0	—	—
$Fe_{общ}$	34,2	38,0	38,2
Cr_2O_3	0,06	0,067	0,066
MnO	1,80	2,0	1,99
Al_2O_3	0,25	Не опр.	Не опр.
MgO	0,50	» »	» »
$Fe_{мет}$ *	0,0	37,3	35,7

* Содержание $Fe_{мет}$ определяли по убыли в массе после обработки восстановительного концентрата 10% H_2SO_4.

Иод. Иод марки ч. д. а. содержал 0,25% нелетучего остатка и 0,2—0,4% воды. Нелетучий остаток не оказывал влияния на процесс иодирования при подаче иода в реакционное пространство в парообразном состоянии. Поэтому предварительную очистку иода производили с целью обезвоживания его. Было испытано обезвоживание путем пропускания парообразного иода через колонку, заполненную молекулярными ситами [4]. Однако более эффективным и простым методом оказалась возгонка иода из смеси его со свежепрокаленной окисью кальция на холодную поверхность. Очищенный таким способом иод хранили в сухих герметически закрытых колбах.

Бром и хлор. Бром марки ч. д. а. из запаянных ампул помещали в стеклянные герметичные контейнеры меньшего объема непосредственно перед его использованием в эксперименте. В опытах по хлорированию применяли хлор из баллонов, подвергнутый осушке путем пропускания через концентрированную серную кислоту.

Аппаратура. Первые опыты по иодированию восстановленного ильменита проводили в запаянных трубках из стекла пирекс длиной 25 см и внутренним диаметром 18 мм. Трубки запаивали после установки в них лодочек с реагирующими веществами. При температурах выше 500° С использовали кварцевые трубки, запаянные с одного конца и закрытые притертой стеклянной пробкой с другого.

Галогенирование с пропусканием через реакционное пространство газа-носителя проводили в трубчатой печи, используемой обычно при анализе органических веществ методом сжигания. Печь состояла из двух секций (33 и 12 см), которые передвигались вдоль трубки из прозрачного кварца диаметром 32 мм. Верхняя часть каждой секции открывалась, что позволяло наблюдать за ходом реакции, переносом возгонов и т. д. Образцы для галогенирования в кварцевой лодочке помещались в соответствующую зону печи.

Для различных галогенов применяли свои методы подачи в реакционное пространство. Лодочку с кристаллами иода устанавливали в трубке на пути движения газа-носителя. Благодаря этому предотвращалась обратная диффузия иода при его испарении по мере продвижения лодочки с иодом в горячую зону первой более короткой секции печи.

Бром подавали путем пропускания газа-носителя через стеклянный барботер с жидким бромом. Скорость испарения брома регулировали с помощью водяной бани, подогревающей барботер.

Для подачи газообразного хлора не требовалось специальных приспособлений, кроме склянки с концентрированной серной кислотой для сушки и реометра для замера объемной скорости.

Выходное отверстие реакционной трубки из прозрачного кварца закрывали притертой стеклянной пробкой с отводом, соединенным с двугорлой колбой объемом 1 л. Колбу можно было охлаждать сухим льдом или погружать в этанол, охлаждаемый портативным холодильником. К выходному горлу колбы были присоединены поглотительные склянки для улавливания неизрасходованных галогенов.

К отводу пробки, закрывающей реакционную трубку из прозрачного кварца, можно было присоединять также циклоны, изготовленные из конических стеклянных колб объемом 2 л. Циклоны при необходимости охлаждали сухим льдом или с помощью холодильника. Обычно устанавливали последовательно два циклона.

Методика экспериментов. Взаимодействие между осушенным газом и металлическим железом восстановленного ильменита в запаянных стеклянных трубках или в запаянных с одного конца и закрытых притертой пробкой с другого конца кварцевых трубках осуществляли следующим образом. Реагирующие вещества в лодочках помещали в трубку, трубку заполняли сухим аргоном и запаивали. Конец трубки, в котором находилась лодочка с ильменитом, нагревали в большой секции печи до заданной реакционной температуры, другой конец, в котором была помещена лодочка с иодом, поддерживали при температуре 300° С путем нагрева малой секцией печи. После окончания опыта трубку разрезали по середине и лодочки извлекали.

При проведении опытов с пропусканием через реакционное пространство азота или водорода лодочку длиной 8 см с ильменитом или другим концентратом устанавливали в средней части большой секции трубчатой печи. При работе с иодом малую секцию печи располагали со стороны подачи газа. Кварцевую лодочку, вмещающую 25 г иода, с помощью тонкого кварцевого стержня, припаянного к ней, продвигали в эту секцию таким образом, чтобы поддерживать скорость подачи иода, равную 12 г/ч. Это соответствовало по меньшей мере четырехкратному избытку иода для образования FeI_2 при навеске ильменита 1,5—2 г. Оптимальная температура малой секции печи при этом составляла 250° С. Образующиеся галоидные соединения почти полностью конденсировались в холодном конце прозрачной кварцевой трубки, выступающем на 30 см из большой секции печи. Здесь конденсировалась также большая часть иода. Для улучшения конденсации иода трубку обдували воздухом. Некоторое количество галогенов и галоидных соединений улавливалось в колбе-конденсаторе, охлаждаемой обычно до —25° С. Окислы, остающиеся в лодочке после иодирования ильменита в присутствии кокса, освобождались от последнего путем прокаливания на воздухе.

Окисление иодидов производили в токе воздуха или кислорода в зависимости от характера материала.

После иодирования восстановленного ильменита при температуре ниже температуры возгонки FeI_2 лодочку с полученным материалом устанавливали в стеклянную трубку диаметром 2,5 см, помещенную в трубчатую печь. К выходному концу трубки на шлифе подсоединяли колбу Бюхнера объемом 3 л, охлаждаемую сухим льдом, которая служила конденсатором для иода, образующегося при окислении FeI_2, содержащегося в материале. В другой конец трубки со скоростью примерно 15 л/ч подавали воздух или кислород, предварительно высушенные серной кислотой.

Галоиды металлов, сконденсировавшиеся на выступающем из печи конце кварцевой трубки, окислялись здесь же после удаления из зоны реакции лодочки с нелетучим остатком.

Регулированием температуры легко удавалось избежать потерь иодидов при нагревании их в токе воздуха или кислорода. В некоторых опытах по окислению отходящие газы пропускали через циклоны и промывалки с четыреххлористым углеродом под слоем воды. С помощью такой аппаратуры были получены данные об извлечении иода. Окисленные иодиды металлов перед анализом обрабатывали водой или другими растворителями и полученную вытяжку анализировали объемным методом на содержание

иода. Окислы металлов и концентраты, из которых они получались, анализировали стандартными методами, включая колориметрию и атомную абсорбцию.

Результаты экспериментов

Галоидные соединения железа обладают рядом существенных различий. Хлориды и бромиды трехвалентного железа устойчивы, сравнительно летучи и преобладают в равновесной смеси над двухвалентными формами [5], которые также очень устойчивы. Поэтому последние имеют небольшое значение в процессах галогенирования минерального сырья. Во всяком случае устойчивость $FeCl_2$ и $FeBr_2$, судя по теплоте их образования, равной соответственно —81,5 и —60,0 ккал, слишком высока, чтобы удовлетворять условиям, необходимым, по Шаферу [6], для переноса в паровой фазе. Другой особенностью соединений железа с хлором является наличие устойчивых оксихлоридов. Бром образует с железом подобные, но менее стойкие соединения.

Свойства иодида железа резко отличаются от свойств хлоридов и бромидов. Во-первых, иодид трехвалентного железа существует в виде комплекса только в паровой фазе и присутствии свободного иода [6, 7]. Благодаря этому соединению, эквивалентному по составу FeI_3 или Fe_2I_6, осуществляется легкий перенос железа в газовой фазе в виде иодида. Такой перенос зависит от наличия избыточного иода. Диссоциация иода ($I_2 \rightleftarrows I + I$), усиливающаяся по мере роста температуры, способствует образованию соединения $FeI_2 \cdot I$ и тем самым переносу железа [6]. В отличие от других галоидных соединений железа иодид не образует оксиодидов и водные растворы FeI_2 не подвергаются гидролизу подобно растворам $FeCl_3$.

Несмотря на некоторую разницу в значениях термодинамических характеристик галогенидов [8] (теплота образования FeI_2 составляет немногим менее одной трети теплоты образования $FeCl_3$ или $FeBr_3$), во всех случаях существуют благоприятные предпосылки для галогенирования железа. Характер образующихся продуктов и значение термодинамических параметров позволяют рассматривать хлорирование и бромирование как очень схожие процессы.

Галогенирование FeO ильменита в присутствии восстановителя согласуется с этим выводом. В то же время, поскольку изменение свободной энергии восстановления TiO_2 более чем в три раза превышает таковое для FeO [9], можно ожидать, что способность отдельных галогенов к взаимодействию с TiO_2 ильменита будет существенно различаться.

Применение хлора как активного реагента для разложения минерального сырья с целью подготовки его к дальнейшей переработке или для разделения составляющих его компонентов долгое время оправдывалось рядом важных обстоятельств. Хлор наиболее эффективен для этих целей, а с созданием улучшенных

конструкционных материалов исчезли непреодолимые трудности на пути использования его в технологии. Тем не менее, несмотря на свою доступность, хлор все же не настолько дешев, чтобы его можно было использовать без регенерации. Поэтому экономическая эффективность применения хлора в металлургии зависит от возможности его регенерации. С термодинамической точки зрения имеется полная возможность для регенерации хлора путем окисления безводного хлорного железа. На этот процесс даже выдано большое число патентов [2]. Однако такой способ регенерации хлора не нашел пока применения отчасти из-за невозможности предотвратить образование оксихлорида и связанных с этим потерь хлора и в основном из-за необходимости подавать большой избыток кислорода, что приводит к получению разбавленного хлора.

Применение брома вместо хлора, поскольку бромиды легче окисляются до окисла металла и элементарного брома, является предметом другого патента на способ удаления железа из ильменита [1].

Как уже отмечалось, иодиды металлов имеют в небольшой степени тенденцию к образованию оксиодидов. На основании этого был сделан вывод о возможности регенерации иода путем окисления иодидов при условии, что процесс окисления будет протекать до конца и образующийся иод будет выделяться и извлекаться. Тот факт, что иод может быть собран в виде твердого продукта и поэтому вопрос о разбавлении его кислородом отпадает, также благоприятствует применению иода. Наряду с возможностью хранения и транспортировки в твердом состоянии при обычной температуре иод легко испаряется и имеет достаточную плотность пара при температурах галогенирования. При охлаждении паров зародышеобразование и кристаллизация твердого иода протекают очень быстро:

Ниже приведены данные, иллюстрирующие возможность успешного применения иода в процессе галогенирования минерального сырья.

Иодирование предварительно восстановленного ильменита. Зависимость полноты и скорости взаимодействия иода с металлическим железом восстановленного ильменита от продолжительности процесса и температуры сначала исследовали в запаянных трубках. Образующийся FeI_2 извлекали из проиодированного ильменита и со стенок трубки выщелачиванием водой. Полученный раствор анализировали на содержание железа и титана, а в ряде опытов также на содержание марганца, хрома, алюминия и магния. Условия экспериментов и полученные результаты показаны в табл. 2 и 3.

По данным этих таблиц следует, во-первых, что степень превращения железа в иодид в большей степени зависит от темпера-

[1] Пат. (Англ.), № 1104780, 1966.

Таблица 2

СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В FeI_2, %, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА И ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура, °С	Продолжительность, ч				
	0,5	0,75	1,0	2,0	5,0
300	—	—	—	6,1 (0)	—
400	—	—	—	30,0 (5,4)	32,1 (5,9)
500	39,6 (2,8)	43,8 (3,7)	55,3 (4,1)	60,1 (4,8)	72,4 (11,2)
522	—	—	59,6 (7,9)	—	—
540	—	—	63,0 (9,45)	—	—
550	—	—	72,4 (10,5)	—	—
560	—	—	95,6 (9,8)	—	—
600	94,7 (7,4)	95,3 (9,6)	94,9 (12,4)	95,2 (18,4)	95,4 (26,5)
700	94,5 (20,8)	96,4 (27,7)	97,0 (28,7)	97,3 (47,2)	99,4 (67,0)
800	—	—	98,0 (95,0)	—	—

Примечание. В скобках указана степень возгонки железа.

Таблица 3

СОСТАВ ОСТАТКА ПОСЛЕ ИОДИРОВАНИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ИЛЬМЕНИТА

Условия иодирования		Содержание в остатке, %		Условия иодирования		Содержание в остатке, %	
температура, °С	продолжительность, ч	TiO_2	Fe *	температура, °С	продолжительность, ч	TiO_2	Fe *
300	2	63,7	30,8	550	1	80,9	13,7
400	2	66,6	24,7	560	1	92,0	6,0
500	1	74,8	19,9	600	1	91,5	6,0
522	1	75,5	17,5	700	1	93,0	4,9
540	1	76,3	15,8	800	1	92,5	4,7

* В том числе 3% невосстановленного железа в виде FeO, так как даже восстановление водородом при 1150° С не позволяло получать степень восстановления более 98%.

туры, чем от продолжительности, в особенности при переходе к температуре выше 560° С. Состав остатка после иодирования ильменита при более высоких температурах подтверждает возможность эффективного взаимодействия иода с железом восстановленного ильменита. Во-вторых, улетучивание FeI_2, степень которого возрастает линейно по мере увеличения как продолжительности, так и температуры, является диффузионным процессом. Однако этот процесс может быть сложным, так как он должен зависеть от скорости образования и удаления FeI_2 из обра-

батываемого ильменита [10]. Он также сильнее зависит от температуры, чем от продолжительности. Так как относительно малолетучий FeI_2 переносится в основном в виде $FeI_2 \cdot I$ [6], то диссоциация $I_2 \rightleftarrows I + I$, по-видимому, оказывает существенное влияние на зависимость скорости возгонки от температуры. Степень диссоциации I_2 значительна уже при 500° С [11], и она увеличивается с ростом температуры, так же, как и скорость переноса FeI_2.

Иодирование в токе газа, несущего пары иода. Навески восстановленного ильменита (массой около 2 г) иодировали при 850° С в течение 2 ч в трубчатой печи, через которую пропускали азот или водород, несущие пары иода в количестве 12 г/ч.

В одном из опытов восстановленный ильменит был смешан с равным по массе количеством кокса. Другие опыты проводили с невосстановленным ильменитом, и восстановление осуществляли одновременно с иодированием за счет использования водорода в качестве газа-носителя иода или путем добавки к ильмениту равного по массе количества кокса.

Во всех этих опытах благодаря высокой летучести FeI_2 при 800—850° С в присутствии избытка иода происходило полное удаление железа. Состав остатка после иодирования ильменита приведен в табл. 4. В случае иодирования в присутствии кокса избыток его сжигали перед анализом проиодированного образца.

Из данных табл. 4 следует, что при иодировании восстановленного ильменита высокая степень удаления железа была достигнута в опытах № 2 и 3 и менее высокая — в опыте № 1. Отсюда можно заключить, что совместно с иодированием восстановление железа происходит с большей полнотой.

Таблица 4

СОСТАВ ОСТАТКА ПОСЛЕ ИОДИРОВАНИЯ ИЛЬМЕНИТА В ТОКЕ ГАЗА

Номер опыта	TiO_2	Fe	MnO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MgO
Иодирование восстановленного ильменита						
1	86	10,13	1,06	0,10	0,40	0,80
2	96,4	0,28	0,64	0,09	0,36	0,69
3	96,5	0,34	0,23	0,06	—	0,72
Одновременное восстановление и иодирование						
4	97,5 (96,0) *	0,13 (0,97) *	0	0,17	0,50	0,23
5	97,3	0,19	0	—	—	—

Примечание. В опытах №1, 3, 5 — газом-носителем служил азот, в опытах № 2 и 4 — водород. В опытах № 3 и 5 к ильмениту добавляли кокс.

* Опыт при 800° С — 2 ч.

Преимущества одновременного восстановления и иодирования ильменита особенно хорошо видны в опытах № 4 и 5. Водород и кокс одинаково эффективны при использовании их в качестве восстановителей в совмещенном процессе восстановления и иодирования. Предпочтение все же должно быть отдано коксу, как более доступному промышленному восстановителю. Кроме того, при использовании кокса отсутствуют неудобства, связанные с конденсацией воды, образующийся при применении водорода в качестве восстановителя.

Следующая серия опытов одновременного восстановления и иодирования с использованием в качестве восстановителя кокса была проведена в интервале температур от 800 до 950° С при продолжительности каждого опыта, равной 2 ч. Состав остатка после иодирования ильменита в этой серии опытов приведен в в табл. 5. Степень возгонки различных компонентов ильменита при иодировании показана в табл. 6.

Таблица 5

СОСТАВ ОСТАТКА, %, ПОСЛЕ ИОДИРОВАНИЯ ИЛЬМЕНИТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ КОКСА

Температура, °С	TiO_2*	Fe	MnO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MgO
800	97,0	1,07	0,0	0,13	0,50	0,63
850	97,3	0,19	0,0	0,14	0,52	0,57
875	97,5	0,20	0,0	0,13	0,52	0,57
900	97,6	0,10	0,0	0,13	0,52	0,44
950	97,6	0,0	0,0	0,12	0,54	0,26

* Максимальное содержание TiO_2 составляет 97,9% из-за присутствия в ильмените SiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, MgO.

Таблица 6

СТЕПЕНЬ ВОЗГОНКИ, %, РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЛЬМЕНИТА ПРИ ИОДИРОВАНИИ С ДОБАВКОЙ КОКСА

Температура, °С	TiO_2	Fe	MnO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MgO
800	0,06	97,6	100	7,7	6,0	24,0
850	0,03	99,5	100	7,6	5,8	23,0
875	0,04	99,7	100	7,7	5,8	23,0
900	0,04	99,8	100	7,7	15,3	37,0
950	2,93	99,1	100	7,7	15,0	64,0
1000	22,00	99,3	—	24,0	27,3	91,0

Из данных табл. 6 очевидна эффективность процесса иодирования в присутствии кокса для удаления из ильменита железа и марганца. Оптимальная температура равна 850—900° С.

Обогащенный TiO_2 продукт, полученный при температуре иодирования 900° С и выше, является хрупким. При 800—850° С образуется твердая, трудноломающаяся псевдоморфная окись, которая будет хорошо противостоять разрушению на последующей стадии хлорирования в шахтной печи при производстве пигмента.

Извлечение иодида железа. Распределение FeI_2, возгоняемого при иодировании, свидетельствует об относительной легкости сбора этого продукта. В опытах по иодированию с одновременным восстановлением коксом (опыт № 5, табл. 4) обычно более 83% FeI_2 осаждалось в холодном конце трубки, выступающем из печи. Даже при продолжительности опыта, равной 4 ч, в конденсаторе, присоединенном к выходному концу реакционной трубки, собиралось только около 8% FeI_2. При иодировании с использованием в качестве восстановителя водорода (опыт № 4, табл. 4) в охлаждаемой колбе, присоединенной к выходному концу реакционной трубки, собиралось значительное количество льда вместе с ~30% FeI_2. При последующем нагревании колбы до комнатной температуры в ней получался густой коричневый раствор, устойчивый при дальнейшем разбавлении. Извлечение иода из этого раствора было возможно путем окисления хлором или каким-либо подобным методом [7]. Остальное количество (70%) FeI_2, получаемого при иодировании, собиралось в виде кристаллов в выходном конце реакционной трубки. Потери иода в виде FeI_2 или в элементарном состоянии во всех опытах были незначительными (менее 0,5%) и их можно было избежать при аккуратном проведении экспериментов. После 20 опытов в поглотительных склянках, заполненных 20%-ным раствором KI, который является очень эффективным поглотителем иода, было собрано очень мало иода.

Сравнение процессов иодирования и бромирования ильменита в присутствии кокса. Учитывая предложение об использовании брома для удаления железа из ильменита, провели опыты по сравнению эффективности процессов иодирования и бромирования с применением кокса в качестве восстановителя. В обоих случаях опыты проводили при температуре 850° С в течение 2 ч. В качестве газа-носителя использовали азот. Скорость подачи галогенов в реакционное пространство составляла 12 г/ч. Данные, полученные в результате анализа возгонов и остатков после галогенирования, приведены ниже:

	Возгоны	Остаток
TiO_2, %	10,3/0,01	40,7/52,5
Fe, %	28,3/31,2	3,9/0,2

Примечание. В числителе галоген — бром, в знаменателе — иод.

Из приведенных данных следует, что иодирование является более селективным процессом. Бромирование наряду с меньшей селективностью обеспечивает также меньшую полноту удаления

железа. Повышение температуры бромирования может привести к еще большим потерям титана с возгонами. Хлорирование в избытке хлора является еще менее селективным процессом. Так, при 850° С в течение 2 ч все железо и 90% титана ильменита перешли в возгоны.

Опыты с синтетическим иодидом железа. Из-за относительно высокой стоимости применение иода в процессах переработки минерального сырья зависит от возможности его регенерации в большей степени, чем применение хлора и, по-видимому, брома. Поэтому реакция

$$4FeI_2 + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4I_2$$

должна завершаться полностью при условиях, приемлемых в промышленности. Два фактора благоприятствуют этому. Во-первых, экзотермичность и величина теплового эффекта реакции $H^\circ_{298} = -136$ ккал говорят о возможности полного ее протекания. Во-вторых, FeI_2 имеет очень низкое давление пара при температурах до 600° С [7], что создает возможность окисления твердого FeI_2 при температуре ниже 600° С без потерь иодида и сбора путем возгонки чистого иода, получаемого по реакции.

Эти общие соображения были проверены в опытах с синтетическим FeI_2. Чистый кристаллический FeI_2 был приготовлен путем нагревания железной проволоки с 25%-ным избытком иода в запаянных ампулах при 250° С в течение нескольких суток. Навески полученного таким образом FeI_2 нагревали в струе кислорода в трубчатой печи. К выходному концу реакционной трубки были присоединены конденсаторы и поглотительные склянки. Начало реакции легко отмечалось по появлению паров иода. Обычно реакция начиналась при 200° С, имела значительную скорость при 350° С и очень быстро протекала при 500° С. Для выноса иода кислород подавали с избытком. Окисление в струе воздуха протекало с такой же эффективностью. В обоих случаях продолжительность окисления при 300° С была вдвое больше, чем при 400° С. Баланс по иоду в этих опытах подтвердил возможность регенерации более 99% иода в изученном температурном интервале.

Было также показано, что при 400—450° С FeI_2 может полностью окисляться не только кислородом или воздухом, но и двуокисью углерода. Окись железа, полученная при окислении FeI_2 каждым из трех указанных окислителей, обрабатывали водой и раствор чувствительным методом опробовали на присутствие в нем растворенного железа. Железо обнаружено не было, и на основании этого был сделан вывод об отсутствии оставшегося в неокисленном состоянии FeI_2. Ряд образцов окиси железа нагревали до 700° С в токе кислорода и выходящий из реакционной трубки газ пропускали через поглотительные склянки. Иод в поглотительных растворах не был обнаружен.

Окисление FeI_2, полученного при иодировании ильменита. Окклюдированный FeI_2. Форма, в виде которой при иодировании ильменита получается FeI_2, зависит в основном от температуры процесса. Низкотемпературное иодирование может осуществляться при температуре несколько выше 300° С (см. табл. 2), в то время как одновременное восстановление и иодирование наиболее эффективно протекают при температурах выше 800° С. В процессе иодирования при температурах до 550° С бо́льшая часть образовавшегося FeI_2 удерживается (окклюдируется) в обогащенном титаном остатке от ильменита. Подвижность окклюдированного FeI_2 может быть продемонстрирована путем добавки в лодочку с ильменитом перед иодированием различных поглотителей. Так, опыт в запаянной трубке при 500° С и продолжительности 2 ч (табл. 2) был повторен с той разницей, что восстановленный ильменит был загружен в лодочку на слой костной золы (материал, используемый для изготовления капелей в пробирном анализе). При последующей водной обработке продукта, выгруженного из лодочки, было найдено, что 80% FeI_2 переосадилось на костной золе. Способностью поглощать FeI_2, как костная зола, обладает и прокаленный боксит.

Подвижность FeI_2 в иодированном ильмените была замечена благодаря одному явлению, обусловленному ею, при последующем окислении. При нагревании иодированного ильменита с окклюдированным FeI_2 в токе воздуха или кислорода количество выделившегося иода соответствует реакции $4FeI_2 + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4I_2$. В это же время зерна ильменита постепенно покрываются слоями окиси железа (α-Fe_2O_3). Эти слои образуются, по-видимому, благодаря миграции FeI_2 на поверхность зерен ильменита, где происходит окисление.

Слои окиси железа настолько слабо прикреплены к поверхности зерен ильменита, что они свободно удаляются при перемешивании материала металлической щеткой на сите или при легкой обдирке в шаровой мельнице со стеклянными шариками. Получаемый при этом конечный продукт содержит только 18% Fe_2O_3 и до 80% TiO_2. Такой же продукт получается при перемешивании водной пульпы воздухом или углекислым газом с последующим отмучиванием. В этом случае угольная кислота (или 0,01 М H_2SO_4 при специальной ее добавке) ослабляет связь слоев Fe_2O_3 с зернами.

Сублимированный FeI_2. Окисление FeI_2, осевшего на стенки реакционной трубки, не представляет трудностей. Для уменьшения возможной потери $FeI_2 \cdot I$ подачу воздуха в трубку начинали перед нагревом осадка. После отгонки практически всего свободного иода из осадка при 300° С температуру повышали до 480—500° С. Подъем температуры производили в течение 20 мин. При более быстром нагревании иногда происходило растрескивание кристаллов FeI_2 с последующим уносом мелких частиц потоком воздуха. Как начало, так и конец

реакции окисления легко замечались по появлению и исчезновению темно-фиолетовой окраски паров иода. Как и в предыдущих опытах, иод в полученной окиси железа отсутствовал.

Укрупненные опыты. На укрупненной установке, изготовленной из стекла, проверяли иодирование восстановленного ильменита с получением остатка, содержащего окклюдированный FeI_2. Результаты трех опытов с полным циклом, включающим окисление FeI_2, подтвердили возможности регенерации 99% иода при аккуратном проведении работы. Улавливание остатков иода из воздушного потока наиболее эффективно проходило в охлаждаемых сухим льдом стеклянных циклонах. В первом циклоне улавливалось 1,5—2% от общего количества иода, во втором — до 0,5%. В промывных склянках, установленных после второго циклона и заполненных водой, собиралось менее 0,1% иода.

Конструкционные материалы. В качестве конструкционных материалов для работы с иодом в лабораторных условиях хорошо зарекомендовали себя стекло и плавленый кварц. Однако для более крупных опытов желательно иметь более прочные и менее дорогие материалы. Такими материалами могут быть керамика и различные сплавы, хотя о пригодности большинства из них имеется очень мало литературных данных. Хастеллой В и инконель рекомендуются в качестве удовлетворительно устойчивых материалов для работы с парами иода при температурах до 450° С, однако опубликованные данные для молибдена показывают, что он по своей устойчивости значительно превосходит эти сплавы [12]. Хорошими материалами для уплотнительных прокладок, работающих при высокой температуре, являются серебро и в особенности золото. Из керамических материалов можно отметить корунд и алюмосиликаты. Испытывали трубку из муллита и образец плавленого базальта (из последнего могут быть изготовлены трубы и сосуды). После выдержки в парах иода при 1000° С в течение 3 ч, промывки горячей водой и сушки до постоянной массы при 120° С масса образца плавленого базальта уменьшилась на 0,22%, а муллитовой трубки — на 0,06%.

Выводы

Иод, находясь в твердом состоянии при нормальных условиях, легко возгоняется из твердого состояния при температурах выше 100° С. Критическая температура иода равна 553° С, поэтому высокая плотность паров иода очень удобна для проведения процесса иодирования при температуре, несколько превышающей критическую.

Парообразный иод быстро и полностью взаимодействует с металлическим железом ильменита, независимо от того, проводится ли восстановление до иодирования или одновременно с иодированием. В последнем случае достигается большая степень восстановления и галогенирования при 800—900° С, когда все

металлическое железо превращается в FeI_2, последний легко выносится газовым потоком, несущим пары иода, и получается механически прочная окись титана, псевдоморфная с зернами ильменита. При более низких температурах (например, при 500° С) образовавшийся FeI_2 окклюдируется псевдоморфным остатком.

Возможно количественное окисление FeI_2 до Fe_2O_3 и иода с использованием в качестве окислителей кислорода, воздуха или двуокиси углерода. Иод, выделяющийся при окислении FeI_2, легко собирается путем конденсации, которая характеризуется быстрым зародышеобразованием и ростом кристаллов из этих зародышей. Эти процессы имеют большую скорость при температуре сухого льда, и применение охлаждаемых циклонов обеспечивает очень эффективное выделение иода из газового потока.

В случае окклюдированного FeI_2 подвижность этого соединения позволяет ему мигрировать к поверхности зерен ильменита при протекании процесса окисления, обеспечивая тем самым выделение иода и рост слоев α-Fe_2O_3, которые могут быть удалены с поверхности зерен простыми механическими методами. Продукты окисления не удерживают заметных количеств иода, благодаря чему легко достигается степень извлечения последнего, превышающая 99%.

При хлорировании ильменита в смеси с коксом при 850—900° С все железо и до 90% титана превращаются в летучие хлориды. Бромирование в таких же условиях обеспечивает меньшую, чем иодирование, степень удаления железа. Кроме этого, более 20% титана теряется в виде летучего бромида. Другим недостатком процессов бромирования и хлорирования является то, что при окислении бромидов и хлоридов трехвалентного железа, необходимом для регенерации галогенов, требуется принимать специальные меры для выделения из газового потока Fe_2O_3. Отсутствие устойчивого иодида трехвалентного железа представляет в этом отношении значительное преимущество, так как твердый FeI_2 может быть окислен при температуре ниже температуры его возгонки.

Применение иода вместо хлора или брома обеспечивает и другие преимущества. Так, поскольку иод находится в твердом состоянии при нормальных условиях, это позволяет иметь большие запасы данного реагента при атмосферном давлении на любой стадии технологического процесса. Легкая испаряемость иода при температурах выше 100° С облегчает работу с ним и риск, связанный с утечками и коррозией, в этом случае меньше, чем при работе с хлором и бромом.

Возможность полной регенерации иода способствует не только экономичности циклического иодирования, но и позволяет свести к минимуму загрязнение окружающей среды.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Установлено, что кроме FeI_2, иодиды других металлов способны стехиометрически окисляться до окисла соответствующего металла и иода, который может быть полностью извлечен. Это открывает возможность проведения операций разделения, подобных удалению железа из ильменита, что подтверждается следующими примерами.

Разделение окислов вольфрама и олова. Концентрат, содержащий 44,3% SnO_2 и 23,2% WO_3, подвергали иодированию в присутствии восстановителя с последующим окислением полученных иодидов. Опыты проводили следующим образом. Навески по 1,5—2 г концентрата крупностью —0,10 мм выдерживали в течение 2,5 ч при различных температурах в токе водорода, несущего пары иода со скоростью 12 г/ч. Возогнанные иодиды в присутствии воздуха продвигались (используя нагретую подвижную секцию печи) через зону реакционной трубки с температурой 800° С. Окислы металлов осаждались в этой зоне, а иод улавливался в охлаждаемой ловушке. Состав полученных окислов показан в табл. 7.

Таблица 7

ИОДИДНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОКИСЛОВ ОЛОВА И ВОЛЬФРАМА

Температура, °С	Состав окисла после окисления иодида при 800° С, %	
	WO_3	SnO_2
400	66,4	33,6
500	91,0	9,0
550	94,8	5,2
600	96,4	3,6
800	96,8	3,2

Как следует из данных табл. 7, образование и перенос иодида вольфрама начинаются при температуре около 500° С, в то время как образования и переноса иодида олова нет. Содержание WO_3 в конечном окисном концентрате повысилось более чем в 50 раз по отношению к содержанию SnO_2.

При использовании в качестве восстановителя кокса после окисления иодидов была получена окись, содержащая 85,4% WO_3 и 14,4% SnO_2. Это говорит о том, что селективность иодирования зависит от вида восстановителя.

Получение чистой двуокиси марганца. Анодный шлам, содержащий 80% MnO_2, смешивали с коксом в соотношении 2 : 1 и нагревали в течение 1 ч в токе азота, несущего пары иода со скоростью 12 г/ч. Иодид марганца возгонялся в холодный конец реакционной трубки. Реакция начиналась при 400° С и протекала с высокой скоростью при 650—700° С. При окислении иодида в токе воздуха при температуре 400° С получался окисел, соответствующий по своему составу формуле $MnO_{1,8}$. Анодный шлам в количестве 71% от исходного переносился и превращался в чистый окисел, свободный от таких загрязнений, как свинец и соединения щелочных металлов.

Список литературы

1. Croft R. C. — «Trans. SME/AIME», 1971, v. 250, p. 250.
2. Barkesdale J. Titanium, its Occurrence, Chemistry and Technology, 2nd edn, Ronald Press, N.—Y., 1966.
3. Reeves J. W., Hair Z. L., Kolb K. M. AIME Conference, San Francisco, February, 1972.
4. Reid A. F., Mills R. — «J. of Inorganic and Nuclear Chemistry», 1964, v. 26, p. 893.
5. Ketteridge I. B., Wilmshurst R. E. Australian Mineral Development Laboratory, 1963, Report 243, p. 3.
6. Schafer H. Chemical Transport Reactions, Academic Press, N.—Y., 1964.
7. Rolsten R. F. Iodide Metals and Metal Iodides, Wiley, N.—Y., 1961.

8. U. S. National Bureau of Standards, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular 500, 1952.
9. Shomate C. H. U. S. Bureau of Mines, R. I. 3864, 1946.
10. Hashino R., Kawai T. — «Transactions of the Faraday Society», 1967, v. 63, p. 3096.
11. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longman, L., 1937, v. 2, p. 49.
12. Wantland J. L., Row T. H. U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL—4050, April, 1967.

СРАВНЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НЕПРЕРЫВНЫХ СОРБЦИОННОГО И ЭКСТРАКЦИОННОГО МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ПУЛЬП

Г. М. Ритсей, М. Дж. Слейтер, Б. Х. Лукас [1]
(*G. M. Ritcey, M. J. Slater, B. H. Lucas*)

Извлечение металлов методами экстракции и сорбции из осветленных растворов после выщелачивания применяют в промышленном масштабе в течение многих лет. Обычно метод сорбции является более экономичным для переработки разбавленных растворов, получаемых при выщелачивании бедных руд, в то время как более концентрированные растворы от выщелачивания богатых руд перерабатывают с использованием экстракционного метода. Растворы с низким содержанием редкоземельных элементов, которые необходимо извлекать в индивидуальном состоянии, могут быть переработаны методом сорбции [1] с последующим селективным элюированием металлов. Извлечение редкоземельных элементов из бастнезита [2] и из сбросных растворов от переработки урановых руд [3] может быть экономично осуществлено с использованием экстракционного метода. Переработку осветленных растворов с содержанием урана от 10 мг/л до нескольких граммов на литр [4] производят как методом сорбции [5, 6], так и методом экстракции [7—10]. Экстракцию из осветленных растворов применяют также для извлечения ванадия [11], меди [12], молибдена [13], циркония [14], кобальта и никеля [15]. Метод сорбции из осветленных растворов используют при извлечении рения [16], меди и цинка [17], ниобия и тантала [18]. Дополнительный материал по применению методов сорбции и экстракции можно найти в работе [19].

Таким образом, в последние годы возросло применение методов сорбции и экстракции в гидрометаллургии. Это позволило

[1] Канада, Англия.

получать более чистые продукты и с меньшими затратами по сравнению со старыми методами, которые не всегда были достаточно селективными. По мере увеличения спроса на высокочистые продукты и необходимости перерабатывать более бедные руды различие в затратах становится решающим фактором для выбора метода извлечения при расширении существующего и проектировании нового производства. В свете этих обстоятельств ниже рассматриваются как сорбционный, так и экстракционный методы.

В течение последних десяти лет проводились научно-исследовательские работы в области извлечения металлов с помощью данных методов из пульпы, а также из рудничных вод и растворов от кучного и подземного выщелачивания, содержащих небольшое количество взвешенных твердых частиц. Предполагалось, что исключение дорогостоящих операций фильтрации и осветления существенно сократит затраты. Повышению экономичности, кроме того, способствовало бы извлечение ценных компонентов, теряемых обычно с кеком из-за неполноты отмывки.

Основное внимание было направлено на извлечение из пульп урана. В настоящее время для извлечения урана применяют четыре основных способа: экстракцию или сорбцию из осветленных растворов, сорбцию с последующей экстракцией и сорбцию из пульп. Выбор способа, естественно, определяется местными экономическими условиями (которые сильно отличаются для заводов, расположенных в различных местах), однако практические трудности сыграли важную роль при разработке метода сорбции из пульпы. В ряде случаев при переработке трудно-фильтруемых и сгущаемых пульп оказалось возможным исключить операции фильтрации или сгущения и осуществить процесс сорбционного извлечения урана из пульпы.

В последние годы происходило усовершенствование ионообменных материалов и оборудования для осуществления непрерывных ионообменных процессов. Все это побудило Горный отдел Министерства горного дела и металлургии Канады изучить работу многоступенчатой сорбционной колонны со взвешенным слоем ионита, разработанной Горным бюро США [20, 21]. При этом ставилась задача создать непрерывную систему сорбции, включающую элюирование и промывку, и исследовать применение ее для извлечения металлов из пульпы после выщелачивания рудничных вод и водных рафинатов экстракционных установок.

В аппарате для сорбции из пульпы ионообменная смола падает навстречу восходящему потоку пульпы, в колоннах для экстракции органическим растворителем пульпа падает навстречу восходящему потоку органической фазы (органическая фаза может быть в виде сплошного потока или в виде капель). Использование плавающей смолы считается непрактичным из-за низких скоростей всплывания или из-за малой механической прочности смолы в случае специальных смол с низкой плотностью. Поэтому гидродинамика инертных твердых частиц в пульпе весьма различна для этих двух случаев, и ограничения на максимально допустимый размер рудных частиц диктуются совершенно разными обстоятельствами — захватом капелек экстрагента при экстракции и накоплением песка при сорбции. Для осуществления процесса сорбции из пульпы может быть использован каскад чанов с интенсивным перемешиванием. В этом случае плотность пульпы может быть выше плотности смолы. Однако такой каскад нельзя использовать для проведения экстракции из пульпы, так как интенсивное перемешивание, необходимое для удерживания во взвешенном состоянии частиц пульпы, будет приводить к образованию эмульсии.

Работы по созданию оборудования для сорбции из пульпы проводили и в ряде других стран: в Австралии, Южной Африке и в США. В настоящее время на двух заводах в США осуществляют промышленный способ сорбции из пульп с содержанием твердых частиц около 7% по массе [22] в контейнерных аппаратах. Для переработки пульп с содержанием твердого до 15% на урановых заводах успешно используют также каскады чанов с воздушным перемешиванием и аэролифтами и грохотами между ними [23].

На заводе «Рам Джангл» в Австралии работала полупромышленная установка для сорбции из пульпы, описанная в работе [24]. На этой установке плотный слой смолы в сорбционной колонне подвергался медленной пульсации, благодаря чему пульпа с содержанием твердого до 40% могла проходить через слой снизу вверх. Сверху смола удерживалась сеткой, около которой происходило уплотнение слоя при каждой пульсации, направленной вверх. При пульсации вниз слой смолы раздвигался, в результате чего пульпа в начальной стадии пульсации вверх могла двигаться вверх через слой. Перерабатываемая пульпа, вязкая из-за наличия глины, имела низкую скорость движения. При увеличении содержания твердого скорость снижалась еще больше. Для менее вязкой пульпы скорость могла быть выше. Большие осложнения вызывало присутствие в пульпе волокнистых материалов. Особенностью установки явилась серия промывочных гидроциклонов, применяемых для получения плотной пульпы и промывки песков без расходования большого количества воды. Описанный метод сорбции не нашел промышленного применения.

В Южной Африке разрабатывался метод сорбции с плавающей смолой нормальной плотности. Сорбции подвергалась пульпа с очень высокой плотностью (от 1,4 до 1,6 г/см^3) без выделения песков [25, 26]. Главными причинами, из-за которых этот метод считается в настоящее время неудовлетворительным, являются высокая вязкость плотных пульп и медленное всплывание смолы, задерживаемой рудными частицами. Было очень трудно осуществлять контроль за загрузкой смолы по аппаратам и регулировать скорость ее потока. Потери смолы были высокими. Избегать уноса смолы удавалось только при очень низких скоростях по-

дачи пульпы. Эффективный массообмен достигался только при интенсивном внедрении смолы в пульпу, но в этом случае разделение смолы и пульпы становилось проблематичным.

Для извлечения урана из пульп с содержанием твердого до 10% Горным Бюро США на ряде американских заводов испытывались многоступенчатые аппараты со взвешенным слоем сорбента [20, 21]. Подобные работы проводились также и в Южной Африке [27]. При этом встретились с трудностями, связанными с обеспечением равномерного потока пульпы в аппарате, необходимостью переработки больших объемов пульпы, выбором конструкции перфорированных перегородок в колоннах, а также с каналообразным движением более тяжелой насыщенной смолы, подаваемой в верхнюю часть колонны для элюирования.

Имеется сообщение об успешном опыте промышленной переработки пульпы с содержанием твердого до 15% в цепочке чанов с перемешиванием [23]. При аккуратной работе затраты на возмещение разрушенной или изношенной смолы очень малы, однако, если бы удалось обойтись без транспортировки смолы из аппарата в аппарат, то это позволило бы еще больше снизить затраты.

Работы по извлечению урана методом экстракции из пульпы с применением различных аппаратов проводили многие исследователи. Применение смесителей-отстойников канадскими [28] и американскими [29, 30, 31] исследователями не увенчалось успехом, так как интенсивное перемешивание приводило к образованию стойкой эмульсии и межфазной взвеси при использовании в качестве экстрагента аминов. При использовании алкилфосфатов процесс протекал несколько лучше, однако унос экстрагента был большим. Так, при экстракции урана 0,1 М раствором монододецилфосфорной кислоты в керосине из сернокислых пульп с содержанием твердого около 50%, получающихся при выщелачивании руд плато Колорадо, унос экстрагента составлял от 27 до 55 л на 1 т твердого при скорости вращения мешалки смесителя 500 об/мин [29, 30]. При увеличении скорости вращения мешалки унос увеличивался и при 800 об/мин он удваивался [29]. Потери органической фазы со сбросной пульпой можно было уменьшить до 3,8 л/т путем восьмикратного разбавления пульпы водой в дополнительном отстойнике [29]. Для предотвращения образования эмульсии было необходимо работать со сплошной органической фазой [30] и поддерживать отношение объема органической фазы к водной, равное 750 [31]. Сообщалось, что при переработке шламовых пульп с содержанием твердого 4—6% потери экстрагента составляли около 3,8 л/т руды.

Подобные результаты были получены позднее Нортом в Великобритании при работе с дисковым пленочным экстрактором [32]. При экстракции урана раствором 0,1 М Д2ЭГФК + + 0,1 М ТБФ из сернокислой пульпы, содержащей 56% твердого крупностью 57% —0,074 мм, унос экстрагента возрастал с увеличением диаметра дисков и скорости их вращения. Так,

в четырехступенчатом аппарате со скоростью вращения дисков 9 об/мин при извлечении 93% урана из пульпы с 45% твердого унос экстрагента обработанной пульпой составлял около 15,2 л/т твердого. В случае третичных аминов получались стойкие эмульсии и половина экстрагента адсорбировалась на пустой породе. Предполагалось, что образование эмульсии и большие потери экстрагента происходили из-за высокого содержания окиси кремния и проведения процесса выщелачивания при высоких температурах, вызывающих полимеризацию кремниевой кислоты и образование гелей. В последующей работе Норта [33] отмечалось, что скорость экстракции алкилфосфатами возрастала при уменьшении содержания твердого в пульпе от 60 до 30%. Затраты на экстракцию урана из шламовой пульпы, по данным Норта, были лишь немного выше затрат на экстракцию аминами из осветленных растворов. Однако точные стоимостные данные, а также показатели по извлечению урана и потерям экстрагента Нортом не приводились.

Биерли в Австралии [34] исследовал процесс экстракции из пульп в колонне с перфорированными полками, установленными наклонно под углом 30° к горизонту. Работа с этой колонной требовала очень точного регулирования скоростей потоков для создания минимальной турбулентности с целью предотвращения образования эмульсии и обеспечения необходимой скорости массообмена. Удельная производительность по пульпе с 65% твердого составляла 20 м³/(м²·ч). Опыты показали, что при экстракции алкилфосфатами для извлечения более 99% урана требуется колонна высотой около 15 м. Процесс осуществляли со сплошной органической фазой. Потери экстрагента составили менее 1,5 л/т. Хотя в этой колонне могут перерабатываться пульпы с содержанием твердого 65%, данных о ее работе опубликовано недостаточно. Эта колонна, по-видимому, могла бы быть идеальной для некоторых случаев с постоянными скоростями потоков, но со следующими оговорками: а) при угле наклона менее 15° на них могут осаждаться твердые рудные частицы; б) очень узкие пределы допустимой турбулентности могут приводить или к повышенным потерям экстрагента, или к недостаточному извлечению урана; в) при изменении производительности установки нормальная работа колонны будет нарушаться, так как она рассчитана на определенные скорости потоков.

Хотя в работах [29—31] сообщается о неудовлетворительной работе пульсационных колонн при экстракции урана из рудных пульп, эти колонны применяют для экстракции урана из пульп с содержанием около 10% твердого, получающихся в результате азотнокислотного разложения химических концентратов и при производстве ядерночистого урана [35, 36]. Работа фирмы «Эльдорадо Ньюклеар» [9, 37] совместно с Горным отделом [38] в Канаде по экстракции аминами и алкилфосфатами оказалась успешной благодаря подбору оптимальных условий пульсации. Первым

удачным опытом по экстракции металлов из рудных пульп была экстракция урана третичным амином [9] из сернокислой пульпы после выщелачивания флотационного концентрата, содержащего пирит и графит. Процесс экстракции осуществляли в пульсационной колонне диаметром 254 мм с перфорированными перегородками. Перегородки были расположены на расстоянии 50,8 мм друг от друга по высоте колонны, равной 3,6 м. При диаметре отверстий в перегородках 9,5 мм и живом сечении 28% достигалась удельная производительность 39 м³/(м²·ч) при извлечении урана 98%. Изменение содержания твердого в пульпе от 30 до 40% не оказывало большого влияния на производительность установки. Потери амина являлись экономически приемлемыми и составляли 45,4 г на одну тонну твердого.

Таким образом, хотя в соответствии с опубликованными данными можно заключить, что процессы сорбции и экстракции из пульп находятся в состоянии непрерывного усовершенствования, достаточной информации для сравнения этих двух процессов в одинаковых условиях не имеется.

Авторы доклада сделали попытку сравнить эти процессы и дать им технико-экономическую оценку применительно главным образом к переработке пульп после выщелачивания канадских урановых руд. Опыты по сорбции и экстракции из пульпы проводили в стеклянных колоннах диаметром 50,8 мм с перегородками. За основу для конструкции сорбционной колонны была взята многоступенчатая колонна со взвешенным слоем ионита, предложенная Горным Бюро США [20]. Элюирование и промывку смолы проводили в колоннах с движущимся слоем сорбента.

Сорбция из пульпы

Аппаратура для непрерывного сорбционного процесса. С экономической точки зрения наиболее целесообразной является переработка плотных пульп. Для работы с плотными пульпами больше всего подходят аппараты со взвешенным слоем сорбента или с перемешиванием сорбента и пульпы. При конструировании аппаратуры для наших исследований за основу были взяты принципы, предложенные Горным Бюро США [20, 21] и фирмой «Патерсон—Канди интернейшнл» [40]. Был принят также прерывистый метод работы оборудования.

Существующие колонны для сорбции имеют открытую верхнюю часть и разделены по высоте перегородками с отверстиями, достаточными для свободного прохождения смолы. Для улучшения распределения потока пульпы и для уменьшения сегрегации смолы по крупности конструкция перегородок была несколько изменена. Каждая перегородка служила для поддержания взвешенного слоя смолы при восходящем движении раствора или пульпы. Слой смолы в раздвинутом состоянии практически полностью заполнял пространство между перегородками. Периодически подачу раствора или пульпы прекращали и из нижней части колонны выводили порцию смолы на элюирование. При выводе смолы она проходила через отверстия в перегородках и перемещалась сверху вниз в пространстве между перегородками. После этого в верхнюю часть колонны подавали порцию элюированной и промытой смолы.

Сорбционная колонна на укрупненной установке (рис. 1) состояла из 7 стеклянных секций диаметром 50,8 мм и высотой 610 мм. Между каждыми двумя соседними секциями устанавливали политеновый блок с отверстием диаметром 12,7 мм в центре. Блоки служили для распределения раствора или пульпы между секциями. Между двумя верхними секциями политенового блока не было. Колонна для элюирования представляет собой трубу диаметром 102 мм и длиной 1220 мм. Непосредственно под ней располагалась колонна для промывки смолы диаметром 50,8 мм и длиной 610 мм. Колонны для элюирования и промывки соединялись между собой трубкой диаметром 12,7 мм. Смола в этих колоннах периодически немного раздвигалась и перемещалась подобно поршню.

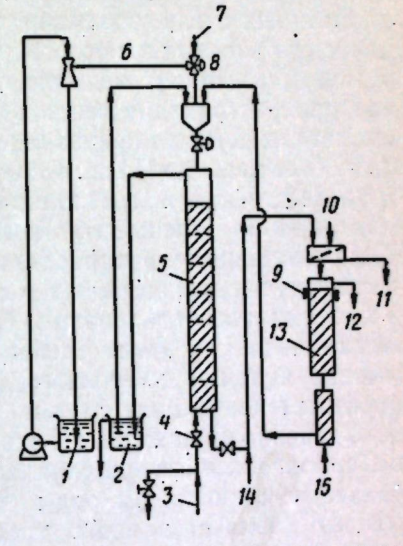


Рис. 1. Схема укрупненной установки для сорбции урана из пульпы:
1 — вода; *2* — сбросная пульпа; *3* — исходная пульпа; *4* — шариковый клапан; *5* — сорбционная колонна; *6* — вакуум; *7* — сжатый воздух (0,35 ат); *8* — трехходовой клапан; *9* — датчик уровня; *10* — промывная вода; *11* — разбавленная пульпа в чан исходной пульпы; *12* — элюат; *13* — колонна для элюирования; *14* — вода для транспортировки смолы; *15* — вода для промывки смолы

Выведенную из сорбционной колонны смолу отделяли от пульпы на виброгрохоте. Пульпу направляли в сборник исходной пульпы, а смолу подавали в колонну для элюирования. Элюированную смолу отмывали от элюирующего раствора минимальным количеством воды и подавали в сорбционную колонну.

С целью обеспечения необходимого времени контакта между смолой и раствором для элюирования выбрали колонны с движущимся слоем. Слой смолы в колонне периодически перемещался вниз навстречу восходящему потоку элюирующего раствора.

В литературе неоднократно предлагались конструкции колонн, в которых могли бы осуществляться как элюирование, так и отмывка смолы [39]. В них предусматривалось подавать промывную воду в нижнюю часть колонны навстречу потоку смолы, а несколько выше вводить элюирующий раствор, объединяя его с промывным раствором. Трудность, возникшая при использовании таких колонн, состояла в том, что более тяжелый

элюирующий раствор отдельными каналами проникал в нижнюю промывную зону, ухудшая отмывку смолы. Периферическое введение раствора в плотный движущийся слой смолы было связано также с рядом трудностей, особенно для колонн большого диаметра. В одной из опытных конструкций колонна была разделена перфорированными перегородками и смола раздвигалась, но не переводилась во взвешенное состояние. Этим облегчалось введение элюирующего раствора, но одновременно усиливалось каналообразное распространение его в зону промывки.

Авторы доклада предпочли проводить отмывку смолы в отдельной колонне. Удобнее всего было расположить эту колонну непосредственно под колонной для элюирования, что позволяло максимально уменьшить износ смолы при транспортировке. Каналообразному распространению вниз элюирующего раствора в этом случае мешала высокая скорость входа промывного раствора в колонну для элюирования. Поток промывной воды должен быть минимальным, и этому требованию в полной мере отвечала промывная колонна небольшого диаметра с периодическим поршнеобразным движением смолы.

Транспортировка смолы от нижней части сорбционной колонны на виброгрохот осуществлялась за счет разности давлений небольшим количеством воды (эта вода составляла только часть общего количества воды, требующейся для получения пульпы необходимой плотности). Можно было бы применить также вакуумную систему транспортировки смолы, которую использовали для подачи отмытой смолы в верхнюю часть сорбционной колонны. Отмытая смола примерно с уровня перелива раствора из колонны для элюирования засасывалась в верхнюю часть сорбционной колонны вакуумом, создаваемым водоструйным эжектором.

Скорость циркуляции потока смолы регулировали путем изменения частоты вывода насыщенной смолы из сорбционной колонны и сохранением постоянства величины загрузки смолы в колоннах для элюирования и промывки.

Исследование заключалось в следующем: а) определяли конечные скорости движения частиц смолы и рудной пульпы при работе со взвешенным слоем; б) отрабатывали математическую модель процесса для составления программы машинного расчета массопередачи в многоступенчатых аппаратах со взвешенным слоем сорбента; в) производили замеры скорости массопередачи; г) отрабатывали системы транспортировки смолы внутри колонны; д) сравнивали показатели сорбции из пульпы и из раствора.

Эксперименты с урансодержащей пульпой. Пульпа после сернокислотного выщелачивания урановой руды была представлена фирмой «Рио Алгом майнз» из района озера Эллиот.

Эксперименты проводили со смолой Амберлит IRA-430, представляющей собой анионит с крупностью частиц —1,2 мм, и выпускаемой для сорбционного извлечения урана из пульпы. Были определены плотность смолы, насыщенной ураном и в хлоридной форме, а также ее гранулометрическая характеристика. Плотность ненасыщенной смолы ниже, чем плотность смолы, насыщенной ураном. Минимальная плотность смолы определяет максимальную рабочую плотность пульпы. Если смола не должна плавать на пульпе, то в данном случае максимальное содержание твердого в пульпе составляет 12%.

Как плотность смолы, так и размер ее частиц определяют максимальный размер твердых частиц пульпы, которые могут двигаться вверх через взвешенный слой. Частицы пульпы с конечными скоростями, превышающими принятую скорость флюидизации, не будут проходить через взвешенный слой. Увеличение скорости для данной смолы приводит к уменьшению количества смолы на единицу объема аппарата и оказывает отрицательное влияние на массопередачу. Поэтому приходится искать компромисс между скоростью потока и скоростью массопередачи. Было исследовано соотношение этих двух переменных, которое рассматривается ниже.

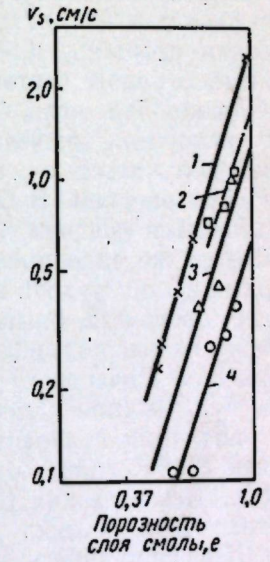


Рис. 2. Расширение слоя смолы в потоке воды и пульпы. Смола IRA-430:

1 — вода (смола в Cl^--форме); *2* — пульпа с 10% твердого (смола насыщена ураном); *3* — пульпа с 5% твердого (смола в Cl^--форме); *4* — пульпа с 10% твердого (смола в Cl^--форме)

Определение гранулометрической характеристики твердых частиц рудной пульпы крупностью 70% —0,074 мм показало, что такая крупность является слишком грубой для проводимых экспериментов. Поэтому пульпу подвергали частичному отстаиванию в течение нескольких минут, после чего твердая фаза ее содержала 2—10% частиц >0,074 мм и около 90% частиц <0,044 мм. Полученную пульпу разбавляли водой до содержания твердого 5—10%. В результате разбавления изменялись pH и содержание урана в жидкой фазе.

Поведение смолы в потоке воды и пульпы изучали в одной секции сорбционной колонны с входным распределительным отверстием, идентичным таким же отверстиям в колонне. Замеряли расширение слоя смолы при различных скоростях потока. На основании полученных данных строили графики зависимости относительного объема пространства между частицами смолы (порозности слоя) от внешней скорости раствора или пульпы (рис. 2). Порозность слоя свободно осевшей смолы после нескольких циклов взрыхления и отстаивания составляла 0,37. Экстраполяция полученных данных до порозности, равной единице, дает среднее значение конечной скорости частиц смолы во взве-

шенном состоянии. Наклон кривых, приведенных на рис. 2, можно было определить по данным работы [41], однако существенное влияние на результаты экспериментов оказывает конструкция распределителя. Для смолы с частицами различной крупности кривая имеет бо́льший угол наклона n и экспериментальные данные не будут согласовываться с уравнением взвешенного слоя для частиц одинаковой крупности $v_s = v_т e^n$, где v_s — внешняя скорость; $v_т$ — конечная скорость частиц смолы; e — порозность слоя частиц смолы.

Однако при использовании средневзвешенных значений v_s для различных значений e и средневзвешенного значения $v_т$ может получиться хорошее соответствие экспериментальных данных с уравнением. В большинстве случаев при расчетах можно пользоваться средним диаметром частиц по Слаутеру [42].

Таким же закономерностям подчиняется и взвешенный слой твердых частиц рудной пульпы, однако на практике в этом случае проще проводить опыты по седиментации. Скорость оседания, выраженная через внешнюю скорость, может быть увязана по уравнению Ричардсона с объемной концентрацией твердых частиц пульпы (или с порозностью слоя рудных частиц) и путем экстраполяции получена конечная скорость. Экспериментальные данные согласовались с расчетными значениями для рудных частиц в воде. Исследования были проведены с канадскими рудами из района озера Эллиот, подвергнутыми кислотному выщелачиванию. Другие рудные пульпы могут вести себя иначе, так как глинистые минералы могут сделать пульпу вязкой или не подчиняющейся законам ньютоновских жидкостей.

Характер восходящего потока частиц рудной пульпы, проходящего через взвешенный слой смолы, будет определяться внешней скоростью, а также эффективной плотностью пульпы и ее вязкостью. Можно построить графики, характеризующие конечные скорости частиц рудной пульпы различной крупности, и по ним определить уменьшение конечных скоростей из-за мешающего влияния соседних частиц для пульпы с различной концентрацией твердых частиц (рис. 3). Затем можно определить максимальную крупность рудной частицы, которая будет удерживаться потоком пульпы, движущимся вверх с заданной скоростью. Наряду с графиками для силикатных частиц можно построить графики конечных скоростей для частиц таких минералов, как пирит, которые могут присутствовать в пульпе.

Расширение слоя смолы движущимся через него восходящим потоком пульпы можно рассчитать, если известны эффективная плотность и вязкость пульпы. В описываемом эксперименте плотность пульпы рассчитывали по концентрации в ней твердых частиц, а вязкость определяли непосредственно во взвешенном слое смолы. Так как для определения скоростей массопередачи необходимо проведение экспериментов, то одновременно может быть непосредственно замерено расширение слоя смолы, и поэтому

расчет вязкости пульпы не имеет существенного значения. Однако, на основании экспериментальных данных, были определены примерные значения вязкости пульпы. Это делали путем расчета конечной скорости частиц смолы, принимая фактическую плотность пульпы и подбирая такое значение вязкости, при котором расчетная конечная скорость совпадала с фактически наблюдаемой. Для использованных нами канадских пульп с содержанием твердого 10% значение вязкости составило 1—2 сП.

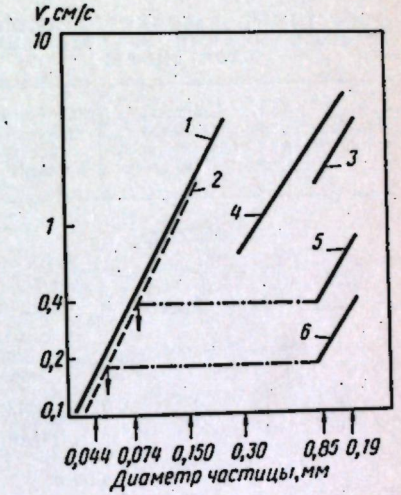


Рис. 3. Влияние крупности частиц рудной пульпы и смолы на значение конечной скорости:

1 — отдельные частицы рудной пульпы в воде; *2* — рудные частицы в пульпе с 10% твердого; *3* — смола IRA-430 (в Cl^--форме) в воде; *4* — смола IR-120 (в Na^+-форме) в воде; *5* — смола IRA-430 (в Cl^--форме) в пульпе с 10% твердого; *6* — смола IRA-430 (в Cl^--форме) в пульпе с 10% твердого, порозность слоя смолы 0,75

На рис. 3 нанесены также данные экспериментов о замере расширения слоя частиц смолы различной крупности. Полученные кривые характеризуют зависимость между скоростью потока пульпы, максимальной крупностью твердых частиц пульпы и выносом частиц смолы пульпой. Самые легкие частицы (0,83 мм) смолы IRA-430 в хлоридной форме будут выноситься при скорости потока пульпы (10% твердого), равной 0,4 см/с. Однако на практике можно работать с несколько большей скоростью, если в результате хорошего перемешивания предотвращается сегрегация смолы в самой верхней секции колонны. При скорости 0,4 см/с через слой смолы будут проходить с восходящим потоком все частицы пульпы, крупность которых не превышает примерно 0,08 мм. Порозность слоя смолы при этой скорости пульпы будет составлять примерно 0,87 (см. рис. 2). Некоторые допустимые рабочие параметры приведены в табл. 1.

По данным рис. 2 и 3 можно найти значение площади массообменной поверхности (связана с порозностью слоя) для различных скоростей подачи раствора или пульпы. Так как коэффициент массопередачи с изменением скорости меняется в противоположном направлении, то можно найти оптимальную скорость подачи раствора или пульпы. По величине потока и скорости можно затем рассчитать площадь поперечного сечения колонны.

В то время как площадь поперечного сечения колонны определяется указанными выше гидродинамическими факторами, высота колонны зависит от скорости массопередачи, равновесных условий, характера потока и требуемой степени извлечения урана.

Авторы сделали попытку рассчитать совместное влияние всех параметров на основании экспериментальных данных, полученных в опытах со взвешенным слоем смолы в одной секции колонны. Таким путем можно найти оптимальную конструкцию колонны, проведя минимальное число экспериментов.

Таблица 1

ДОПУСТИМЫЕ РАБОЧИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ СМОЛЫ

Порозность слоя смолы	Скорость раствора или пульпы, см/с	Максимальный размер частиц пульпы, мм
Раствор		
0,75	0,81	—
0,90	1,43	—
Пульпа с 5% твердого		
0,75	0,53	0,092
0,90	0,90	0,122
Пульпа с 10% твердого		
0,75	0,26	0,063
0,90	0,45	0,085

Проверку метода расчета высоты колонны для различных рабочих условий, описанного в работе [43], производили путем сравнения расчетных показателей с фактически получаемыми показателями. Затем на основании экспериментальных данных, полученных в опытах со взвешенным слоем смолы в одной секции, были рассчитаны размеры различных колонн для извлечения 99,9% урана из раствора и из пульпы с 10% твердого с целью их стоимостного сравнения.

В одной секции колонны были замерены скорости массопередачи при различных скоростях потока пульпы. По мере насыщения смолы ураном и возрастания ее плотности скорости потока пульпы увеличивали для сохранения постоянной величины порозности слоя смолы. В вытекающей пульпе определяли концентрации урана и строили выходные кривые подобно тому, как это делалось при проведении экспериментов с фиксированным слоем смолы [43].

Были рассчитаны выходные кривые для условий идеального перемешивания смолы и пульпы во взвешенном слое [43]. Для определения значений коэффициента массопередачи при различной порозности слоя смолы расчетные кривые сравнивали с экспериментальными (рис. 4).

Затем была составлена программа для машинного расчета рабочих характеристик многоступенчатой непрерывнодействующей сорбционной колонны, работающей циклически (метод Маккейбл-Тиле в этих условиях не пригоден) [43]. Машинный расчет производили с использованием экспериментальных равновесных данных, коэффициента массопередачи, скорости пульпы и

порозности слоя смолы, полученных в опытах со взвешенным слоем смолы в одной секции колонны.

На электронно-вычислительной машине по составленной программе можно рассчитать конструкцию серии колонн. Для высокой скорости потока пульпы получается небольшая площадь поперечного сечения, но большая высота, для низкой скорости потока пульпы — большая площадь поперечного сечения и небольшая высота.

Размеры сорбционной колонны получаются минимальными при работе с низким насыщением смолы (что позволяет также ускорить элюирование), однако они довольно сильно зависят от порозности слоя смолы и разбавления пульпы. Низкое насыщение, получаемое при коротком времени контакта, позволяет ускорить ионный обмен. Связанное с этим увеличение циркуляции смолы может привести к более быстрому ее износу, но не к увеличению объема колонны.

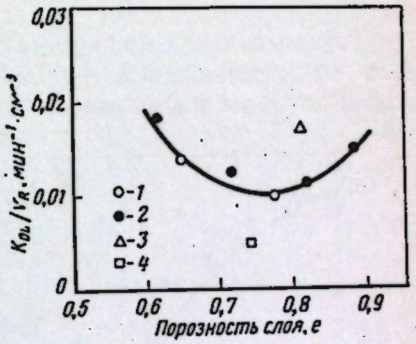


Рис. 4. Зависимость коэффициента массопередачи K_0 от порозности слоя смолы: *1* — пульпа с 5% твердого, 0,002 н.; *2* — пульпа с 10% твердого, 0,004 н.; *3* — осветленный раствор, 0,0105 н.; pH=1,9; *4* — осветленный раствор, 0,0127 н., pH= = 1,15

Таким образом, предварительные эксперименты и расчеты показали, что многоступенчатая сорбционная колонна должна эксплуатироваться при порозности слоя смолы 0,75 — 0,9, скорости подачи пульпы с 10% твердого от 9,6 до 16 м³/(ч·м²) или скорости подачи раствора от 30 до 53 м³/(ч·м²) при низком насыщении смолы, коротких промежутках времени подачи раствора перед выводом смолы и малых порциях выводимой смолы (например, меньше объема смолы в одной секции колонны).

Было проведено (см. рис. 5) испытание работы колонны с урансодержащим раствором. Состав раствора, г/л: 1,25U; 0,095 Fe; 4,64 SO_4^{2-}; pH = 1,90. Состав жидкой фазы пульпы, г/л: 0,47 U; 0,88 Fe; 3,57 SO_4; pH = 1,50.

При скорости подачи раствора 36 м³/(ч·м²) извлечение урана в шести секциях составило 99,0%. В восьми или девяти секциях высотой 610 мм каждая извлечение урана составило бы 99,9%. Длительность интервалов подачи раствора и вывода смолы составляла соответственно 3 мин и 6 с. Хотя насыщение смолы было сравнительно низким, было достигнуто хорошее извлечение урана. Ниже приведены условия опытов и полученные результаты:

	Раствор	Пульпа	
Питание колонны	0	9,4	6,6—10,5
Содержание твердого, %	36,0	9,5	8,6
Скорость подачи, м³/(ч·м²)	186	185	380
Длительность цикла, с			

Число секций	6	6	6
Количество смолы, выводимой с одной порцией, доли от объема смолы в секции	0,194	0,124	0,395
Объем смолы в секции, мл	567	563	380
Содержание урана в смоле, моль/л:			
на входе в колонну	0,0020	0,0005	0,00017
на выходе из колонны	0,2730	0,072	0,0313
Извлечение урана, %	99,0	99,3	99,3

Два опыта были проведены с пульпой, содержащей 10% твердого крупностью 90% —0,053 мм. При принятых скоростях подачи пульпы наблюдалось накопление небольшого количества песков. Извлечение урана в шести секциях высотой 610 мм каждая составило 99,3% при скорости подачи пульпы, равной примерно 9,5 м³/(ч·м²). Длительность интервалов подачи пульпы составляла 3 и 6,25 мин при длительности интервала вывода смолы 5 с. Насыщение смолы было очень низким, но это не мешало достижению высокого извлечения урана. При работе с двумя дополнительными секциями можно было бы достичь извлечения урана 99,9%.

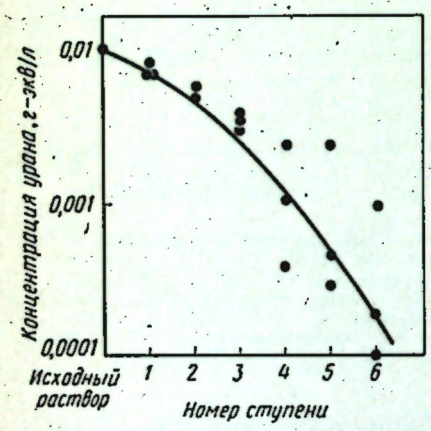


Рис. 5. Изменение содержания урана в растворе по высоте колонны (сорбция из осветленного раствора) $K \cdot a = 2{,}8$; ●— экспериментальные точки; —— — расчетная кривая

Кривая содержания урана в растворе по высоте колонны, рассчитанная по данным опытов в одной секции колонны с исходным раствором того же состава (см. рис. 5), удовлетворительно согласовалась с результатами, полученными при проведении экспериментов в колонне. Это подтвердило правильность метода расчета.

Конструкция колонны для элюирования смолы в движущемся слое не была оптимальной, и поэтому здесь не приводится описание ее работы. Элюирование смолы производили раствором хлористого натрия и соляной кислоты, разбавленным промывной водой до общей концентрации, равной 1,0 М. Объем смолы при расчете затрат был взят исходя из времени элюирования 1 ч.

Трудности при работе с сорбционной колонной. В описанных выше опытах сорбции из пульпы можно было бы работать с более высокими скоростями подачи пульпы, имея при этом большую порозность слоя смолы и обеспечивая перенос восходящим потоком пульпы более крупных частиц руды (до 0,074 мм). Однако при большей порозности слоя ухудшалась массопередача и увеличивалась вероятность потерь смолы со сбросной пульпой.

В начале работы с пульпой приходилось делать кратковременные (на 1—2 мин) остановки (например, для очистки забившихся линий для подачи пульпы), во время которых происходило осаждение частиц смолы вместе с твердыми частицами пульпы в промежутки между ними. Равномерный повторный перевод смолы во взвешенное состояние оказался очень трудным. Слои смолы оставались плотными и в виде компактных кусков перемещались в верхнюю часть колонны. Для разрушения слоев требовалось частое чередование подачи пульпы с высокой и низкой скоростью. Подача после остановок воды вместо пульпы обеспечивала быстрый перевод смолы во взвешенное состояние.

Другая трудность была связана с выпуском смолы с пульпой из нижней части колонны. Небольшая часть наиболее крупных твердых частиц пульпы, которые осаждались под нижним слоем смолы, выносилась вместе с выводимой из колонны смолой. Но иногда дополнительное сопротивление, возникающее при трении частиц руды и пульпы препятствовало нормальному выводу смолы. Это свидетельствовало о том, что необходимо удалять из пульпы все твердые частицы, которые не переносятся вверх восходящим потоком.

Естественно, что при сорбции урана из растворов или из очень разбавленных пульп указанных трудностей не было.

Потери смолы. Опубликованные в литературе данные не позволяют надежно определить возможные потери смолы в описанном здесь методе сорбции из пульпы. Однако в случае работы без превышения расчетных скоростей потоков потери смолы за счет уноса с пульпой могут быть сведены к минимуму. В результате растрескивания и абразивного износа образуются мелкие частички смолы, которые в конечном счете будут вынесены из колонны потоком пульпы.

Определение износа поверхностных слоев смолы за счет абразивного воздействия пульпы при сорбции во взвешенном слое было произведено Ллойдом [27]. Найденная им величина износа оказалась очень значительной. Однако опыт применения метода сорбции из пульпы в промышленных условиях свидетельствует о возможности снижения потерь смолы до <30%. В технико-экономических расчетах описанного метода сорбции потери смолы были приняты равными 33% от общей загрузки смолы в год.

Экстракция из пульпы

В качестве отправной точки требовалось установить допустимый уровень потерь экстрагента, приемлемый по экономическим соображениям. В работе [9] было показано, что приемлемыми могут быть, по-видимому, потери экстрагента, эквивалентные в стоимостном выражении 5—10 центам на 1 т руды. Такая величина потерь принималась двумя фирмами при рассмотрении

применимости метода экстракции из пульп в промышленных условиях.

На первой успешно работавшей укрупненной установке [9] для экстракции урана из кислой рудной пульпы с pH=1,5÷2,0 в качестве экстрагента применяли 5%-ный раствор третичного амина (аламина 336, производимого фирмой «Дженерал миллз») в керосине с добавкой 3—5% изодеканола для улучшения разделения фаз. Твердая фаза рудной пульпы, содержащая пирит и графит, имела крупность 90% —0,074 мм и плотность 2,85. Содержание серы в твердой фазе составляло 11,5%. Жидкая фаза с pH=1,5÷2 содержала около 2 г/л урана и 6 г/л железа. Экстракцию производили в пульсационной колонне. Насыщенную органическую фазу промывали водой и направляли на реэкстракцию урана раствором карбоната натрия в смесителях-отстойниках. Перед возвращением на экстракцию органическую фазу подкисляли серной кислотой. Ниже приведены оптимальные параметры экстракционного извлечения урана из пульпы в пульсационной колонне диаметром 254 мм, высотой 3660 мм с перфорированными перегородками:

Скорость подачи пульпы, л/мин (39 м³/(ч·м²)	22,7
Содержание твердого в пульпе, %	30—35
Концентрация амина	0,1 М
Частота пульсации (общий вертикальный подъем капель за один цикл пульсации)	Около 50 циклов/мин с амплитудой от 25,4 до 50,8 мм
Диаметр отверстий в перегородках, мм	9,5
Количество межфазной взвеси с насыщенным экстрагентом на 1 т твердого, кг	2,27

Горный отдел в Оттаве проводил работу с использованием колонн диаметром 50,8 мм общей высотой 5850 мм [44]. Были испытаны пульпы после бактериального выщелачивания, а также после кислотного выщелачивания при атмосферном давлении и в автоклаве. Твердая фаза пульпы после бактериального выщелачивания имела крупность 70% —0,074 мм, плотность 2,75, содержание серы 3,5%. Жидкая фаза имела pH = 1,7 и содержала 0,25 г/л урана и 7,2 г/л железа. При переработке пульпы с содержанием твердого до 25% потери амина составили 59 г на 1 т твердого. Для пульпы после кислотного автоклавного выщелачивания руды из района озера Эллиот были получены примерно такие же потери амина при очень высоких показателях по извлечению урана.

Хотя переработка пульп после автоклавного выщелачивания, бактериального выщелачивания и после выщелачивания флотационного концентрата проходила удовлетворительно, в последующей работе с пульпой после сернокислотного выщелачивания при атмосферном давлении имели место высокие потери экстрагента. При изучении полученных данных и условий подготовки пульпы были сделаны следующие выводы:

1. Выполненная ранее работа проводилась с пульпами почти сразу же после выщелачивания, полученные пульпы не хранились в течение длительного промежутка времени. Пульпа, полученная в результате кислотного выщелачивания руды при атмосферном давлении, была доставлена в Оттаву в бочках, от момента приготовления этой пульпы до переработки ее в колоннах прошло, вероятно, около 3 недель. При хранении этой пульпы образовался коллоидный кремнезем, который вызвал высокие потери экстрагента.

2. Условия выщелачивания могли иметь важное значение для успешной экстракционной переработки трех пульп, полученных: *а*) путем сернокислотного выщелачивания сульфидного флотационного концентрата в окислительных условиях, *б*) путем окислительного автоклавного выщелачивания пробы руды и *в*) путем бактериального окислительного выщелачивания руды.

Общим для всех руд, с которыми вели работу, являлось присутствие пирита. Авторы предположили, что в процессе приготовления трех указанных пульп пирит каким-то образом кондиционировался, благодаря чему он не адсорбировал излишнего количества экстрагента. В процессе же сернокислотного выщелачивания руды при атмосферном давлении поверхность пирита оставалась практически неизменной, и в результате этого могла в большей степени покрываться органическим экстрагентом.

3. Частицы твердой фазы предшествующих пульп имели крупность свыше 70% —0,074 мм, а иногда даже 100% —0,044 мм. Твердая фаза пульпы, с которой проводили последующие работу, имела крупность 42% —0,074 мм. Таким образом, повышенные потери экстрагента могли вызываться наличием более крупных частиц твердой фазы.

Можно считать, что показатели потерь экстрагента при работе с пульпой, приготовленной на заводе и доставленной в Оттаву, являются относительными и могут служить для сравнения.

Большую часть опытов проводили со сплошной водной фазой и некоторую часть — со сплошной органической фазой. С физической точки зрения работа со сплошной органической фазой была предпочтительнее, и если бы удалось предотвратить излишнюю адсорбцию экстрагента на поверхности твердых частиц, то такой способ осуществления процесса был бы наиболее перспективным.

Особенности работы со сплошной водной фазой на пульпе, приготовленной на заводе и доставленной в Оттаву, заключались в следующем:

1. В качестве конструкционных материалов для перегородок в колонне были испытаны нержавеющая сталь и тефлон. С перегородками из нержавеющей стали потери экстрагента были меньше, чем с перегородками из тефлона.

2. При диаметре отверстий в перегородках из нержавеющей стали, равном 4,8 мм, потери экстрагента были меньше, чем

при диаметре 3,2 мм. Это согласуется с первоначальными данными опытов в колонне диаметром 254 мм, когда диаметр отверстий перегородок составлял 9,6 и 4,8 мм [9].

3. Повышение pH жидкой фазы пульпы с 1,35 до 2,7 приводило к увеличению на 80% потерь экстрагента.

4. Уменьшение частоты пульсации с 60 до 35 циклов/мин сопровождалось снижением на 50% потерь амина при pH жидкой фазы пульпы 1,35 и диаметре отверстий в перегородках из нержавеющей стали 4,8 мм. Дальнейшее уменьшение частоты пульсации не давало заметного снижения потерь экстрагента.

5. Большая часть опытов была проведена при расстоянии между перегородками в колонне, равном 50,8 мм. Увеличение расстояния между перегородками с 50,8 до 101,6 мм при работе с тефлоновыми перегородками, имеющими диаметр отверстий 9,6 мм, сопровождалось трехкратным увеличением потерь экстрагента.

6. Промывка пульпы керосином перед экстракционным извлечением из нее урана позволила уменьшить на 50% потери экстрагента при работе с тефлоновыми перегородками, имеющими диаметр отверстий 9,6 мм.

К особенностям работы со сплошной органической фазой относится следующее:

1. Применение перегородок из нержавеющей стали давало лишь незначительное снижение потерь экстрагента по сравнению с потерями при перегородках из тефлона.

2. Для извлечения амина из сбросной пульпы можно применить промывку пульпы керосином в колонне, позволяющую уменьшить потери амина на 40%.

Потери экстрагента. Хотя экстракция урана из пульп не представляла трудностей, высокие потери экстрагента при работе с некоторыми пульпами требовали проведения дальнейших исследований по выяснению причин потерь и поиску способов их снижения. Установлено, что потери экстрагента вызываются следующими причинами: растворимостью в водной фазе, которая, как известно, мала и составляет приблизительно 10—20 мг/л; уносом экстрагента со сбросной пульпой; в) адсорбцией экстрагента на твердых частицах рудной пульпы; г) потерей экстрагента в виде эмульсии из водной, твердой и органической фаз, называемой обычно межфазной взвесью.

Две последние причины обсуждаются ниже более подробно.

Адсорбция экстрагента на твердых частицах пульпы. В зависимости от типа пульпы и условий работы потери экстрагента на твердых частицах примерно в 10 раз превышают потери за счет растворимости в водной фазе. Прежде всего было замечено, что пирит пульпы, полученной путем выщелачивания при атмосферном давлении, может адсорбировать экстрагент и увеличивать тем самым его потери. Об этом свидетельствуют анализы проб межфазной взвеси.

Химический состав твердых частиц межфазной взвеси, полученной при работе со сливом гидроциклона был следующим, %: 14,6 $Fe_{общ}$; 0,17 Mg; 9,77 Al; 15,6 $S_{общ}$; 0,061 U. При работе с исходной пульпой межфазная взвесь имела состав, %: 35,5 $Fe_{общ}$; 0,091 Mg; 4,02 Al; 38,4 $S_{общ}$; 0,007 U.

Следует отметить, что межфазная взвесь, полученная при работе с пульпой, содержащей 42% частиц крупнее 0,074 мм, состояла в основном из пирита. Однако при работе со сливом гидроциклона, содержащим более мелкие твердые частицы (70% —0,074 мм), получалось больше межфазной взвеси (табл. 2), которая, кроме пирита, содержала также серицит и кварц.

Таблица 2

ВЛИЯНИЕ КРУПНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПУЛЬПЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ВЗВЕСИ И ПОТЕРИ АМИНА

Питание колонны	Содержание фракции —0,074 мм, %	Количество межфазной взвеси, кг/т сухого твердого *2	Анализ межфазной взвеси			Потери амина, г/т твердого *2
			фракция —0,01 мм *1, %	U, %	амин, кг/т взвеси	
Пески гидроциклона	7,8	1,36 *3	Не анализировали			—
Исходная пульпа	42	2,0	11,6	0,007	2,34	4,54
Слив гидроциклона	70	20,8	29,2	0,061	2,35	54,3

*1 Исходная пульпа (42% —0,074 мм) содержала 6,9% фракции —0,01 мм.
*2 В исходном питании.
*3 Небольшое количество мелкого пирита.

Это свидетельствует о том, что потери экстрагента за счет образования межфазной взвеси и адсорбции твердыми частицами могут вызываться не только пиритом, но и другими минералами. Для оценки потерь амина, вызываемых отдельными индивидуальными минералами, были проведены предварительные опыты с измельченными образцами кварца, пирита и мусковита (вместо серицита). Кварц и мусковит имели крупность —0,60 мм, а пирит —0,15 мм.

Ниже приведены данные потери амина для отдельных минералов. Как следует из этих данных, на мусковите адсорбировалось почти в 4 раза больше амина, чем на пирите.

Минерал	Мусковит	Пирит	Кварц
Содержание фракции + 0,074 мм, %	52,5	35,0	85,5
Удельная поверхность, $м^2/ч$	4,16	0,24	0,14
Потери амина, кг/т минерала	6,71	1,68	0,204

Исследование адсорбции амина частицами твердой фазы различной крупности при работе с пульпой, приготовленной на заводе и доставленной в Оттаву, показало, что потери амина воз-

растают с уменьшением крупности твердых частиц. Оказалось, что такое соотношение соответствует содержанию пирита и серицита в различных фракциях крупности пульпы. Результаты этого исследования показаны на рис. 6.

Образование межфазной взвеси. В процессе экстракции очень часто такие факторы, как присутствие шламов, предпочтительная флотация определенных минералов, например пирита или графита, чрезмерная интенсивность перемешивания, недостаточная добавка подавителя эмульсии или присутствие реагентов, добавленных при выщелачивании, вызывают образование стойкой эмульсии или межфазной взвеси. Межфазная взвесь, если количество ее невелико, очень часто может разрушаться или в процессе экстракции или при контакте с материалами, смачиваемыми органической фазой, такими, например, как тефлон. Неразрушившаяся межфазная взвесь может подниматься в колонне и вытекать из нее вместе с насыщенной органической фазой, которая затем подвергается фильтрации для отделения от твердых рудных частиц.

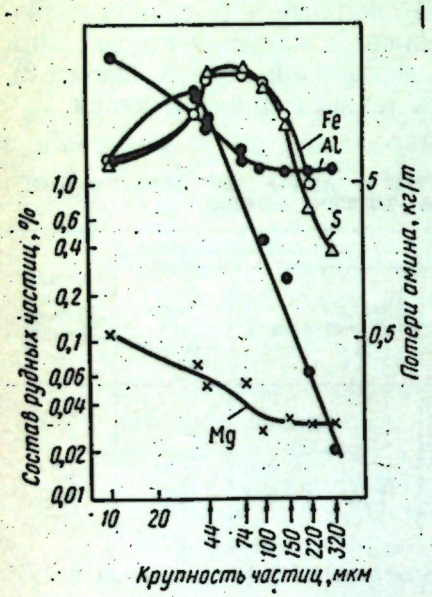


Рис. 6. Влияние крупности частиц рудной пульпы на потери амина

Во время одного из испытаний [9] межфазная взвесь вытекала из колонны вместе с насыщенной органической фазой в количестве 45,4 кг/т твердого в исходной пульпе. После фильтрации на фильтрпрессе потери амина с неотмытым кеком составили 127 г/т твердого в исходном питании колонны. После репульпации кека в керосине потери амина снизили до 22,7 г/т твердого в исходной пульпе. Отсюда можно сделать вывод, что, хотя образование межфазной взвеси может продолжаться и после изменения характера работы колонны, потери экстрагента могут быть сведены к минимуму путем промывки керосином и использования промывного раствора для приготовления органической фазы.

Гранулометрическая характеристика твердой фазы пульпы часто будет определять количество и качество образующейся межфазной взвеси. На пульпе, полученной после сернокислотного выщелачивания руды в районе озера Эллиот при атмосферном давлении, были проведены следующие опыты по экстракционному извлечению урана в пульсационной колонне. С помощью гидроциклонирования пульпу делили на две части. При переработке этих частей пульпы в колонне количество образующейся

межфазной взвеси зависело от крупности твердой фазы. Данные табл. 2 характеризуют влияние крупности твердости фазы пульпы на образование межфазной взвеси и на потери экстрагента с непромытой твердой фазой межфазной взвеси. Очень малое количество межфазной взвеси, образовавшейся при переработке песковой части пульпы, анализу не подвергали. Хотя потери амина с межфазной взвесью, образовавшейся при переработке шламовой части пульпы (крупность твердой фазы 70% —0,074 мм), были велики (54,3 г/т твердого), их можно было бы значительно уменьшить путем промывки керосином. Интересным фактом, который следует отметить в связи с образованием межфазной взвеси, является повышенное содержание урана в твердой фазе взвеси. После фильтрации и отмывки экстрагента уран из твердой фазы, по-видимому, может быть извлечен путем дополнительного выщелачивания.

Предотвращение потерь амина и образования межфазной взвеси. В ранней работе по экстракционному извлечению урана из пульпы в смесителях-отстойниках [29, 30] Бирн изучал влияние добавок к пульпе поверхностно активных веществ на снижение потерь экстрагента [29,45]. Он нашел, что гидрофильные поверхностно активные вещества типа органического сульфоната уменьшают поверхностное натяжение и снижают унос экстрагента пульпой. Однако это снижение происходило только от 76 до 34,2 л/т твердого, и для дальнейшего снижения потерь до 3,8 л/т твердого требовалось разбавление сбросной пульпы водой.

Данные исследований причин потерь амина авторами доклада показывают, что некоторые минералы, например пирит, склонны флотировать с третичным амином, и что межфазную взвесь образуют наиболее тонкие частицы. В настоящее время авторы продолжают работу по поиску реагента, который будет покрывать рудные частицы с целью снижения потерь экстрагента и одновременно предотвращать образование межфазной взвеси.

Авторы исходя из предположения, что основными факторами, способствующими потерям экстрагента и образованию межфазной взвеси, являются флотация и наличие шламов. Поэтому в первую очередь необходимо проверить влияние депрессоров и флокулянтов. Для первоначальных опытов с целью сужения области исследований выбрали ряд природных и синтетических ионных и неионных реагентов. Некоторые удачные результаты, полученные авторами, приведены в табл. 3.

Пульпа с 30% твердого после перемешивания с рыбным клеем в количестве 908 г/т твердого контактировала с 0,1 М раствором аламина 336 в пульсационной колонне диаметром 50,8 мм. Потери амина снизились на 95% — с 537 до 27,2 г/т твердого. Образования межфазной взвеси не происходило. В настоящее время продолжаются укрупненные испытания по определению оптимального расхода клея и других параметров.

Таблица 3.

РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОДАВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ВЗВЕСИ И СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ЭКСТРАГЕНТА

Реагент		Ионная природа	Расход, г/т	Снижение потерь амина, %
название	характеристика			
Дисперсонал 4412	Эмульсия поверхностно активного реагента	Катионный (?)	227	35
Антивспениватель 60	Силиконовая эмульсия	Неионный	91	51
Алхем 2214	Органический реагент-пассиватор	?	227	53
Ягуар МДД	Обработанная гуаровая смола	Неионный	227	40
Декстроза	Обработанная декстроглюкоза	»	227	34
Сахароза	Столовый сахар	»	227	56
Желатин	Протеин	»	227	31
Клей свифт 192	Протеин, животный клей	»	227	38
Клей свифт 164	То же	»	227	36
Жидкий клей лапейджис	Протеин, рыбный клей	»	227	74

Зависимость потерь экстрагента от режима пульсации. Успешность процесса экстракционного извлечения ценных компонентов из пульпы больше всего зависит от степени интенсивности перемешивания экстрагента с пульпой. Очень интенсивное перемешивание, например перемешивание в чане с механической мешалкой, может привести к образованию устойчивой эмульсии. Опыт показал, что спокойное перемешивание в пульсационной колонне с перфорированными перегородками является вполне достаточным как с химической, так и с физической точки зрения. Однако было найдено, что даже в таком аппарате режим пульсации оказывает решающее влияние на массопередачу и потери экстрагента. Как уже ранее отмечалось, частота пульсации может оказывать существенное влияние на потери экстрагента. Так, в одной из экстракционных систем потери экстрагента возрасли при частоте пульсации свыше 60 циклов/мин [9].

Поскольку энергия колонне сообщается диафрагмовым насосом, можно легко изменять как амплитуду, так и частоту. Амплитуда и частота являются одними из тех параметров, регулируя которые можно уменьшать потери экстрагента. В зависимости от экстракционной системы удовлетворительные результаты получались при подъеме капель на 25—50 мм и частоте пульсации от 30 до 60 циклов/мин.

Однако амплитуда и частота, как таковые, не являются единственными факторами, влияющими на работу колонны. Опыты в пульсационных колоннах по экстракции из растворов, а позднее

и из пульпы, показали, что на потери экстрагента могла оказывать влияние форма волны импульса. Поэтому должны существовать определенные условия пульсации, которые в сочетании с особенностями конструкционного материала перегородок будут обеспечивать образование соответствующих капель, их слияние и минимальные потери экстрагента со сбросной пульпой.

На рис. 7 показана форма капель и их слияние в экстракционной системе жидкость — жидкость [19]. В случае стальной перегородки форма капель близка к шарообразной. При перегородке из тефлона образуются вытянутые капли. При перегородке, состоящей снизу из стали и сверху из тефлона, получаются менее вытянутые капли и наблюдается несколько лучшее их слияние. В случае же перегородки, состоящей снизу из тефлона и сверху из стали, образуются шарообразные капли, диаметр которых равен диаметру отверстий в перегородке, а под перегородкой находится ровный слившийся слой органической фазы.

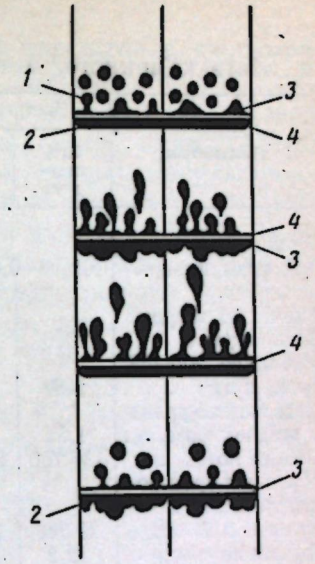


Рис. 7. Влияние состава материала перегородок на форму капель органической фазы и слияние капель (водная фаза сплошная):

1 — капли; *2* — слившиеся капли; *3* — нержавеющая сталь; *4* — тефлон

Экономическая оценка сорбционного и экстракционного методов извлечения урана из пульпы

В работе [30] была сделана ориентировочная экономическая оценка сорбционного и экстракционного методов извлечения урана из осветленных растворов и из пульпы. Приведенные в этой работе расчеты основывались на непроверенных допущениях, испытание процессов сорбции и экстракции урана из одной и той же пульпы не проводилось. Поэтому авторы доклада произвели более тщательную оценку этих методов для получения более точных данных. Работу проводили с пульпой после сернокислотного выщелачивания урановой руды из района озера Эллиот при атмосферном давлении. В табл. 4 приведены основные параметры, которые использовали при экономическом сравнении сорбционного и экстракционного методов извлечения урана из пульпы. Расчет вели для условного завода, имеющего производительность по руде 2720 т/сут. Руда содержала 0,1% урана и измельчалась до крупности 40% —0,074 мм, 33% —0,053 мм и 26% —0,044 мм. Сернокислотному выщелачиванию подвергали пульпу с 70% твердого, чему соответствовал поток по твердой фазе 1900 кг/мин

Таблица 4

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ЭКОНОМИЧЕСКОГО СРАВНЕНИЯ СОРБЦИОННОГО И ЭКСТРАКЦИОННОГО МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ПУЛЬПЫ

Параметры	Экстракция		Сорбция 10% твердого			
	55% твердого	35% твердого				
Крупность твердой фазы пульпы	40% —0,074 мм		100% —0,053 мм			100% —0,044 мм
Поток по твердой фазе, кг/мин	1900	1900	620	620	620	492
Поток по жидкой фазе, л/мин	1480	3350	5630	5630	5630	4440
Содержание урана в жидкой фазе, г/л	1,28	0,57	0,38	0,38	0,38	0,43
Общий поток, л/ч	136 700	250 500	359 000	359 000	359 000	282 000
Удельная производительность по пульпе, л/(ч·м²)	29 300	29 300	9600	13 700	16 700	16 700
Высота колонны, м	12,2	8,54 *	4,88 *	7,92	11,6	11,6
Необходимая площадь колонн, м²	4,66	8,65	37,2	26,2	21,6	16,9
Число и диаметр колонн, м	1—2,44	2—2,44	8—2,44	6—2,44	5—2,44	4—2,44
Объем оборудования, м³	56,7	71,4	187,0	217	267	212

* Размер проверен экспериментально.

и поток по жидкой фазе 740 л/мин с содержанием в ней урана 2,56 г/л. Принимали, что при получении осветленного раствора поток его составит 2960 л/мин, а содержание в нем урана будет равно 0,64 г/л.

В опытах по экстракции из пульпы в колонне диаметром 50,8 мм обычно применяемая авторами скорость подачи пульпы 1000 мл/мин соответствовала удельной производительности 30 000 л/(ч·м²). Такая же удельная производительность по пульпе была и при экстракции в колоннах диаметром 254 мм. Укрупненные испытания показали, что при переработке пульпы с 35% твердого при данной удельной производительности для извлечения 99,9% урана необходима высота колонны 8,54 м. Необходимо отметить, что высота колонны зависит от характера пульпы, режима пульсации, концентрации урана в жидкой фазе пульпы и желаемой степени извлечения урана. Хотя большая часть работы по экстракции была проведена с пульпой, содержащей 35% твердого, некоторые опыты показали, что при соблюдении определенных условий можно перерабатывать также и пульпу с 55% твердого.

Для сорбции из пульпы можно спроектировать целый ряд колонн, в которых будут получаться одинаковые показатели. Заранее определить, какая комбинация удельной производительности, высоты колонны, единовременной загрузки смолы и степени выделения песков из пульпы может обеспечить минимальные затраты, нельзя. Поэтому для оценки важности каждого из факторов задались несколькими возможными конструкциями колонн.

Максимальное содержание твердого в пульпе, направляемой на сорбционное извлечение урана, не должно превышать примерно 10%. Были рассмотрены две конструкции для переработки пульп с крупностью твердой фазы 100% —0,053 мм и 100% —0,044 мм. Повышенные затраты на выделение дополнительного количества песков, которые способствуют уменьшению потока пульпы, сравнивали со сниженными капитальными затратами на сорбционные колонны.

Экспериментальные данные показали, что минимальный размер колонны обеспечивается при порозности слоя смолы 0,75—0,9, которая получается при удельной производительности по пульпе от 9800 до 16700 л/(ч·м²). Для этих условий определяли возможность минимальных затрат. Извлечение урана в расчетах принимали равным 99,9%.

Для получения полной картины затрат было рассмотрено также извлечение урана из осветленных растворов. Принимали, что сорбция урана из растворов будет вестись в колонне высотой 4,9 м при удельной производительности по раствору 37 000 л/(ч·м²). Для этого могла потребоваться одна колонна диаметром 2,44 мм. Такие показатели были подтверждены авторами экспериментально.

В табл. 5 и 6 приведены характеристики необходимого оборудования для сорбции и экстракции, а также количество смолы и экстрагента для каждого из процессов. Для случая сорбции из пульпы количество сорбционных колонн зависит от принятых для расчета условий.

Во всех случаях непрерывного сорбционного извлечения урана для элюирования приняли две колонны с движущимся

Таблица 5

ОБОРУДОВАНИЕ И ЕДИНОВРЕМЕННАЯ ЗАГРУЗКА ЭКСТРАГЕНТА ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ УРАНА ИЗ ПУЛЬПЫ С 35% ТВЕРДОГО

Операция	Объем смесителей, м³	Характеристика отстойников		Объем экстрагента, м³
		количество	площадь, м²	
Экстракция *	—	—	—	37,2
Промывка	1,42	1	14,85	3,74
Реэкстракция	1,42	3	14,85	11,22
Подкисление	1,42	1	13,0	3,74

* Объем экстракционной колонны 71,4 м³, количество колонн 2, диаметр колонн 2,44 м, высота 8,54 м.

ОБОРУДОВАНИЕ И ЕДИНОВРЕМЕННАЯ ЗАГРУЗКА СМОЛЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО

Условия	Удельная производительность, л/(ч·м²)	Порозность слоя смолы	Объем смолы, м³			
			сорбция	элюирование	промывка	всего
Пульпа с 10% твердого 100% — 0,053 мм	9 600	0,75	46,8	17,7	3,4	6,79
То же	13 700	0,85	32,6	17,7	3,4	53,7
»	16 700	0,90	26,7	17,7	3,4	47,8
Пульпа с 10% твердого 100% — 0,044 мм	16 700	0,90	21,2	17,7	3,4	42,3
Непрерывная сорбция из раствора	37 000	0,80	4,68	17,7	3,4	25,78
Сорбция из раствора в колоннах с фиксированным слоем смолы	14 700	0,50	—	—	—	99,0

*¹ Стоимость смолы IRA-430 для непрерывных сорбционных процессов 2900 долл/м³, для сорбции из растворов в колоннах с фиксированным слоем смолы 1870 долл/м³;
*² Исходя из стоимости 1 пог. м гуммированной колонны диаметром 2,44 м, составляю

слоем смолы диаметром 2,44 и высотой 4, 26 м, а для промывки — две колонны диаметром 4,88 и высотой 3,05 м. Единовременная загрузка смолы по объему составляла лишь небольшую часть от объема сорбционного оборудования, так как в процессе сорбции происходило сильное расширение слоя смолы. Величину единовременной загрузки смолы на операциях элюирования и промывки в движущемся слое приняли по данным ряда литературных источников. Для непрерывных процессов сорбции выбрали износоустойчивую смолу марки IRA-430 (фирма «Ром энд Хааз»). Эта смола имела более крупный и равномерный размер зерен и обладала большей селективностью по отношению к урану, чем к железу, по сравнению с более обычной смолой марки IRA-400. Низкое насыщение и более жесткие условия эксплуатации требовали для непрерывных процессов более качественный анионит, чем смола марки IRA-400.

Для экстракционного извлечения урана из пульпы требовались две пульсационные колонны диаметром 2,44 м и высотой 8,54 м. Для промывки, реэкстракции, подкисления экстрагента использовали смесители-отстойники. Объем смесителей составил 1,42 м³, а площадь отстойников ~ 14,85 м². Площадь отстаивания рассчитали, исходя из удельной нагрузки 49 л/мин общего потока на 1 м². Общий объем органической фазы во всем оборудовании составил ~ 56 м³. Органическая фаза представляла собой 5%-ный раствор третичного амина (аламина 336 или адогена 364) с добавкой 5%-ного изодеканола в керосине. Помимо экстрагента, находящегося в работе, предусматривался его дополнительный запас в количестве 227 м³.

Таблица 6

ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА

Стоимость смолы *¹, тыс. долл.	Стоимость оборудования *², тыс. долл.
196,8	423
155,8	489
139,4	579
123	480
74,6	158,8
185,5	400

стоимость смолы IRA-400 щей 7730 долл.

В табл. 7 приведены сравнительные затраты на сорбционное и экстракционное извлечение урана из осветленных растворов и из пульп. Затраты на разделение твердого и жидкого для получения осветленных растворов подсчитаны для комбинированного способа разделения с использованием гидроциклонов, промывочных сгустителей, фильтров и осветлителей. Затраты на разделение песков и шламов для получения пульпы с 10% твердого рассчитаны применительно к использованию метода противоточной промывки песков в гидроциклонах.

Главной статьей затрат при использовании экстракционного метода извлечения урана из пульп являются затраты на возмещение потерь экстрагента. Потери приняли следующими: амина 45,4 г, изодеканола 45,4 г и керосина 820 г на 1 т твердого. Стоимость органической фазы составила 212 долл/м³. Стоимость смолы 2900 долл/м³. Потери смолы приняли равными $^1/_3$ от общей загрузки в год для всех величин удельной производительности по пульпе. Зарплату производственного и обслуживающего персонала для обоих методов извлечения урана из пульп рассчитывали, исходя из занятости в смену двух человек с оплатой 3,5 долл. в час. При переработке осветленных растворов затраты на зарплату были немного ниже. При помоле руды крупнее чем 40% —0,074 мм в случае экстракционного извлечения урана из пульпы прибавляли дополнительные затраты на выделение и промывку песков. Переработка пульпы с 55% твердого оказалась несколько дешевле переработки пульпы с 35% твердого в результате уменьшения затрат на оборудование и рабочую силу.

Из табл. 7 следует, что затраты на переработку осветленных растворов различными методами мало отличаются друг от друга. Данные этой таблицы показывают также, что для рассматриваемой руды сорбционное извлечение урана из пульпы непрерывным методом значительно дешевле сорбционного извлечения из осветленных растворов. Затраты на извлечение 1 кг урана из пульпы экстракционным и сорбционным методами равны между собой и примерно на 40 центов ниже по сравнению с затратами на извлечение из осветленных растворов.

Преимущества непрерывного метода сорбции урана из осветленных растворов по сравнению с полунепрерывным методом сорбции в колоннах с фиксированным слоем смолы при рассматриваемой производительности (2,96 м³/мин) не очень заметны. Более высокие затраты на смолу и оборудование при сорбции в фиксированном слое частично компенси-

Таблица 7

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ОБЩИЕ ЗАТРАТЫ НА СОРБЦИОННОЕ И ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ОСВЕТЛЕННЫХ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП (СОДЕРЖАНИЕ УРАНА В РУДЕ 0,1%, ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ЗАВОДА 2720 т/сут), ЦЕНТЫ НА 1 кг УРАНА

Статьи затрат	Переработка растворов			Переработка пульп				
	экстракция	полунепрерывная сорбция *1	непрерывная сорбция	экстракция, 35% твердого, 40% — 0,074 мм, 29,3 *2	непрерывная сорбция из пульпы с 10% твердого			
					—0,053 мм, 9,6 *2	—0,053 мм, 13,7 *2	—0,053 мм, 16,7 *2	—0,044 мм, 16,7 *2
Разделение твердого и жидкого	28,60 / 30,80	28,60 / 30,80	28,60 / 30,80	—	—	—	—	—
Разделение песков и шламов	—	—	—	*3	4,40 / 2,86	4,40 / 2,86	4,40 / 2,86	4,40 / 4,40
Фильтрация экстрагента	—	—	—	0,91	—	—	—	—
Потери смолы или экстрагента	18,30	0,44	3,08	27,50	7,93	6,40	5,73	5,07
Реагенты на десорбцию или реэкстракцию	2,64	12,50	12,50	2,64	12,50	12,50	12,50	12,50
Амортизационные отчисления на единовременную загрузку сорбента или экстрагента *4	0,88	4,40	1,76	0,88	5,07	3,74	3,30	2,42
Амортизационные отчисления на оборудование *5	7,26	10,70	3,96	12,30	10,03	11,90	14,10	11,90
Зарплата производственного и обслуживающего персонала	5,50	5,50	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60
Всего	93,98	92,94	87,3	50,83	49,39	48,40	49,49	47,29

Примечание. В числителе указаны эксплуатационные затраты, в знаменателе — капитальные затраты.

*1 В колоннах с фиксированным слоем смолы.
*2 Удельная производительность в м³/(ч·м²).
*3 В случае более крупного помола руды прибавятся расходы на выделение и промывку песков.
*4 Срок амортизации 10 лет; стоимость экстрагента 6 тыс. долл.; стоимость ионообменной смолы см. в табл. 6.
*5 Срок амортизации 10 лет; амортизационные отчисления умножаются на 2 для получения установленной стоимости; капитальные затраты на установку для экстракции из растворов равны 300 тыс. долл., на установку для экстракции из пульп — 500 тыс. долл.

руются повышенными потерями смолы при непрерывной сорбции.

Разница в затратах на сорбционное извлечение урана из пульпы при различной удельной производительности незначительна. Хотя потери смолы при меньшей скорости потока пульпы могут быть ниже, можно приготовить пульпу с меньшей крупностью твердой фазы, чем крупность 100% —0,053 мм. Затраты на отопление производственного помещения в зимний период будут уменьшать преимущества работы при меньшей удельной производительности по пульпе. Преимущества работы с пульпой, твердая фаза которой имеет меньшую крупность, при меньшей удельной производительности и меньшей производственной площади уравновешиваются повышенными затратами на выделение и промывку большего количества песков.

Экономические преимущества предлагаемого метода экстракционного извлечения урана из пульпы по сравнению с существующим способом извлечения настолько велики, что погрешности,

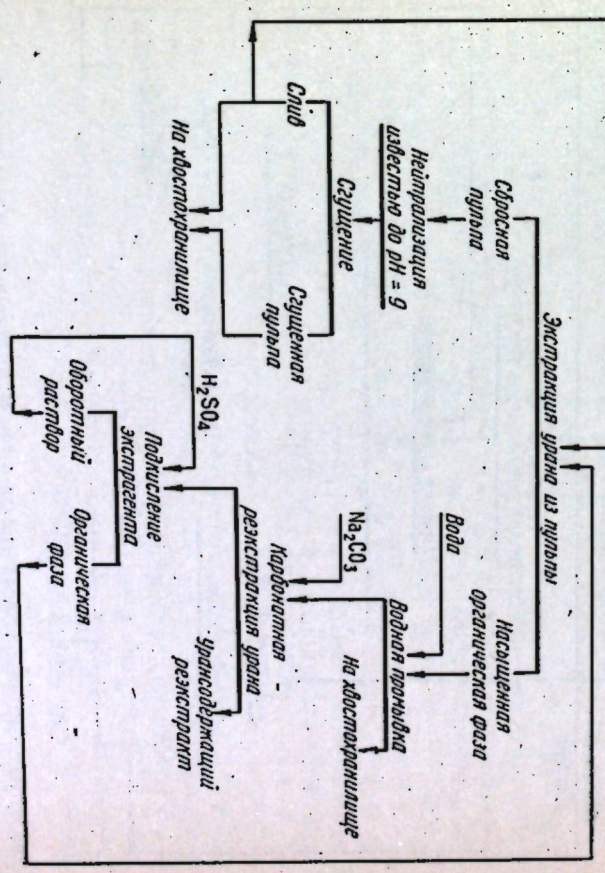


Рис. 8. Рекомендуемая технологическая схема экстракционного извлечения урана из кислой пульпы

возможные при расчете стоимости оборудования, не могут иметь большого значения. Затраты на экстракционное извлечение урана из пульпы по предлагаемому авторами методу могут сравняться с затратами на экстракционное извлечение урана из осветленных растворов в соответствии с существующей практикой только

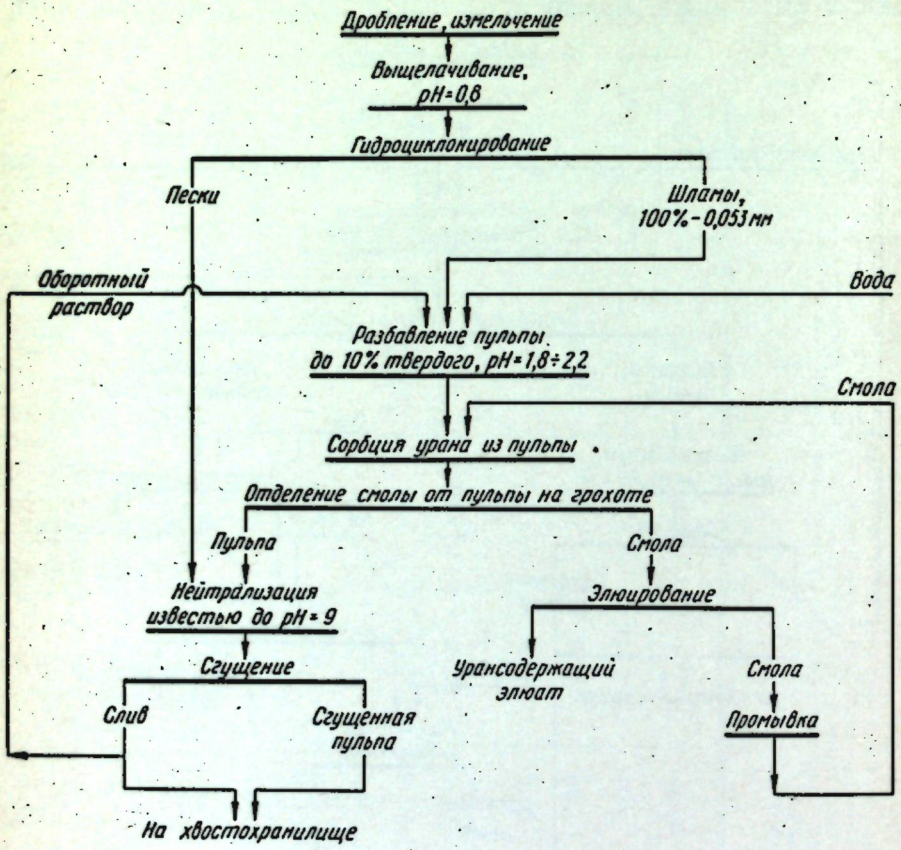


Рис. 9. Рекомендуемая технологическая схема сорбционного извлечения урана из кислой пульпы

при значительно больших потерях экстрагената, чем они приняты в расчетах авторов.

Имеется еще одно небольшое преимущество в пользу метода экстракционного извлечение урана из пульпы. При обычных способах разделения твердого и жидкого противоточной декантацией или фильтрацией некоторое количество выщелоченного урана теряется с пульпой за счет неполноты отмывки. Если принять эти потери равными 0,5%, то можно считать, что при использовании экстракции из пульпы будет дополнительно извлекаться 13,6 кг урана в сутки, что при стоимости урана 13,2 долл/кг даст снижение затрат на 6,6 цента/кг, или годовую экономию в 55 тыс. долл для завода рассматриваемой производительности.

Так как при сорбции из пульпы потребуется отмывка песков, то извлечение урана этим методом будет несколько ниже.

На рис. 8 и 9 приведены рекомендуемые технологические схемы извлечения урана из кислых пульп методами экстракции и сорбции. При использовании экстракционного метода (см. рис. 8) руду измельчают до крупности 40% —0,074 мм, пульпу после выщелачивания разбавляют оборотной водой до необходимого содержания в ней твердой фазы и кислотность ее снижается до pH = 1,4÷1,5. Сбросную пульпу после экстракции нейтрализуют известью до pH = 9 и сгущают примерно до 55% твердого. Сгущенную нейтрализованную пульпу откачивают на хвостохранилище, а слив с pH = 9 используют для разбавления выщелоченной пульпы, в результате чего снижаются затраты на корректировку кислотности перед экстракцией.

При использовании метода сорбции из пульпы (см. рис. 9) руду измельчают до крупности 40% —0,074 мм и пульпу после выщелачивания подают в серию гидроциклонов для выделения песков и получения шламовой пульпы, твердая фаза которой имеет крупность 100% —0,053 мм. Эту пульпу разбавляют оборотной водой до содержания твердого 10% и pH = 1,8. Сбросную пульпу после сорбции нейтрализуют известью до pH = 9, сгущают до содержания твердого 55% и откачивают на хвостохранилище. Слив сгустителя используют для разбавления шламовой пульпы перед подачей ее на сорбционное извлечение урана.

Выводы

В результате исследования псевдоожижения смолы в потоке воды и пульпы после выщелачивания разработана методика гидродинамического расчета сорбционных колонн со взвешенным слоем смолы. Установлены зависимости между скоростью потока пульпы, содержанием твердого в пульпе, крупностью смолы, плотностью смолы, крупностью твердых частиц пульпы и их плотностью.

Исследование скорости массопередачи позволило найти условия, при которых обеспечивается минимальная стоимость сорбционной колонны. Использованный авторами метод машинного расчета работы сорбционной колонны нуждается в усовершенствовании, однако он дает удовлетворительное совпадение расчетных результатов с фактически наблюдаемыми. Проведенная работа, а также исследования других авторов показали, что в колонне с несколькими взвешенными слоями смолы можно получить высокое извлечение урана.

Разработана и испытана система транспортировки смолы внутри сорбционной колонны. Эта система работала удовлетворительно, однако скорость износа смолы в ней может быть установлена только после длительной эксплуатации.

Для эффективного извлечения урана с теоретической точки зрения желательно подачу раствора или пульпы производить

циклически с короткими интервалами времени, однако это нежелательно с точки зрения эксплуатации запорных клапанов.

В пользу циклической с короткими интервалами подачи говорит также то, что в этом случае не будет достаточного времени для сегрегации смолы на слои с различной крупностью частиц и накопления более мелкой смолы в верхней секции колонны, где она будет постепенно насыщаться ураном и затруднять тем самым получение сбросного раствора или пульпы с низким содержанием урана. Унос мелких фракций смолы будет также меньше при циклической подаче раствора или пульпы с короткими интервалами.

Хотя пуск сорбционной колонны диаметром 50,8 мм осуществлялся легко, при работе с более крупными колоннами в этом отношении могут встретиться определенные затруднения. Прохождение смолы через отверстия в перегородках в процессе расширения осевшего слоя при небольшом живом сечении перегородок (менее 10%) может сопровождаться возникновением больших нагрузок на перегородки, в особенности, если расширение слоя затруднено наличием в нем частиц смолы различной крупности, а также присутствием твердых частиц рудной пульпы. При чрезмерном расширении слоев смолы в момент пуска или при каких-либо других обстоятельствах смола не сможет осесть обратно в нижние секции без существенного снижения скорости подачи пульпы. Однако скорость оседания смолы в нижние секции очень мала. Временное снижение скорости потока пульпы может уменьшить расширение слоя, но не приведет к восстановлению нормального положения. Если смола однажды подверглась чрезмерному расширению и переместилась в верхние секции колонны, то нормальная циклическая работа не приведет к повторному равномерному распределению смолы по секциям.

Для преодоления этих трудностей рекомендуется увеличение живого сечения всех перегородок в колонне. Кроме того, рекомендуется, чтобы скорость подачи смолы (при обратном движении потока) из верхних секций в нижние немного превышала скорость вывода смолы из самой нижней секции. В этом случае будет возможно постепенное равномерное перераспределение смолы по секциям. Если все секции уже заполнятся раздвинувшимися слоями смолы, то всегда будет происходить перемещение вверх любого избытка смолы. Для достижения этого необходимо, чтобы степень расширения слоев смолы постепенно уменьшалась от нижней к верхней части колонны, например, за счет увеличения площади отверстий в перегородках для прохождения пульпы.

Для обеспечения конкурентоспособности метода сорбции из пульпы требуются значительные технические усовершенствования. Как следует из данных табл. 6, стоимость оборудования для непрерывной сорбции урана из осветленного раствора в 2,5 раза меньше, чем для сорбции в колоннах с фиксированным слоем смолы, и в 3,6 раза меньше, чем для непрерывной сорбции из пульпы,

твердая фаза которой имеет крупность 100% —0,053 мм. Поэтому процесс необходимо усовершенствовать таким образом, чтобы можно было вести сорбцию из более плотных пульп. Этого можно было бы достигнуть, если бы производились смолы с более высокой плотностью. Однако такие более плотные смолы не должны обладать замедленной кинетикой сорбции, так как кинетика сорбции оказывает большое влияние на объем необходимого сорбционного оборудования. Если бы удалось перерабатывать пульпы с большей крупностью твердых частиц, это позволило бы снизить потери растворенного урана с песками, однако смола для переработки таких пульп должна обладать большей прочностью против истирания. Стоимость смолы нового типа может быть высокой, но она более чем окупится меньшими потерями ее и меньшими затратами на оборудование.

Проведенные авторами исследования с пульпами после сернокислотного выщелачивания руды из района озера Эллиот показали, что экстракционное извлечение из них урана аминами в пульсационных колоннах должно осуществляться при следующих условиях: сплошной водной фазе; перегородках из нержавеющей стали; диаметре отверстий в перегородках 4,8 мм или более; расстоянии между перегородками около 50,8 мм; частоте пульсации 35—60 циклов/мин и амплитуде от 25,4 до 50,8 мм, pH = = 1,3÷1,6.

Процесс экстракции необходимо проверять для каждой конкретной пульпы и каждой руды, так как успешное протекание его с одной пульпой не означает, что он будет также хорошо проходить и с другой пульпой.

Основным направлением снижения затрат на экстракционный процесс является снижение потерь экстрагента. Адсорбция экстрагента на некоторых рудных частицах, например амина на пирите, является одной из главных проблем экстракционного процесса и она заслуживает дальнейшего тщательного исследования. Было испытано флотационное выделение пирита, но хотя оно и позволило существенно снизить потери экстрагента на рудных частицах сбросной пульпы, после него наблюдалось образование значительного количества межфазной взвеси. В случае образования небольшого количества межфазной взвеси, которая выносится из колонны вместе с органической фазой, обработка органической фазы и отделение ее от межфазной взвеси осуществляется легко и не требует больших затрат. Вынос с экстрагентом большого количества межфазной взвеси, а также захват экстрагента сбросной пульпой сильно удорожают последующую переработку.

Эффективным методом снижения потерь амина за счет адсорбции является промывка исходной рудной пульпы керосином. Однако для этого требуется установка дополнительной колонны и окончательный эффект такой промывки еще не известен. При более крупном помоле руды и содержании твердого в пульпе 30%

унос экстрагента с пульпой может быть весьма значительным. Успешная переработка более плотных пульп может исключить необходимость в гидроциклонировании, а так как при этом будет происходить меньшее выпадение песков, то это позволит уменьшить окклюдирование экстрагента сбросной пульпой. Правильный подбор содержания твердого в пульпе, а также регулировка процессов измельчения и гидроциклонирования должны обеспечить минимальный унос экстрагента пульпой.

Положительные результаты, полученные при использовании таких добавок, как клей, указывают еще одно направление дальнейших исследований. Исследования авторов показывают также возможность переработки пульп с содержанием твердого более 30%.

Сгущение сбросной пульпы позволяет выделять оборотный раствор для повторного использования. Можно предполагать, что в процессе сгущения будет происходить извлечение некоторого количества захваченной пульпой органической фазы. Предварительные испытания показатели, что при нейтрализации пульпы до pH = 9 происходит освобождение некоторого количества адсорбированного экстрагента.

Что касается вопросов предотвращения загрязнения окружающей среды, то применение сгустителей для извлечения большей части захваченного пульпой экстрагента и возврата оборотного раствора может свести к минимуму поступление экстрагента на хвостохранилище. Хотя потери экстрагента являются определяющим фактором успешной работы любого завода, загрязнение окружающей среды может оказаться непреодолимым препятствием на пути использования экстракционного метода даже при экономически приемлемых потерях экстрагента. Поэтому затраты на биологически разрушаемые добавки, такие, например, как клей, которые могут уменьшить потери экстрагента за счет адсорбции его рудными частицами, могут быть вполне оправданными.

Возврат максимально возможного количества оборотного раствора после сгущения нейтрализованной сбросной пульпы экономически целесообразен при использовании как метода экстракции, так и метода сорбции. Кроме того, поскольку при использовании метода экстракции теоретически может быть извлечен весь переведенный в раствор уран, а при использовании метода сорбции имеют место потери на операции выделения и промывки песков, то экстракционный метод может обеспечить дополнительную экономию в размере 6,6 цента на 1 кг урана.

Хотя колонны для непрерывного процесса сорбции стали в последнее время доступными для промышленности, таких колонн пока построено очень мало. В то же время изготовлено большое количество пульсационных колонн с перегородками для осуществления различных процессов. Пульсационные колонны наиболее широко используются при очистке урановых концентратов и при переработке облученного атомного топлива. Имеющееся в литературе указание на ограничение диаметра колонн (не более 865 мм) [47] обусловлено, по-видимому, особенностями переработки облученного топлива. Ограничение диаметра колонн в нефтехимической промышленности (2—2,5 м) обусловлено, вероятно, чрезмерной вибрацией зданий. Однако при переработке рудных растворов нормальная частота пульсации не превышает 100 циклов/мин, при которой практически не наблюдается вибрации, в противоположность другим отраслям промышленности, где может требоваться частота пульсации в несколько сотен циклов в минуту.

Что касается другого оборудования для осуществления экстракции из пульп, то смесители-отстойники оказались непригодными из-за образования стойких эмульсий, а центрифуги — из-за забивания. После некоторых модификаций для переработки пульп с небольшими потерями экстрагента может подойти пульсационная колонна. Для работы при постоянных скоростях потоков, по-видимому, может быть использована колонна Биерли, а также другие колонны, например колонна фирмы «Микско» после некоторого усовершенствования. Поскольку пока нет промышленного производства пульсационных колонн с перегородками для экстракционного извлечения урана из рудных пульп, то, учитывая простоту их изготовления и эксплуатации, в настоящее время было бы весьма желательно провести испытания таких колонн диаметром 2,5—3 м.

Экстракция из пульп может заинтересовать различные отрасли, если ее удастся применить для извлечения металлов в присутствии тонких химических осадков, например для извлечения кобальта при pH = 5 в присутствии осажденного трехвалентного железа. Непрерывная сорбция может, по-видимому, конкурировать с экстракцией при переработке очень разбавленных пульп с высокой концентрацией ценных металлов в жидкой фазе, а также может оказаться экономически приемлемой при переработке разбавленных растворов, например рудничных вод, которые часто содержат небольшое количество твердой взвеси. Использование экстракции для переработки растворов или пульпы, содержащих следы ценных металлов, не может быть оправдано ни технически, ни экономически.

Список литературы

1. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. S. — «J. of American Chemical Society», 1954, v. 76, N 2, Feb., p. 612—613.
2. Kruesi P. R., Schiff N. N. Molybdenum Corporation of America's Mountain Pass Europium Process, paper presented at AIME Annual Meeting, N.—Y., Febr., 1968, p. 19.
3. Celin. and Eng. News, 1968, 11 March, p. 44—46.
4. Ross J. R., George D. R. Recovery of Uranium from Natural Mine Waters by Counter—Current Ion Exchange. U. S. Bureau of Mines R. I. 7471, Jan., 1971.
5. Mining, Metallurgy and Geology in the Algoma Uranium Areaprepared for the Sixth Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, September, 1957.

6. Swinton E. A., Weiss D. E. — «Australian Journal of Applied Science», 1956, p. 98—112.
7. Tremblay R., Bramwell P. — «Trans. of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy», 1959, v. 62, No. 44, p. 44—53.
8. Meyburgh B. G.— «J. of the South African Institute of Mining and Metallurgy», 1970, Oct., p. 55—66.
9. Bellingham A. I. The Application of Solvent Extraction to the Recovery of Uranium from El Sherara Ore. Proceedings of the Austral. I. M. M., 1961, No. 198, p. 85—102.
10. Ritcey G. M., Joe E. G., Ashbrook A. W. Solvent—in—Pulp Extraction of Uranium from Acid Leach Slurries, Trans. of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petreleum Engineers, 1967, v. 238, p. 330—334.
11. Rosenbaum J. B. Vanadium Ore Processing, presented at the AIME Annual Meeting, N.—Y., Feb., 1971.
12. Dasher J., Power K. L. Copper Solvent—Extraction Process: From Pilot Study to Full Scale Plant, Eng. and Mining Journal, April, 1971, p. 111—115.
13. Lewis C. J., House J. E. The Recovery of Molybdenum by Liquid Extraction from Uranium Mill Circuits, paper presented at Annual Meeting of AIME, N.—Y., Feb., 1960.
14. Keller W. H., Zonis I. S. The Nitrophos Extraction Process for the Separation of Zirconium and Hafnium», Chem. Eng. Progress Sym., 1959, Series 27, p. 107—112.
15. Ritcey G. M., Ashbrook A. W., Lucas B. H. Development of a Solvent Extraction Process for the Separation of Cobalt from Nickel. Dept. Ehergy, Mines and Resources, EMA 71—29. Presented at Annual Meeting of the AIME, San Fransisco, Feb., 1972, U. S. Patent 3399055 (1968).
16. Prater J. D., Platzke R. N. Extraction Metallurgy of Rhenium. Presented at the AIME Annual Meeting, N.—Y., Feb., 1971.
17. McGarvey F. X., Tenhoor R. E., Nevers R. D. — «Ind. and Eng. Chem.», 1952, v. 44, p. 534.
18. Miller G. L. — «The Industrial Chemist.», 1959, v. 35, p. 175.
19. Ritcey G. M. Solution Purification by Ion Exchange or Solvent Extraction. Mines Branch, Dept. Energy Mines and Resources, Ottawa, Information Circular IC 237, 1971.
20. George D. R., Ross J. R. New Developments in the Recovery of Uranium by Ion Exchange. Paper presented at Uranium Symp., S. E. Utah Section, AIME, Moab, Utah, June, 1967.
21. Rosenbaum J. B., Herge D. R. Cost Reduction in Ion Exchange Processing of Uranium Ores, paper presented at the International Atomic Energy Symposium on Recovery of Uranium from its Ores and Other Sources, Sao Paulo, Brazil, August, 17—21, 1970.
22. Hollis R. F., McArthur C. K. The Resin—in—Pulp Process for Recovery of Uranium, Proc. Geneva Conf. on Peaceful Uses Atomic Energy, 1956, v. 8, p. 54.
23. Merritt R. C. The Extractive Metallurgy of Uranium, pub. Colorado School of Mines Research Institute, 1971.
24. Arden T. V. e. a. Extraction fo Uranium from Acid Leached Pulps by Jigged Bed Ion Exchange. Proc. 2nd U. N. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958, v. 3, p. 396.
25. Read F. O. — «J. S. African Inst. Min. Met.», 1959, Oct., p. 105.
26. Carman E. H. D. — «J. S. African Inst. Min. Met.», 1960, July, p. 647.
27. Lloyd P. J. D. Unit Operations of Solid—Liquid Separation, Product Concentration and Recovery in Hydrometallurgical Processing Systems. Inst. Mining and Metallurgy Symp. Advances in Extractive Metallurgy and Refining, L., Oct., 1971.
28. Eldorado Nuclear, R. and D. Division, Ottawa, Unpublished data.
29. Ellis D. A., Long R. S., Byrne J. B. Entrainment Studies on Solvent Extraction of Uranium from Heavy Slurries. Second U. N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, v. 3, p. 499—501.

30. Ross J. R., Rosenbaum J. B., Clemmer J. B. Solvent Extraction Separation of Uranium from Acid Leach Liquors and Pulps. USAEC, Report AECU—3181, 1956.
31. Grinstead R. R., Shaw K. G., Long R. S. Solvent Extraction of Uranium from Acid Leach Slurries and Solutions. Proceedings of the Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1955, v. 8, p. 1523.
32. North A. A., Wells R. A. Solvent Extraction of Uranium from Slurries by Means of a Rotary Film Contactor, Trans. Inst. Mining and Metallurgy, 1964—1965, v. 74, Part 8, p. 463—488.
33. Worth A. A., Fletcher A. E. — «J. Brit. Nucl. Energy Society», 1968, July, p. 249—256.
34. Byerlee H. W. The Solvent Extraction of Uranium from Slurries, presented at the 1969 Annual Conference of the Austral. I. M. M., Sydney, New South, Wales.
35. Arnold D. S., Kyle B. G. — «Chem. Eng. Progress», 1957, v. 53, No. 2, p. 63—64.
36. Burger J. C., Jardine J. M. Canadian Refinery Practice in the Production of Uranium Trioxide by Solvent Extraction with Tributyl Phosphate. Second Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, v. 3, p. 3—9.
37. Joe E. G., Ritcey G. M., Ashbrook A. W. — «J. of Metals», 1966, January, p. 18—21.
38. Ritcey G. M. Society of Chemical Industry, Nov., 6, 1971.
39. Slater M. J. — «Brit. Chem. Eng.», 1969, v. 14, N 1, p. 41.
40. Stevenson D. A. Development of a Continuous Ion Exchange Process. S. C. I. Symp. on Ion Exchange in the Process Industries, L., 1970.
41. Richardson J. F., Zaki W. N. — «Trans. Inst. Chem. Eng.», 1954, v. 32, N 1, p. 35.
42. Slater M. J. Ph. D. Thesis, University of Bradford, U. K., 1971.
43. Slater M. J. Continuous Ion Exchange in Fluidized Beds. Mines Branch, Dept. Energy, Mines and Resources, Ottawa, Techn. Bull. TB 158, 1972.
44. Ritcey G. M., Lucas B. H., Price K. T., Chagnon R. L. Construction and Operation of an Experimental Sieve—Plate Pulse Column for Solvent Extraction of Metals. Mines Branch Information Circular IC 259, 1970, Dept. of Energy, Mines and Resources, Ottawa.
45. Byrne J. B. Entrainment of Solvent in Extraction of Uranium from Heavy Slurries, DOW — 146, 1956.
46. Ritcey G. M., Lucas B. H. Extraction Metallurgy Division, Mines Branch, Canada Dept. of Energy, Mines and Resources, Ottawa — unpublished data.
47. Mar B. W., Babb A. L. — «Ind. Eng. Chem.», 1959, v. 51, p. 1011.
48. Kosters W. C. G. In Solvent Extraction Chemistry, North—Holland Pub. Co., Amsterdam, 1967, p. 652—653.

АНАЛИЗ ПРОТИВОТОЧНОГО ДВИЖЕНИЯ ДВУХ ЖИДКИХ ФАЗ В МНОГОСТАДИЙНЫХ СМЕСИТЕЛЯХ-ОТСТОЙНИКАХ

Г. А. Битнер, А. Л. Фрей, Р. Г. Баутиста[1]
(*G. A. Beetner, A. L. Fray, R. G. Bautista*)

Смесители-отстойники особенно удобны для экстракции благодаря высокой эффективности ступени. Закончены работы [1, 2, 3] по исследованию возможности применения смесителей-отстой-

[1] Эймская лаборатория КАЭ, США.

ников для экстракции редкоземельных элементов, однако для проектирования и перехода к более крупным аппаратам требуется дальнейшее изучение движения потоков в аппаратах подобного типа.

В смесителях-отстойниках, использованных авторами доклада, сделаны некоторые усовершенствования, основанные на результатах испытаний предшествующих вариантов аппарата [1]. Для перекачки органической и водной фаз от стадии к стадии использовали насос-смеситель, снабженный устройством для регулирования уровня раздела фаз на входной трубе. Это облегчало регулирование уровня раздела фаз в отстойнике.

Для исследования выбрали процесс экстракции хлорида редкоземельного элемента в HCl ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК). В качестве органической фазы использовали техническую 0,5 М Д2ЭГФК в разбавителе (типа керосина) [2]. В качестве водной фазы использовали 0,1 н. HCl, приготовленную из реактивной HCl и деионизованной воды. Исходным раствором редкоземельных элементов являлся 2,7 М раствор хлорида дидима [1]. Эта система быстро расслаивалась в отстойнике, образуя две отдельные фазы.

В задачи гидродинамического исследования смесителя-отстойника, используемого для экстракции редкоземельных элементов, входило выяснение характера движения жидкостей внутри аппарата, в частности выявление различия вытеснительного движения и потока с интенсивным перемешиванием, определение времени пребывания растворов в камерах, а также влияние плотности растворов. Эти вопросы необходимо было выяснить для дальнейших конструкторских и проектных работ по усовершенствованию экстракторов типа смеситель-отстойник.

Обзор литературы

Поллок и Джонсон [4] составили обзор многостадийных контактных процессов. Этот обзор охватывает 46 различных работ, книг и рефератов. Большая часть этих работ посвящена теоретическому, численному и экспериментальному изучению пульсационных колонн и экстракционных колон Шейбеля. Как следует из этого обзора, смесителям-отстойникам посвящено мало исследований.

Щарп и Шмутц [5], Зебеник с сотр. [6], Бочинский с сотр. [7] выполнили постадийные расчеты для системы, включающей трибутилфосфат, нитраты редких земель и азотную кислоту.

[1] Дидимом называется смесь редкоземельных элементов, получающаяся после извлечения церия и тория из естественной смеси редкоземельных элементов в руде. По данным изготовителя, типичный состав дидима: 46% лантана, 10% празеодима, 33% неодима, 6% самария, 3% гадолиния, 1% церия и 2% других редких земель. Различные образцы хлорида дидима несколько отличаются по составу, и церий содержится обычно в несколько большем количестве.

Эти исследователи рассматривают только стационарный режим работы экстракционных колонн. Смит [8] рассмотрел ряд методов постадийных расчетов для многоступенчатых систем, в том числе методы Льюиса и Матесона [9], Амундсона и Понтинена [10], Амундсона и сотр. [11], Тиля и Геддеса [12] — для дистилляции. Состав растворов в стационарном многоступенчатом процессе изучен также в работах Гото и Шмутца [13, 14], а также Пенца и Шмутца [15]. Указанные работы также посвящены работе колонн в стационарном режиме.

Ран и Шмутц [4] сконструировали и построили двадцатиступенчатый экстрактор типа смесителя-отстойника, состоящий из блоков по десять ступеней. Предварительные испытания были проведены с 1 М Д2ЭГФК и 0,3 М HCl. Результаты испытаний проверяли с делительными воронками и встряхивающим аппаратом, моделирующими работу колонны. Указанные устройства позволяют хорошо смешивать и разделять фазы, что приближает условия опыта к идеальной эффективной стадии. Опыты подтвердили, что смеситель-отстойник работает с почти 100%-ной эффективностью.

Перри [2] продолжил работу Рана по изучению постадийных концентраций и состава фаз. Как и Ран, он встретился с затруднениями при образовании эмульсии в насосе-смесителе. Перри применял такой же смеситель-отстойник и изучал реэкстракцию редкоземельных элементов из органического раствора 6 М раствором HCl.

Касто с сотр. [3] изменил еще раз оборудование и условия процесса. Концентрация органической фазы Д2ЭГФК была уменьшена до 0,5 М. Это устранило трудности с эмульгированием, встретившиеся в предыдущих исследованиях. Концентрацию водного промывного раствора уменьшили до 0,1 М HCl. Регулируя расходы, удалось получить рафинат, содержащий 97% лантана.

Хо [16] изучал реэкстракцию редких земель из Д2ЭГФК соляной кислотой в аналогичном смесителе-отстойнике. Были проведены эксперименты в лабораторном смесителе-отстойнике и в делительных воронках для определения зависимости степени реэкстракции от концентрации HCl. Исследовали также влияние ступенчатого изменения расходов.

Беркс и Хансон [17] изучали неустановившиеся переходные процессы в многостадийном смесителе-отстойнике на системе трибутилфосфат в керосине — вода — азотная кислота.

Опыты со ступенчатым изменением концентрации вводимой азотной кислоты показали, что время запаздывания реакции на выходе в случае уменьшения концентрации было на 50% больше, чем в случае ее увеличения. Это объясняется переносом вещества из органической фазы в водную при изменении концентрации в сторону ее уменьшения. В результате этого в рафинате поддерживается высокая концентрация кислоты. Беркс и Хансон утверждали, что при увеличении концентрации азотной кислоты

такого обмена наблюдаться в заметной степени не будет. Авторы доклада предлагают другое объяснение, которое приводится ниже.

Аппаратура и методика эксперимента

Смеситель-отстойник, использованный в описываемом исследовании, был сконструирован и изготовлен Раном и Шмутцем [1] и успешно использован для отделения лантана от смеси хлоридов редких земель Касто с сотр. [3]. Полное описание смесителя-отстойника приведено в работе [1].

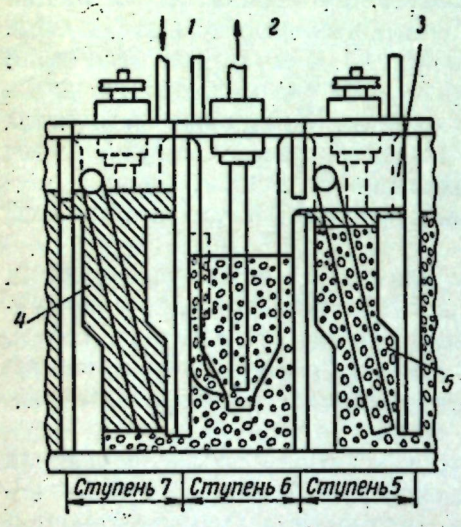


Рис. 1. Аппарат, приспособленный для изучения предаасосной камеры:
1 —исходный раствор редких земель в 0,1 н. HCl и краситель; *2* — водный раствор и Д2ЭГФК; *3* — Д2ЭГФК; *4* — Д2ЭГФК; *5* — 0,1 н. HCl

Этот смеситель - отстойник оказался идеальным для визуального изучения потоков при использовании красителя. На стенку первой ступени отстойной камеры были наклеены узкие полоски бумаги с интервалом 4 см в виде сетки. С цифрового таймера сняли крышку и внутреннюю рабочую часть смонтировали на подвижной подставке так, чтобы счетчик был виден. Таймер поместили вплотную к отстойной камере так, что лицевая сторона таймера была хорошо видна рядом с камерой. Органическую и водную фазы подавали через карман смесительной камеры первой ступени после включения насоса. Приблизительно через 5 мин начинали подачу раствора редких земель. Раствор вводили непосредственно в насос, чтобы обеспечить полное и быстрое перемешивание. В то же время через отверстие в верхней крышке вводили 0,5 мл насыщенного спиртового раствора красителя. Этот момент времени отмечали как нулевой. Фотографирование отстойной камеры производили через боковую стенку с помощью фотокамеры с насадочной линзой.

Изучали также потоки в камере, окружающей насос-смеситель. Для этого смеситель-отстойник видоизменили, как показано на рис. 1. Из насоса-смесителя шестой ступени удалили вал и лопасти, а вместо них ввели вакуумную трубку. Со шкивов всех насосов, кроме насоса седьмой ступени, сняли приводные ремни. Насос восьмой ступени заполнили раствором Д2ЭГФК до уровня выше переливного порога. Благодаря этому уровень раздела жидкостей в отстойной камере седьмой ступени понизился приблизительно на 3 см, и этот уровень можно было поддерживать в течение всего эксперимента.

Водную фазу и исходный раствор редких земель вводили через насос-смеситель седьмой ступени таким же образом, как вводили эти растворы через насос первой ступени в экспериментах по изучению отстаивания. Органическую фазу вводили в отстойную камеру пятой ступени. Начинали подачу органической и водной фаз, после чего примерно через 5 мин в смесительную камеру седьмой ступени вводили раствор редких земель. В то же время в эту камеру вводили 0,5 мл насыщенного раствора красителя. Краситель, поступающий в камеру и проходящий через камеру, окружающую насос-смеситель седьмой ступени, фотографировали через стенки смесителя.

Изучали также поток красителя внутри насоса-смесителя. Для этого входной карман насоса-смесителя видоизменили таким образом, чтобы через него можно было вводить растворы редких земель и краситель. Насос включали, после чего начинали вводить органическую и водную фазы. Затем вводили растворы редких земель и красителя. Результаты наблюдали только визуально, так как фотографировать в этом случае было трудно.

Результаты экспериментов.

При наблюдении потока раствора через отстойную камеру было замечено, что поток был практически двумерным. На рис. 2 показаны фотографические снимки красителя, сделанные через отстойную камеру. Площади, занятые красителем, очерчивали и измеряли планиметром. Так как поток был двумерным, измеренные площади умножали на толщину камеры и таким образом находили объемы, занятые красителем. На рис. 3 приведена зависимость объема раствора от времени, по ней можно судить о степени перемешивания раствора в отстойной камере.

Характер потока органической фазы, как следует из рис. 3, очень близок к вытеснительному. Это объясняется тем, что в отстойную камеру входит раствор с увеличивающейся плотностью. По-видимому, весь объем, не окрашенный к исходу 2 мин, является в сущности мертвым (см. рис. 2, *г*). На рис. 2, *г* видно, что объем в правой верхней части органического раствора отстойной камеры заключен в ловушку более тяжелой жидкостью, расположенной ниже. Эта жидкость остается в ловушке даже через 10 мин и более.

Водная фаза в отстойной камере движется не как вытеснительный поток (см. рис. 3). Краситель распространяется через водную фазу вдоль верхней и нижней границ, в то время как неокрашенная часть течет в противоположном направлении в середине водной зоны.

Фотографии, показанные на рис. 2, свидетельствуют о том, что уже менее чем через 0,6 мин жидкость в камере окрашивается.

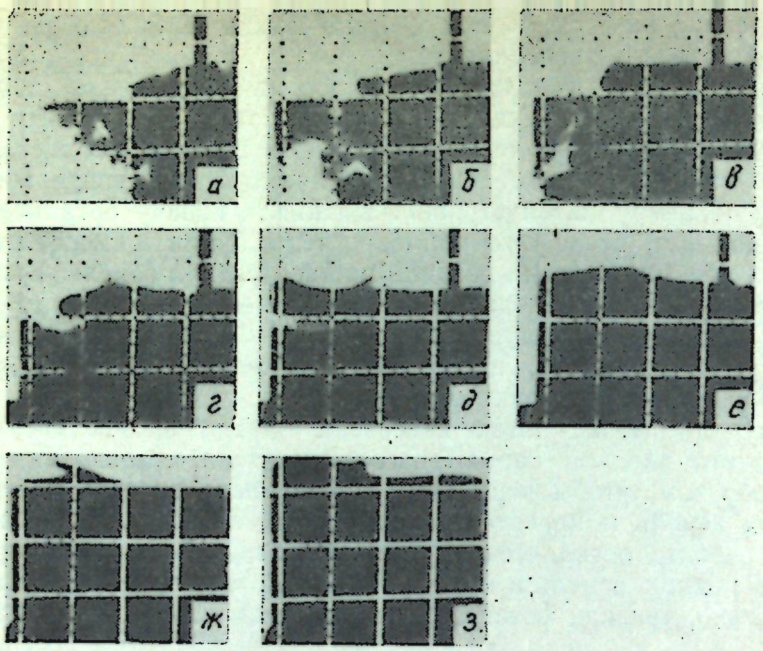


Рис. 2. Поток красителя в отстойной камере. Условия опыта:
92 мл/мин 0,1М HCl, 186 мл/мин 0,5М Д2ЭГФК, 6,0 мл/мин 2,7М хлоридов редкоземельных элементов:
а — 0,1 мин; *б* — 0,2 мин; *в* — 0,3 мин; *г* — 0,4 мин; *д* — 0,6 мин; *е* — 1 мин; *ж* — 1,5 мин; *з* — 2,0 мин

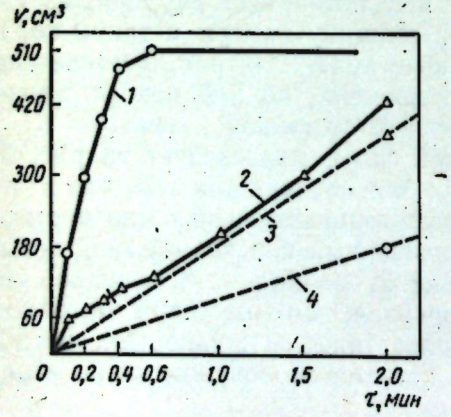


Рис. 3. Зависимость объема раствора, содержащего краситель *v*, от времени:
1 — водная фаза; *2* — органическая фаза; *3* — вытеснительный поток для органической фазы; *4* — вытеснительный поток для водной фазы

По-видимому, поток органического раствора через водную фазу увеличивает размер кажущейся окрашенной зоны водной фазы в отстойной камере. Это объясняется частично тем, что органическая фаза занимает в области водной фазы некоторый физический объем. Еще большее возмущение вызывает быстрый восходящий поток, увеличенный органическим материалом. Все это

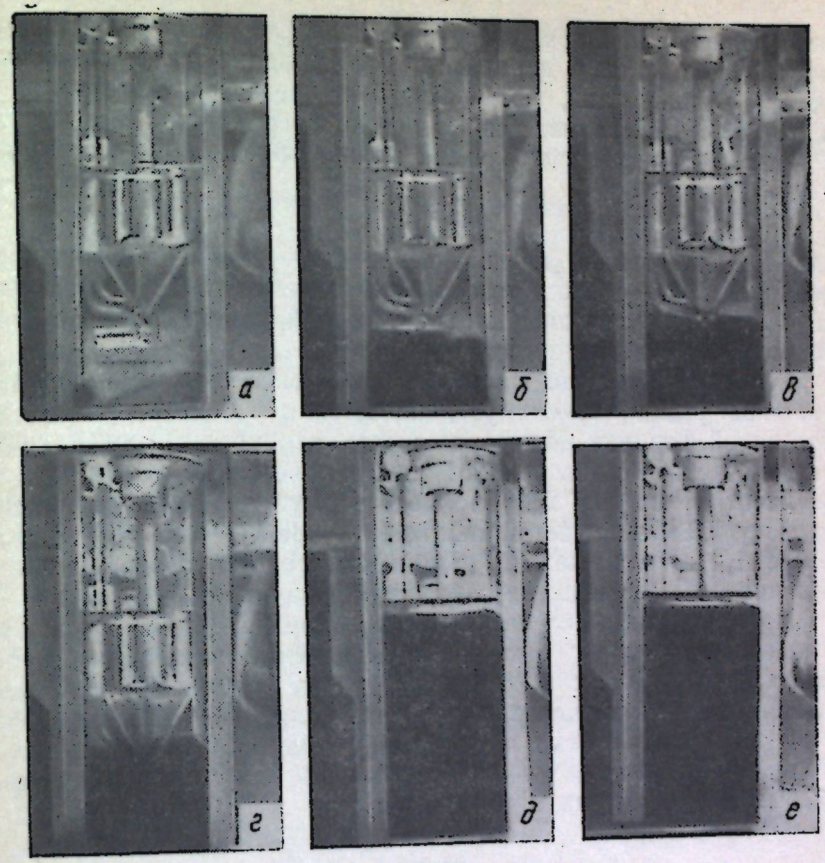


Рис. 4. Поток раствора в преднасосной камере. Условия опыта:
92 мл/мин 0,1М HCl и 203 мл/мин 0,5М Д2ЭГФК:
а — 0 мин; *б* — 0,5 мин; *в* — 1,0 мин; *г* — 1,5 мин; *д* — 3,5 мин; *е* — 4,0 мин

приводит к тому, что окрашенный водный раствор поднимается вверх небольшим столбом и не занимает всю толщину отстойной камеры. Таким образом, действительный объем, содержащий краситель, к концу 0,1 мин делается значительно меньше объема, фиксируемого на фотографиях.

На рис. 4 показаны фотографии камеры, в которую помещали насос. Поток в камере — чисто вытеснительный с временем задержки 4 мин. Время задержки складывается с остальным временем, но общего времени задержки недостаточно для того, чтобы объяснить 80 мин «мертвого» времени, найденных Касто для потока рафината [3]. Такое кажущееся несоответствие вызвано изменением плотности материала в камере. Когда в предназосную камеру поступает богатый раствор редких земель, плотность материала в камере увеличивается и гидравлический напор на дно камеры повышается. Для того чтобы преодолеть

это увеличение напора, уровень раздела фаз в отстойной камере предыдущей стадии повышают. Это приводит к уменьшению потока водной фазы, поступающей в преднасосную камеру, и в равной мере сказывается на потоке органической фазы.

Высоту поверхности раздела можно определить по формуле

$$H_i = (P_в H_в - P_о H)/P_в - P_о,$$

где $P_в$ — плотность водной фазы; $P_о$ — плотность органической фазы; H_i — высота поверхности раздела в отстойной камере; H — общая высота жидкости в отстойной камере; $H_в$ — высота водного слоя в преднасосной камере.

Если принять, что плотность водной фазы при выделении раствора редких земель увеличивается с 1,0 до 1,06 г/мл, то по данной формуле можно рассчитать, что уровень поверхности раздела должен подняться на 1,6 см, а объем водного раствора — увеличиться на 112 мл. Это соответствует времени задержки, равному 1,2 мин, с учетом инкремента времени 0,1 мин. Добавление 1,2 мин к каждой стадии объясняет отмеченную выше величину общего времени задержки, равную 80 мин.

Насос-смеситель изучать особенно трудно, так как раствор в нем движется очень быстро. После введения красителя в вводный карман вместе с исходным раствором редких земель можно увидеть, что через насос поднимается слабо окрашенная зона, а за ней — интенсивно окрашенная зона. Это свидетельствует о том, что поток фаз — вытеснительный, но, вероятно, время пребывания двух фаз в насосе разное.

Выводы

Характер потоков в смесителе-отстойнике в значительной степени зависит от изменений плотности раствора. При запусках смесителя-отстойника (см. рис. 2 и 4) в каждом случае в аппарат вводится более плотный раствор. Это приводит к тому, что в преднасосной камере и органической фазе отстойной камеры создается вытеснительный поток. При прекращении подачи тяжелого раствора ситуация меняется. Поступающий более легкий материал проходит сразу вверх, и камера при этом частично шунтируется, частично перемешивается. Аналогичная ситуация создается в насосе-смесителе.

Если вводимый материал значительно легче раствора, находящегося в камере, то в верхней части водной фазы отстойной камеры образуется более легкий слой. Камера после этого работает практически в режиме вытеснительного потока до тех пор, пока не прекращается подача более плотного раствора.

Бернс и Хансон [17] отметили, что время запаздывания реакции в рафинате при изменении концентрации азотной кислоты в сторону меньших величин на 50% больше, чем при изменении в сторону больших величин. Это можно объяснить тем, что рафинат в отстойной камере хорошо перемешивается или шунтируется в тот момент, когда туда попадает раствор более плотный, чем раствор, находящийся там ранее. Если в отстойную камеру поступает более легкий раствор, поток приобретает вытеснительный характер. Это увеличивает время запаздывания реакции в выходном потоке рафината.

Такой характер потоков следует ожидать и для других аналогичных аппаратов. Если раствор поступает в отстойник у дна камеры, должны действовать те же факторы, что и в рассмотренном выше случае. Характер потока в смесителе и степень перемешивания зависят не только от плотности, но и от конструктивных параметров аппарата. Эти наблюдения могут быть полезными для изучения всех аналогичных аппаратов, включая аппараты для работы с непрозрачными средами и жидкими металлами.

Список литературы

1. Rahn R. W., Smutz M. Development of a Laboratory Scale Continuous Multistage Extractor. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1969, v. 8, p. 289—295.
2. Perry R. A. Performance of a continuous multistage extractor. M. S. Thesis. Ames. Iowa, Library, Iowa State University, 1968.
3. Castro (sic) M. G., Smutz M., Bautista R. G. Separation of Lanthanum from a Rare Earth Chloride Mixture Using a Multistage Mixer—Settler. Society of Mining Engineers, AIME Transactions, 1971, v. 250, p. 42—45.
4. Pollock G. C., Johnson A. I. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1969, v. 47, p. 469—476.
5. Sharp B. M., Smutz M. — «Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development», 1965, v. 4, p. 49—54.
6. Sebenik R. F., Sharp B. M., Smutz M. — «Sep. Science», 1966, v. 1, p. 357—386.
7. Bochinski J., Smutz M., Spedding F. H. — «Industrial and Engineering Chemistry», 1958, v. 50, p. 157—160.
8. Smith B. D. Design of Equilibrium Stage Processes. McGraw—Hill, N.—Y., 1963.
9. Lewis W. K., Matheson G. L. — «Industrial and Engineering Chemistry», 1932, v. 24, p. 494—498.
10. Amundson N. R., Pontinen A. J. — «Industrial and Engineering Chemistry», 1958, v. 50, p. 730—736.
11. Amundson N. R., Pontinen A. J., Tierney J. W. — «American Institute of Chemical Engineers Journal», 1959, v. 5, p. 295—300.
12. Thiele E. W., Geddes R. L. — «Industrial and Engineering Chemistry», 1933, v. 25, p. 289—295.
13. Goto T., Smutz M. — «Journal of Nuclear Science and Technology», 1965, v. 2 (10), p. 410—415.
14. Goto T., Smutz M. — «Journal of Inorganic Nuclear Chemistry», 1965, v. 27, p. 1369—1379.
15. Lenz T. G., Smutz M. — «Journal of Inorganic Nuclear Chemistry», 1966, v. 28, p. 1119—1120.
16. Hoh Y. C. The recovery of rare earth from di-2-ethylhexyl phosphoric acid with hydrochloric acid in a multistage mixer—settler stripper. M. S. Thesis, Ames, Lowa, Library, Iowa State University, 1971.
17. Burns P. E., Hanson C. — «British Chemical Engineering», 1967, v. 12, No. 1, p. 75—77.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоклавы:
газовое перемешивание 344
для окисления 342
— сульфидирования 342
— цементации 344
охлаждение 345
Адсорбция:
паров воды 55
экстрагента на частицах пульпы 434

Восстановление водородом 20, 283
— — меди 20
— — никеля 294, 297, 306
— — основного карбоната никеля 287
— — серебра 20
Выщелачивание:
бактериальное 135
в автоклавах 106
в отвалах 136
двуокиси урана 57
кинетика 11
куприта 60
кучное 151, 171
латеритовых руд 324
меди блочное 171, 186
— подземное 175
многоступенчатое, эффективность 264
окислов металлов 47—49, 67, 68
подземное, кинетическая модель 175
сульфидных никелевых руд 324
халькопирита 15, 71, 74, 174

Галогенирование 402
Гидролиз термический 25
— — сульфата никеля 39, 40

Железо:
влияние на электроосаждение меди 223, 233
сульфат, термическое осаждение 36, 39, 41

Извлечение:
пирротином кобальта 375
— никеля 375
экстракцией кобальта 357
— никеля 351, 361, 370
— урана 439—450

Конструкционные материалы для разделительного оборудования 400
Контактный осветлитель 392

Магнитная сепарация 392
Магния окись, применение для осаждения никеля 309

Нарушение структуры кристаллической решетки 93
Нейтрализация и гидролиз 330

Окисление иодида железа 413
— ионами окисного железа 97
— — окисной меди 97
— катализатора 118
— пирита 129
— сульфидов в водной пульпе 96
Осаждение гидроокисей 25
Осветление растворов 396

Палладия выделение 282
Пассивация анодов 264
Платинированный титан 249
Платины выделение 281
Поляризация электродная 201, 254
Предельная скорость дренирования 167
Противоточная декантация 390
Пульсационная колонна 432

Разделение твердой и жидкой фаз 390, 398
Растворение:
кристалла 50
окислов в растворах кислот 58, 63
окиси титана 51
Рафинирование электролитическое золота 279
— — меди 263
— — серебра 276

Сгустители 391
Сера сульфидная, окисление 81
Смеситель-отстойник, движение потоков 454
Сорбция урана из пульп 417
— — — колонны 423
Сульфатредуцирующие бактерии 137
Сульфидирование 325
Сульфидные минералы, селективное окисление 95
Сфалерит 103

Тиобактерии 137

Фильтр горизонтальный ленточный 398
— с зернистой фильтрующей средой 396
Фильтрация вакуумная 391
Фильтрпресс автоматический 395
Флокулянты 391

Цементация 140
— меди 197, 204
— — кинетика 197, 207
— — моделирующее уравнение 215
— никеля, аппаратура 343
— никеля и кобальта 331
— серебра 196, 274
Цинково-свинцовый концентрат 106

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому изданию 5

Физическая химия гидрометаллургических процессов. *Е. Питерс* . . . 6

Термическое осаждение в водных растворах. *О. Дж. Квок, Р. Дж. Робинз* 24

Выщелачивание окислов металлов. *И. Г. Уоррен, Е. Девуйст* 47

Изучение кинетики выщелачивания халькопирита при повышенных температурах. *П. Х. Юу, К. К. Хансен, М. Е. Уодсворт* 71

Активация и выщелачивание халькопиритовых концентратов разбавленным раствором серной кислоты. *Я. К. Герлах, Е. Д. Гокк, Ш. К. Гош* 87

Выщелачивание сульфидных минералов с применением процессов селективного окисления при атмосферном давлении. *Г. Биорлинг* 95

Непрерывное прямоточное кислотное автоклавное выщелачивание цинково-свинцовых концентратов. *Т. Р. Скотт* 106

Выщелачивание как метод горной технологии. *Е. Е. Малоуф* 134

Исследование влияния различных физических и химических факторов на процесс кучного выщелачивания медных руд. *И. Т. Аук, М. Е. Уодсворт* 142

Кинетическая модель блочного выщелачивания дробленой порфировой медной руды, основанная на сочетании диффузии в порах и растворения халькопирита. *Р. В. Бартлет* 174

Экспериментальное изучение кинетики цементации. *Х. Барт, В. Ганс, О. Наке* 196

Оптимизация параметров процесса непрерывной цементации меди. *Т. Балберижский, Л. Ибагос* 204

Важные электрохимические аспекты электролитического выделения меди из кислых растворов после выщелачивания. *Т. Н. Андерсен, К. Н. Райт, К. Дж. Ричардс* 220

Электроосаждение меди из электролитов, получаемых путем экстракционной переработки растворов после выщелачивания. *В. Р. Гопкинс, Г. Эггетт, Дж. Б. Шаффам* 241

Электролитическое рафинирование меди с применением реверсированного тока. *Р. Линдстром, С. Уолльден* 263

Практика тонкой очистки благородных металлов. *А. Х. Лей* 272

Применение процесса восстановления водородом под давлением в водных растворах при извлечении никеля из латеритовых руд. *Д. Р. Вейр, Д. Дж. И. Эванс, В. Н. Маккив* 283

Электрохимические аспекты осаждения никеля водородом под давлением. *Тадао Нагаи, Масао Сато* 294

Извлечение никеля из гидроокисных пульп методом восстановления под давлением. *Р. Дерри, Р. Г. Виттемор* 306

Переработка латеритовых и сульфидных никелевых руд с применением автоклавных процессов выщелачивания и цементации из пульпы. *П. Д. Буш, Л. Ф. Энгле, Е. Г. Гейтс, М. Д. Вайярагхаван* 324

Извлечение никеля методом жидкостного ионного обмена. *К. Р. Меригольд, Р. Б. Суддерт* 351

Применение пирротина для извлечения никеля и кобальта из кислых растворов после выщелачивания. *М. Буссел, В. Е. Эверс, М. Р. Торнбер, Н. Ф. Дайсон, Т. Р. Скотт* 375

463

Современное состояние и перспективы развития процесса разделения фаз. *Р. П. Эрлих, Д. А. Далстром* 389

Удаление железа из ильменита циклическим иодированием. *Р. С. Крофт* 401

Сравнение и технико-экономическая оценка непрерывных сорбционного и экстракционного методов извлечения урана из пульп. *Г. М. Ритсей, М. Дж. Слейтер, Б. Х. Лукас* 417

Анализ противоточного движения двух жидких фаз в многостадийных смесителях-отстойниках. *Г. А. Битнер, А. Л. Фрей, Р. Г. Баутиста* 453

Предметный указатель 462

ИБ 461

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Перевод с английского **Г. Ф. Иванова и А. И. Зарубина**

Редактор издательства *И. В. Ольшанская*
Художественный редактор *Г. А. Жегин*
Технический редактор *В. А. Лыкова*
Корректоры: *Н. И. Шефтель, В. П. Крылова*
Переплет художника *В. А. Белова*

Сдано в набор 28/II 1977 г. Подписано в печать 5/IX 1977 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2
Печ. л. 29,0. Уч.-изд. л. 32,84 Тираж 900 экз. Заказ 42. Изд. № 3180. Цена 4 р. 60 к.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10