

РАЗДЕЛ IV

ПРОИЗВОДСТВО
ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ
МЕТАЛЛОВ

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ИЛЬМЕНИТА

Ф. Хабаши

Laval University, Quebec City, Канада

РЕФЕРАТ

Ильменит содержится в черных песках в устьях больших рек, например, в Индии, или в крупных залежах, например, в Квебеке, Канада. Этот материал непригоден для переработки в пигменты или для производства металлов из-за своего низкого качества. Для решения этой проблемы были разработаны пирометаллургические и гидрометаллургические методы, в результате чего стало возможным промышленное производство двух продуктов, известных под названием искусственный рутил и шлак Сорель. Недавно был разработан новый процесс получения пигмента TiO_2 непосредственно из ильменита. Приводится краткий обзор этих технологий.

ВВЕДЕНИЕ

Основные минералы, содержащие титан, перечислены в таблицах 1 и 2. Месторождения рутила содержат около 85% TiO_2 , легко подвергаются переработке с получением металлического титана или пигмента TiO_2 путем хлорирования (рис. 1). С другой стороны, ильменит, $FeTiO_3$, имеет более сложный состав за счет высокого содержания железа (табл. 3). Поскольку мировые запасы титана на 90% состоят из ильменита и только на 10% из рутила, переработка ильменита представляет собой весьма важную задачу [1–3].

Таблица 1

Основные минералы, содержащие титан

Минерал	Формула
Рутил, анатаз, брукит	TiO_2
Ильменит	$FeTiO_3$
Лейкоксен	$Fe_2O_3 \cdot TiO_2$
Перовскит	$CaTiO_3$
Сфен (титанит)	$CaTiSiO_5$
Титаномагнетит	$Fe (Ti)Fe_2O_4$

Таблица 2

Кристаллографические данные модификаций TiO_2

Фаза	Кристаллическая система	Период решетки, нм			Плотность, г/см ³
		a	b	c	
Рутил	тетрагональная	0,4594		0,2958	4,21
Анатаз	тетрагональная	0,3785		0,9514	4,06
Брукит	ромбическая	0,9184	0,5447	0,5145	4,13

Месторождения ильменита существуют или в виде залежей, как, например, в провинции Квебек (рис. 2), или в виде черных песков совместно с магнетитом, монацитом и прочими ценными минералами, которые отделяются физическими методами (рис. 3). На первом этапе магнитного разделения применяют слабый магнит для отделения магнетита, а на втором этапе применяют сильный магнит для отделения ильменита.

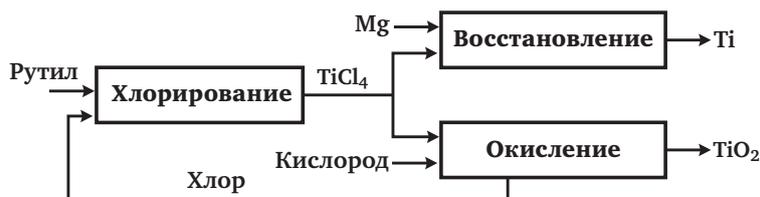
Рис. 1. Производство титана или пигмента TiO₂ из рутила

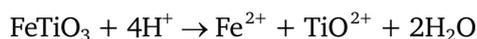
Таблица 3

Типичные данные анализа ильменитовых руд, %

	Квебек	Норвегия	США	Россия	Малайзия	Австралия	Индия
TiO ₂	34,3	43,5	44,6	48,8	51,9	52,9	59,9
FeO	27,5	32,6	36,7	38,8	30,8	9,3	
Fe ₂ O ₃	25,2	13,8	8,2	5,3	11,9	25,2	
SiO ₂	4,3	4,0	4,0	3,3	0,4	–	0,7
Al ₂ O ₃	3,5	1,3	3,2	0,5	1,5	0,25	1,6
P ₂ O ₅	0,015	0,03	0,04	–	0,2	–	0,18
MgO	3,1	3,9	2,6	1,3	0,08	0,54	0,95
CaO	0,9	0,6	0,8	1,1	0,1	–	< 0,1
Nb ₂ O ₅	–	0,01	0,01	–	0,22	–	0,17
MnO	0,16	0,4	0,32	–	0,8	1,77	0,48
Cr ₂ O ₃	0,1	0,015	0,015	–	0,015	0,14	0,13
V ₂ O ₅	0,27	0,23	0,12	–	0,03	0,16	0,25
S	0,3	–	–	–	–	–	–
Na ₂ O+K ₂ O	0,35	–	–	–	–	–	–

ПРЕДЫДУЩИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛЬМЕНИТА

Ранее при производстве пигмента TiO₂ из ильменита руду обрабатывали концентрированной H₂SO₄ при температуре 110–120 °С для получения сульфатов железа и титанила:



Кристаллизовавшуюся массу, образуемую в реакторе в конце реакции, затем выгружали из реактора, растворяя в воде или разбавленной кислоте. После удаления нерастворимого осадка путем фильтрации раствора, содержащего 120–130 г/л TiO₂ и 250–300 г/л FeSO₄, концентрировали в вакууме при 10 °С для кристаллизации FeSO₄·7H₂O с последующим центрифугированием. Оксид титана осаждали из раствора путем разбавления с введением затравки, в результате чего образовывалась H₂SO₄ для дальнейшей утилизации (рис. 4 и 5) [4].



Рис. 2. Глыба ильменита из Квебека

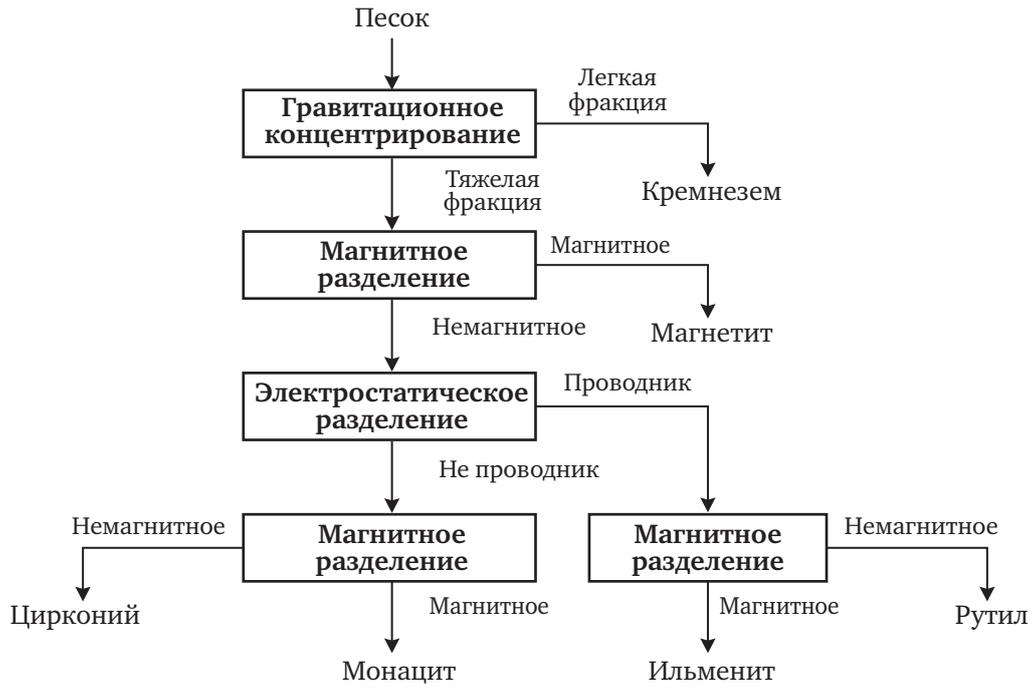


Рис. 3. Обогащение черных песков для выделения ценных компонентов

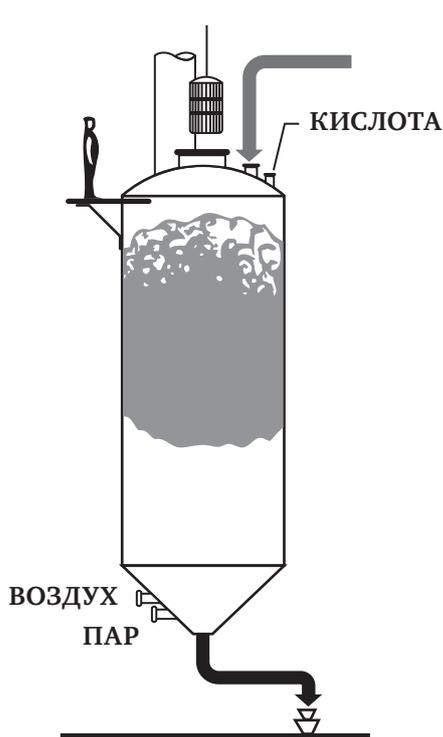


Рис. 4. Реактор для обработки ильменита концентрированной серной кислотой

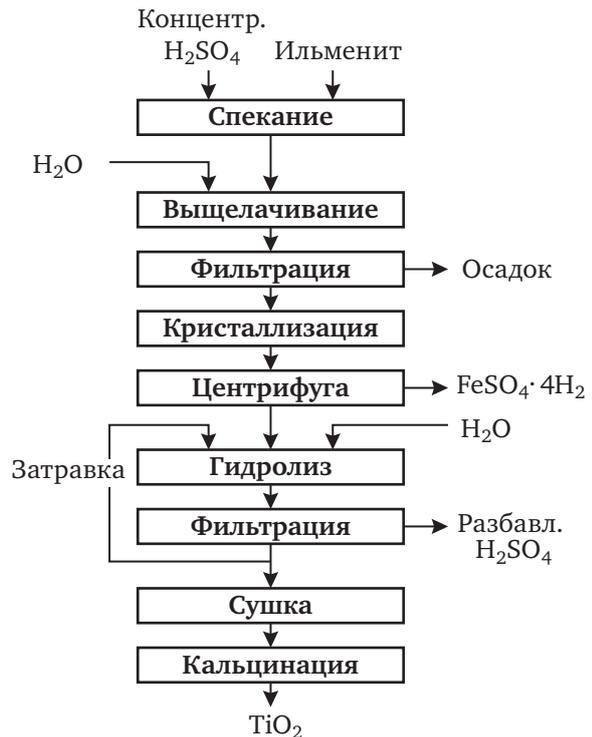
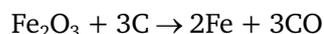
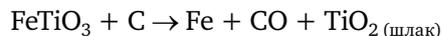


Рис. 5. Прежний метод обработки ильменита для производства TiO_2 , на данном этапе не применяется

В связи с возможными загрязнениями при утилизации разбавленной серной кислоты и $FeSO_4$ железо отделяют от руды на ранних этапах. Это обеспечивается двумя способами: пирометаллургическим и гидрометаллургическим процессами.

ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пирометаллургический метод был разработан в 1950-х годах [5]. Руду смешивали с определенным количеством антрацита, достаточным для восстановления оксида железа из руды, затем загружали в электропечь при температуре 1650 °С, где происходило восстановление оксида железа в металл, при этом титан отделялся в виде шлака (рис. 6). При восстановлении протекали следующие реакции:



Этот метод применяется компанией QIT Fer et Titan Incorporation на заводе в Сореле около Монреаля (рис. 7) и в Ричардс Бэй (Richards Bay) в Южной Африке. Кроме того, этот метод применяется в России, в Запорожье (Украина) и в Японии.

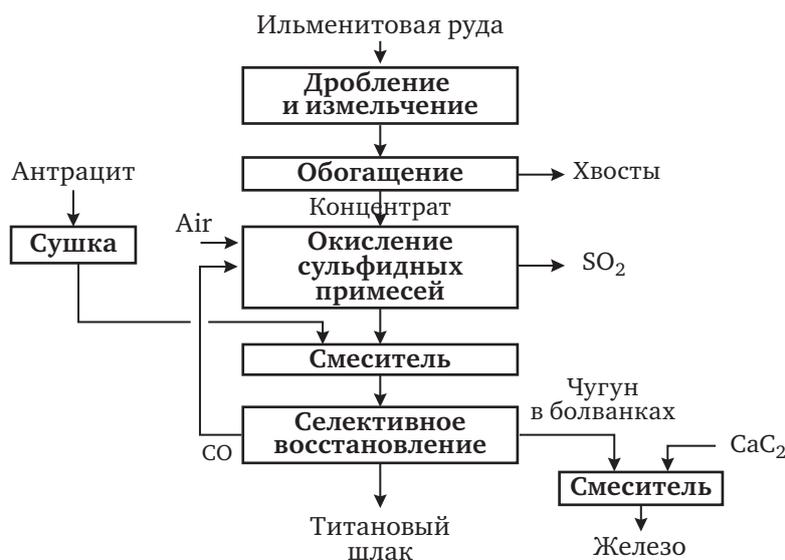


Рис. 6. Селективное восстановление ильменита



Рис. 7. Завод компании QIT Fer et Titane в Сореле, Квебек для селективного восстановления ильменита.

Электропечи расположены в здании сверху слева

Титановый шлак состоит в основном из титаната магния, $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Ti}_4\text{O}_{10}$, и небольшого количества силикатов, типичные результаты анализов приведены в таблице 4. Небольшое количество TiO_2 восстанавливается в Ti_2O_3 , но оба оксида переходят в шлак. Восстановление оксидов железа не доводят до полного завершения, некоторое количество оксида железа остается в шлаке для снижения температуры плавления. Температура плавления TiO_2 составляет 1840 °С, температура плавления ильменита: 1435 °С. Результаты анализа железа, произведенного на заводе в Сорель, приведены в таблице 5.

Таблица 4

Типичные результаты анализа титановых шлаков

	Сорель, Квебек	Richards Bays, Южная Африка	Ozaka Titanium Company, Япония
Общее содержание TiO_2^*	72,5	84,5	97,9
TiO_2	58,8	53,1	58,6
Ti_2O_3	12,4	28,2	35,3
FeO	10,6	12,8	2,2
Fe_2O_3	0	0	0
Fe (металл)	0,6	0,4	0
MgO	5,9	1,0	1,5
CaO	0,6	0,5	0,03
Cr_2O_3	0,3	0,2	—
V_2O_5	0,4	0,2	0,2
Al_2O_3	5,0	1,0	0,5
SiO_2	4,2	1,5	1,0
MnO_2	0,2	1,7	0,6
P_2O_5	0,03	0,03	0,04
C	0,02	0,01	0,2
S	0,06	0,05	0,02
Итого	99,1	100,7	100,2

*Общее содержание TiO_2 включает Ti_2O_3 в пересчете на TiO_2

Таблица 5

Результаты анализов железа, произведенного из квебекского ильменита на заводе Сорель, известного под названием Sorelmetal

C	1,8–2,5
S	0,11
P_2O_5	0,025
MnO	малое количество
V_2O_5	0
Cr	0,05
Si	0,08
TiO_2	малое количество

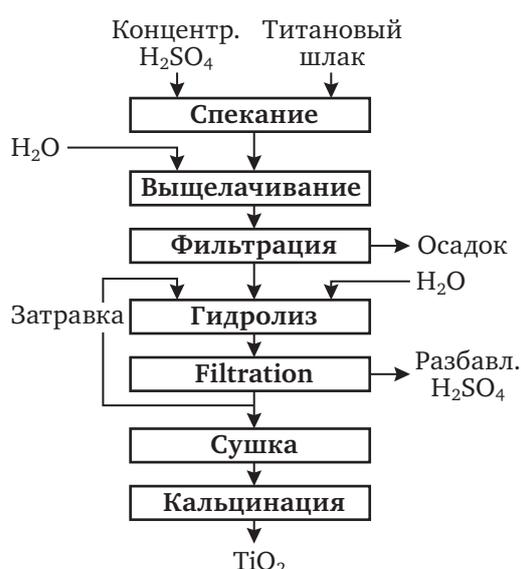


Рис. 8. Выщелачивание титанового шлака для производства пигмента TiO_2 , сейчас этот процесс не применяется

Шлак содержит большое количество титана и малое количество железа, поэтому является более предпочтительным в сравнении с ильменитом при производстве пигмента TiO_2 или металлического титана. Однако шлак, получаемый в Квебеке, непригоден для хлорирования из-за высокого содержания примесей — около 16,6% в сравнении с 6% в других шлаках. Эти примеси не только забирают необходимое количество хлора, но и создают проблемы при утилизации. Кроме того, некоторые примеси, например, кальций и магний, будут препятствовать процессу хлорирования, который проводится при температуре $800^\circ C$, образуя расплавленную фазу ($CaCl_2$, температура плавления $770^\circ C$, $MgCl_2$, температура плавления $708^\circ C$).

По этой причине шлак Сорель используют только для производства пигмента с применением обработки серной кислотой.

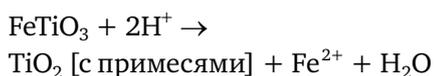
Шлак обрабатывают тем же способом, что и ильменит, но при этом отделять сульфат железа не требуется, поскольку основная масса железа уже отделена на раннем этапе (рис. 8). Процесс обработки шлака серной кислотой по-прежнему вызывает проблемы при утилизации отработавшей кислоты, по этой причине от него отказались в 1980-е годы и заменили новой технологией, основанной на обогащении шлака до содержания 94.5% TiO_2 путем выщелачивания существенного количества примесей с применением HCl под давлением с целью достижения пригодного для хлорирования состояния.

ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Гидрометаллургический процесс был разработан в 1960-е годы и включает в себя выщелачивание железа из ильменита с получением осадка с высоким содержанием титана (90–95% TiO_2), известного под названием «искусственный рутил». В одном из вариантов, процесс Альтаир, получают пигмент TiO_2 . Во всех этих процессах применяется оксигидролиз для обработки хлорида железа с целью получения HCl для возвращения в процесс и Fe_2O_3 в качестве побочного продукта.

Производство искусственного рутила

В этом процессе ильменит разлагают в автоклавах под воздействием 20%-ной HCl при температуре $120^\circ C$ и давлении 200 кПа; железо растворяется в виде хлорида железа, выделяясь из твердого с содержанием около 93% TiO_2 (рис. 9):



Затем искусственный рутил обрабатывают хлором для подготовки $TiCl_4$, из которого получают TiO_2 или металлический титан без сопутствующих проблем. Этот процесс используется в США, Англии, Японии, Тайване и Австралии. В таблице 6 показаны примеры внедрений модификаций этой технологии. Оксигидролиз может проводиться различным образом, о чем будет сказано ниже.

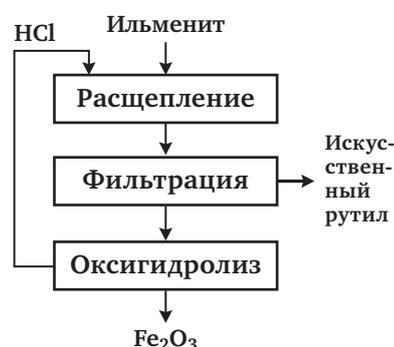


Рис. 9. Производство искусственного рутила из ильменита

Таблица 6

Промышленное производство искусственного рутила

Процесс	Этапы процесса	Побочные продукты	Производитель и место расположения
Benilite Corporation of America	Частичное восстановление до Fe (II), расщепление раствором HCl , кальцинация	$FeCl_2$, пиролизированный до Fe_2O_3 и HCl	– Kerr McGee, Mobile, США – Kerala, Minerals and Metals Ltd., Chavara, Kerala – Indian Rare Earths, Orissa, Индия
Western Titanium	Окисление до Fe (III), восстановление до Fe, расщепление с применением $FeCl_2$, с окислением на воздухе	Гидроксиды железа	– Associated Minerals Consolidated Cael, Австралия – AMC, Narngulu, Австралия
Lurgi	Восстановление до Fe, расщепление путем продувки воздуха, разделение в гидроциклоне, кальцинация	Гидроксиды железа	– Westralian Sand Ltd., Capel, Австралия
Ishibara Sangyo Kaisha	Восстановление до Fe (II), расщепление с применением H_2SO_4 , кальцинация	Раствор $FeSO_4$, прореагировавший с NH_3 , с образованием сульфата аммония и гидроксида железа	– Ishibara, Yokkaichi, Япония
Dhrangadhra Chemical Works	Восстановление до Fe (II)/Fe, расщепление с применением HCl , кальцинация	Раствор хлорида железа	– Dhrangadhra Chemical Works Ltd., Suhupuram, Tamil Nadu, Индия

Производство пигмента TiO_2 процессом Альтаир

Процесс Альтаир предназначен для производства пигмента TiO_2 из ильменита без хлорирования [6, 7]. Процесс основан на выщелачивании ильменитового концентрата, содержащего 52,2% TiO_2 и 32,8% Fe, в соляной кислоте для получения растворимых титана и железа, при этом силикаты и хроматы остаются в осадке. Железо из раствора восстанавливается в двухвалентное состояние за счет добавления измельченного металла, раствор охлаждают и фильтруют для отделения хлорида железа. Титан извлекают из раствора органическим растворителем, затем преобразуют в гидрат TiO_2 путем гидролиза с распылением при температуре около $600^\circ C$, кальцинируют и измельчают. Водные пары и HCl в газообразном состоянии из гидролизера конденсируют в абсорбционных колоннах. Кристаллы хлорида железа повторно растворяют в слабой кислоте и подвергают пирогидролу или гидролизу с распылением для образования HCl . Основная часть хлорида остается в растворе, ее возвращают на этап расщепления. Растворимые примеси, накапливаемые в контуре, время от времени выпускают для поддержания приемлемого уровня. Сбрасываемый продукт объединяют с кристаллами хлорида железа и направляют на пирогидрол. На рис. 10 показана схема процесса, на рисунке 11 представлен фрагмент установки выщелачивания, на рис. 12 — гидролизер с распылением.

Для извлечения титана использовали добавки Суанех 923 в Orfom SX-11 в качестве растворителя и деканол в качестве модификатора. Высокая концентрация хлорида в загружаемом продукте увеличивает емкость загрузки органической фазы для достижения высокой концентрации титана в экстрагированном продукте.

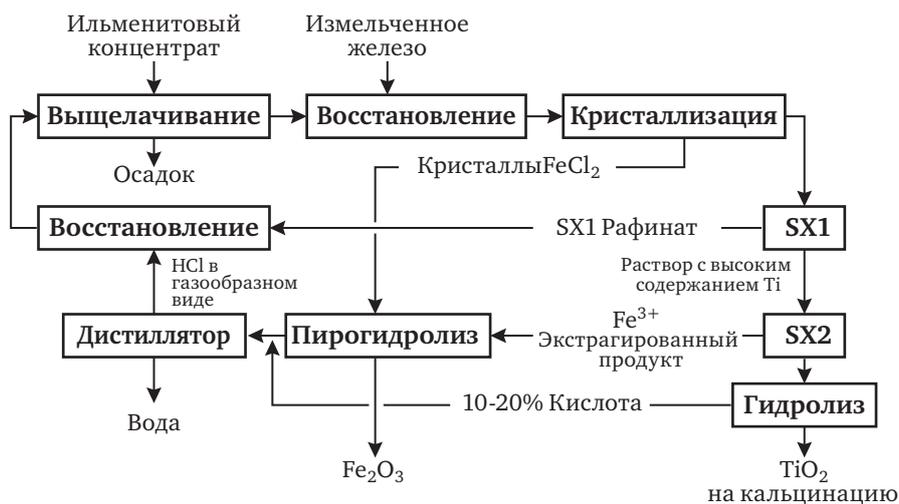


Рис. 10. Упрощенная схема процесса Альтаир



Рис. 11. Фрагмент установки выщелачивания



Рис. 12. Гидролизер с распылением для раствора хлорида титанила



Рис. 13. Дистилляция при переменном давлении для восстановления HCl

Дистилляция при переменном давлении

Отличительной особенностью процесса Альтаир является т.н. «дистилляция при переменном давлении» для получения HCl в газообразном виде из изотропной смеси HCl – H₂O (рис. 13 и 14). Смесь, содержащую около 20% HCl, при атмосферном давлении нельзя разделить на компоненты путем дистилляции. Установка для дистилляции при переменном давлении состоит из двух колонн: одна из них работает при давлении 5 бар и температуре 157°C, другая – с вакуумом в 0.1 бар и температуре 56°C. При таком режиме получают достаточно чистую HCl в газообразном виде и воду. Производительность установки Альтаир составляет 1 т/ч. Железо и прочие нелетучие примеси удаляют путем выпуски из днища дистилляционных колонн.

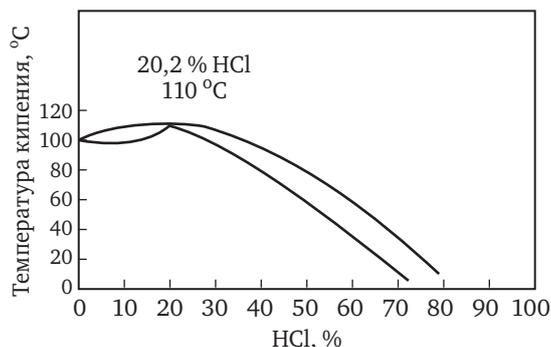
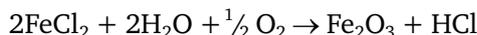


Рис. 14. Изотропная смесь HCl – H₂O

Оксигидролиз

Раствор хлорида железа восстанавливают до HCl и Fe₂O₃ путем оксигидролиза:



Это та же технология, которая применяется для обработки травильного раствора. Используют два метода

Оксигидролиз в псевдооживленном слое

В реакторе с псевдооживленным слоем раствор хлорида железа поступает на большой слой горячего оксида железа, подача тепла обеспечивается за счет горячих газов сгорания (рис. 15). По мере прохождения газов сгорания через хорошо перемешиваемый слой оксида быстро достигается его тепловое равновесие со слоем. Раствор подают на верх слоя оксидов. Жидкая загрузка смачивает внешний слой горячих частиц оксида и быстро испаряется, образуя слоистую структуру нового твердого оксида поверх уже образовавшегося оксида, в результате чего образуются плотные однородные частицы.

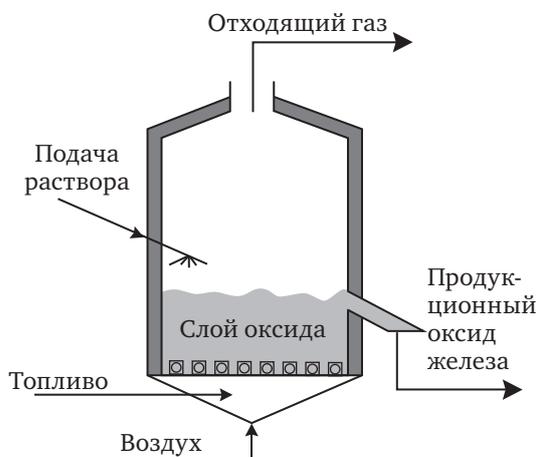


Рис. 15. Реактор с псевдооживленным слоем для оксигидролиза хлорида железа [8]

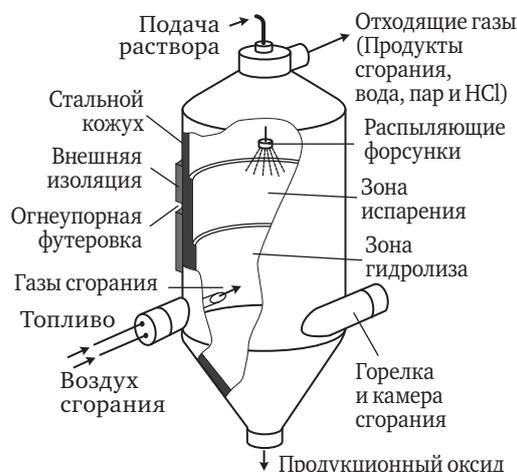


Рис. 16. Регенерация HCl из раствора хлорида железа путем оксигидролиза в сушильной печи с распылением



Рис. 17. Установка регенерации соляной кислоты в процессе производства искусственного рутила с применением сушильной печи с распылением



Рис. 18. Установка для переработки отработавшей кислоты и побочного оксида из травильного раствора [9]

Оксигидролиз в сушильной печи с распылением

В сушильной печи этого типа раствор хлорида железа распыляют в пустую цилиндрическую емкость, необходимая для этого энергия обеспечивается за счет поднимающихся горячих газов от донных горелок (рис. 16–18). Сушильные печи имеют большой диаметр, обеспечивая малую скорость потока газов. При высокой скорости газа слишком большое количество частиц отфильтровывается с отходящими газами, при этом ухудшается качество продукта и уменьшается производительность сушильной печи. Отходящие газы с оксидами выходят из сушильной печи в противотоке при температуре около 400 °С–500 °С. Время выдержки распыленных частиц в высокотемпературной зоне очень мало; поэтому при распылении могут образовываться очень мелкие капли, которые будут быстро нагреваться. Такой быстрый нагрев приводит к образованию твердой корки оксида на поверхности каждой капли. По мере нагрева массы капель вода испаряется и разрушает корку оксида. В результате этого оксид в сушильной печи с распылением состоит из очень мелких «рыхлых» пустых сферических частиц.

ВЫВОДЫ

На рис. 19 представлена общая технологическая схема, применяемая на данном этапе для переработки высококачественного ильменита и рутила. На этой диаграмме не представлен процесс Альтаир для производства пигмента TiO₂.

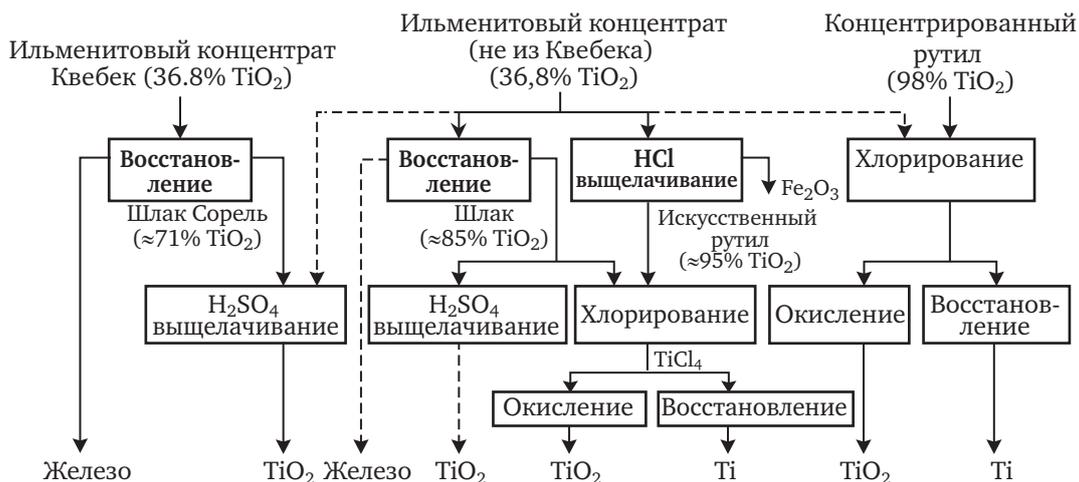


Рис. 19. Производственные процессы переработки высококачественного ильменита и рутила. Пунктиром указаны особые случаи

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Barksdale, Titanium, Its Occurrence, Chemistry and Technology, Ronald Press, New York. 1966.
2. H. Sibum et al., «Titanium», pp. 1129–1179 in Handbook of Extractive Metallurgy edited by F. Habashi, published by WILEY-VCH, Weinheim, Germany. 1997.
3. F. Habashi, «Two Hundred Years Titanium. The Processing of Titanium Ores for Pigment and Metal Production», Arab Min. J. 11 (1,2), 74–84. (1993).
4. F. Habashi, Pollution Problems in the Mineral and Metallurgical Industries, Metallurgie Extractive Quebec, Quebec City, Canada 1996. Distributed by Laval University Bookstore www.zone.ul.ca.
5. F. Habashi, Textbook of Pyrometallurgy, Metallurgie Extractive Quebec, Quebec City, Canada 2002. Distributed by Laval University Bookstore www.zone.ul.ca.
6. D. Verhulst, B. Sabacky, T. Spitler and W. Duyvesteyn, «The Altair TiO₂ Pigment Process and Its Extension into the Field of Nanomaterials», CIM Bulletin, 95, 89–94 (2002) October. Also pp 417–432 in Proceedings of the 32nd Annual Hydrometallurgical Meeting and Chloride Metallurgy 2002, edited by E. Peek and G. Van Weert, published by Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, Montreal. 2002.
7. D. Verhulst, B. Sabacky, T. Spitler and J. Prochazka, «New Developments in the Altair Hydrochloride TiO₂ Pigment Process», pp 565–575 in Hydrometallurgy 2003, Fifth International Conference edited by C.A. Young et al., published by The Metallurgy and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania. 2003.
8. K. Adham, C. Lee and D. Small, «Energy Consumption for Iron Chloride Pyrohydrolysis: Comparison Between Fluidized Beds and Spray Roasters», pp. 815–830 in Iron Control Technologies, edited by J.C. Dutrizac and P.A. Riveros, published by Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, Montreal. 2006.
9. Tenova Technologies Industriebau, «Recovery of Spent Acid and Oxide By-product from Pickling Liquor», Steel Times International pp. 22, 26 October 2007.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРЕХФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

В.И. Кузьмин, С.Н. Калякин, М.Н. Лескиев

Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

Введение

Для переработки технологических растворов кислотного выщелачивания руд и концентратов широко используется экстракция металлов органическими кислотами или их солями. Одной из трудно решаемых задач является извлечение металлов из растворов с высокой кислотностью, так как для этого требуется использование концентрированных экстрагентов, но при этом чрезвычайно затрудняется реэкстракция металла и становится невозможным получение концентрированных реэкстрактов. Примером такой проблемы является извлечение цветных металлов (никель, кобальт) раствором бис (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапекс 301) или редкоземельных металлов ди (2-этилгексил)фосфорной кислотой (ди2ЭГФК).

Подобного рода проблемы могут быть решены путем изменения состава органической фазы на стадиях экстракции и реэкстракции, когда, например, при извлечении металлов используют концентрированный раствор органической кислоты, а на стадии реэкстракции – разбавленную органическую фазу. Управлять составом экстрагента можно путем перевода его катионообменной составляющей в малорастворимую в органическом разбавителе форму. Образование третьей фазы нередко наблюдается при жидкостной экстракции и может быть обусловлено не только низкой растворимостью продуктов экстракции в органическом растворителе, но и формированием устойчивых водно-органических мицеллярных растворов, как, например, в случае солей щелочных металлов с органическими кислотами. Это явление всегда считалось нежелательным и осложняющим процесс.

В настоящей работе изучено образование водно-органических мицеллярных растворов в системах с бис (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой (Суапекс 301) и впервые проанализирована и показана возможность использования явления трехфазной экстракции для качественного и количественного изменения состава органической фазы в непрерывном экстракционном процессе.

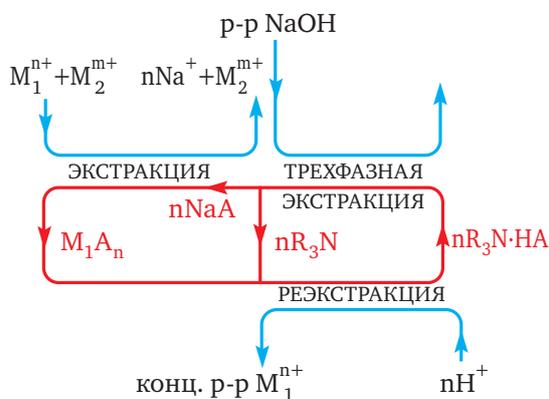


Рис. 1. Извлечение и концентрирование металлов с использованием трехфазной экстракции

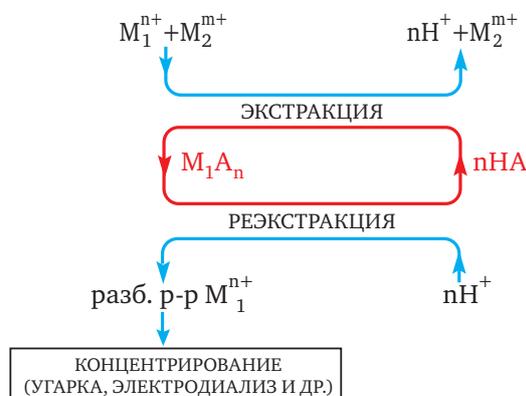


Рис. 2. Традиционная схема экстракционного извлечения металлов из растворов

Разделение экстрагента на составные компоненты создает возможность разработки принципиально новых непрерывных экстракционных процессов извлечения металлов из сильно кислых растворов с получением концентрированных продуктов. Причем эффективность процессов извлечения и концентрирования может повышаться не только за счет изменения концентрации катионообменного экстрагента в органической фазе на различных стадиях непрерывного процесса, но и за счет смены типа экстракционного процесса, когда на стадии экстракции используется катионообменный экстрагент, а на стадии реэкстракции – бинарный (рис. 1). Применение традиционных процессов (рис. 2) для этих целей крайне ограничено.

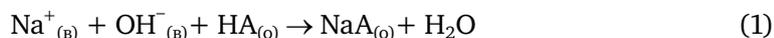
Для повышения извлечения металла его экстракцию проводят концентрированным раствором катионообменного экстрагента, затем экстракт смешивают с органическим раствором амина, поступающего со стадии трехфазной экстракции и реэкстрагируют минеральной кислотой. Добавка в систему амина обеспечивает связывание катионообменного экстрагента и существенное повышение эффективности реэкстракции. При этом катионообменная экстракция изменяется на бинарную.

Результаты

Исследованы условия фазообразования в системах: «Органическая кислота (Суапех 301) – растворитель (толуол или октан) – NaOH – вода», «Органическая кислота – триоктиламин (R_3N) – растворитель (толуол или октан) – NaOH – вода».

Определены кинетические закономерности процессов экстракции и реэкстракции никеля, получены зависимости коэффициента распределения металла от pH системы (для различных солей никеля, в присутствии фонового электролита и при различном содержании амина в системе). Построены изотермы экстракции и реэкстракции никеля.

Важнейшими факторами, влияющими на процесс, являются исходные концентрации органической кислоты и щелочи, а также стехиометрическое соотношение этих компонентов. При взаимодействии раствора исследуемой органической кислоты с растворами гидроксида натрия при различных соотношениях количеств веществ образуется натриевая соль экстрагентов по реакции 1:



В системах с Суапех 301 кислая и натриевая формы экстрагента ведут себя независимо: первая из них остается в фазе органического разбавителя, а вторая образует новую фазу – водно-органический мицеллярный раствор. При полном переводе экстрагента в натриевую форму его содержание в фазе разбавителя составляет от 10^{-3} до 10^{-4} М. После кислотного разрушения мицеллярного раствора наблюдается образование органического раствора Суапех 301 с содержанием экстрагента до 1,9–2 М (приблизительно 80%-й раствор экстрагента в разбавителе). При этом степень концентрирования экстрагента составляет 10–50 раз (рис. 3). Из приведенных данных можно сделать вывод, что соотношение количеств натриевой соли Суапех 301 и органического растворителя (толуола) в мицеллах слабо зависит от общей концентрации мицелл. Хотя доля катионообменного экстрагента несколько увеличивается для сильно разбавленных растворов, т. е. при уменьшении концентрации мицелл в водном растворе наблюдается некоторое снижение их солюбилизации органическим растворителем.

Для повышения эффективности разделения экстрагента и растворителя исследовано влияние различных факторов на процесс. Установлено, что при обработке Суапех 301 стехиометрическими количествами гидроксида натрия при O : B < 1,5 : 1 формируется две фазы: фаза органического растворителя и тяжелая фаза – водно-мицеллярный органический раствор экстрагента. В области отношений O : B от 1 : 1 до 8 : 1 в системе происходят качественные изменения – вместо этой фазы образуется гелеобразный осадок. Введение в раствор солей электролитов, в том числе и избытка гидроксида натрия, приводит к частичному обезвоживанию мицеллярного раствора и формированию новой фазы водного раствора электролита, не содержащего экстрагент.

Изменение природы растворителя (замены толуола на октан) незначительно влияет на процесс. При переходе к тройным системам «органическая кислота – растворитель – триоктиламин» обработка органической фазы водными растворами

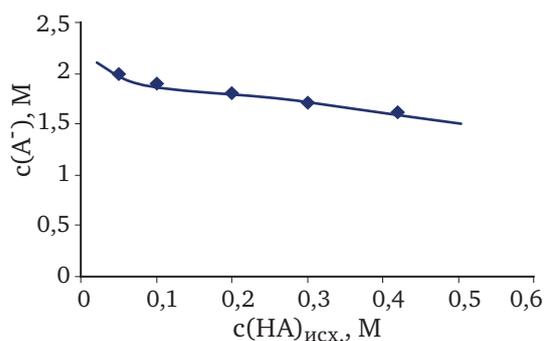


Рис. 3. Изменение концентрации НА в водно-мицеллярной фазе от исходной концентрации экстрагента

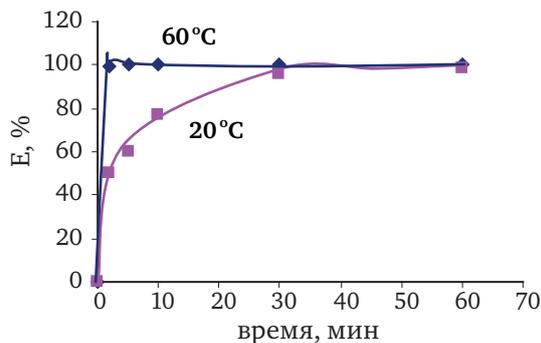


Рис. 4. График зависимости степени извлечения Ni (в %) от времени при 20°C и 60°C (в присутствии триоктиламина)

гидроксида натрия приводит к разделению экстрагента на фазы натриевой Суапех 301 и органического раствора третичного амина. При этом триоктиламин ведет себя как неполярный органический разбавитель и его солюбилизация мицелл невелика.

Поскольку небольшое количество амина остается в экстрагенте, проведена оценка влияния этой примеси на процесс катионообменной экстракции никеля и, прежде всего, на скорость его экстракции, которая весьма низка (в обычных условиях). Исследованы кинетические закономерности экстракции никеля (из раствора NiSO_4) раствором НА и его смесями с триоктиламином. Показано, что экстракция никеля раствором Суапех 301 протекает медленно – количественное извлечение металла из водной фазы происходит примерно за 30 мин. Установлено, что добавка третичного амина в систему (до 25% от количества НА) не ухудшает кинетических показателей процесса. При 60°C (рис. 4) скорость протекания процесса существенно возрастает и количественное извлечение металла в этих системах достигается менее чем за 2 минуты (рис. 4).

Изучено влияние триоктиламина на экстракцию никеля Суапех 301. Добавки амина приводят к снижению коэффициентов распределения никеля за счет снижения концентрации свободного катионообменного экстрагента (рис. 5). При стехиометрическом содержании триоктиламина (от количества НА), или больше стехиометрии, коэффициент межфазного разделения снижается на 2–3 порядка ($D \sim 10^{-2}$ – 10^{-3}).

При этом, характер процесса экстракции изменяется с катионообменного на бинарный (в органическую фазу вместе с катионом извлекается и анион).

Это отражается на зависимости извлечения металлов от pH растворов, приведенной на рис. 6. Кривая 1 показывает зависимость $\lg D$ от pH для чистой кислоты НА. Значение тангенса угла наклона данной кривой близко к 2, что соответствует заряду металла при катионообменной экстракции. Кривая 2 характеризует зависимость $\lg D$ от pH в системе $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{НА}$. При pH от 0,5 до 2 ед. наблюдаются низкие коэффициенты

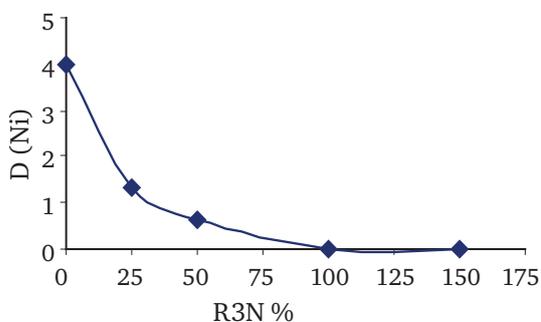


Рис. 5. График зависимости D (Ni) от количества R_3N в системе (в %)

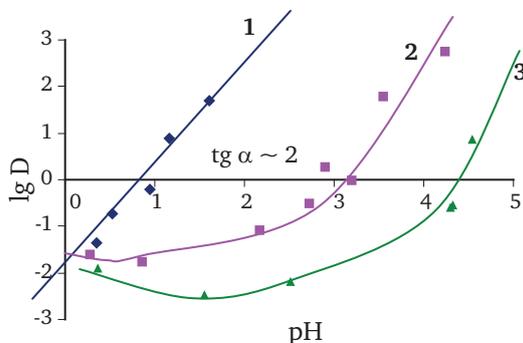


Рис. 6. График зависимости $\lg D$ никеля от pH с-мы при экстракции растворами: 1 – НА, 2 – $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{НА}$ (стехиометр.), 3 – $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{НА}$ (50% избыток амина от n (НА))

распределения никеля – это область реэкстракции никеля. При этом на извлечение Ni слабо влияет pH раствора поскольку катионообменный характер извлечения изменяется на бинарный (извлечение соли сульфата или бисульфата никеля). При увеличении содержания триоктиламина (вплоть до 1,5-кратного избытка амина от количества экстрагента) в системе область реэкстракции увеличивается до значения pH ~ 4 (кривая 3) – D металла изменяется на 5–6 порядков. В сильно кислой среде (pH ~ 0) зависимости приближаются друг к другу, поскольку амины связываются минеральной кислотой (серной, в данном случае) и никель экстрагируется по катионообменному механизму. В области pH более 3–4 вновь проявляется катионообменный характер процесса, что отражается на зависимости lgD от pH раствора.

На рис. 7 продемонстрированы изотермы извлечения никеля Суапех 301 (экстракция) и солью Суапех 301 с триоктиламином (реэкстракция). Рабочая концентрация экстрагента на стадии извлечения была ~ 1,6 М; в водном растворе с (Ni) ~ 2,8 г/л, pH = 2. При избытке триоктиламина в системе экстракция металла подавлена (даже из раствора NiSO₄ 1,5 М) – возможно проводить эффективную реэкстракцию металла. Это позволяет проводить глубокое извлечение никеля на стадии экстракции и концентрировать никель вплоть до 1–2 М на стадии реэкстракции.

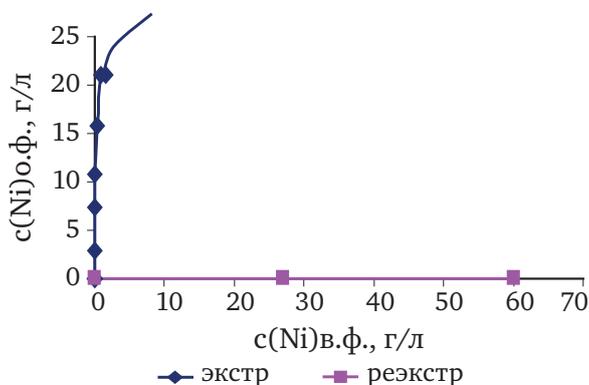
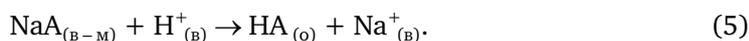
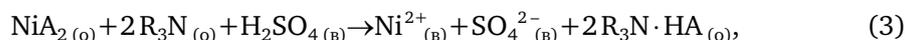


Рис. 7. Изотермы экстракции Ni раствором HA, с ~ 1,6 М, и реэкстракции Ni, раствором R₃N·HA (30% избыток амина от n (HA))

Изученный процесс использован для разработки способов извлечения никеля из кислых растворов выщелачивания руд. На первой стадии металлы извлекают ~0,5 М раствором экстрагента в органическом растворителе. На стадии кислотной реэкстракции металлов состав органической фазы изменяют (рис. 1), введением раствора амина со стадии трехфазной экстракции. Далее экстрагент с использованием трехфазной экстракции разделяют на компоненты – органическую кислоту (ее натриевую соль) и раствор третичного амина в органическом разбавителе (реакции 2–5).



ЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ С БИС(2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ) ДИТИОФОСФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

И.Ю. Флейтлих, Н.А. Григорьева, Г.Л. Пашков

Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

Тиофосфорорганические кислоты всегда привлекали внимание исследователей в области жидкостной экстракции. Интерес к реагентам этого класса возрос в последнее время в связи с появлением на рынке экстрагента Цианекс 301, активным компонентом которого является бис (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (HR) [1]. Этот экстрагент способен достаточно селективно извлекать кобальт из сложных по своему составу различных технологических растворов [2,3].

Ранее нами было показано, что экстракция кобальта индивидуальной бис (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в нонане протекает с образованием соединения CoR_2 тетраэдрического строения, которое в дальнейшем окисляется в органической фазе до комплекса CoR_3 октаэдрической конфигурации [4]. В отличие от комплексов Co (II), комплексы Co (III) очень инертны и реэкстрагировать его из органической фазы растворами минеральных кислот без полного разложения экстрагента практически невозможно. Одним из способов предотвращения окисления кобальта в органической фазе с дитиофосфиновой кислотой может быть введение в органическую фазу различных электронодонорных добавок. Исследования в этом направлении представляют значительный интерес, так как введение электронодонорных добавок в органическую фазу может привести к изменению состояния экстрагируемых соединений кобальта и, соответственно, экстракционных характеристик. В частности, окислению кобальта может препятствовать образование смешанных соединений Co в органической фазе, когда к CoR_2 присоединяются молекулы добавки.

Нами проведены исследования по экстракционному извлечению кобальта бис (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в присутствии добавок (L) с различными донорными атомами: *n*-октанол, трибутилфосфат (ТБФ), триоктилфосфин-оксид (ТОФО), триоктиламин (ТОА) и триалкиламин (ТАА).

Предварительно показано, что *n*-октанол не оказывает влияния на скорость окисления кобальта в органической фазе. В отличие от *n*-октанола, ТБФ существенно снижает скорость окисления. Окисление Co в этой системе до конца не происходит даже через 3-е суток. Однако, ТБФ, также как и октанол, не может полностью подавить этот процесс. В присутствии ТОФО и ТОА окисление кобальта полностью предотвращается. Еще одним доказательством существования в системе $\text{HR}+\text{ТОА}$ (ТАА) только неокисленной формы кобальта, является возможность его полной реэкстракции растворами серной кислоты.

По степени подавления окисления кобальта в системах с дитиофосфиновой кислотой добавки располагаются в следующий ряд: $\text{ТОА} \approx \text{ТОФО} > \text{ТБФ} \gg \textit{n}$ -октанол, что совпадает с рядом силы взаимодействия HR и добавок, полученным нами ранее [5]. Очевидно, что взаимодействия HR и L, а также CoR_2 с L способствуют предотвращению окисления Co в экстракте.

Введение в кобальтовые экстракты с Цианекс 301 ТОА, ТОФО, ТБФ и *n*-октанола во всех случаях приводит к изменению электронных спектров поглощения кобальтовых экстрактов в сравнении с индивидуальной дитиофосфиновой кислотой. Это свидетельствует о взаимодействии исходного комплекса CoR_2 с молекулами L и образованием смешанных комплексов, по-видимому, октаэдрического строения, типа $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{L}$. Ранее комплексы подобного строения были обнаружены в системах бис (2-этилгексил)дитиофосфата кобальта с некоторыми электронодонорными добавками (L-ТОА, ТБФ, октанол и др.) [6].

Изучено влияние электронодонорных добавок на экстракционное извлечение кобальта из сульфатных растворов. Показано, что экстракция Co носит сложный характер в зависимости от типа добавки. Введение n-октанола в систему никак не влияет на извлечение кобальта, в то время как в присутствии ТОФО наблюдается небольшой синергетический эффект. Такое поведение Co при экстракции находит удовлетворительное объяснение с точки зрения известных представлений о наложении синергетического и антагонистического эффектов. Для системы HR и ТОА (ТАА), несмотря на образование тройного комплекса Co-HR-ТАА, добавление ТАА всегда приводит к антагонистическому эффекту из-за сильного взаимодействия HR и ТАА. Экстракция кобальта в смесях дитиофосфиновой кислоты и добавок изменяется в ряду: HR+ТОФО > HR ≈ HR+ n-октанол >> HR+ТОА (ТАА).

Смеси дитиофосфиновой кислоты и ТАА являются наиболее эффективными системами для извлечения кобальта из различных технологических растворов. В них возможна как эффективная экстракция, так и реэкстракция кобальта растворами серной кислоты, что затруднительно или невозможно в других системах, тем более при использовании индивидуальной дитиофосфиновой кислоты [7].

Авторы благодарят CYTEC INDUSTRIES INC. Canada, любезно предоставившие им экстрагенты Цианекс.

ЛИТЕРАТУРА

1. CYANEX[®] Extractant, 2007, Technical Brochure, CYTEC INDUSTRIES INC.
2. I. Mihaylov, E. Krause, D.F. Colton, Y. Okita, J.-P. Duterque and J.-J. Perraud. The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore. CIM Bulletin, (2000), V. 93, № 1041, 124–130.
3. N. Ocana, F.J. Alguacil Cobalt-manganese separation: The extraction of cobalt (II) from manganese sulphate solutions by Cyanex 301. J. of Chemical Technology and Biotechnology. 1999, V.73, № 3, p.211–216.
4. Пашков Г.Л., Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю., Павленко Н.И., Никифорова Л.К. Экстракция никеля, кобальта и цинка из сернокислых растворов бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой//Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2009. – Т. 2, № 3. – С. 232–240.
5. Grigorieva N.A., Pavlenko N.I., Pashkov G.L., Fleitlikh I.Yu., Nikiforova L.K. Investigation of the state of bis (2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid in nonane in the presence of electron-donor additives//Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2010. V.28, № 4. P. 510–525.
6. Холькин А.И., Гиндин Л.М., Новоселов Р.И. и др. Очистка кобальтовых растворов от никеля экстракцией диалкилдитиофосфорной кислотой//VI Всесоюзная конференция по химии экстракции. Тез. докл. Кемерово. – 1981. – Ч.II. – С. 197.
7. Пашков Г.Л., Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А., Никифорова Л.К., Шнеерсон Я.М., Плешков М.А. Способ коллективного извлечения никеля и кобальта из сульфатных растворов, содержащих кальций, магний и марганец//Патент РФ № 2359048, БИ № 17 от 20.06.2009.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯМИ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ТРАВИЛЬНОГО РАСТВОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИСЛОТЫ ВЕРСАТИК 10, ЭКСТРАГЕНТОВ СУАПЕХ 272 И LIX 984N

С.К.Саху, М.К. Синха, П. Мешрам, Б.Д. Пандей, В. Кумар

CSIR-National Metallurgical Laboratory (CSIR-NML), Индия

Аннотация

Исследования по экстрагированию меди и цинка из модельных травильных растворов латуни проводились с использованием по отдельности кислоты Версатик 10, экстрагентов Суапех 272 и LIX 984N. Были оптимизированы различные параметры экстракции и разделения меди и цинка, такие как действие pH, концентрация экстрагента, фазовое соотношение и т.д. Из полученных результатов следует, что экстракция меди и цинка из растворов, не содержащих кислоты, повышалась с увеличением pH, и установлено, что значения $pH_{0.5}$ составляют, 4.0 и 5.6, 3.5 и 4.6, и 2.5 и 5.5, соответственно для кислоты Версатик 10, Суапех 272 и LIX 984N. Обнаружено, что кислота Версатик 10 и LIX 984N обладают большей селективностью по отношению к меди по сравнению с цинком. По диаграмме Мак-Кейба и Тиле, количество ступеней, необходимое для противоточной экстракции меди и цинка, определяется для каждого растворителя. Исследования показали, что для ионов металлов из каждого экстрагента при однократном контактировании достаточно 1 моль/л H_2SO_4 .

Ключевые слова: – экстрагирование растворителями, сточные воды травильного раствора латуни, медь, цинк, изотерма экстракции

Введение

Медь и цинк являются основными компонентами сточных вод некоторых металлургических/гальванических предприятий. В этой связи в свете возможности восстановления металлов и сокращения загрязнения окружающей среды селективное извлечение и отделение этих металлов от их смешанных растворов представляет большой интерес для гидрометаллургических процессов. В ряде исследований извлечение и отделение меди и цинка для обработки сульфатных растворов различных низкосортных материалов или отходов, таких как зола латуни, конвертерный шлак и сложные руды проводилось с использованием различных органических экстрагентов. Выделение меди и цинка из выщелачивающих растворов сложных сульфидных руд исследовалось Kumar et al. (1989) и Pandey et al. (1986). В результате установлено, что LIX 64N выборочно экстрагирует медь из медно-цинкового раствора. При очистке рафината, содержащего цинк, был получен металл в эквивалентном весе. Kumar et al. (1997) провели сравнительный анализ эффективности LIX 84 и LIX 64N по отделению меди и цинка от раствора, содержащего примеси, такие как железо и марганец; избирательность LIX 84 по отделению меди/цинка оказалась выше, чем у LIX 64N. Аналогичным образом, Reddy и Priya (2004, 2005) разработали процесс разделения Cu(II), Ni(II) и Zn(II) с использованием LIX 84I и обнаружили, что извлечение металла зависит от pH, влияния изменений температуры обнаружено не было. Исследования влияния LIX 984N на извлечение меди и цинка проводились многими исследователями (Miguel et al., 1997, Qing-ming et al., 2008, Lazarova et al., 2005, Le et al., 2011). Отделение меди и цинка от биологических выщелачивающих растворов проводилось Zhuo-yue et al. (2005) с использованием LIX 984 и D2ЕНРА, проведена оптимизация различных параметров экстракции. Выделение двухвалентных металлов из синтетических растворов, содержащих Zn, Cu, Ni, Co и Mg с помощью D2ЕНРА исследовалось Cheng (2000). Определен порядок экстракции: $Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+}$, в из которого наблюдается возможность отделения меди от цинка. Sole and Hiskey (1995) привели данные об экстрактивной способности Суапех 272, Суапех 302 и Суапех 301 по отношению к извлечению меди, и также исследовали природу извлеченных видов во всех случаях.

Значения рН, при которых происходит экстракция каждого металла, снижается в следующем порядке: Cyanex 272 > Cyanex 302 > Cyanex 301. Обнаружен тренд извлечения металлов с использованием Cyanex 272: Fe < Zn < Cu < Co < Ni. Konglo et al. (2003) исследовании восстановления кобальта и цинка из раствора сульфата меди избирательной экстракцией меди с помощью LIX 984 с последующей экстракцией кобальта и цинка с помощью D2ЕНРА. Выделение меди и цинка из сбросов горно-металлургического и плавильного производства Хадсон Бей (Hudson Bay) исследовалось Owusu (1999) с использованием LIX 622, по его данным извлечение составляло ~97–98% Cu с незначительным сопутствующим извлечением Zn, Fe, Cd и Co. Dukov и Guy (1982) исследовали извлечение меди и цинка с использованием LIX 34 и кислоты Версатик 911 и их смесей и обнаружили, отсутствие синергии при введении кислоты Версатик. Цинк и медь также извлекаются из сульфатной среды карбоксилловыми кислотами (Preston et al. 1985) в следующем относительном порядке Fe(III) < Cu < Zn < Ni < Co < Mn < Ca < Mg при повышении рН. Извлечение меди и цинка из отработанных травильных растворов меди исследовалось Mahmoud et al. (2001) с использованием Acoaga 5640 для селективного извлечения меди с последующим восстановлением хрома и цинка пресипитацией.

В настоящей работе основное внимание уделяется возможности извлечения и отделения меди и цинка из модельного травильного раствора латуни в процессе экстрагирования растворителями с использованием кислоты Версатик10, Cyanex 272 и LIX 984N.

Материалы и методы

В типовом травильном растворе латуни, производимом на медно/латунных предприятиях Индии, содержится 45,1 г/л H₂SO₄, 25 г/л Zn, 35 г/л Cu(II), 1,1 г/л Cr(III), 0,2 г/л Fe(общий), 0,01 г/л Ni и всего сульфата 134,75 г/л. Для исследований восстановления показателей кислотности и металла был приготовлен модельный синтетический раствор, содержащий 45 г/л H₂SO₄, 30 г/л Zn(II) и 35 г/л Cu(II). Для исследования экстракции серной кислоты основными экстрагентами были ТЕНА (три (2-этилгексил) амин). Для экстрактивного выделения меди и цинка из бескислотного травильного раствора использовались кислота Версатик10, Cyanex 272 [би-(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота] и LIX 984N (1:1 смесь 5-норил салицилалдоксим и 2-гидрокси-5-нонилацетофенон оксим). В качестве фазового модератора использовался изодеканол (с Cyanex 272 и ТЕНА), в качестве разбавителя в исследованиях экстракции растворителями использовался керосин.

Все эксперименты по экстрагированию/извлечению растворителями проводились встряхиванием одинаковых объемов синтетического травильного раствора и требуемого экстрагента в известной концентрации (за исключением диаграммы МакКейба и Тиле) в сортировочной воронке в течение 15 мин, что оказалось достаточно для получения равновесия. Значение рН водного раствора было отрегулировано до требуемой величины добавлением разбавленной H₂SO₄ или NaOH до равновесия. После разделения фаз водная и органическая фазы разделялись. Анализ концентрации ионов металлов проводился на атомном абсорбционном спектрофотометре (ААС). Концентрация кислоты в водной фазе оценивалась титрованием. Содержание металла в органической фазе определялось по материальному балансу. Извлечение ионов металлов из нагруженной органической фазы осуществлялось разбавленной серной кислотой.

Результаты и обсуждение

Выделение кислоты из травильного раствора

Для извлечения/восстановления кислоты из травильного раствора модельный раствор, содержащий 45 г/л H₂SO₄, 30 г/л Zn(II) и 35 г/л Cu(II) обрабатывался 40% (v/v) ТЕНА при фазовом отношении 1:1. Обнаружено, что почти все содержание кислоты было экстрагировано в органическую фазу при однократном контактировании. Также было обнаружено, что сопутствующей экстракции меди и цинка в органическую фазу не происходило, что может быть вызвано меньшим сходством ТЕНА с медью и цинком в качестве сульфата. Вместе с тем, в присутствии хлорида в системе может произойти экстракция меди и цинка в виде металлических хлорокомплексов экстрагентами на основе аминов. В дальнейших экспериментах по выделению и восстановлению меди и цинка использовался истощенный кислотный раствор, содержащий 35 г/л Cu и 30 г/л Zn.

Экстрагирование растворителями меди и цинка с использованием кислоты Версатик 10, Суанех 272 и LIX 984N

Влияние pH

Кислотность водных растворов сильно влияет на эффективность извлечения металлов. Для изучения влияния pH были проведены эксперименты с равновесным диапазоном pH от 2 до 7. На рис. 1–2 видно, что экстракция меди и цинка увеличивалась с увеличением pH, в то время как медь почти полностью экстрагировалась в органическую фазу, с 30% содержанием кислоты Версатик 10 при равновесном pH 5,1. В то же время экстракция цинка наблюдалась только при pH выше 5,0 и полная экстракция в органическую фазу имела место при pH 7,0 и фазовом соотношении 1:1. Обнаружено, что цинк экстрагировался при более низких значениях pH, чем медь при использовании Суанех 272. Экстракция цинка увеличивалась от 14–88% с увеличением равновесного диапазона pH от 3 до 4, для меди эта величина составляла 12–87% в равновесном диапазоне pH 4–5,5 при использовании 20% Суанех 272. Величины $pH_{0,5}$ для цинка и меди составили, соответственно, 3,5 и 4,6. Разность величин $pH_{0,5}$, составляющая 1,10, указывает на возможность разделения обоих металлов.

С другой стороны, значения $pH_{0,5}$ для меди и цинка, при использовании 30% LIX 984N составили 2,5 и 5,5, что указывает на повышенную избирательность по меди, по сравнению с цинком, как и при использовании других экстрагентов на основе оксимов. Разные значения pH для извлечения меди и цинка при использовании LIX 984N и кислоты Версатик 10 указывают на возможность улучшения разделения двух данных металлов. У LIX 984N и кислоты Версатик 10 наблюдается одинаковое поведение по отношению к экстракции цинка. График $\log D$ от равновесного pH представляет собой прямую линию во всех случаях с градиентом приблизительно 2, что указывает на обмен 2 молей ионов H^+ в фазе на 1 моль каждого извлеченного металла.

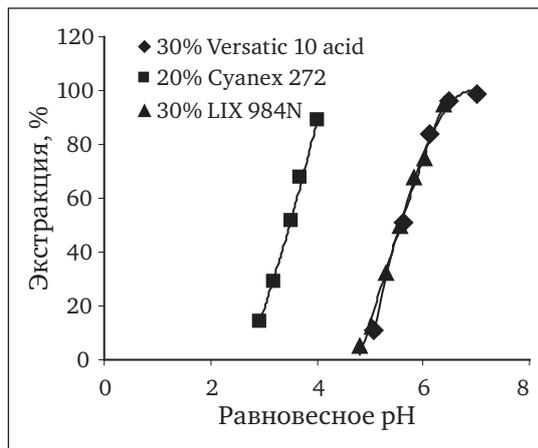
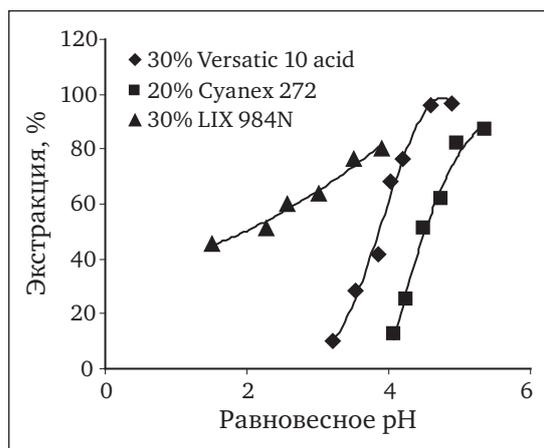


Рис. 1. Влияние pH на извлечение меди Рис. 2. Влияние pH на извлечение цинка
Водная фаза: 35 г/л Cu, 30 г/л Zn, Органическая фаза: 30% кислота Версатик 10, 20% Суанех 272 и 30% LIX 984N в керосине. Фазовое отношение = 1:1, Время равновесия = 15 мин.

Влияние концентрации экстрагента

Исследование влияния концентрации экстрагента на извлечение меди и цинка проводилось при изменении концентрации кислоты Версатик10, Суанех 272 и LIX 984N в диапазоне 10–50% (об/об), соответствующая концентрация экстрагентов составляла, соответственно 0,52–2,6, 0,15–1,6 и 0,34–1,68М. По результатам эксперимента видно увеличение экстракции меди с 33–99% при использовании кислоты Версатик 10, 26–92% при использовании Суанех 272 и 20–84% при использовании LIX 984N при равновесном pH, соответственно, 4,0, 4,6 и 2,5. В то же время, экстракция цинка увеличивалась от 15–89% при использовании кислоты Версатик 10, 13–94% при использовании Суанех 272 и 20–77% при использовании LIX 984N при равновесном pH, соответственно, 5,5, 3,5 и 5,5, с использованием равных объемов водных и органических фаз. Для определения количества молей экстрагентов, принимающих участие в экстрагирующей системе, для каждого случая был составлен график $\log D$ от $\log [Экстрагент]$

(рис. 3, 4). Полученный градиент около 2 указывает на участие двух молекул экстрагентов в процессе экстракции с образованием комплексов меди и цинка в органической фазе. О существовании дисольватированных комплексов в органической фазе уже сообщалось в более ранних работах (Sastre et al., 1990, Sole and Hiskey, 1992 и 995, Miguel et al., 1997, Pouillon and Doyle, 1988).

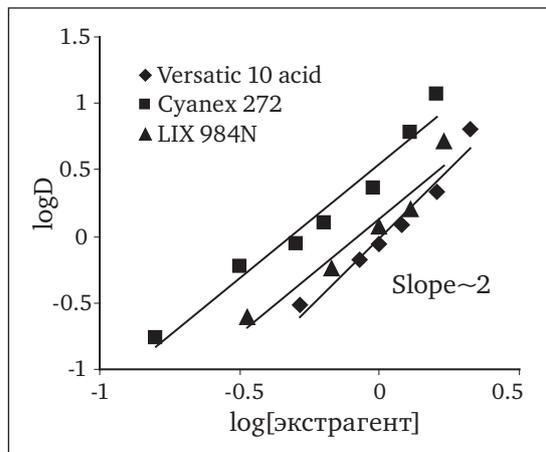


Рис. 3. Влияние концентрации экстрагента на экстракцию меди
 Водная фаза: 35 г/л Cu, 30 г/л Zn, Органическая фаза: Разные концентрации кислоты Версатик 10, Суанекс 272 и LIX 984N в керосине. Фазовое отношение=1:1, Время равновесия= 15 min.

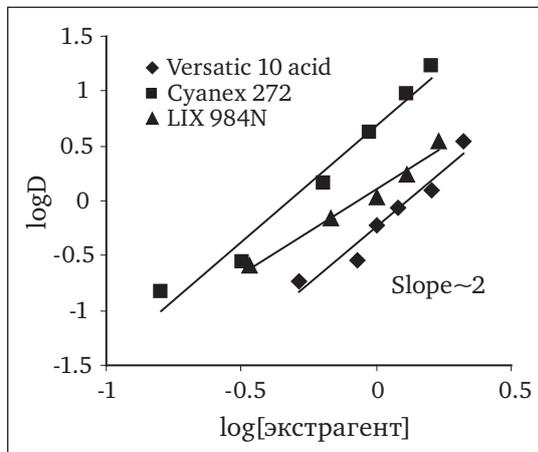
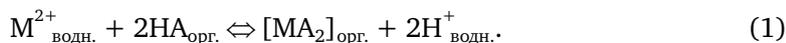


Рис. 4. Влияние концентрации экстрагента на экстракцию цинка

Таким образом, экстракционное равновесие меди и цинка (M^{2+}) при использовании кислоты Версатик 10, Суанекс 272 и LIX 984N (НА) в керосине можно выразить общим уравнением



Влияние переменного фазового отношения Effect of фазовое отношение variation

С целью определения экстрагирующей способности of 30% кислоты Версатик 10, 20% Суанекс 272 и 30% LIX 984N по отдельности, экстракция меди и цинка из травильного раствора латуни исследовалась при разных фазовых отношениях от 1:5 до 5:1. Для определения теоретического количества ступеней, необходимых для полного извлечения меди и цинка по данным переменного фазового отношения была построена диаграмма МакКейба-Тили (изотерма экстракции) (рис. 5, 6). По изотерме экстракции меди кислотой Версатик 10 видно количественное извлечение в 4 ступени при фазовом

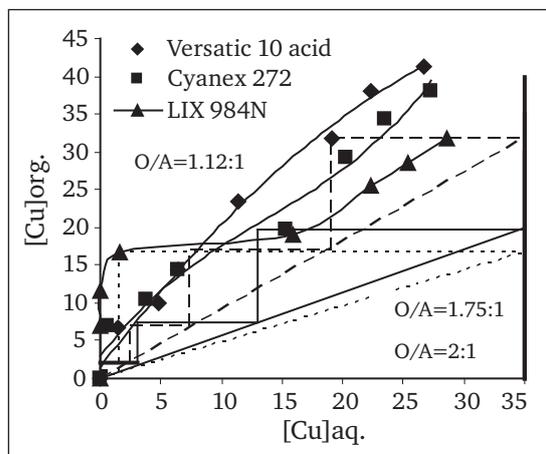


Рис. 5. Диаграмма МакКейба-Тили для экстракции меди
 Водная фаза: 35 г/л Cu, 30 г/л Zn, Органическая фаза: 30% кислота Версатик 10, 20% Суанекс 272 и 30% LIX 984N в керосине. Время равновесия= 15 min.

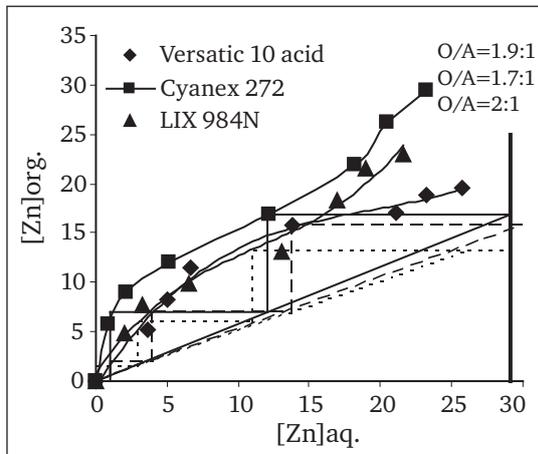


Рис. 6. Диаграмма МакКейба-Тили для экстракции цинка

отношении 1,12:1 и равновесном pH 4,0; в то же время для Cyanex 272 и LIX 984N требовалось, соответственно, 2 и 3 ступени при фазовых отношениях 1,75:1 и 2:1 и равновесном pH 4,6 и 2,5. По диаграмме Маккейба-Тили для полного извлечения цинка предполагается 3 ступени при фазовом отношении 1,9:1 и 2:1 и равновесном pH 5,5 при использовании кислоты Версатик 10 и LIX 984N, соответственно. При использовании Cyanex 272 требуется только две ступени для количественной экстракции цинка при фазовом отношении 1,7:1 и равновесном pH 3,5.

Влияние температуры

Влияние температуры на экстракцию меди и цинка из травильного раствора латуни исследовалось в диапазоне 30–60°C. Влияние температуры на экстракцию меди исследовалось как для LIX 984N, так и кислоты Версатик 10, а влияние температуры на эффективность экстракции цинка исследовалось только с использованием Cyanex 272, принимая во внимание избирательную экстракцию металла по сравнению с растворителем. Обнаружено, что экстракция ионов металла увеличивается с повышением температуры. При построении графиков $\log D$ от $1/T \times 10^3$ получается прямая линия с отрицательным градиентом (рис. 7). Таким образом, изменение энтальпии процесса экстракции $-\Delta H$ можно получить из градиента $\log D$ от $1/T$ с помощью уравнения Вант-Гоффа:

$$\frac{\Delta \log D}{\Delta(1/T)} = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C. \quad (2)$$

Таблица 1

Термодинамические функции для экстракции меди и цинка

Темп. К	Кислота Версатик 10 (Cu) _{экт.}			Cyanex 272 (Zn) _{экт.}			LIX 984N (Cu) _{экт.}		
	ΔG кДж/моль	ΔS кДж/моль·К	ΔH кДж/моль	ΔG кДж/моль	ΔS кДж/моль·К	ΔH кДж/моль	ΔG кДж/моль	ΔS кДж/моль·К	ΔH кДж/моль
303	-1,409	0,244	75,61	-0,232	0,172	52,00	-0,464	0,102	30,63
313	-2,471	0,233		-1,054	0,169		-1,438	0,102	
323	-4,844	0,219		-2,950	0,170		-2,659	0,103	
333	-8,225	0,202		-5,387	0,158		-3,507	0,102	

Положительные величины ΔH указывают на эндормический характер экстракции в каждом случае. Далее свободная энергия ΔG и энтропия ΔS (табл. 1) рассчитывались по следующим уравнениям:

$$\Delta G = -2,303 RT \log D \quad (3)$$

$$\text{и } \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (4)$$

Отрицательное значение свободной энергии в каждом случае указывает на термодинамическую благоприятность экстракции меди и цинка при использовании данных экстрагентов. Положительные величины ΔS указывают на перенос ионов металла из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное состояние.

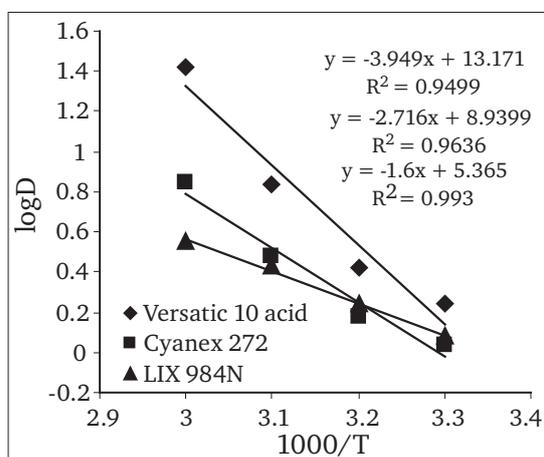


Рис. 7. Влияние температуры на экстракцию меди и цинка
Водная фаза: 35 г/л Cu, 30 г/л Zn, Органическая фаза: 30% Кислота Версатик 10 (для меди), 20% Cyanex 272 (для цинка) и 30% LIX 984N (для меди) в керосине. Фазовое отношение=1:1, Время равновесия = 15 мин, Температура = 30–60°C.

Извлечение ионов металлов из нагруженной органической фазы

Медь и цинк извлекались из нагруженной кислоты Версатик 10, Суапех 272 и LIX 984N, содержащих 35 г/л Cu и 30 г/л Zn серной кислотой в разных концентрациях (0,25–1,5M), полученные результаты приведены в таблице 2. Обнаружено, что полное извлечение меди и цинка удалось добиться при однократном контактировании с использованием 1,0M серной кислоты. Извлечение меди и цинка из нагруженного Суапех 272 было полным при использовании 0.5M H₂SO₄ при однократном контактировании при фазовом отношении 1. Извлечение кислоты из кислотно-нагруженного ТЕНА производилось дистиллированной водой, было обнаружено, что вся кислота была извлечена при однократном контактировании при О/А фазовом отношении 1:1. Извлеченные металлы могут быть восстановлены в виде солей выпариванием-кристаллизацией или электролизом порошка металлических катодов.

Таблица 2

Извлечение ионов металлов из нагруженных растворителей

Органическая фаза: 35 г/л Cu и 30 г/л Zn в кислоте Версатик 10, Суапех 272 и LIX 984N

H ₂ SO ₄ (M)	% извлечение ионов металлов из нагруженных растворителей при однократном контактировании					
	Кислота Версатик 10		Суапех 272		LIX 984N	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
0,25	50	46	87	92	40	33
0,50	90	91	100	100	65	54
1,00	100	100	100	100	80	75
1,50	100	100	100	100	99	99

Выводы

Модельный травильный раствор латуни, содержащий Cu: 35 г/л, Zn: 30 г/л обрабатывался кислотой Версатик 10, Суапех 272 и LIX 984N в керосине. Из результатов видно, что извлечение меди и цинка из бескислотного раствора увеличивалось с повышением pH, установлено, что их величины pH_{0,5} составляют, соответственно, 4,0 и 5,6, 3,5 и 4,6, и 2,5 и 5,5 при использовании кислоты Версатик 10, Суапех 272 и LIX 984N. Избирательность кислоты Версатик 10 и LIX 984N были выше по отношению к меди, чем к цинку. При увеличении концентрации экстрагентов процентное извлечение обоих металлов увеличивалось, на графике logD от log [Экстрагент] получалась прямая линия с градиентом около 2; это проясняет, что в извлеченных металлах содержалось 2 моля растворителей в каждом случае. Из изотермы экстракции видно, что для полного извлечения меди и цинка при использовании 30% кислоты Версатик 10 при фазовом отношении 1,12:1 и 1,92:1 необходимо, соответственно, четыре и три противоточных ступени. При использовании 20% Суапех 272 с фазовым отношением 1,75:1 и 1,7:1 требовалось, соответственно три и две ступени экстракции. Для 30% LIX 984N для полного извлечения меди и цинка при равновесном pH 2,5 и 5,5, соответственно, требовалось две и три противоточных ступени при фазовом отношении of 2:1. Обнаружено, что экстракция меди и цинка термодинамически благоприятны в температурном диапазоне 30–60°C. Извлечение с использованием 1 моль/л H₂SO₄ было достаточным для восстановления меди и цинка при однократном контактировании из экстрагентов. Кроме того, растворитель, нагруженный металлом и обедненный раствор металла можно использовать для его восстановления в виде соли, металлического порошка или других продуктов с добавленной стоимостью. Данная работа открывает перспективы восстановления и рециклинга металлов из травильного раствора латуни экологически благоприятным образом.

Благодарности

Авторы выражают свою благодарность директору Национальной Металлургической Лаборатории (Jamshedpur) за разрешение на публикацию данной статьи. Авторы также благодарны Министерству науки и техники правительства Индии за финансовую поддержку в рамках МНТ – РФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheng C. Y. 2000. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 35 (3), pp.369–386.
2. Dukov I. L., Guy S. 1982. Solvent extraction of zinc (II) and copper (II) with mixtures of LIX 34 and Versatic 911 in kerosene. *Hydrometallurgy*, 8, pp.77–82.
3. Kongolo K., Mwema M. D., Banza A. N., Gock E. 2003. Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. *Minerals Engineering*, 16, pp.1371–1374.
4. Kumar V., Pandey B. D., Bagchi D., Akerkar D. D. 1989. Scope of using LIX 84 for separation of copper and zinc from complex sulphide solution. *Proceeding of International Conference on Base Metal Technology*, Jamshedpur, India, Feb. 8–9, pp. 495–500.
5. Kumar V., Bagchi D., Pandey B. D. 1997. Separation of copper and zinc from complex sulphate solutions by using LIX 84. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 26, pp.74–78.
6. Lazarova Z., Lazarova M. 2005. Solvent extraction of copper from nitrate media with chelating LIX-reagents: Comparative equilibrium study. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 23, pp-695–711.
7. Le, H. L. Jeong, J. Lee, J. C. Pandey B. D., Yoo, J. M., Huyunh T. H. 2011. Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs). *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 32, pp. 90–104.
8. Mahmoud, M. H. H., Barakat, M. A., 2001. Utilization of spent copper-pickle liquor for recovery of metal values. *Renewable Energy*, 23, pp.651–662.
9. Miguel E. R. S., Aguilar J. C., Bernal J. P., Ballinas M. L., Rodriguez M. T. J., Gyves J., Schimmel K. 1997. Extraction of Cu (II), Fe (III), Ga (III), Ni (II), In (III), Co (II), Zn (II) and Pb (II) with LIX 984N dissolved in n-heptane. *Hydrometallurgy*, 47, pp. 19–30.
10. Owusu G., 1999. Selective extraction of copper from acidic zinc sulfate leach solution using LIX 622. *Hydrometallurgy*, 51, pp.1–8.
11. Pandey B. D., Kumar V., Bodas M. G., Akerkar D. D. 1986. Separation and recovery of copper and zinc by solvent extraction and electrowinning from sulphate leach liquor of complex sulphide ore. *Proceeding of National Symposium on Separation Techniques*, Waltair, India, pp. 136–139.
12. Pouillon D., Doyle F. M. 1988. Solvent extraction of metals with carboxylic acids-Theoretical analysis of extraction behavior. *Hydrometallurgy*, 19, pp. 269–288.
13. Preston J. S. 1985 a. Selective solvent extraction using organophosphorus and carboxylic acids and a non-chelating aldehyde oxime. United States Patent 4528167.
14. Preston J. S. 1985 b. Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, 14, pp. 171–188.
15. Quing-ming L., Run-Ian Y., Guan-zhou Q., Zheng F., Ai-liang, C., Zhong-wei Z. 2008. Optimization of separation processing of copper and iron of dump bioleaching solution by LIX 984N in dexing copper mine. *Transactions of Nonferrous Metals of Cina*, 18, pp. 1258–1261.
16. Reddy B. R., Priya D. N. 2004. Solvent extraction of Ni (II) from sulphates with LIX 84I flowsheet for the separation of Cu (II), Ni (II), and Zn (II). *Analytical Sciences*, 20, pp.1737–1740.
17. Reddy B. R., Priya D. N. 2005. Process development for the separation of copper (II), nickel (II), and zinc (II) from sulphate solutions by solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, 45, pp.163–167.
18. Sastre A. M., Miralles N., Figuerola E. 1990. Extraction of divalent metals with bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 8 (4&5), 597–614.
19. Sole K. C., Hiskey J. B. 1992a. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants. *Hydrometallurgy*, 30, pp.345–365.
20. Sole K. C., Hiskey J. B. 1995b. Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301. *Hydrometallurgy*, 37, pp.129–147.
21. Tait B. K. 1992 a. The extraction of some base metal ions by Cyanex 301, Cyanex 302 and their binary extractant mixtures with Aliquat 336. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 (5), pp.799–809.
22. Tait B. K. 1992 b. Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 32, pp.365–372.
23. Zhuo-yue Lan., Yue-hua Hu., Jian-she Liu., Jun Wang, 2005. Solvent extraction of copper and zinc from bioleaching solutions with LIX 984 and D2EHPA. *Journal of Central South University Technology*, 12 (1), pp. 45–49.

КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Е.В. Салимжанова, О.В. Большакова, А.И. Юрьев

Центр инженерного сопровождения производства
ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

Очистка многокомпонентных растворов с высокой степенью минерализации и колебанием содержания загрязняющих веществ (ЗВ) в широких пределах является сложной задачей и не предполагает простых технологических решений. Таким объектом является фильтрат карбонатного передела (ФКП) гидрометаллургического участка хлорно-кобальтового цеха Никелевого завода (ГМУ ХКЦ НЗ) представляющий собой солевой (сульфатно-хлоридный натриевый) раствор, содержащий ионы цветных металлов (никеля, кобальта и меди) в значимых количествах. Концентрация никеля в ФКП достигает порядка $0,03 \text{ г/дм}^3$, а растворимые соли натрия в виде сульфата и хлорида – $70\text{--}90 \text{ г/дм}^3$. Кроме того, в связи с высокой концентрацией в этих растворах хлорид-иона (до 20 г/дм^3) использование их в системе водооборота предприятий приведет к повышенному износу оборудования НЗ и обогатительных переделов комбината.

Специалистами ГМОИЦ ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» и НФ «Институт «Норильскпроект» ООО «Институт Гипроникель» разработана технология очистки технологических растворов ХКЦ НЗ ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», в соответствии с планом реализации программы, направленной на внедрение интегрированной системы менеджмента качества и управления охраной окружающей среды, отвечающей требованию международных стандартов ISO 9001:2000 и ISO14001:2004. Предлагаемая технология очистки предусматривает следующие операции: фильтрацию от взвешенных частиц твердой фазы (ТФ); сорбционную очистку от ионов цветных металлов; очистку методом выпаривания; осаждение сульфат-иона из концентрированного раствора.

Схема очистки ФКП ГМУ ХКЦ представлена на рисунках 1 и 2. В работе использованы результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний по сорбционной очистке на волокне ВИОН. По предлагаемой схеме на первом этапе производят фильтрование ФКП от взвешенных частиц ТФ карбоната никеля, получаемого на операции осаждения и представляющего «проскок» ТФ на контрольной фильтрации. Для этого раствор карбонатного передела ХКЦ поступает в накопительную емкость, откуда насосом направлялись на фильтр, предназначенный для очистки раствора от нерастворимых твердофазных частиц. На этой операции предлагается использовать два «свечевых» фильтра оснащенных фильтровальной тканью «Лавсан» арт. 56050. Получаемый в результате кек объединяется с кеком пульпы карбонатного передела и отправляется в дальнейшую переработку.

На втором этапе осуществляется избирательная сорбционная очистка от ионов цветных металлов (никеля, кобальта) хемосорбционным волокном КН-1 ООО «ВИОН» (ДОЕ Ni – $59,2 \text{ кг/т}$; ДОЕ Co – $39,5 \text{ кг/т}$) с их последующей десорбцией и регенерацией сорбента; время работы до регенерации – 72 часа, полная замена сорбента осуществляется через 3 года работы. После насыщения волокна ионами металлов проводят его регенерацию серноокислым раствором (3%). Для его приготовления используют получаемый на третьей стадии выпарки конденсат.

Полученный при десорбции элюат, содержащий никеля и кобальта не менее 1 г/дм^3 и $\sim 3\%$ серной кислоты, предполагается отправлять на подкисление никелевого электролита или на операцию восстановления-растворения железо-кобальтовой пульпы. Для обеспечения очистки потока ФКП в системе потребуется двадцать четыре сорбционных фильтра (четыре параллельные линии по шесть фильтров), из которых восемнадцать фильтров (три линии) обеспечивают непрерывную работу, а одна линия находится в режиме регенерации, из каждой линии по одному фильтру выводят периодически для ремонтных работ.

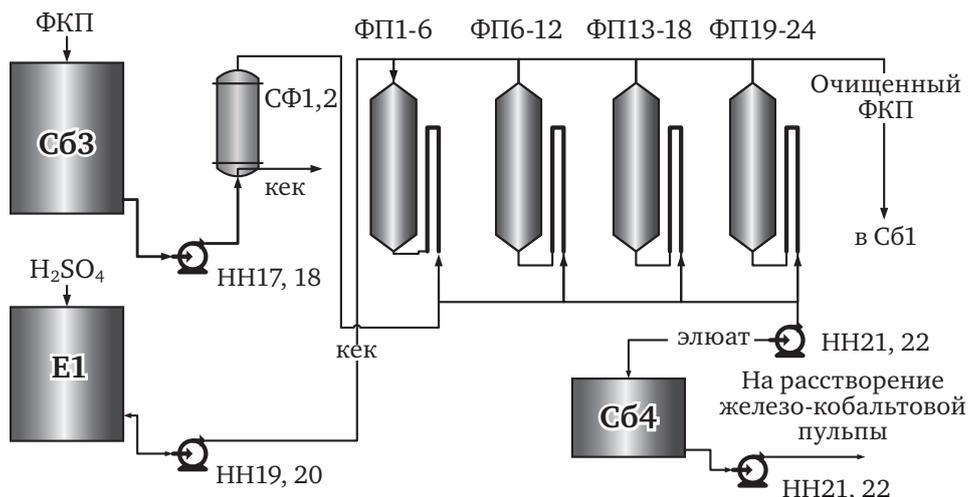


Рис. 1. Аппаратурная схема очистки ФКП методом сорбционной очистки

Третий этап заключается в упаривании очищаемого раствора до его насыщения. Проведение процесса выпарки под давлением в многоступенчатых (терморевверсивных) аппаратах позволяет использовать в качестве дополнительного теплоносителя образующийся вторичный пар, что позволяет значительно снизить общую энергоемкость всего процесса.

В процессе образуется конденсат (собственно очищенная вода) и отработанный пар; кроме того получают горячий упаренный раствор. При этом получают три различных конденсата, представляющих собой воду, практически не содержащую примесей и соответствующую по составу требованиям к питьевой воде, и может быть использована как на переделах ХКЦ (например, промывка осадков на фильтрах), так и для использования в бытовых целях. Конденсат из первого корпуса выпарной установки составит от общего объема часового потока 46,3%; из второго корпуса 25,2%. Из третьего корпуса выпарной установки – 28,5% от общего объема; 19,3% этого конденсата используется для приготовления исходного раствора хлорида кальция и 0,82 м³/ч для приготовления сернокислого раствора на регенерацию сорбента. Использование выпарного оборудования предполагает одну остановку в два месяца на зачистку от солевых отложений (КИО 98,3%) не более чем на 3 смены.

В процессе очистки образуется три различных паровых продукта (экстра-пар):

- из первого корпуса выпарной установки (давление – 0,731 мПа; Т – 168 °С);
- экстра-пар из второго корпуса выпарной установки (давление – 0,305 мПа; Т – 136 °С), который полностью утилизируется на стадии предварительного подогрева ФКП;
- экстра-пар из третьего корпуса выпарной установки, (давление – 0,101 Па; Т – 104 °С).

Указанные продукты можно использовать в качестве теплоносителя в технологических процессах переделов ХКЦ, а также для отопления зданий и сооружений.

Из упаренного раствора, на четвертом этапе, осаждают сульфат-ионы раствором хлорида кальция в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). На эту стадию вводится затравка гипса (~ 1–3% от содержания ТФ пульпы) для интенсификации кристаллообразования улучшения последующей фильтрации. Полученный после горячего фильтрования (высокая температура необходима для исключения возможности увеличения концентрации кальция в растворе) фильтрат представляет собой натрий-хлоридный раствор, который предлагается использовать при производстве рассола на участке производства хлора ХКЦ.

Образующийся в процессе операции гипс получают в виде кека с влажностью ~ 20%; в водной фазе кека содержится хлорид и сульфат натрия, хлорид кальция в концентрации ко всему кеку – 5,7, 0,04 и 0,002%, соответственно; содержание в нем сульфата кальция двухводного – 70–80%. Этот продукт предлагается отправлять на захоронение в хранилище твердых отходов, либо, после прокалки (дегидратации) – на приготовление закладочных смесей.

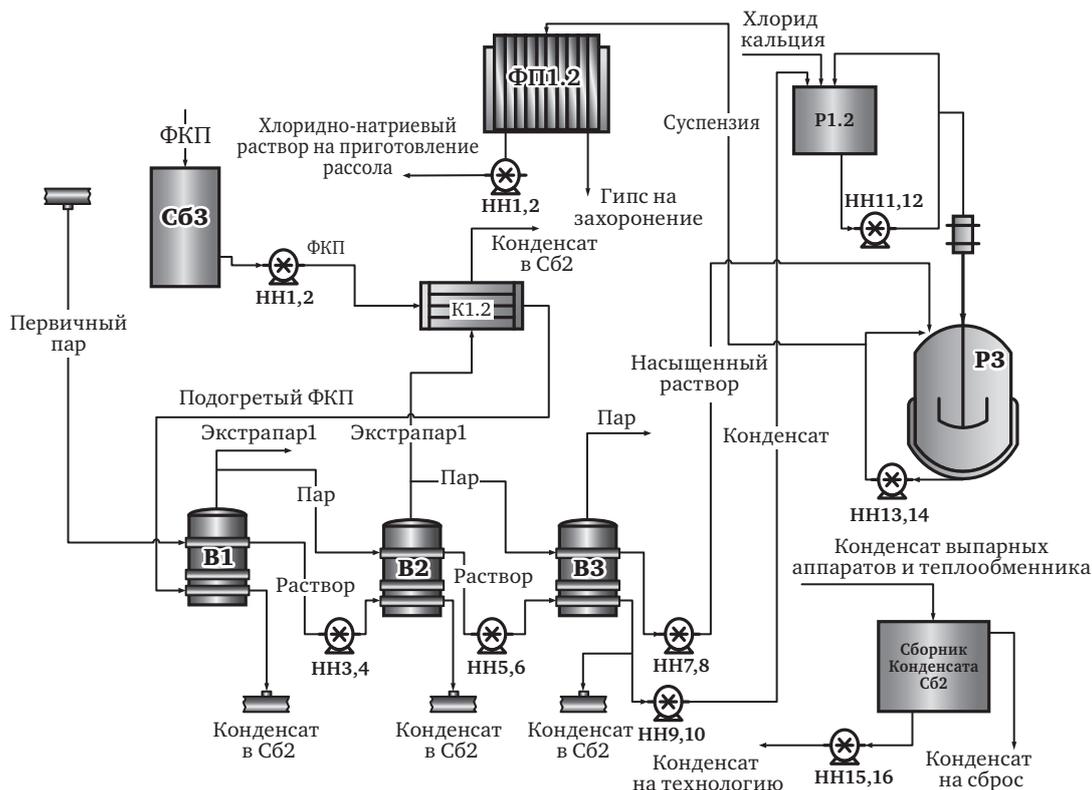


Рис. 2. Аппаратурная схема очистки ФКП методом выпарки

Таким образом, предложенная технологическая схема позволяет полностью утилизировать технологический раствор фильтра карбонатного передела хлорно-кобальтового цеха никелевого завода Заполярного филиала ОАО «ГМК «Норильский никель» и вернуть обратно в производство до 60-ти% закупаемого предприятием в настоящее время хлорида натрия. Проведение процесса выпарки под давлением в терморевверсивных аппаратах позволяет значительно снизить общую энергоемкость всего процесса.

При этом образующиеся в процессе очистки продукты предлагается использовать в технологическом процессе ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»:

- элюат, содержащий цветные металлы отправляют на подкисление никелевого электролита или на стадию растворения железо-кобальтовой пульпы в ХКЦ НЗ;
- раствор хлорида натрия, отправляют на приготовление рассола для производства щелочи и хлора в УПХ ХКЦ НЗ;
- гипсовый кек (гипс), используют в качестве закладочного материала;
- конденсат, используют в технологии ХКЦ;
- вторичный пар, используют в технологии ХКЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии/В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др.; под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Логос; Высшая школа, 2003, Кн, 1,2–1372 с.
2. Дытнерский Ю.И. «Процессы и аппараты химической технологии» ч. 1, М.: Химия, 1995–400 с.
3. Е.И. Таубман. Расчет и моделирование выпарных установок. М.: Химия. 1970.
4. Чернышков М.В. Чернышков Н.П. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации – Спб.: Наука. 2003–262 с.
5. Кочеткова Н.В. и др. Термодинамическое моделирование процессов осаждения и растворения гипса в хлоридных растворах // Журнал неорганической химии, 2006. т. 51. № 5. С. 889–894.

КОНЦЕПЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

В.С. Чекушин¹, Н.В. Олейникова²

¹ ООО Научно-технологический центр «Аурум», г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Блок-схема технологии восстановления металлов из сульфидного сырья

Формирование технологии восстановления тяжелых цветных металлов из соответствующих концентратов базируется на следующих положениях [1]:

- восстановление свинца, меди, никеля, кобальта, благородных металлов осуществляется непосредственно из сульфидных соединений и эффективно протекает при температурах 550–700 °С, то есть ниже температуры плавления исходных сульфидов и образующихся металлических фаз (исключением является свинец, температура плавления которого 327 °С);
- твердая фаза после восстановления металлов из концентратов является сложным по составу продуктом, состоящим из металлических компонентов, твердых химических соединений металлов, например, оксидов железа и пр.), в том числе, пустой породы;
- в целом продукты восстановительных процессов представлены твердой (расплавленной) составляющей и щелочным плавом, отличающиеся многокомпонентностью;
- щелочной плав, кроме свободной щелочи содержит набор серосодержащих компонентов, который может быть унифицирован до сульфатных натриевых соединений, образующихся в результате конверсии сульфидной серы, входившей в состав соединений металлов в соответствующих концентратах.

Необычность восстановительной системы предопределила совокупность попутно решаемых проблем, из которых основными являются:

- выделение и утилизация серосодержащих продуктов с получением ликвидных и востребованных сульфида и гидроксида натрия;
- использование современных методов высокопроизводительного разделения твердожидких систем, в том числе, центрифугирования;
- использование приемов магнитной сепарации в расплавах с целью выделения магнитной составляющей образующихся продуктов;
- разработки конструкций восстановительных агрегатов с учетом специфики свойств получаемых металлических фаз.

Анализ экспериментальных исследований позволил разработать единую блок-схему технологических процессов (рис. 1). Исходный сульфидный концентрат металла представляет собой дисперсный материал (40–80% класса минус 0,044 мм), содержащий кроме целевого элемента сопутствующие цветные металлы и железо. При этом содержание серы изменяется от 13 до 26%. С учетом значительной дисперсности исследуемых материалов при высоком содержании сульфидной серы, непосредственное введение их в реакционную зону – расплав щелочи связано с пылением, флотационным удержанием сульфидных соединений на поверхности расплавов и загоранием зерен сульфидов.

В связи с указанным, предусмотрено предварительное шихтование сульфидного концентрата со щелочью (25–50% от массы концентрата) при смачивании водой (5–7% от массы концентрата) и перемешивании до получения тестообразной массы. Шихтовые смеси сушат и спекают при температуре 320–350 °С. Операция обеспечивает спекание концентрата со щелочью с образованием пористых структур.

Для исключения вскипания, затрудняющего процедуру загрузки материала в печь восстановления, необходимо выполнение следующих условий:

- эффективного теплообмена в расплаве;
- активных окислительных превращений с участием сульфидной серы с переводом ее в высшие степени окисления ($S^{2+} \dots S^{6+}$).



Рис. 1. Блок-схема технологического процесса восстановления металлов из сульфидных соединений

Проблема эффективного теплообмена успешно решена с использованием конструкций печей, снабженных перемешивающими устройствами. Использование в качестве окислителей сульфидной серы кислородных соединений восстанавливаемого металла (окислов, гидроксидов, сульфатов и др.), обеспечивает снижение содержания сульфидной серы в расплаве с соответствующей дополнительной металлизацией, что способствует рациональному использованию накапливающихся восстановителей. Менее предпочтительным вариантом для решения задачи конверсии сульфидной серы является введение в расплав кислорода. Данный реагент обеспечивает эффективное, но менее рациональное решение поставленной задачи.

Процесс разделения фаз после завершения операций восстановления металла рассмотрен с учетом специфики свойств системы и представляется следующими ситуациями:

- разделение гетерогенной системы с четко выраженной поверхностью раздела с получением металлического свинца в виде компактной расплавленной фазы и твердожидкого щелочного плава;
- разделение гетерогенной системы, в которой дисперсный металлический продукт сегрегирован и представлен спеком, а второй фазой в системе является щелочной плав;
- разделение гетерогенной системы, представленной твердыми дисперсными частицами восстановленного металла, а также твердыми частицами химических соединений и щелочным плавом.

В случае образования первой системы основная масса расплавленного свинца легко отделима от щелочного плава, а также дисперсных твердых частиц химических соединений железа и пустой породы. Выход твердого в плаве составляет примерно 20% от массы перерабатываемого сульфидного концентрата. Щелочной плав практически не захватывается металлической фазой.

В случае образования второй системы более 50% щелочного плава выделяется совместно со спеком при содержании твердого в оставшемся плаве 3–8%. Данная система реализуется при восстановлении меди из сульфидных материалов.

Третья система образуется при восстановлении никеля и кобальта из сульфидных концентратов и характеризуется распределением дисперсных частиц в объеме щелочного плава. После магнитного разделения получают магнитный продукт, содержащий щелочной плав (40–45% от общего количества плава) и твердожидкий продукт, включающий немагнитные составляющие от восстановления никеля и кобальта, а также щелочной плав. Выход немагнитной твердой компоненты составляет 5–10% от массы продукта восстановления.

Особенностью разработанного технологического процесса восстановления металлов из сульфидных соединений является практически 100% концентрирование серосодержащих соединений в виде конденсированной компоненты щелочного плава.

Регенерация щелочного плава

Технология (рис. 2) включает кристаллизацию щелочного плава, выгруженного из аппарата восстановления металла, дробление затвердевшего плава и выщелачивание в воде с переводом в раствор гидроксида натрия (350 г/л), сульфата натрия и некоторых солей. В результате осадительного центрифугирования из пульпы удаляют более 99% твердого. При этом не происходит высаливания Na_2SO_4 .

Кек, распределенный по образующей центрифуги, промывают водой, расход которой составляет 250–300% от массы кека. Промывную воду сливают в сборник и далее используют для выщелачивания новой порции плава. Для удобства разгрузки центрифуги внутрь барабана вставляют мешок из бельтинга в котором концентрируется кек, направляемый в смежное производство или в отвал.

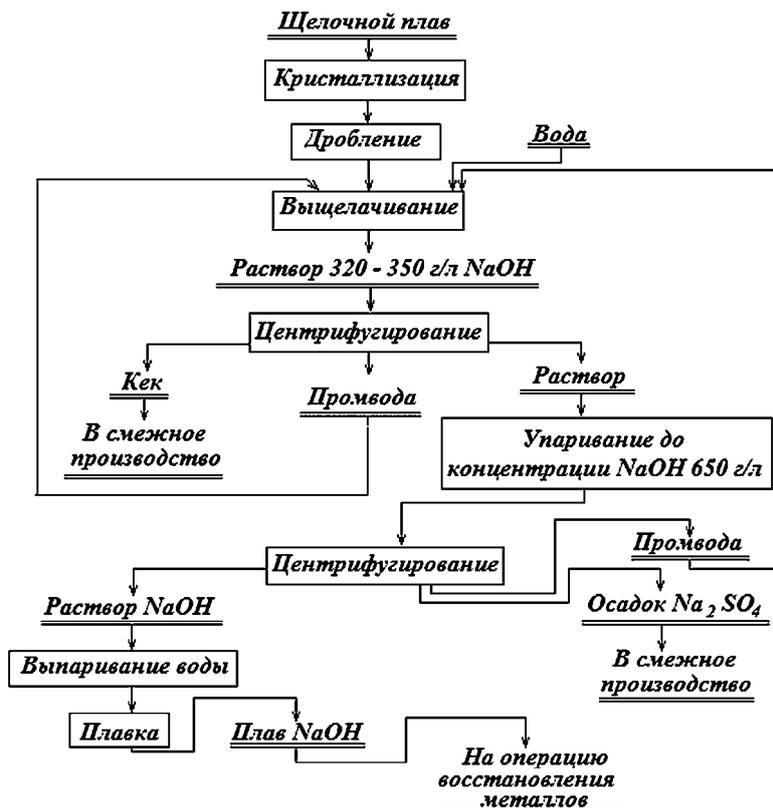


Рис. 2. Технологическая схема переработки щелочного плава

Щелочной фугат направляют в реактор выпаривания, где удаляют около 40% воды с получением раствора, содержащего 650 г/л NaOH. В процессе упаривания происходит высаливание сульфата натрия. Пульпу направляют на центрифугирование с получением осадка соли и воднощелочного раствора. Раствор поступает на выпаривание воды и расплавление сухой каустической соды с нагреванием расплава до технологической температуры восстановительного процесса (550–700°C). Осадок сульфата натрия промывают водным раствором серной кислоты со сливом его в соответствующий сборник. Расход промывного раствора составляет 70–100% от массы кека. Полученный кек Na_2SO_4 концентрируется в мешке из бельтинга для обеспечения легкой разгрузки центрифуги. Контейнер с сульфатом натрия направляют в смежное производство.

Восстановительные процессы осуществляют с участием некоторых количеств оборотного щелочного плава. Так, например, при переработке сульфидных свинцовых концентратов, масса оборотного плава составляет 25–27% от общей массы полученного промпродукта. В случае переработки медных концентратов – на уровне 30% и никелевых – на уровне 30–35%. Наличие оборотного плава позволяет иметь разогретую до заданной температуры технологическую среду, и тем самым, несколько снизить эксплуатационные затраты на переделе восстановления металлов. Оперирование указанными массами оборотных щелочных плавов позволяет обеспечить

условное постоянство физических свойств плавов из-за незначительности изменения их вещественного состава (по содержанию твердого, а также сульфата натрия).

Аппаратурная схема участка переработки щелочного плава приведена на рис. 3. Через клапанное отверстие реторты печи 1 плав сливают на поверхность водоохлаждаемого кристаллизатора 2, и далее с помощью ножа 2н затвердевший плав счищают на транспортер 3. Транспортер 3 перемещает плав в реактор 4, где происходит выщелачивание с участием горячей воды, расход которой должен обеспечить конечную концентрацию NaOH 330–350 кг/м³.

Горячая пульпа (90–95 °С) поступает в барабан осадительной центрифуги 5, снабженной матерчатый контейнером, в котором накапливается твердое. Отделенный фугат – сульфатно-щелочной раствор – перекачивают в реактор 7, где происходит упаривание раствора до содержания NaOH 600–650 кг/м³. При этом из раствора высаливается сульфат натрия. Пульпа поступает на центрифугирование (центрифуга 8) с получением осадка сульфата натрия и вторичного фугата, закачиваемого в реактор 9 испарения воды и плавки обезвоженной щелочи. Из реактора 9 расплав сливают в обогреваемый ковш 10, транспортируемый на головную операцию технологии – восстановление или экстракцию.

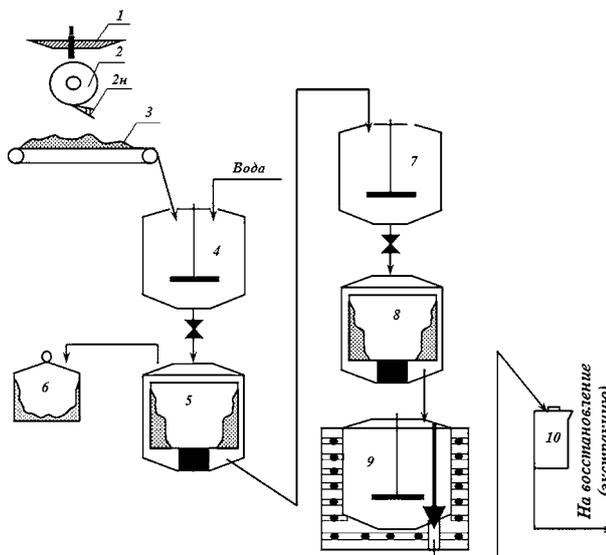


Рис. 3. Аппаратурная схема участка переработки щелочного плава

Переработка сульфата натрия

Осадок сульфата натрия направляют на шихтование с известью (CaO) и углем. При этом используют компоненты, измельченные до крупности 90% класса минус 2 мм. Весовое соотношение Na₂SO₄: CaO: С равно 100: 80: 40 (вес. ед.). Шихтование должно обеспечить равномерное распределение компонентов в смеси. Шихта поступает на спекание при температуре 950–1000 °С.

Продолжительность спекания материала при заданной температуре и ограниченном доступе воздуха составляет 15–20 мин. Из печи спек перегружают в реактор для выщелачивания в воде, с получением раствора, содержащего 600–650 г/л NaOH. После отделения раствора выщелачивания кек поступает на первую, вторую и третью промывки. Суммарные объемы промывных растворов соответствуют объему основного.

Первый раствор выщелачивания поступает на отпаривание и плавку щелочи, которая является товарным продуктом технологии. Кеки промывки, не содержащие NaOH, направляют в смежное производство. Описанная технологическая схема представлена на рис. 4. По данной технологии удастся эффективно использовать вводимый сульфат натрия, обеспечивая его практически 100% превращение с соответствующим выходом оксида и, далее, гидроксида натрия.

Оборудование для восстановления металлов

К конструкционным особенностям оборудования восстановления следует отнести:

- обеспечение непрерывности работы агрегата;
- коррозионная стойкость материалов, находящихся в контакте с химически активными компонентами, к которым относится каустическая сода, в том числе, – в присутствии сульфида натрия и растворенного в системе кислорода;
- надежная эксплуатация оборудования и арматуры в условиях температур 550–700 °С.

Рассматривалось несколько вариантов печей восстановления. Основными вопросами при создании печей являются выбор теплоносителя и способ передачи теп-

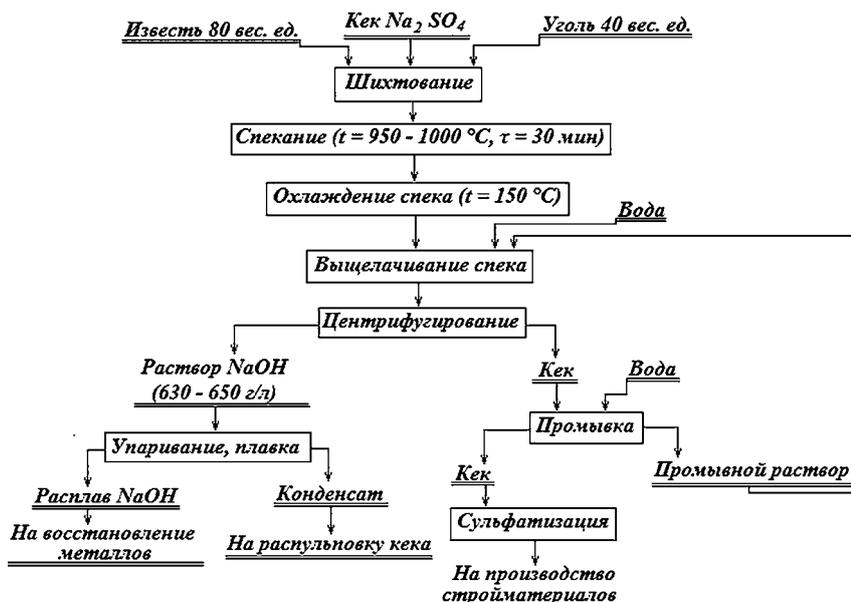


Рис. 4. Технологическая схема переработки сульфата натрия

ла реакционной системе. При этом пришли к выводу, что теплоноситель не должен взаимодействовать с системой непосредственно, чтобы исключить качественные изменения в ней, в том числе карбонизацию щелочного плава, а также накапливание в плаве оксидных соединений железа, например, из-за электрохимического разрушения электродов. Поэтому на данном этапе рекомендуется передача тепла через стенку при электрообогреве или пламенно-отражательном обогреве. Данный принцип заложен в конструкции шахты печи восстановления.

Электропечь (рис. 5) обеспечивает передачу тепла через стенку установленной в шахте стальной реторты 2, разделенной перегородкой 3 на камеру смешения 4 и отстаивания 5. Рабочая температура в печи 600–650 °С. В камере смешения 4 (прямоугольный параллелепипед) установлено перемешивающее устройство 6. Днище камеры имеет уклон (10–15°) в направлении камеры отстаивания. В крышке 7 смесительной камеры 4 расположен люк 8 для загрузки шихты. Перегородка 3, разделяющая камеры смешения и отстаивания, может перемещаться в вертикальном направлении, обеспечивая регулирование окна для слива продуктов смешения шихты. Камера отстаивания в донной части выполнена в виде перевернутой усеченной пирамиды. В днище камеры отстаивания вмонтированы седла клапанов для слива расплавленного свинца 9 и шлака 10 в соответствующие изложницу и кристаллизатор. Штоки 11 и 12, шарнирно связанные с клапанами, смонтированы на крышке камеры отстаивания.

Реторты смешения и отстаивания квадратного сечения. Соотношение размеров высоты и ребра основания составляет 1,5. На крышке реторты смешения размещены водоохлаждаемый корпус подшипника и крепежное приспособление для электродвигателя, обеспечивающего работу перемешивающего устройства (лопастной мешалки), расположенной в донной части смесительной камеры и имеющей донную шаровую опору. В крышке смесительной камеры вварены чехол для термопары,

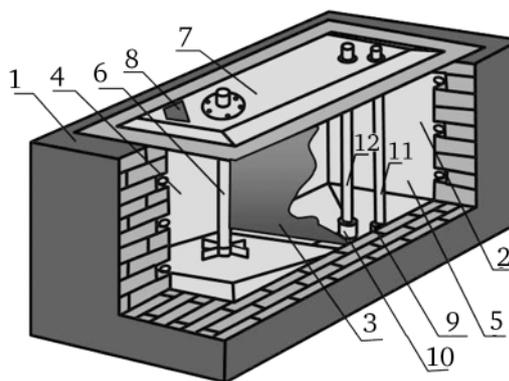


Рис. 5. Печь для восстановления свинца и никеля

1 – корпус печи; 2 – стальная реторта; 3 – перегородка; 4 – камера смешения; 5 – камера отстаивания; 6 – перемешивающее устройство; 7 – крышка смесительной камеры; 8 – люк для загрузки шихты; 9, 10 – седла клапанов для слива свинцового сплава (9) и шлака (10); 11, 12 – штоки клапанов 9 и 10

обеспечивающей контроль заданного температурного режима расплава, а также вытяжная вентиляционная труба. На внутренней поверхности крышки установлены кронштейны для крепления двурядного теплового экрана.

Камера оттаивания отличается конструкцией днищевой части. На поверхности днища расположены седла двух клапанов и конические запорные клапаны для слива расплавленного свинца и щелочного плава. Клапаны через штоки и рычажные устройства на крышке камеры оттаивания обеспечивают запираание сливных каналов и открытие их.

Печь восстановления выполняют в стальной обечайке. Внутреннее пространство, незанятое ретортой, выкладывают огнеупорным кирпичом (шамот). Реторту навешивают в шахте печи на центрированных фланцах и закрывают крышкой. Толщина футеровки составляет 500 мм на сторону для стенок и днища. Толщина металла для изготовления реторты составляет 20–25 мм.

Для переработки никель-кобальтовых сульфидных концентратов предложена аналогичная конструкция печи и реторты, состоящей из двух камер смешения. Перелив расплава из камеры в камеру обеспечивается стационарными сливным порогом. В крышку каждой камеры смешения вварен патрубок для подачи и диспергирования в расплаве технического кислорода. В днищевом пространстве обеих камер расположены клапаны для слива из реторты твердожидкой композиции. Запираание и открытие клапана обеспечивается штоками и рычажными устройствами на крышках смесительных камер.

С учетом специфики свойств системы, получаемой в результате восстановления меди из сульфидных концентратов, конструкция печи восстановления отличается от приведенных выше (рис. 6). Предложена к эксплуатации барабанная печь, в центре которой расположен вал шнекового транспортера, перемещающего пульпу к разгрузочному концу барабана. Ось барабана со стороны разгрузочного конца приподнята на угол 15–18°, что позволяет получать сравнительно сухие продукты восстановления. Слив отработанного щелочного плава проводят через сливные отверстия, расположенные по образующим барабана печи на расстоянии 0,8 м от разгрузочного торца печи. Кислород в расплав подают через фурмы, расположенные вдоль барабана печи. Загрузочные люки расположены у нижней торцевой стенки барабана. Через первый люк загружают спек сульфидного медного концентрата, а через второй расплав регенерированной щелочи. Через торцы верхней и нижней стенок проходит приводной вал шнека, выносимый за рабочее пространство печи. Обогрев барабана осуществляют либо электрическими нагревателями, либо пламенным отражением.

Работа печи обеспечивается в непрерывном режиме с получением двух продуктов: спеченного порошка металлической меди и осветленного щелочного плава, перерабатываемых по соответствующим схемам.

Переработка сульфидных свинцовых концентратов.

В соответствии с приведенной технологической схемой (рис. 7), выполнены пооперационные материальные балансы и сделан пересчет на переработку 100 кг исходного свинцового концентрата.

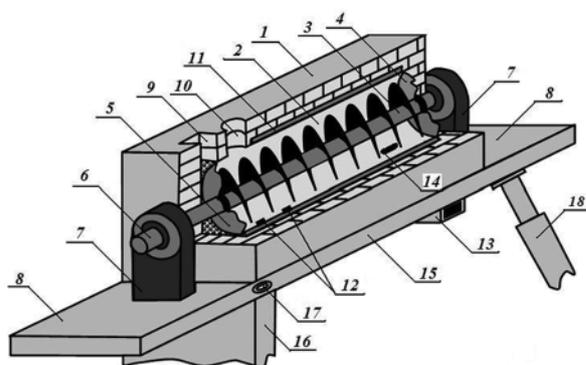


Рис. 6. Печь для восстановления меди из сульфидных промпродуктов
1 – электрообогреваемая печь; 2 – стальной барабан; 3 – шнек; 4 – верхняя торцовая крышка; 5 – нижняя торцовая крышка; 6 – шейка вала для полумуфты редуктора; 7 – кессонированные подшипниковые узлы; 8 – площадка для установки редуктора электродвигателя; 9 – проем для загрузочной воронки (подачи спека); 10 – проем для подачи расплавленной щелочи; 11 – электронагревательные элементы; 12 – фурмы для подачи кислорода; 13 – разгрузочный боров; 14 – каналы для слива щелочного плава; 15 – рама печи; 16 – опорная стойка; 17 – поворотная ось; 18 – домкрат

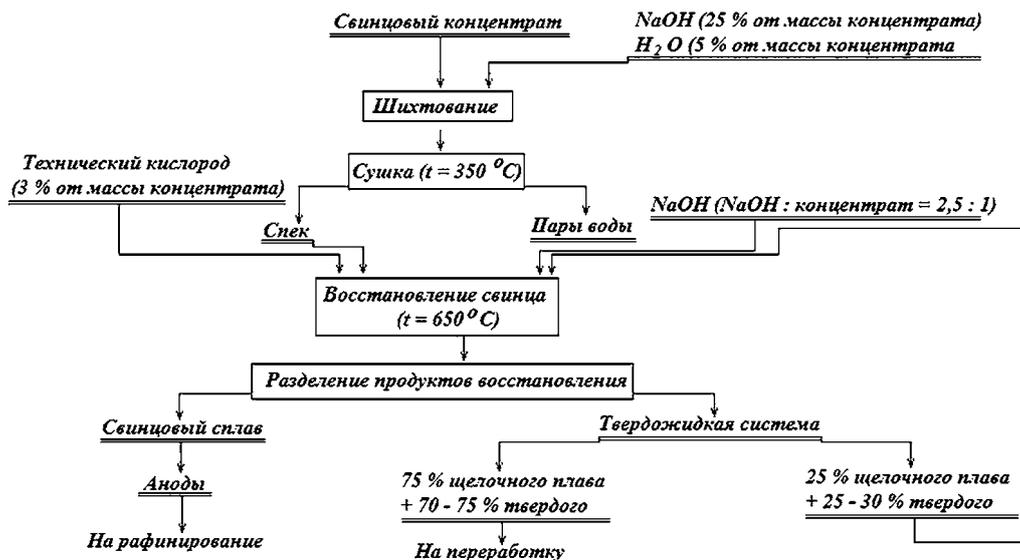


Рис. 7. Технологическая схема переработки сульфидного свинцового концентрата

Результаты исследований совместной переработки сульфидного свинцового концентрата (СК) и оксисульфатной фракции аккумуляторного лома (ОСФ), позволили предложить вариант технологического решения металлизации свинца из указанных материалов.

На основании опытных данных установлено, что оптимальное массовое соотношение, обеспечивающее глубокое окисление сульфидной серы при практически 100% извлечении свинца из сульфидных и кислородных соединений составляет 1: 2. В результате взаимодействия указанных материалов в щелочной среде с участием 100 кг СК и 200 кг ОСФ, получен черновой свинец, масса которого составила 218 кг. В свою очередь, химические потери щелочи возрастают до 66 кг при существенном изменении состава плава. Общая масса его составила 345 кг, в том числе, количество свободной щелочи 184 кг, сульфата натрия – 141 кг и, соответственно, твердой взвеси 20,8 кг.

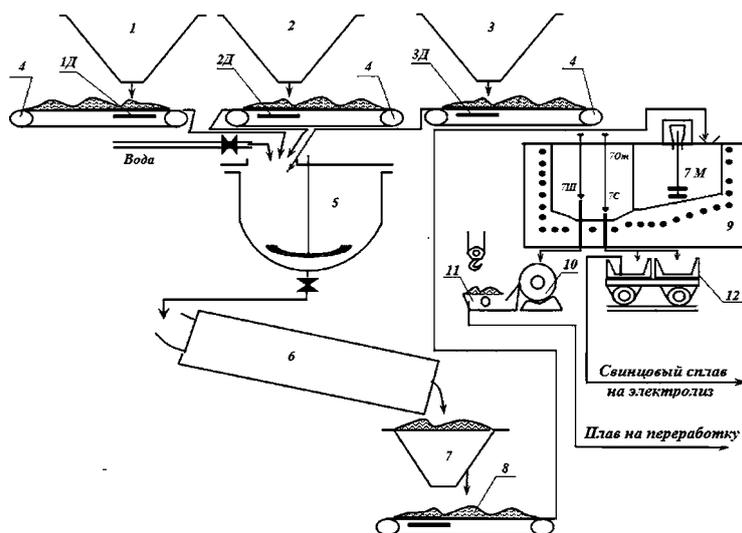


Рис. 8. Аппаратурно-транспортная схема совместной переработки сульфидного свинцового концентрата и оксисульфатной фракции аккумуляторного лома

С учетом общего количества накапливаемого сульфата натрия (141 кг) и конверсии его в каустическую соду (79 кг), а также химических потерь щелочи, составляющих 66 кг, будет дополнительно произведено 13 кг NaOH. Совместная переработка минерального и вторичного сырья позволяет увеличить производство свинца

в 3,7 раза, а также обеспечить дополнительное производство щелочи, составляющее 13 % от массы перерабатываемого сульфидного свинцового концентрата.

Что касается оборотного плава, в составе которого 46 кг NaOH, то для повторного использования к нему добавляют 204 кг регенерированной щелочи. Вводимые количества NaOH в состав оборотного плава обеспечивают устойчивую работу восстановительной технологической среды.

На рис. 8 приведена аппаратно-транспортная схема совместной переработки сульфидного свинцового концентрата и окисульфатной фракции аккумуляторного лома. Она включает переделы шихтоподготовки, восстановления свинца и регенерации щелочного плава. Линия состоит из системы бункеров – 1, 2 и 3 для сульфидного свинцового концентрата, окисульфатной фракции аккумуляторного лома и каустической соды. С помощью весовых дозаторов 1 Д, 2 Д и 3 Д отвешивают требуемые массы компонентов шихты, транспортируемые (транспортёры 4) в барабанный смеситель 5. Из смесителя шихта поступает в печь спекания 6, выгружается в бункер 7, и, далее, транспортёром 8 перемещается к загрузочному люку печи восстановления 9. Шихту выгружают на поверхность щелочного плава, разогретого до температуры 650°C при перемешивании последнего мешалкой 7 М. Восстановленный металл и часть шлака самотеком перетекают в камеру отстаивания печи 7 От, и, по мере заполнения разгрузочной воронки открыванием клапанов 7Ш и 7 С выгружают из печи часть щелочного плава и черновой свинец. Металл сливают в изложницу, выполненную в форме анода; щелочной плав подают на поверхность кристаллизатора 11. Затвердевший плав конвейером перемещают на передел регенерации щелочи. Затвердевший свинцовый сплав направляют в отделение электролиза.

Переработка медьсодержащих промпродуктов

В соответствии с экспериментальными исследованиями, различия в вещественном составе медьсодержащих сульфидных материалов не оказывают существенного влияния на результаты восстановления и формирования условий осуществления операций [1].

Технологические испытания проводили с участием обоих типов металлургических промпродуктов – белым маттом и концентратом разделения фанштейна. На примере белого матта проведен анализ получаемых продуктов технологии. В частности, восстановление меди (в пересчете на 100 кг исходного материала) в щелочной среде в присутствии технического кислорода (5 % от массы исходного медного промпродукта), обеспечило получение твердожидкой системы. В составе твердого присутствуют, кг: металлическая медь – 65,03; металлический никель – 7,1; железо (в виде оксида) – 8,35. Вся сера, присутствовавшая в исходном материале, накапливается в щелочном плаве в виде сульфата натрия. Общее количество Na_2SO_4 составляет 95,5 кг. При этом химические потери щелочи 55 кг.

В целом технология восстановления меди не имеет существенного отличия от вышеприведенного процесса восстановления свинца. Некоторое усложнение обусловлено образованием твердого спекшегося металлического продукта. Состав получаемого медьсодержащего продукта приведен в табл. 1

Таблица 1

Состав медного продукта, полученного из белого матта, %

Компонент	Cu	Ni	Fe	S
Содержание	80,7	8,93	6,44	0,1

Исследованы условия предварительного рафинирования меди, полученной в результате восстановления из сульфидных соединений. Была предложена совокупность операций, включающая:

- выделение никеля и железа из продукта восстановления меди;
- глубокое выщелачивание меди из рафинированного материала.

Выделение никеля и железа из восстановленного медного материала проводили в водных растворах нитрата меди при $\text{pH} = 4\text{--}4,2$ и концентрации меди 80–85 г/л. Данная растворяющая среда является вполне агрессивной и избирательной, так как

процесс связан с цементацией меди и соответствующим накапливанием в растворе никеля и железа. Химическая активность растворителя сохраняется до содержания в растворе никеля на уровне 65–70 г/л при минимальном содержании меди 18–25 г/л. Цементацию проводили при соотношении фаз $t : ж = 1 : 10$ в течение трех часов перемешивания при температуре 80–85 °С. Остаточное содержание никеля в медном продукте составляет 0,35–0,4%. При этом железо в материале отсутствует.

Рентгенофазовый анализ кека цементации показал, что около 50% твердого представлено не металлической фазой, а оксидно-нитратной ассоциацией меди, которая пассивирует поверхность металла и не способствует растворению в водных растворах, например, серной кислоты. С целью разложения оксинитратных образований, кеки выщелачивания никеля и железа подвергали термообработке при температуре 500 °С в течение 30 мин при перемешивании. Данная температура оказалась вполне оптимальной для термолитиза кислородно-нитратных продуктов. Полученный огарок подвергали выщелачиванию в сернокислом растворе с целью получения раствора электролита (80 г/л по меди и 50–70 г/л по H_2SO_4). В результате выщелачивания получили нерастворимый остаток, выход которого составил 1,05% при содержании меди – 50 и никеля 38%.

Водные растворы сернокислого выщелачивания огарков анализировали на содержание благородных металлов с использованием тиокарбамидного концентрирования всей суммы платиновых металлов, золота и серебра с последующей плавкой продукта концентрирования на медный сплав со спектральным окончанием. Установлено, что в растворе выщелачивания благородные металлы отсутствуют. Результаты анализа шлама сернокислотного выщелачивания огарка приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание благородных металлов в шламе выщелачивания огарка, %

Компонент	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	ΣБМ
Содержание	0,18	0,84	0,16	н/а	0,023	0,23	3,51	4,94

Переработка никельсодержащих промпродуктов

К основным промпродуктам для получения металлического никеля относятся обогащенный фاینштейн, получаемый в процессе переработки сульфидных новообразований из окисленных никелевых руд, а также никелевый концентрат от флотационного разделения никелево-медного фاینштейна, полученного из исходных никелевых флотационных продуктов переработки медно-никелевых руд. Элементный состав никелевого концентрата разделения фاینштейна, %: Ni – 69,4; Co – 0,51; Cu – 1,18; Fe – 2,52; S – 25,9. Технологическая схема металлизации никеля приведена на рис. 9.

Технологическая особенность получаемой системы состоит в том, что твердые составляющие представлены металлическим дисперсным порошком никеля и железо-никелевого сплава, а также дисперсными частицами меди и ее сульфида. Дисперсный материал равномерно распределен в щелочном плаве, в состав которого входит сульфат натрия.

Процесс выделения металлического никеля и его сплава с железом (Ni_3Fe) из твердой части пульпы базируется на применении магнитной сепарации, которая обеспечивает сравнительно избирательное извлечение никеля с выходом магнитного продукта ~ 90% от массы твердого в плаве. Особенности осуществления магнитной сепарации состоят в следующем:

- отмагничивание никеля непосредственно в щелочном расплаве, но при температуре осуществления сепарации 340–350 °С, что объясняется точкой Кюри для никеля;
- отмагничивание никелевой составляющей происходит быстро в условиях использования предварительно разогретых до заданной температуры магнитов;
- магнитный продукт представлен твердожидкой системой, в которой масса щелочного плава составляет 40–45% от массы всего плава, участвовавшего в магнитной сепарации;
- несмотря на значительность захвата щелочного плава, он практически не содержит немагнитной взвеси.

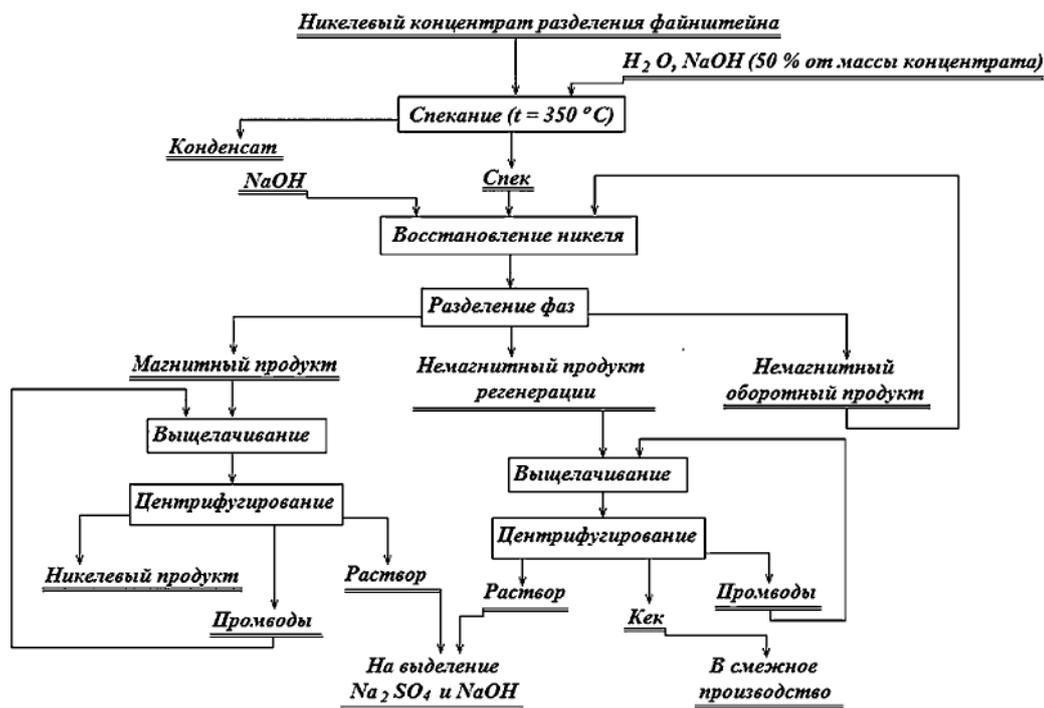


Рис. 9. Технологическая схема металлизации никеля из никелевого концентрата разделения фэйнштейна

Прямое извлечение никеля в продукт технологии составляет 98,4% при содержании его в кеке, составляющем ~97%. Выход немагнитного промпродукта технологии составляет 5,39% от общей массы твердого. Он представлен, прежде всего, сульфидами меди и смешанными оксидами никеля и меди.

Что касается химических потерь щелочи на осуществление восстановительного процесса, то они весьма существенны и составляют до 62% от массы концентрата. С учетом накапливающегося в плаве сульфата натрия, может быть регенерировано до 95–98% NaOH.

Аппаратурное оформление восстановительного процесса реализуется с использованием оборудования, аналогичного предлагаемому для восстановления свинца, но с введением в аппаратную схему обогреваемых реторт для магнитного разделения и последующего выщелачивания полученного магнитного продукта.

Технико-экономические вопросы реализации процессов восстановления тяжелых цветных металлов рассматриваются нами в комплексе. В частности, для переработки свинецсодержащих материалов, разработан бизнес-план, показывающий высокую эффективность научно-технических предложений. Учитывая их новизну и нетрадиционность технологических решений, в течение ряда лет нами проводится работа в направлении коммерциализации научно-технической продукции через создание опытно-промышленных установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чекушин, В. С. Щелочная плавка в процессах восстановления и экстракции тяжелых цветных металлов [Текст]/В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова. ISBN 978–5–903–293. – Красноярск: ООО «Поликом», 2011. – 332 с.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности»

ПОЛУЧЕНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ (МЕТАЛЛИЧЕСКИХ, ОКСИДНЫХ) НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ СОЛЬВОТЕРМОЛИЗА

Г.Л. Пашков¹, М.В. Пантелеева¹, С.В. Сайкова², Е.В. Линок¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В 21 веке материалы, содержащие частицы диаметром менее 100 нм, привлекают большое внимание ученых. Известно, что наночастицы обладают уникальными физическими, электрохимическими и каталитическими свойствами, что открывает широкие возможности для их применения. В частности, НЧ кобальта используются для создания катализаторов, магнитных устройств записи, композитов, носителей биопрепаратов [1].

В настоящее время одним из новых подходов к синтезу НЧ является использование твердофазных нанореакторов на основе слоистых гидроксидов переходных металлов, в качестве которых мы выбрали α -модификацию гидроксида кобальта (II). α -модификацию гидроксида кобальта (II) очень трудно получить традиционным способом – обменной реакцией солей кобальта с аммиаком или щелочью – при небольшом избытке осадителя образуются основные соли. Ранее [2] нами был разработан способ получения α -модификации гидроксида кобальта (II), в котором в качестве реагента – осадителя используется анионит АВ-17–8 в ОН-форме. α -модификация гидроксида кобальта представляет собой слоистый материал, состоящий из положительно заряженных гидроксидных слоев, анионов и молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве, которые могут легко обмениваться на другие анионы и молекулы. Посредством введения частиц «гостей» в слои исходного вещества можно получить новый материал с заданными физическими и химическими свойствами, при этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двухмерном нанореакторе. Этот процесс называется интеркаляцией. Интеркаляция больших молекул, например, додецилсульфата натрия в межслоевое пространство слоистого материала увеличивает его, тем самым, облегчая внедрение молекул органического растворителя [3].

Молекулы растворителя встраиваются между слоями, снижая силы взаимодействия слоев, что в конечном итоге приводит к расщеплению слоев исходного гидроксида (деламинация). Это облегчает дальнейший процесс образования наночастиц. Мы объединили стадии расщепления слоев и температурного разложения гидроксидных материалов, используя органические среды, имеющие высокую температуру кипения.

Ранее было установлено, что в октаноле ($T_{\text{кип}} = 194,5^\circ\text{C}$) не происходит полного термического разложения интеркалированного $\text{Co}(\text{OH})_2$. Поэтому в качестве среды использовали углеводородные масла различных марок: вакуумное марки VM-6, промышленное И-40 и трансформаторное гидрокрекинга «ГК», не вступающие в побочные реакции. Установлено, что состав продуктов термодеструкции сильно зависит от природы среды сольвотермолиза. Рентгенограммы для всех изученных образцов однотипны (рис. 1), но состав кристаллической фазы (табл. 1) зависит от типа применяемого масла. Аморфная фаза, имеющаяся во всех образцах, представляет собой неразложившийся гидроксид кобальта. Вывод о не полной термодеструкции прекурсора подтверждается и данными ИК-спектроскопии (рис. 2) – на спектрах всех исследованных образцов наблюдается уширенный пик при 3433 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям ОН-групп гидроксида.

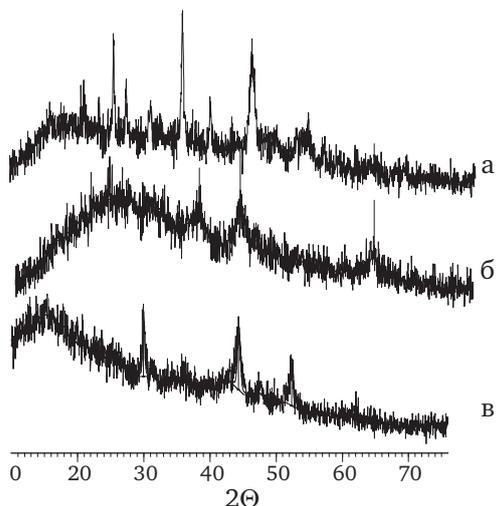


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов сольвотермолиза в вакуумном (а), промышленном (б) и трансформаторном (в) маслах

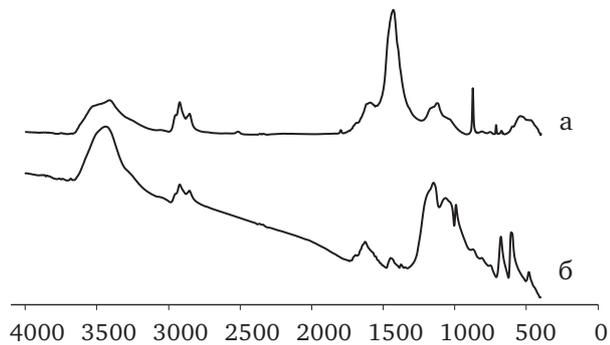


Рис.2. ИК-спектры образцов ГК-И40 (а) и ГК-ВМ (б)

Таблица 1

Состав образцов в зависимости от условий получения

Название	Состав, по данным РФА	Органическая среда для термолиза
ГК-ВМ	Со [4]	Масло ВМ-6
ГК-И40	Со [5]	Масло И-40
ГК-ТМ	СоО [6]	Масло трансформаторное ГК

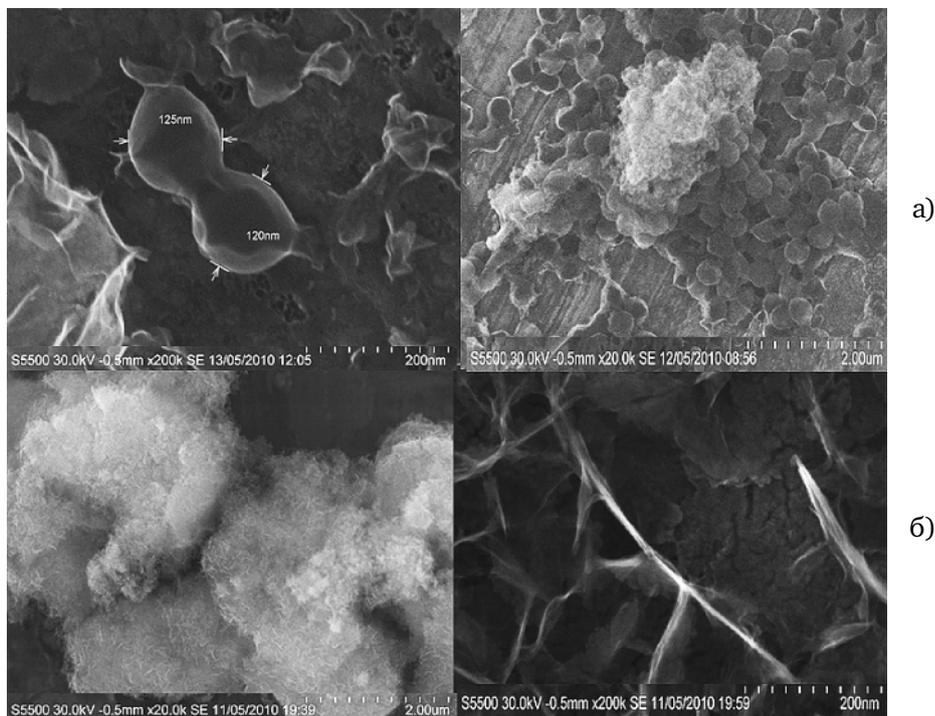


Рис. 3. Микрофотографии продуктов сольвотермолиза в вакуумном (а) и в промышленном (б) маслах

По данным электронно-микроскопического исследования, частицы образцов существенно отличаются по морфологии. В частности, в вакуумном масле частицы получаются сферическими, практически одинакового размера 120–125 нм. В промышленном масле частицы представляют собой глобулы, состоящие из тонких срос-

шихся пластинок и иголок. Вероятно, частицы покрыты оболочкой углерода, что и помогает избежать окисления Co.

Покрытые углеродом магнитные наночастицы находят применение в качестве сред для записи информации, как магнитные тонеры в ксерографии, магнитные чернила, контрастные агенты для магниторезонансных изображений и т. п. Если после компактирования таких порошков сохраняются наноразмерные магнитные частицы, то такие материалы могут служить прекрасными исходными компонентами для приготовления высокоэнергетических постоянных магнитов [7].

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта Минобнауки 02.740.11.0269.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tarasov K. A. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel, and copper in the matrix of layered double hydroxide/K. A. Tarasov, V. P. Isupov, B. B. Bokhonov//Journ. of materials synthesis and processing. – 2000. – Vol. 8.- № 1. – P. 21–27.
2. Пантелеева М. В. Анионообменный синтез гидроксида кобальта/М. В. Пантелеева, Г. Л. Пашков, С. В. Сайкова//Химия в интересах устойчивого развития. – 2001.- № 9. – С. 57–60.
3. Nethravathi C. Nanocomposites of α -hydroxides of nickel and cobalt by delamination and co-stacking: Enhanced stability of α -motifs in alkaline medium and electrochemical behavior/C. Nethravathi, N. Ravishankar, C. Shivakumara, M. Rajamathi//Journ. Power Sources. – 2007.- № 172. – P. 970–974.
4. Powder Diffraction File, ICPDS (USA). 2001. № 01–076–0219.
5. Powder Diffraction File, ICPDS (USA). 2001. № 01–085–1410.
6. Powder Diffraction File, ICPDS (USA). 2001. № 01–089–7099.
7. Lee, J-K. Synthesis and Surface Derivatization of Processible Co Nanoparticles/J-K. Lee, S. Choi//Bull. Korean Chem. Soc.- 2003.- Vol. 24.-№ 1.– P.32–36.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ ИНЖЕКЦИЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

С.П. Яценко¹, Б.В.Овсянников², В.М. Скачков¹, П.А. Варченя²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

² ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», г. Каменск-Уральский, Россия

Наибольший эффект по упрочнению легких алюминиевых сплавов без операций закалки из переходных металлов оказывает скандий и цирконий. Высокая жаропрочность до повышенных рабочих температур и повышенная прочность связаны с дисперсионными частицами фаз Al_3Sc и Al_3Zr . Стабильные кристаллические решетки этих интерметаллических соединений (ИМС): кубическая ГЦК типа $AuCu_3$ ($L1_2$), с параметрами $a = 0,4106$ нм и тетрагональная с параметрами $a = 0,4014$, $c = 1,734$ нм, соответственно. Метастабильная модификация фазы Al_3Zr , образующаяся при отжиге из пересыщенного алюминиевого твердого раствора имеет кубическую кристаллическую решетку ГЦК типа $AuCu_3$ ($L1_2$), с параметрами $a = 0,405$ нм. Установлена значительная растворимость циркония в фазе Al_3Sc (до 50% Zr) и меньшая растворимость скандия (до 20%Sc) в фазе Al_3Zr [1]. Частицы этих фаз имеют такую же кристаллическую решетку ($L1_2$), как и частицы Al_3Sc и сохраняют способность быть активными центрами кристаллизации зерен твердого алюминиевого раствора. В присутствии циркония модифицирующее действие скандия начинает проявляться с 0.1%. В двойных сплавах Al–0,1%Sc уже при температуре 500 °C наблюдается частичная рекристаллизация, а в тройном сплаве Al–0,1%Sc–0,2%Zr нерекристаллизованная структура сохраняется вплоть до 550 °C [2]. При большем содержании скандия в алюминии добавки циркония также несколько повышают температуру начала рекристаллизации сплава. Чем больше содержание скандия в сплавах, тем выше эффект упрочнения достигаемый после 2–4 часов старения.

В сплавах переход от дендритной структуры к недендритной осуществляется при концентрации скандия выше критической всего на 0,01–0,015%, причем критической величиной является эвтектическая точка на диаграмме состояния системы. Температура эвтектики сплава только на 1 °C ниже плавления алюминия и имеет состав 0,47%Sc (0,38 ат. %Sc), а растворимость в твердом при эвтектической температуре равна 0,34%Sc и при 600 °C снижается до 0,23%Sc [2, 3]. Реальный размер зародыша в виде частицы Al_3Sc меньше 1,8 мкм. Твердый раствор скандия в алюминии весьма неустойчив. Инкубационный период, предшествующий распаду твердого раствора при температуре 450–500 °C, составляет 10 с, что на четыре порядка меньше, чем в сплаве Al–0,3%Zr [4]. Дисперсоиды Al_3Sc , Al_3Zr , $Al_3(Sc, Zr)$, образующиеся путем вторичного выделения, имеют размер < 10 нм и когерентны алюминиевой матрице. В алюминиевых сплавах возможно значительное снижение содержания скандия за счет его замены на цирконий [5]. Совместная растворимость скандия и циркония в алюминии при 550 °C составляет 0,06 Sc и 0,03 Zr, а при 600 °C – 0,09% Sc и 0,06% Zr [6]. Растворимость сильно зависит от скорости охлаждения слитка. При высоких скоростях охлаждения растворимость значительно повышается [7].

Получение сплавов алюминия с цирконием и скандием обычно осуществляется путем введения лигатуры Al–2,0%Sc и Al–2,0÷4,0%Zr [8].

Авторами доклада было изучено как получение лигатур алюминия со скандием и цирконием, так и получение инъекцией технологических порошков соответствующих сплавов в промышленной печи ОАО «КУМЗ».

Получение лигатур алюминия с цирконием и скандием обычно осуществляют посредством ввода фторцирконата калия в расплав галогенидов натрия и калия, затем вводят фторид (хлорид) редкоземельного металла (скандия) с последующим

введением порций алюминий-магниевого сплава [9, 10]. Реакция обменного взаимодействия при использовании указанных солей с алюминий-магниевым сплавом протекает достаточно полно [8]. Однако магний присутствует далеко не во всех алюминийсодержащих сплавах. Использование оксида циркония для синтеза лигатуры ввиду низкой растворимости и высокой коррозионной устойчивости требует высокого отношения галогенидного расплава к алюминиевому сплаву (от 1,2 до 1,6) и температуры 1000 °С [10]. Восстановление при более низкой температуре и меньшем соотношении солевого расплава к жидкому металлу можно проводить с использованием хлоридных солей. Однако это приводит к значительному уносу циркония ($ZrCl_4$ $t_{\text{возг}} = 333$ °С) и вероятности взрыва при разгерметизации аппарата (из-за реакции диспропорционирования конденсата). Применение фторцирконата щелочного или щелочноземельного металла для получения лигатуры существенно удорожает конечный продукт, да и эти соединения менее доступны по сравнению с диоксидом циркония. Получение оксифторида циркония из ZrO_2 легко происходит при обработке концентрированным раствором плавиковой кислоты. В результате получают осадок $ZrF_4 \cdot nH_2O$, который при сушке на воздухе при температуре 200–250 °С переходит в оксифторид $Zr_4F_{10}O_3$ [11]. Оксид скандия энергично взаимодействует с плавиковой кислотой и после сушки осадка не содержит оксида или оксифторида [12].

В лигатуре содержание скандия определяется интервалом 1–3 мас. %. Более низкое содержание требует существенного увеличения объема загружаемой лигатуры. Содержание скандия выше 3 мас. % приводит к увеличению крупности интерметаллических соединений (>10 мкм), что ухудшает технологические свойства получаемых алюминиевых сплавов. При получении циркониевой лигатуры верхний предел его содержания не желателен выше 8,0 мас. %, а в конечном сплаве после легирования его концентрация не должна превышать 0,6 мас. %. Превышение этого значения приводит к большой вероятности распада твердого раствора после кристаллизации, что снижает упрочняющий эффект за счет отжига.

Плавление проводили в печи в тигле из силицированного графита или алунда (корунда). Исходная шихта состояла из галогенидов натрия, калия, фторида алюминия, гидрофторида калия, оксида или фторида скандия и оксифторида циркония. Фтористый алюминий улучшает слияние глобул жидкого алюминия. Его вводили в количестве 8–10 мас. % от взятых солей. Четверная взаимная система Na^+ , K^+/F^- , Cl^- , AlF_6^{3-} имеет две эвтектики, плавящиеся при 570° и 562 °С. В этой системе плоскость ликвидуса от эвтектических составов резко возрастает по температуре от концентрации эльпасолита (K_2NaAlF_6). Соотношение масс галоидного расплава к алюминиевому в проводимых плавках определяется растворимостью выбранных соединений скандия и циркония. Для соотношения менее 0,8 процесс восстановления редких металлов затормаживается, и компоненты в меньшей степени переходят в лигатуру. Соотношение соль/металл более 1,2 снижает производительность аппаратуры и приводит к большому объему оборотных солей. Температуру проведения обменных реакций варьировали в интервале 800–1000 °С. Навески исходного гранулированного алюминия в лабораторных опытах были 200 г. С достижением нужной температуры проводили энергичное перемешивание расплава. После выдержки 15–20 минут при выбранной температуре разливали отдельно соли и жидкий сплав в массивные изложницы, покрытые нитридом бора. Результаты получения лигатуры Al–Sc (табл. 1, № 1–8) свидетельствуют, что при использовании фторида скандия в процессе обменной реакции происходит более высокий прямой выход скандия из соли в сплав (до 96%), по сравнению с использованием в исходной шихте оксида скандия (до 80%). Температура для синтеза лигатуры в первом случае (для ScF_3) может быть ниже (800–850 °С) по сравнению с составами, содержащими оксид скандия (850–900 °С). Отсутствие AlF_3 в шихте (№ 3 и № 7) снижает прямой выход скандия в сплав. Введение кислого фторида калия благоприятствует проведению реакции (сравнение № 7 и № 8). Гидрофторид калия KHF_2 при разложении вносит KF в расплав, что практически не влияет на температуру ведения реакции. Выделяющийся при температуре выше 400 °С HF благоприятствует удалению следов влаги из солей.

Таблица 1

**Взаимодействие жидкого алюминия во фторидно-хлоридном расплаве
со скандием и цирконием**

№ п/п	Состав шихты, мас. %					t, °C	В лигатуре, %		Выход, %	
	KCl	NaF	AlF ₃	$\frac{ScF_3}{Sc_2O_3}$ *	Zr ₂ O ₆ F ₆		Sc	Zr	Sc	Zr
1	55,3	14,7	9,2	20,7	–	800	2,60	–	96,0	–
2	32,7	23,1	8,2	36,0	–	900	1,30	–	92,0	–
3	62,7	16,6	–	20,7	–	900	1,45	–	79,0	–
4	59,1	15,8	9,8	15,3*	–	900	1,40	–	78,4	–
5	60,9	16,2	8,0	15,0*	–	900	1,50	–	80,5	–
6	63,2	17,7	3,0	16,0*	–	850	1,35	–	76,5	–
7	65,7	18,0	–	15,2*	–	850	1,30	–	72,3	–
8**	53,5	21,0	7,5	16,0*	–	850	1,40	–	77,0	–
9	54,3	14,8	7,9	12,3	10,6	850	3,9	2,9	88,7	57,8
10	56,6	15,4	8,2	8,7*	11,0	900	3,6	3,3	81,1	65,8
11**	55,0	14,5	8,0	8,5*	11,0	900	3,7	3,5	83,7	69,7
12**	52,5	14,5	7,5	12,0	10,5	900	2,1	1,9	95,0	75,7
13	64,7	17,6	–	11,8*	5,9	900	3,1	2,9	76,0	75,7
14	59,5	16,8	–	16,2	8,1	900	6,5	4,3	73,8	74,1

Получение лигатуры Al–Sc–Zr с использованием фторида скандия и оксифторида циркония также приводит к несколько более высокому выходу в сплав по сравнению с заменой фторида на оксид скандия. Повышение температуры плавки до 900 °C повышает прямой выход циркония в сплав, но заметно снижает выход скандия (табл. 1). Введение в шихту KHF₂ и AlF₃ благоприятствует извлечению обоих редких металлов в лигатуру. Визуальные наблюдения за состоянием расплава подтверждают лучшее слияние капель в общий слиток в присутствии вышеуказанных компонентов. Получение нужных соотношений редких элементов легко поддается регулированием состава исходных солей.

Получение лигатуры методом инъекции технологических порошков в промышленной печи проводили с помощью установки «УФР-20», принципиальная схема которой и общий вид представлены на рис. 1 и 2. Состав исходных солей для получения скандийсодержащих сплавов (мас. %): KCl 69,7, NaF 21,2, AlF₃ 3,6, ScF₃ 5,5. Используемая масса технологического порошка составляла 45 кг. Соли измельчались и смешивались в «бегунах», затем просеивались и сушились в течение 24 часов при температуре до 200 °C. В качестве покрывного флюса использовали состав KCl 50% и NaCl 50% в количестве 5,0 кг. Алюминий марки А85 загружали в количестве 96 кг. Вдувание инертным газом (аргон) порошка осуществляли при температуре 840–890 °C. Выдержку в 20 минут проводили при температуре 800–820 °C. Затем, после удаления с поверхности расплава шлака, проводили отливку слитков с фильтрацией металла через стеклоткань. Химический состав примесей сплава (исходный – числитель, после плавки – знаменатель, мас.%) определен равным: Cu 0,01/0,0019; Mg 0,01/0,0007; Zn 0,01/0,01; Sc 0,000/0,78; Mn 0,01/0,0033; Fe 0,05/0,073; Si 0,05/0,038; Na 0,00144/0,00122. Содержание водорода в сплаве Al–Sc определяли методом вакуум нагрева по твердой пробе и равно 0,26–0,29 см³/100 г. Результаты химанализа свидетельствуют о значительной очистке исходного алюминия марки А85 от примесей за исключением железа. При серийном производстве Al–Sc сплавов и соответствующей подготовке оборудования следует ожидать отсутствия загрязнения сплава и этим компонентом.

Одновременно с проведением плавки с инъекцией порошка в расплав была проведена отработка технологии отлива слитков лигатуры Al–Sc. Использовали кристаллизатор с постоянной скоростью протекания охлаждающей воды и изменением скорости литья сплава от 92 до 120 мм/мин. В результате было получено четыре слитка диаметром 205 мм с высотами столба слитков, соответствующим скоростям литья:



Рис. 1. Промышленная установка «УФР-20» для инъекции технологического порошка в жидкий сплав (ОАО КУМЗ)

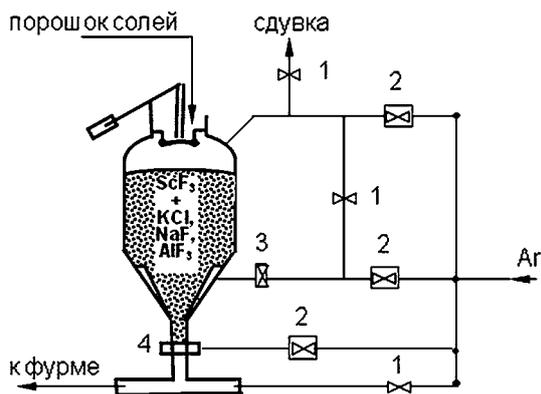


Рис. 2. Принципиальная схема питателя порошка. 1 – вентиль; 2 – регулятор; 3 – расходомер; 4 – регулирующая заслонка

92 мм/мин – 150 мм; 104 мм/мин – 180 мм; 109 мм/мин – 310 мм и 120 мм/мин – 390 мм. Средний размер образовавшихся в процессе кристаллизации сплава Al–Sc зерен колеблется от 39,9 мкм до 43,3 мкм и отмечено увеличение их с большей скоростью литья сплава в изложницу. Интерметаллиды Al_3Sc в слитках имеют преимущественно округлую форму размером в поперечнике от 2,0 мкм до 12–15 мкм. В структуре слитков кристаллы Al_3Sc присутствуют в виде хаотично рассеянных округлых частиц или их скоплений. Скопления образуют частицы интерметаллидов Al_3Sc размером не более 8,0–10,0 мкм (рис. 3). Микроструктура α_{Al} -твердого раствора слитка сплава Al–Sc (рис. 4). Ликвация скандия в одном из слитков представлена на рис. 5.

В печи были проведены плавки с алюминий-магниевыми сплавами с целью подбора оптимального состава солей для введения скандия в расплав методом инъекции технологического порошка солей в расплав.

Массы плавков без учета солей были взяты по 290 кг и составы солей (кг) были в плавке (ОМ-91) $CaCl_2$ – 25,0 (70,0%); CaF_2 – 5,0 (14,0%); AlF_3 – 3,0 (8,4%); ScF_3 – 1,6 (4,5%); KHF_2 – 1 (3%) и плавке (ОМ-92) KCl – 8,0 (73,4%); AlF_3 – 0,8 (7,3%); ScF_3 – 1,6 (14,7%); KHF_2 – 0,5 (4,6%). В качестве составляющих шихты использовали: алюминий марки А85, магний не ниже Mg 90, лигатуры Al-Zr, Al-Be, Al-Cr, Al-Mn, Al-Ti. Алюминий плавил в печи при температуре не менее 730 °С и после отбора пробы на анализ проводили подшихтовку лигатуры при температуре расплава 780–800 °С. Затем провели

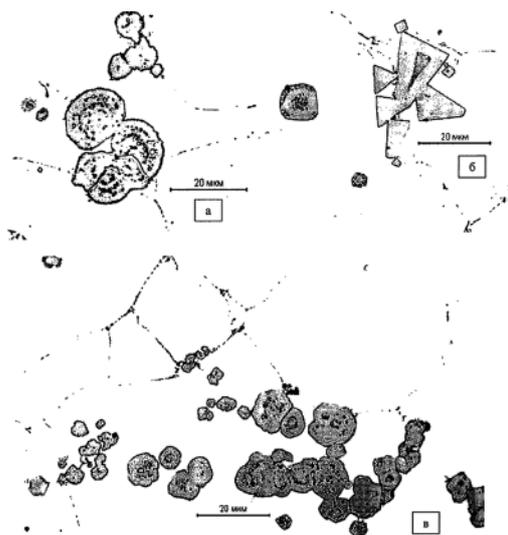


Рис. 3. Распределение интерметаллидов Al_3Sc в лигатуре слитка $\varnothing 205$ мм сплава Al–S



Рис. 4. Микроструктура α_{Al} -твердого раствора слитка сплава Al–Sc. Средний размер зерен около 41 мкм

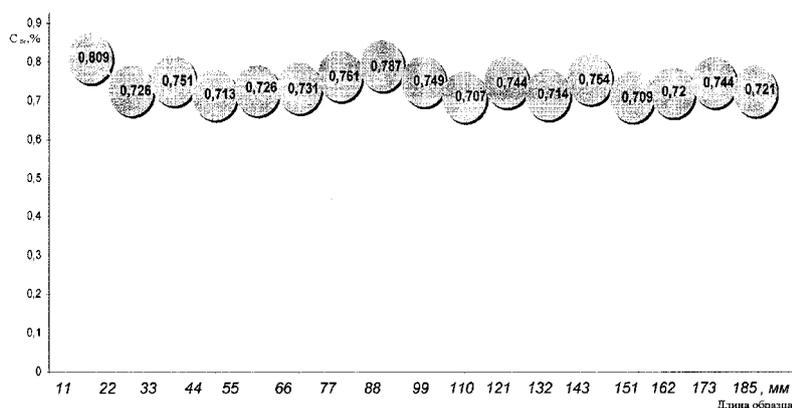


Рис. 5. Ликвация скандия в сплаве Al–Sc
(представлен слиток №2 при скорости литья 104 мм/мин.)

присадку карналлитового флюса (1 кг) и ввели технологический порошок со скандием при температуре 780–800 °С путем вдувания струей аргона с помощью установки «УФР-20». После перемешивания расплава была сделана выдержка при температуре 780–800 °С в течении 20 минут. Шлак был снят при температуре не ниже 730 °С и отобраны пробы на экспресс-анализ. Расплав рафинирован флюсом «Экораф 8» с расходом 1,0 кг на тонну расплава при одновременной продувке аргоном (20 мин.) с последующим отстоем (30 мин.) и снятием шлака. Литье проводили при температуре 720–740 °С со скоростью литья 80–100 мм/мин и с получением слитка диаметром 270 мм. Гомогенизацию слитков провели при температуре 360–380 °С в течении 8 часов. Химический состав слитков показан в таблице 2.

Ликвация скандия в слитках была незначительной (рис. 6).

Таблица 2

Химический состав слитков Ø 270 мм сплава 1545 К плавов № 1 и № 2

Содержание компонентов, мас. %												
№	Sc	Cu	Mg	Zn	Mn	Fe	Si	Ni	Cr	Zr	Ti	Pb
1	0,097	0,001	4,1	0,006	0,223	0,083	0,049	0,005	0,115	0,11	0,038	0,003
2	0,102	0,001	4,27	0,005	0,335	0,097	0,05	0,007	0,025	0,07	0,055	0,004

Содержание водорода изменяется от периферии слитков к центру от 0,29 до 0,45 см³/100 г.

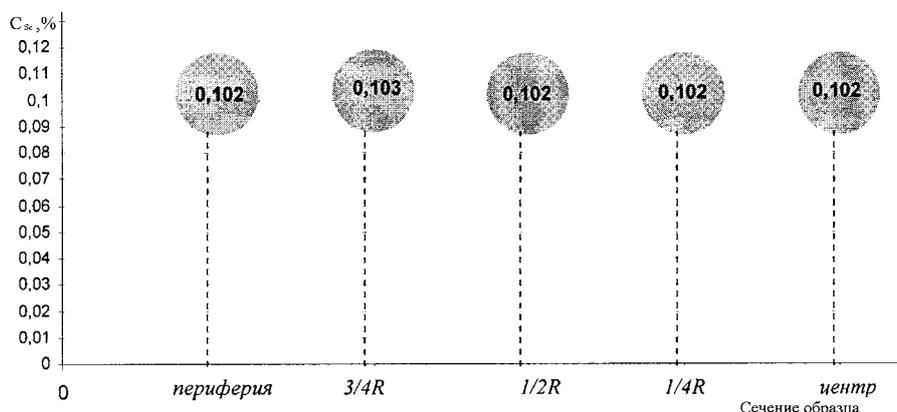


Рис. 6. Ликвация скандия в слитке сплава (марка 1545К)
(плавка №1, Ø270, слиток №1)

Извлечение скандия из солевого расплава в алюминиевый сплав около 60%. Частицы интерметаллидов Al₃Sc в микроструктуре слитков не обнаружены. Эвтектические интерметаллидные соединения сплавов имеют вид частиц неправиль-

ной и скелетообразной формы протяженностью 10–30 мкм. Содержание натрия ниже предельно допустимых концентраций и составило $(6,0-6,6) \cdot 10^{-4}$ в плавке № 1 и $(5,3-9,5) \cdot 10^{-4}$ мас.% в плавке № 2. Концентрация кальция в обоих плавках менее 0,01 мас.%.

Выводы

Отработан процесс инъекции технологических порошков в жидкий алюминий и его сплавы. Присадки небольших количеств фторида алюминия и гидрофторида калия благоприятствуют протеканию высокотемпературных обменных реакций между расплавами солей и жидким алюминием. Применение фторидно-хлоридных солей щелочных металлов содержащих фториды скандия, алюминия и оксифторида циркония предпочтительней порошков с их оксидами. Замена щелочных компонентов порошков на кальциевые соли снижает переход скандия из солевого расплава в сплав, но позволяет резко снизить содержание натрия. Метод инъекции способствует более существенной очистке получаемых сплавов от примесей. Испытана отливка слитков с разной скоростью литья сплава. Ликвация скандия в слитках незначительная. Интерметаллические соединения скандия при повышенных концентрациях в сплаве имеют преимущественно округлую форму с поперечным размером от 2,0 мкм до 12–15 мкм и присутствуют в виде хаотично рассеянных частиц или скоплений. Эвтектические интерметаллические соединения сплавов имеют вид частиц неправильной и скелетообразной формы протяженностью 10–30 мкм. Метод инъекции позволяет сократить технологию приготовления многокомпонентных сплавов и получить лучшее распределение легирующих присадок, а также осуществить более эффективную очистку от примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (интеграционный проект №11/09-И-3-2001) и РФФИ (грант № 10-03-96039-р_урал_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Fawhao Zeng, Changging Xia, Yi Gu. J.Alloys and Compounds. 2004. 363. P.175-181.
2. Рохлин Л.Л., Бочвар М.Р., Леонова Н.П., Тарытина И.Е. Металлы. 2011. №1. С. 64–69.
3. Marguis E.A., Seidman D.N. Acfa Materialia. 2001. 49. P. 1908–1919.
4. Захаров В.В. Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. №7. С. 7–14.
5. Белоа Н.А., Алабин А.Н. Цветные металлы. 2007. №2. С. 99–106.
6. Камардинкин А.Н., Добаткин Т.В., Ростова Т.Д. Металлы. 1991. №2. С.214-216.
7. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: «МИСиС». 2010. --511с.
8. Напалков В.Н., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: «МИСиС». 2002. -376с.
9. Патент РФ №2261924, С22С 28/00. Способ получения скандийсодержащей лигатуры / С.В. Александровский, В.М. Сизяков, Е.А. Брылевская и др. Опубл. БИ 10.10.2005.
10. Патент РФ №2287601, С22С 35/00. Способ получения цирконийсодержащей лигатуры / С.В. Александровский, В.М. Сизяков, М.Б. Гейликман и др. Опубл. БИ 20.11.2006.
11. Годняева М.М., Матов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторсульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. –302 с.
12. Комисарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эди-ториал УРСС. 2001. –512 с.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ И ПРОМЫШЛЕННОЙ СТОЧНОЙ ВОДЕ

М.И. Теремова¹, Э.А. Петраковская², А.С. Романченко³, Ф.В. Тузиков⁴,
Ю.Л. Гуревич¹, О.В. Цибина^{1,5}, Э.К. Якубайлик², Абхилаш⁶

¹Красноярский научный центр СО РАН, г. Красноярск, Россия

²Институт физики СО РАН, г. Красноярск, Россия

³Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

⁴Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия

⁵ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

⁶Национальная металлургическая лаборатория, Джамшедпур, Индия

Исследовали осаждение железа и сопутствующих тяжелых металлов из промышленной сточной воды и модельных растворов методом ферритизации, а также образование наночастиц в периодической культуре бактерий. При осаждении железа ферритизацией образуются магнитные осадки, которые могут выделяться магнитной сепарацией. При осаждении железа и примесных металлов из модельных растворов в культуре бактерий образуются наночастицы суперпарамагнитных гидроксидов железа. Определены магнитные и дисперсные характеристики осадков.

Объекты и методы

Для анализа синтеза дисперсных частиц методом ферритизации [2, 5] использовали модельные сточные воды, содержащие железо с сопутствующими марганцем, цинком и кобальтом и промышленную сточную воду предприятия по переработке цветных металлов. Промышленная сточная вода содержала железо и в виде примеси медь, никель, хром, свинец, цинк и марганец.

Влияние условий среды на преципитацию ионов металлов оценивали в экспериментах, которые ставили по матрицам планирования полного факторного эксперимента ПФЭ 2³ и ортогонального центрального композиционного плана (ОЦКП) [4]. Варьируемыми факторами были температура; соотношение концентраций двух- и трехвалентного железа $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$. Суммарная концентрация железа составляла 5 г/л в ПФЭ и 1 г/л в эксперименте ОЦКП. Сопутствующие железу металлы задавали в виде растворимых в воде солей. В ПФЭ концентрации ионов были (в мг/л): Zn – 35, Mn – 160, Ni – 380. В эксперименте ОЦКП сопутствующие элементы задавали в меньшей концентрации – 18, 80 и 190 мг/л, соответственно. Все многофакторные эксперименты, выполнявшиеся по матрицам планирования, проводили в двух вариантах: в первом источником трехвалентного иона железа служил химический реактив сернокислого железа окисного, а во втором окисное железо, полученное в результате бактериального окисления закисной формы. За критерии выхода приняты остаточные концентрации металлов в воде.

Оценку эффективности и воспроизводимости выделения железа и сопутствующих металлов в виде магнитных осадков методом ферритизации проводили на реальной (промышленной) сточной воде с флуктуирующим составом загрязнений.

Результаты многофакторных экспериментов показали существенную зависимость преципитации железа и других металлов от не идентифицированного фактора бактериального происхождения. В связи с этим в следующей серии экспериментов исследовали образование нанокристаллитов железа в культурах бактерий. Бактерии (*Pseudomonas moorei*, *Pseudomonas argentinensis*, *Delftia tsuruhatensis* и *Bacillus mucilaginosus*) культивировали в периодическом режиме (batch culture) на минеральной среде с цитратом железа в качестве единственного источника углерода и энергии, а также предшественника преципитирующего железа. Процессы проводили при перемешивании и аэрации воздухом в диапазоне температур 26–34 °С и начальном рН 6,0–6,3.

Остаточные концентрации металлов в воде после преципитации и выделения образовавшейся твердой фазы определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Состояния железа определяли по данным месбауэровской спектроскопии с источником Co^{57} (Cr). Морфологические характеристики наночастиц получали с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра S3-MICRO (Hecus, Австрия) и мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Россия). Спектры электронного парамагнитного состояния получали на спектрометре X-диапазона SE/X – 2544 с азотной приставкой.

Результаты и обсуждение

Образование гидроксидов и оксидов железа с магнитными свойствами в водных средах с железом и почвах хорошо известно [1, 6]. Это явление используется для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов, например, ферритизацией [2, 5 и др.]. Ферритизация протекает при pH среды 8–10 и температуре 60–80 °С. Отметим, что процесс имеет высокую чувствительность к температуре, pH, соотношению $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и общей концентрации железа. Пример реальной variability процесса ферритизации при очистке промышленной сточной воды представлен в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Содержание металлов в исходной сточной воде и после ферритизации

Элемент	Концентрация металлов в исходной сточной воде, мг/л						
	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Cr 3+	Ni
Пределы изменений	3840–11665	0,5–3,6	37,2–227,2	20,4–777,7	17–36,9	0,9–6,3	21,9–253,2
	Остаточные концентрации металлов, мг/л						
Пределы изменений	н. о. – 1,1	н. о. – 0,19	0,03 – 3,1	н. о. – 0,3	0,03 – 1,57	н. о. – 1,1	0,05 – 3,4
Средние значения с учетом выбросов (N=10)	0,356	0,03	0,343	0,01	0,22	0,032	0,642

Примечание: н. о. – не обнаружено (ниже чувствительности метода).

Наиболее полное осаждение было получено для свинца и меди (соответственно, в 7 и 4 из 10 опытов остаточная концентрация стала ниже порога определения). Получающаяся твердая фаза (кристаллический осадок) обладает магнитной восприимчивостью (табл. 3) и может быть выделена с помощью магнитного сепаратора.

Результаты измерений удельной намагниченности осадков, полученных при очистке промышленной сточной воды в условиях производства, приведены в табл. 2.

Технологические параметры процесса ферритизации во всех опытах были неизменными. Однако, наблюдались значительные изменения качества очистки воды и магнитных характеристик осадка. Очевидно, процесс чувствителен к точности поддержания технологических параметров. В то же время, в реальной (промышленной) сточной воде варьирует общее содержание железа и сопутствующих металлов. В ряде ситуаций существенное влияние могут оказывать присутствующие в воде органические соединения [3]. Для оценки допустимой variability температуры, pH, соотношения восстановленной и окисленной форм железа и его общего содержания проведены факторные эксперименты.

Таблица 2

Удельная намагниченность осадка

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Удельная намагниченность, Гаусс · см ³ /г	36,82	36,20	36,20	33,00	26,26	24,66	19,52	15,97	4,30

Матрица планирования и результаты факторного эксперимента по осаждению металлов из модельной сточной воды методом ферритизации представлены в табл. 1.

Таблица 3

Матрица планирования ПФЭ 2³ и результаты эксперимента

Факторы	Температура	pH	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Результаты экспериментов							
Обозначение	X ₁	X ₂	X ₃								
Единицы измерения	°C	pH	отн.ед.								
Нижний уровень (-)	60	8	0,50	Остаточная концентрация (мг/л) Начальные концентрации: Zn = 35, Mn = 160, Ni = 380, Fe _{total} = 5000							
Средний уровень (0)	65	9	0,75								
Верхний уровень (+)	70	10	1,00								
Факторы	Температура	pH	Fe ²⁺ /Fe ³⁺								
Опыты	Кодированные значения			Zn ^{ch}	Zn ^b	Mn ^{ch}	Mn ^b	Co ^{ch}	Co ^b	Fe ^{ch}	Fe ^b
1	-	-	-	0,10	н. о.	23,0	н. о.	5,70	н. о.	94,0	н. о.
2	+	-	-	0,05	0,03	15,2	н. о.	1,95	н. о.	24,6	н. о.
3	-	+	-	0,06	0,05	96,0	н. о.	25,0	н. о.	226	н. о.
4	+	+	-	0,05	0,05	86,0	н. о.	19,5	н. о.	160	н. о.
5	-	-	+	0,05	0,05	64,0	н. о.	10,0	н. о.	112	н. о.
6	+	-	+	0,12	н. о.	112	н. о.	33,0	н. о.	314	н. о.
7	-	+	+	0,03	0,03	4,16	н. о.	0,02	н. о.	н. о.	н. о.
8	+	+	+	0,05	0,03	32,0	н. о.	21,0	н. о.	360	н. о.
9	0	0	0	0,05	н. о.	15,0	н. о.	1,80	н. о.	11,6	н. о.

Примечание: индексы «ch» и «b» обозначают варианты экспериментов, в которых железо (III) использовали в виде химического реагента сульфата окисного железа и бактериально окисленного сульфата закисного железа, соответственно; н. о. – не обнаружено.

Постановка факторных экспериментов и методы обработки результатов широко описаны в литературе. Поэтому здесь приводятся только результаты проведенных экспериментов. Количественную характеристику о влиянии параметров среды дают вычисленные по данным табл. 1 уравнения регрессии вида

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$$

где Y – остаточная концентрация металла, b₀, b₁, b₂, b₃ – коэффициенты регрессии.

Для остаточной концентрации железа в варианте экспериментов Fe^{chem} уравнение имеет вид (в кодированных значениях переменных)

$$Y = 161,3 + 65 X_1 + 36,9 X_2 + 46,9 X_3$$

Наблюдаемые результаты осаждения железа в центральной точке плана (116,2 – опыт 9, вариант Fe^{chem}) существенно ниже, чем расчетные значения (b₀ = 161,3). Это означает, что степень очистки и остаточные концентрации ионов металлов в воде существенно и нелинейно зависят от условий преципитации (температуры, pH и соотношения Fe²⁺/Fe³⁺).

Другой важный вывод следует из того, что минимальные остаточные концентрации ионов металлов (менее 0,1–0,2 мг/л) достигаются в случае использования сульфата железа окисленного бактериями. Это свидетельствует о большей эффективности осаждения металлов при использовании сульфата окисного железа, полученного путем окисления его двухвалентной формы бактериями. Очевидно, это результат влияния некоего фактора бактериального происхождения. Из данных табл. 3 такие же выводы следуют для цинка, марганца и кобальта.

Для более полного представления о характере зависимости осаждения металлов от технологических параметров процесса провели эксперимент по плану ОЦКП. На рис. 1 показан результат анализа в виде поверхности отклика, построенной по данным осаждения железа и марганца.

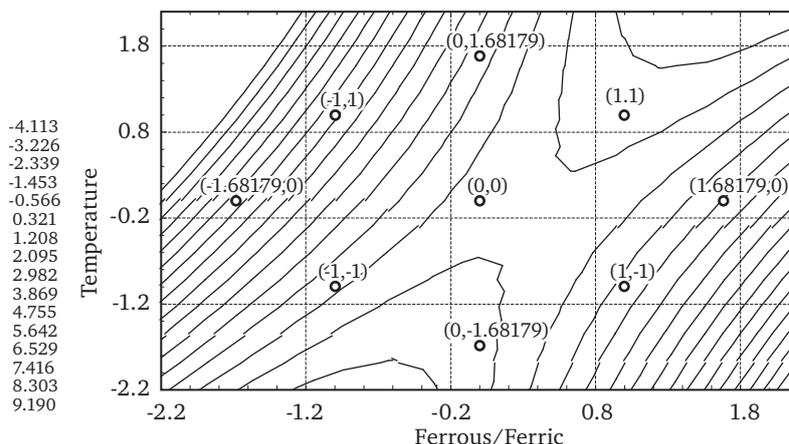


Рис. 1. Зависимость соосаждения марганца от отношения

Рис. 1 показывает высокую и неоднозначную зависимость осаждения металлов от параметров среды. В каждом конкретном случае максимальный эффект может быть получен только при строго определенных значениях названных параметров процесса. Более того, использование бактерий для получения окисного железа дало значительный эффект. Судя по микрофотографии, полученной с помощью растрового электронного микроскопа, преципитат в варианте Fe^{bio} имел поликристаллическую структуру. Размер отдельных частиц, вероятно монокристаллов, составлял 4–10 нм. Очевидно, что преципитация ионов металлов более эффективно шла в присутствии не идентифицированного фактора бактериального происхождения. С учетом этого проведены специальные эксперименты по синтезу ультрадисперсных частиц железа в культуре бактерий.

Предполагалось, что различные виды бактерий создают существенно отличающиеся условия преципитации ионов железа и сопутствующих металлов. Первоначально синтез биогенных наночастиц гидроксида железа был освоен нами в микроаэрофильной культуре капсульных бактерий *Klebsiella oxytoca* [3]. Используемые в данной работе бактерии *P. moorei*, *D. tsuruhatensis* не имеют капсулы (внеклеточного матрикса), бактерия *B. mucilaginosus* образует внеклеточное вещество повышенной вязкости (слизи), а в культуре галотолерантных бактерий *P. argentinensis* преципитация шла в среде с высокой ионной силой раствора (80 г/л NaCl).

По данным мессбауэровской спектроскопии все образцы бактериальных наночастиц представляют собой суперпарамагнитные гидроксиды железа (главным образом ферригидрит). В отличие от ферригидрита, образованного в микроаэрофильной культуре бактерий *K. oxytoca*, нанокристаллы гидроксидов железа из аэробных культур бактерий, характеризуются малой величиной изомерного сдвига (IS, nm/s в пределах 0,322–0,344) и наличием трех неэквивалентных позиций железа, различающихся величиной квадрупольного расщепления QS. В образце из культуры галотолерантной бактерий *P. argentinensis* величина изомерного сдвига культуры была выше (0,372–0,388).

Наночастицы из аэробных бактериальных культур анализировали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). По результатам анализа их радиус находится в пределах 2–20 нм. На рис. 2 показаны распределения по размерам наночастиц железа допированных цинком (сплошная линия, *P. moorei*), кобальтом (штриховая линия, *D. tsuruhatensis*) и никелем (точечная линия, *P. moorei*). Распределение наночастиц допированных никелем несколько смещено в сторону меньших размеров относительно двух других образцов, которые практически совпадают.

В то же время, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) выделяются 3 типа изображений – мелкие, средние и крупные частицы, размеры которых многократно превышают регистрируемые методом МУРР частицы радиусом 2–4 нм. Например, на рис. 3 показано характерное изображение наночастиц с размерами порядка (60–90) × (30–50) нм. В образцах гидроксида железа допированных кобальтом наблюдаются мелкие частицы, вытянутой формы с поперечными размерами (120–160) × (50–70) нм и крупные сферические диаметром около 300 нм. Очевидно, наблюдаемые на АСМ частицы представляют собой агрегаты наноразмерных монокристаллов.

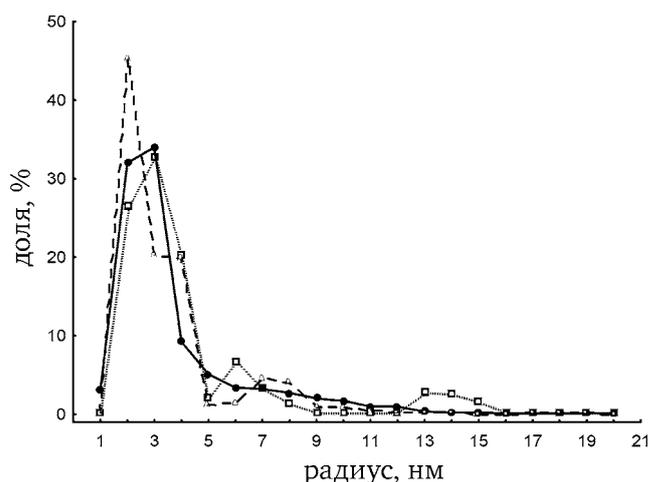


Рис. 2. Распределение наночастиц по размеру (пояснения в тексте)

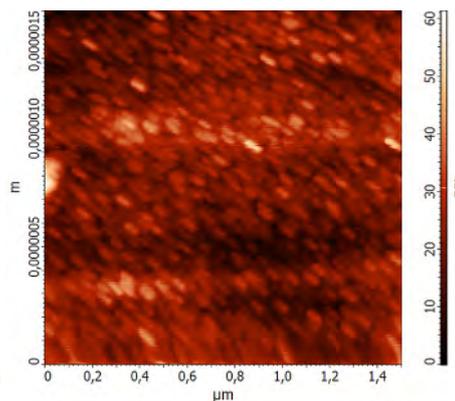


Рис. 3. Изображение ультратонких частиц гидроксида железа, осажденных на пиррографите (изображение в полуконтактной моде)

Анализ спектров электронного парамагнитного резонанса показал, что материал, полученный в культурах аэробных бактерий, обладает суперпарамагнитными свойствами. При понижении температуры снижается резонансное поле и уширяется линия, что соответствует блокировке магнитного момента частицы, g -фактор – 2,02 соответствует частицам железа. Материал, полученный при допировании никелем, содержит кластеры никеля и железо-никелевые частицы, с преобладанием железа. Количество никеля в последних незначительное, что приводит к небольшому смещению резонансного поля, но заметному уширению линии. При допировании кобальтом образуются частицы с выраженной магнитокристаллической анизотропией.

В целом, по морфологическим характеристикам и мессбауэровским спектрам получаемые в аэробных культурах бактерий наночастицы на основе железа относительно однородны и процесс получения наночастиц воспроизводим. В ряде экспериментов установлено, что они обладают каталитическими и сорбционными свойствами и высокой биологической активностью. В связи с этим в дальнейшем представляет интерес оценить значимость наблюдаемых различий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10–08–01278-а. Авторы благодарят за помощь в проведении экспериментов и ценные замечания П. П. Пустошилова, Н. М. Кучина, О. А. Баякова, А. П. Пузыря и Лобову Т. И.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабанин В. Ф., Трухин В. И., Карпачевский Л. О., Иванов А. В., Морозов В. В. Магнетизм почв. Изд-во: ЯГТУ, 1995, 216 с.
2. Радовенчик В. М., Шутько А. П., Гомеля Н. Д. Водоочистка с использованием магнитных полей//Химия и технология воды.-1995.-17,№ 3.-С. 275–301.
3. Столяр С. В., Баяков О. А., Гуревич Ю. Л., Ладыгина В. П., Исхаков Р. С., Пустошилов П. П. Мессбауэровские исследования бактериального ферригидрита//Неорганические материалы, 2007, 43, № 6, С. 725–728.
4. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973. – 957 с.
5. Barrado E., Prieto F., Vega M., Fernandez-Polanco F. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation//Wat. Res. 1995. V.32. No. 10. P. 3055–3061.
6. Ferris F. G., Fyfe W. S., Beveridge T. J. Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal contaminated lake sediment//Chem. Geol., (1987, V. 63, P. 225–232.

АВТОКЛАВНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ НИЗКОСОРТНЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А.Я. Бодуэн, Б.С. Иванов, М.А. Перфильева

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

Одной из самых сложных научно-технических задач при обогащении руд является решение проблемы комплексного использования медно-цинковых руд месторождений Урала, Восточного Казахстана и Северного Кавказа. [1–3].

В настоящее время при переработке медно-цинковых руд на обогатительных фабриках Урала получают селективные медные, цинковые и, частично, пиритные концентраты. Однако, в силу чрезвычайно сложного физико-химического характера руд, получение из них высококачественных селективных концентратов, с высокими показателями извлечения, удается далеко не всегда.

Коэффициент комплексности использования медно-цинкового сырья примерно на 20% ниже, чем при переработке медного или свинцово-цинкового сырья.

Только на одной обогатительной фабрике Урала ежегодные потери цинка с медными концентратами составляют примерно 12–15% от общих потерь, что приблизительно равно 15 тыс. т/год. К тому же соединения цинка негативно влияют на протекание основного металлургического процесса – получения меди.

Одним из эффективных способов прямого вскрытия, обеспечивающих высокие показатели извлечения при переработке даже низкосортного медно-цинкового сырья, является автоклавное выщелачивание.

Основная часть

Исследования методов автоклавного выщелачивания проводились много лет в ведущих научных институтах страны: Уральском политехническом институте, Гинцветмете, Гипроникеле, ИМЕТе им. А. А. Байкова, ВНИИ Цветмете и др. Были исследованы следующие автоклавные методы: содовое выщелачивания, аммиачное выщелачивания, серноокисное выщелачивания, нейтральное выщелачивания медно-цинковых промпродуктов [2–7].

Из рассмотренных вариантов автоклавного вскрытия наибольший интерес представляет нейтральный метод выщелачивания, как наиболее эффективный, позволяющий осуществить селективное разделение меди и цинка при переработке сульфидных медно-цинковых полиметаллических концентратов в одном аппарате и за один технологический процесс; данная технология характеризуется малой материалоемкостью и энергоемкостью.

Технология гидрометаллургической переработки медно-цинковых продуктов разрабатывается к каждому конкретному образцу, так как она значительно зависит от соотношения меди к цинку в нем, что ведет к существенным изменениям параметров основных операций.

Из литературы известно, что 95–96% цинка и около 10–15% меди переходит в раствор при выщелачивании медно-цинкового концентрата при 185–200 °С, 0,3–0,5 МПа P_{O_2} . Но это относится к концентрату, содержащему около 20% цинка и 9% меди. Там же указано, что показатели по селективности выщелачивания цинка снижаются, когда соотношение цинк/медь в концентрате падает ниже 2,0.

В пробе медного концентрата Учалинского ГОКа это соотношение равно примерно 0,2. Учитывая это обстоятельство, были выбраны условия выщелачивания медного концентрата. Которые были проверены в лабораторных условиях, а затем и в опытно-промышленном масштабе.

Разработанная технологическая схема включает в себя следующие основные операции:

- 1) приготовление пульпы медного концентрата определенного Ж:Т и загрузка ее в автоклав;
- 2) автоклавное выщелачивание цинка из медного концентрата с подачей кислородо-воздушной смеси (КВС) при температуре выше 180 °С и гидротермальное осаждение меди из полученного цинкового раствора;
- 3) разделение жидкой и твердой фаз с получением высококачественного медного концентрата – 2 и загрязненного цинкового раствора;
- 4) очистка цинкового раствора от железа с получением железо-гипсового осадка;
- 5) промежуточная нейтрализация раствора с выводом гипсового кека;
- 6) осаждение гипсо-гидратного кека, содержащего цинк, кадмий и медь.

На рисунке 1 приведена технологическая схема автоклавного химического обогащения низкосортного сульфидного медного концентрата.

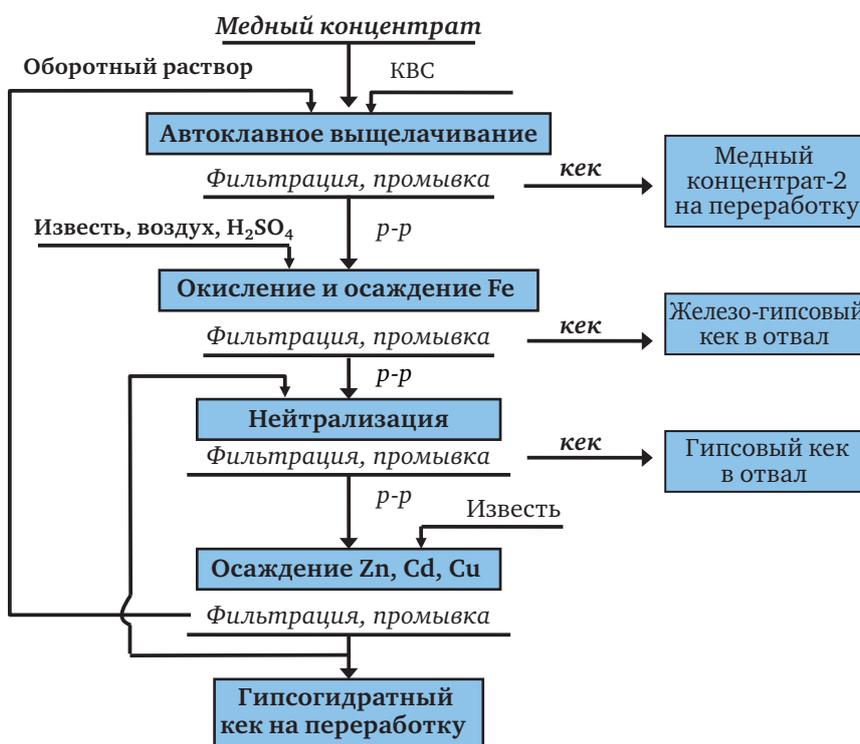


Рис. 1. Технологическая схема автоклавного химического обогащения низкосортного сульфидного медного концентрата

В качестве исходного сырья использовалась проба медного концентрата следующего состава, (табл. 1):

Таблица 1

Химический состав пробы

Наименование продукта	Содержание, %								
	Cu	Zn	S	Fe	Pb	Sb	Cd	Au*	Ag*
Медный концентрат (исходный продукт)	18,22	3,3	38,7	43,14	1,577	0,072	0,011	4,8	83,8

* содержание в г/т

По данным рентгенофазового и петрографического анализов в пробе представлены следующие основные минералы: халькопирит CuFeS_2 , сфалерит ZnS , пирит FeS_2 .

Ситовой анализ медного концентрата показал следующее распределение по классам крупности табл. 2.

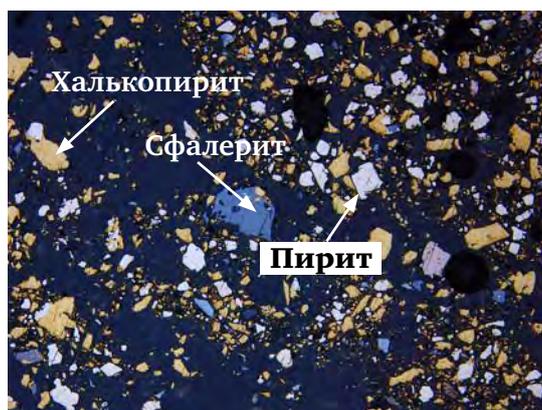


Рис. 2. Исходный медный концентрат. Отраженный свет. Увеличение 200^x

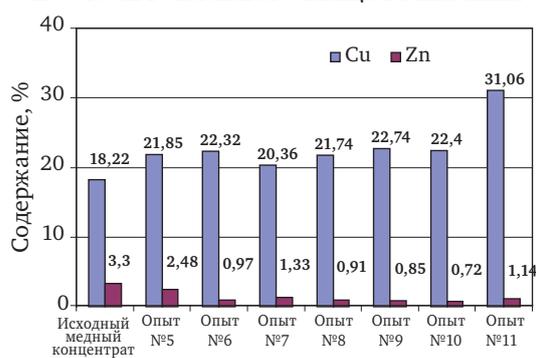
Таблица 2

Ситовая характеристика медного концентрата (исходного продукта для выщелачивания)

Класс крупности,	Выход, γ	
	г	%
+74	1,27	0,66
+44	3,72	1,93
-44	188,01	97,41
Итого:	193,0	100,0

Операция автоклавного химического обогащения проводилась в условиях выщелачивания медного концентрата при температуре 190 °С и при давлении кислорода 0,3–0,5 МПа, в течение 1 часа, затем, прекращалась подача кислорода, и осуществлялось гидротермальное осаждение меди. В результате проведения этой операции содержание меди в концентрате – 2 увеличивалось, преимущественно за счет перехода в раствор значительной части железа. Результаты операции представлены на графиках.

Содержание Cu и Zn в исходном медном концентрате и в кеке после автоклавного выщелачивания



Содержание Cu, Zn и Fe в растворах после автоклавного выщелачивания

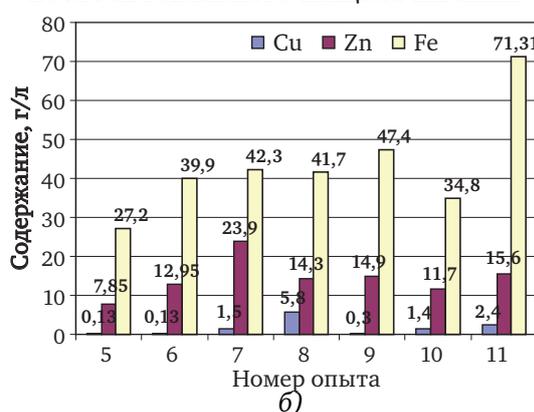


Рис. 3. Результаты операции автоклавного обогащения медного концентрат
а) содержание основных компонентов в исходном и обогащенном концентратах;
б) содержание основных компонентов в растворе автоклавного выщелачивания

Операция очистки растворов от железа

В результате окислительного автоклавного выщелачивания медного концентрата и гидротермального осаждения меди, практически все перешедшее в раствор железо находится в двухвалентной форме. Для очистки цинксодержащего раствора от железа, необходимо перевести последнее в трехвалентное состояние и тогда его можно выделить из раствора в виде гидросульфатов различной модификации.

В данной технологии был использован способ [8, 9] окисления ферро-ионов в растворе воздухом или кислородом с получением легкофильтруемых кристаллических осадков сложных гидроксосульфатов железа, с которыми из растворов полностью удалились мышьяк и сурьма.

Таким образом, операция очистки от железа направлена на решение следующих задач:

– получение цинкового раствора пригодного для дальнейшего использования с целью выделения ценных компонентов;

– удаление сурьмы и мышьяка из раствора.

Полученный железистый кек может использоваться в составе закладочных смесей выработанных пространств в шахтах [10, 11].

Операция промежуточной нейтрализации

Предназначена для нейтрализации избыточной кислоты и производится свежеосажденными гидратами цветных металлов. В результате этой операции избыточная кислота выводится в отвал в виде гипсового кека.

Операция осаждения Zn, Cd, Cu

Предназначена для осаждения сульфатов цветных металлов в виде гидрооксидов. В результате получается гипсо-гидратный кек, который частично используется на стадии промежуточной нейтрализации, а остальная его часть является товарной продукцией, которая направляется на дальнейшую переработку в цинковое производство.

Выводы

1. Операция автоклавного химического обогащения позволяет получить из низкосортного медного концентрата, концентрат повышенного качества и цинк-кадмийсодержащий раствор.

2. Цинк-кадмийсодержащий раствор может быть переработан с получением товарной продукции.

3. В результате реализации данной технологии возможно получение дополнительной прибыли за счет повышения комплексности использования сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Снурников А. П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М: – Металлургия, 1977.

2. Набойченко С. С. Автоклавная переработка медно-цинковых и цинковых концентратов. М: – Металлургия, 1989.

3. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов./Набойченко С.С Ни. Л. П., Шнеерсон Я. П. Чугаев Л. В., Екатеринбург, 2002, с 535–569.

4. Набойченко С. С., Худяков И. Ф. Особенности гидротермального взаимодействия сульфидных минералов с сульфатом меди//Цветные металлы. – 1981. – № 8. С.-19–23.

5. Шнеерсон Я. П., Иванова Н. Ф. Применение автоклавных методов для рафинирования труднообогатимых медных полиметаллических концентратов//цветные металлы. – 2003. – № 7. – С. 63–67.

6. А. С. 1788050 А1 кл. С22 В3/04/С22 В 15.01.93 бюлл. № 2. Способ переработки сульфидных медно-цинковых полиметаллических концентратов./В. И. Горячкин, Н. В. Серова, Э. М. Тимошенко, С. С. Набойченко и др.

7. Химическое обогащение коллективных медно-цинковых концентратов/Серова Н. В., Горячкин В. И., Резниченко В. А. и др.//Металлы. – 2000. – № 3 – С. 28–34.

8. Гусар Л. С. разработка технологии совместной гидрометаллургической переработки цинковых кеков и возгонов с извлечением редких металлов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М., 1976–147 с.

9. А. С. 468522 СССР./Л. С. Гусар, В. И. Мальцев, Н. Н. Хан.

10. Патент № 830824.

11. Патент № 2001118530.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ

Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин

ГОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет»,
г. Иркутск, Россия

Второй по распространенности элемент на Земле после кислорода – это кремний. Кремний – удивительный элемент, обладающий уникальными свойствами и находящий применение в различных областях промышленности.

Основные области применения кремния в мире (почти 80%) традиционны: это лигатура при производстве гаммы специальных сталей (электротехнических, жаростойких, конструкционных, коррозионно-стойких и др.) и различных сплавов (силумины, кремнистые бронзы и т.д.). Значительная часть кремния и его сплавов применяется в черной металлургии как весьма эффективный раскислитель сталей. Кремний используют для производства карбида кремния (карбидокремниевые огнеупоры, абразивы на основе карбида кремния); широкого спектра кремнийорганических соединений. Опережающими темпами (> 8% прироста в год) растет применение чистого кремния и его соединений в химической промышленности. В последние десятилетия США и другие развитые страны быстро развивают технологии производства целого ряда силиконовых (кремнийорганических) материалов, применяемых в производстве пластмасс, лакокрасочной продукции, смазок и т.п. [1].

На крупнейшем в России предприятии ЗАО «Кремний» (г. Шелехов), производящем кремний металлургических марок, для повышения качества продукции внедрено (наиболее эффективное для очистки от кальция и алюминия) флюсокислородное рафинирование расплава в ковше продувкой воздухом.

В связи с повышением требований потребителей к качеству кремния необходимо использовать новые и совершенствовать существующие методы его рафинирования, которые позволили бы расширить сферу применения кремния металлургических марок. Нами были проведены исследования в области гидрометаллургического рафинирования кремния. Объектом исследований явился рафинированный кремний с ЗАО «Кремний» (результаты химического методом масс-спектрометрии и гранулометрического (на лазерном анализаторе размера частиц «Анализетте 22») анализов представлен в табл. 1, 2).

Химический состав исходного кремния

Таблица 1

Примесь	B	Mg	Al	P	Ca	Ti	V	Cr
Среднее содержание, 10 ⁻⁴ %	37	150	2647	38	533	448	67	33
Примесь	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Zr	
Среднее содержание, 10 ⁻⁴ %	126	5125	4	55	23	0,5	145	

Гранулометрический состав кремния

Таблица 2

Крупность кремния, мкм	Выход класса, %
-160+150	0,12
-150+120	1,33
-120+100	1,9
-100+74	5,12
-74+45	13,04
-45+20	24,89
-20+10	16,01
-10+5	12,89
-5+1	20,28
-1	4,42
Итого	100

Для определения влияния различных факторов на процесс выщелачивания и поиска оптимальных условий был проведен расчет уравнений модели методом математического планирования экспериментов.

Известно, что скорость выщелачивания зависит от продолжительности, концентрации реагента, интенсивности перемешивания, соотношения жидкой и твердой фаз, крупности материала [2].

Для наших исследований в качестве растворителя использовался раствор соляной кислоты различной концентрации, масс. %: 5, 10, 15. Перемешивание проводилось двухлопастной механической мешалкой. Частоту вращения мешалки изменяли: 25, 50, 75 об/мин. Отношение Ж:Т по практическим данным и технологическим соображениям было принято взять равным Ж:Т=4:1.

Очевидно, что крупность материала влияет на процесс выщелачивания, поэтому был выбран для опытов измельченный кремний одного крупности –160 мкм.

Выщелачивание навески измельченного кремния массой 20 г. проводилось соляной кислотой при механическом перемешивании. В наших экспериментах в качестве параметров варьирования (факторов варьирования) были выбраны: продолжительность выщелачивания, концентрация реагента и интенсивность перемешивания.

Опыты по переводу примесных элементов в раствор проведены в соответствии с матрицей планирования эксперимента (табл. 3). Результаты опытов (у) представлены как содержание примеси в растворе [3].

Таблица 3

Матрица планирования 2³ эксперимента и результаты выщелачивания кремниевого порошка

Опыт	X ₁		X ₂		X ₃		У					
	τ, мин	C _{НСЛ} , %	ν, об/мин	Содержание примеси в растворе, мкг/см ³								
				Fe	Cu	Pb	Zn	Co	Bi			
1	-1	20	-1	5	-1	25	170,057	0,544	0,039	0,185	0,085	0,180
2	-1	20	-1	5	1	75	135,700	0,537	0,052	0,200	0,062	0,142
3	-1	20	1	15	-1	25	202,300	0,880	0,034	0,222	0,121	0,248
4	-1	20	1	15	1	75	167,067	0,813	0,050	0,263	0,088	0,126
5	1	120	-1	5	-1	25	462,946	1,746	0,059	0,365	0,247	0,324
6	1	120	-1	5	1	75	320,300	1,267	0,080	0,439	0,178	0,262
7	1	120	1	15	-1	25	622,678	3,672	0,051	0,478	0,332	0,449
8	1	120	1	15	1	75	570,713	2,410	0,078	0,607	0,273	0,429

После проведения выщелачивания пульпа фильтровалась от раствора на вакуум-фильтре. Фильтрат направлялся на атомно-абсорбционный анализ для определения концентраций Fe, Cu, Pb, Zn, Co, Bi. Кек промывался деионизированной водой и высушивался в сушильном шкафу. Пробы рафинированного кремния проанализированы на содержание основных примесных элементов в нем (метод анализа: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) (табл. 4).

Таблица 4

Химический состав кремния после рафинирования

Проба	Среднее содержание, 10 ⁻⁴ %															
	B	Mg	Al	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Zr	ИТОГО
0	37	150	2647	38	533	448	67	33	126	5125	4	55	23	0,5	145	9411,50
1	29	6,7	1778	27	143	350	58	29	93	3969	3,6	49	11,7	0,44	112	6659,44
2	25	7,7	1825	28	148	356	57	29	102	4162	3,8	51	12,1	0,48	117	6924,08
3	28	4,6	1625	23	121	322	55	26	101	3845	3,5	45	10,2	0,56	112	6321,86
4	30	6,2	1690	25	134	343	56	28	99	3819	3,5	46	10,2	0,46	112	6402,36
5	29	5,9	1519	25	130	334	55	31	109	4506	3,6	46	12,6	0,47	108	6914,57
6	28	5,3	1724	26	134	350	58	28	97	3996	3,7	47	11,3	0,42	117	6625,72
7	25	6,0	1339	24	132	319	53	28	107	3764	3,1	39	9,5	0,54	105	5994,14
8	31	6,8	1503	23	137	344	55	27	92	3558	3,3	41	9,0	0,46	110	5940,56

Полученные уравнения математической модели представлены в табл. 5. [4].

Таблица 5

Уравнения математической модели

Примесь	Уравнения математической модели
Fe	$y = 331 + 163x_1 + 59x_2 - 33x_3 + 43x_1x_2 - 16x_1x_3 + 11x_2x_3 + 11x_1x_2x_3$
Cu	$y = 1,48 + 0,79x_1 + 0,46x_2 - 0,23x_3 + 0,31x_1x_2 - 0,21x_1x_3 - 0,11x_2x_3 - 0,09x_1x_2x_3$
Pb	$y = 0,0554 + 0,0116x_1 - 0,0021x_2 + 0,0096x_3 + 0,0024x_1x_3 + 0,0011x_2x_3$
Zn	$y = 0,345 + 0,127x_1 + 0,048x_2 + 0,032x_3 + 0,023x_1x_2 + 0,018x_1x_3 + 0,01x_2x_3 + 0,004x_1x_2x_3$
Co	$y = 0,173 + 0,084x_1 + 0,030x_2 - 0,023x_3 + 0,015x_1x_2 - 0,009x_1x_3$
Bi	$y = 0,270 + 0,096x_1 + 0,043x_2 - 0,03x_3 + 0,03x_1x_2 + 0,01x_1x_3 - 0,005x_2x_3 + 0,016x_1x_2x_3$

Как показали результаты обработки экспериментальных данных, продолжительность выщелачивания оказывает наибольшее влияние на переход в раствор всех рассматриваемых примесей; в большей степени продолжительность влияет на переход в раствор ионов железа, цинка и висмута, относительно меньшее влияние данный фактор оказывает на переход в раствор иона свинца.

Концентрация соляной кислоты также оказывает положительное влияние на переход всех рассматриваемых примесей в раствор, кроме ионов свинца.

Увеличение интенсивности перемешивания не оказывает влияния на переход в раствор примесей Fe, Cu, Co, Bi. Однако концентрации примесей Pb и Zn в растворе возрастает, что свидетельствует о диффузионной области протекания процесса.

Работа выполнена при поддержке проектов № 2.1.2/11036 в рамках аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)»

ЛИТЕРАТУРА

1. Немчинова Н. В., Клёц В. Э. Кремний: свойства, получение, применение: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. 272 с.
2. Леонов С. Б., Минеев Г. Г., Жучков И. А. Гидрометаллургия. Ч. 1. Рудоподготовка и выщелачивание: учебник для вузов/Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1998. 703 с.
3. Немчинова Н. В., Тютрин А. А., Клёц В. Э. Выбор оптимальных параметров гидрометаллургической очистки кремния // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: материалы Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием (21–22 апр. 2011 г., г. Иркутск). Иркутск, 2011. С. 30–31.
4. Большов Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 308 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И ЛАНТАНОИДОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова, С.В. Жуков, Д.С. Луцкий

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Исследована экстракция железа (III) из нитратных сред. Изучено влияние pH равновесной водной фазы на коэффициент распределения железа (III) при экстракции олеиновой и нафтеновой кислотами. Определены условия отделения железа (III) от редкоземельных металлов.

Перспективными источниками редкоземельных металлов являются эвдиалитовые руды Кольского полуострова. На ОАО «Северные металлы» получают эвдиалитовые концентраты. Эвдиалитовые концентраты характеризуются низким содержанием РЗМ, в состав концентрата входят, мас%: 9,0 ZrO₂; 0,9 Nb₂O₅; 1,5–2,0 Ln₂O₃; 45,8 SiO₂; 4,0 Fe_{общ}. Их достоинство заключается в одновременном присутствии как иттриевых так и цериевых земель и возможности кислотного выщелачивания. С применением солянокислотного [1–3] и сернокислотного [4,5] способов вскрытия эвдиалитовых концентратов традиционные экстрагенты, такие как трибутилфосфат, неэффективны, поэтому изучается экстракция РЗМ и сопутствующих элементов карбонными кислотами.

Экстракция редкоземельных металлов олеиновой и нафтеновой кислотами изучена в работах [6, 7]. Данное исследование посвящено изучению разделения редкоземельных металлов и сопутствующего им железа.

Экспериментальная часть проведена с модельным водным раствором с концентрацией по железу (III) ~ 0,013 моль · кг⁻¹. В качестве экстрагента использовался 0,5 М растворы олеиновой и нафтеновой кислот в о-ксилоле. Перемешивание фаз осуществлялось в лабораторном экстракторе в течение 15 минут при температуре 25 °С.

Концентрацию железа в равновесной водной фазе и в исходном растворе определяли фотометрическим методом с роданидом калия на фотоколориметре марки КФК-3 [8].

Содержание железа в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом соотношения масс фаз.

$$C_{org} = (C_0 - C_{aq}) \frac{V_{aq} \cdot \rho_{aq}}{V_{org} \cdot \rho_{org}}, \quad (1)$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесные концентрации ионов металла в органической и водной фазах соответственно, моль · кг⁻¹; C_0 – исходное содержание железа в водной фазе, моль · кг⁻¹; $V_{aq} \cdot \rho_{aq} / V_{org} \cdot \rho_{org}$ – соотношение масс водной и органической фаз, которое в опытах составляло 10:1; ρ_{aq} и ρ_{org} – плотности водной и органической фаз, плотность органической фазы $0,86 \pm 0,01$ г · см⁻³ согласно пикнометрическому определению.

Коэффициент распределения вычисляли по формуле:

$$D = C_{org} / C_{aq}. \quad (2)$$

Степень извлечения вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{aq}^0 - C_{aq}^{равн}}{C_{aq}^0} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Коэффициент разделения рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{D_{Fe}}{D_{Ln}}. \quad (4)$$

В результате экспериментов получены зависимости коэффициента распределения железа от pH и концентрации экстрагента. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Результаты исследования экстракции железа (III) 0,5 М раствором
олеиновой кислоты в о-ксилоле ($C_0 = 0,013$ моль · кг⁻¹)**

pH	$(C_{Fe})_{aq}$, моль · кг ⁻¹	$(C_{Fe})_{org}$, моль · кг ⁻¹	D
1,8	0,011	0,031	2,88
2	0,011	0,033	3,06
2,2	0,011	0,034	3,25
2,4	0,010	0,038	3,67
2,8	0,010	0,041	4,04
3,2	0,0098	0,045	4,64
3,6	0,0091	0,049	5,39
4	0,0068	0,076	11,3
4,45	0,0025	0,128	51,1
4,8	0,0012	0,150	124
5,3	0,00044	0,179	403
5,5	0,00032	0,180	560

Экспериментальная зависимость степени извлечения железа от величины равновесного pH при экстракции олеиновой кислотой представлена на рисунке 1. До pH = 4,0 извлечение железа в органическую фазу незначительно. При дальнейшем увеличении pH степень извлечения резко возрастает.

Зависимость коэффициента разделения железа и РЗМ от pH при экстракции раствором олеиновой кислоты представлена на рис. 2.

Таблица 2

**Коэффициенты распределения железа и лантаноидов при различных значениях
pH равновесной водной фазы (экстракция раствором олеиновой кислоты)**

pH	D_{Fe}	D_Y	D_{Ce}	D_{La}	D_{Er}	D_{Sm}	$\beta_{Fe/Y}$	$\beta_{Fe/Ce}$	$\beta_{Fe/La}$	$\beta_{Fe/Er}$	$\beta_{Fe/Sm}$
3	4,44	0,7	0,65	0,64	3,0	1,90	6,34	6,83	6,95	1,48	2,33
4	15,74	0,8	5,81	0,42	5,0	2,05	20,99	2,71	37,78	3,15	7,68
4,5	51,13	38,2	19,7	0,53	8,0	2,05	1,34	2,60	97,14	6,39	24,96
5	202,78	21,0	98,89	2,00	20,0	12,73	9,66	2,05	101,39	10,14	15,93
5,5	560,03	80,0	235	26,36	32,0	47,51	7,00	2,38	21,24	17,50	11,79

Таким образом, можно эффективно разделять железо и лантан в интервале pH 4,5–5,0 олеиновой кислотой. В значительной степени можно отделить железо от самария при pH = 4,5. Эрбий, иттрий отделяются от железа в меньшей степени, чем лантан и самарий.

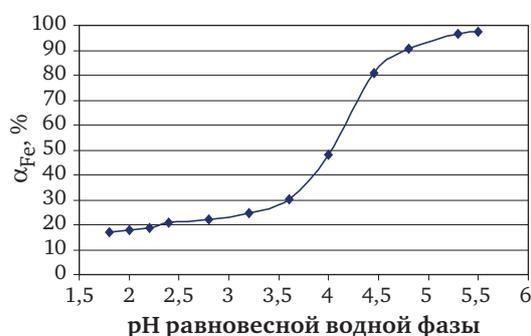


Рис. 1. Зависимость степени извлечения железа (III) при экстракции раствором олеиновой кислоты

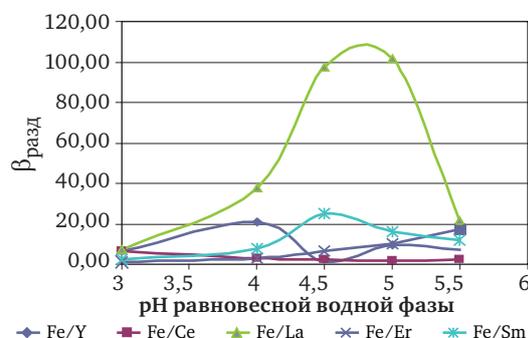


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения железа (III) и РЗМ от pH равновесной водной фазы при экстракции раствором олеиновой кислоты

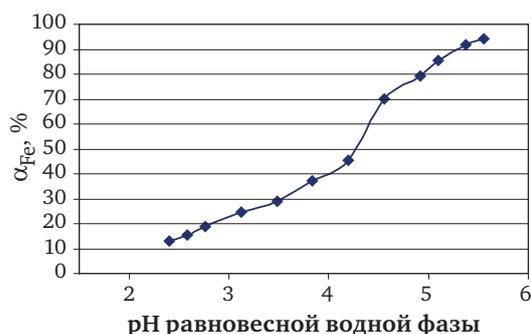


Рис. 3. Зависимость степени извлечения железа (III) при экстракции раствором нафтеновой кислоты

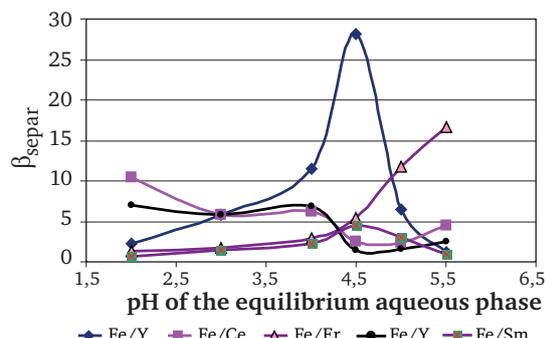


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения железа (III) и РЗМ от pH равновесной водной фазы при экстракции раствором нафтеновой кислоты

При экстракции железа (III) раствором нафтеновой кислоты в о-ксилоле получены зависимости коэффициента распределения от pH равновесной водной фазы. Данные представлены в таблице 3. Экспериментальная зависимость степени извлечения железа от величины равновесного pH при экстракции нафтеновой кислотой представлена на рисунке 3.

Таблица 3

Результаты исследования экстракции железа (III) 0,5 М раствором нафтеновой кислоты в о-ксилоле ($C_0 = 0,013$ моль · кг⁻¹)

pH	$(C_{Fe})_{aq}, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	$(C_{Fe})_{org}, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	D
2	0,0113	0,0232	2,05
2,2	0,0110	0,0274	2,48
2,8	0,0098	0,0448	4,55
3,2	0,0092	0,0531	5,74
3,6	0,0082	0,0685	8,39
4	0,0071	0,0838	11,9
4,4	0,0039	0,1218	31,2
5	0,0019	0,1490	79,3
5,3	0,0010	0,1603	153
5,5	0,0008	0,1640	211

Зависимость коэффициента распределения железа и РЗМ от pH при экстракции раствором нафтеновой кислоты представлена на рис. 4.

Таблица 4

Коэффициенты распределения железа и лантаноидов при различных значениях pH равновесной водной фазы (экстракция раствором нафтеновой кислоты)

pH	D_{Fe}	D_{La}	D_{Ce}	D_Y	D_{Sm}	D_{Er}	$\beta_{Fe/La}$	$\beta_{Fe/Ce}$	$\beta_{Fe/Y}$	$\beta_{Fe/Er}$	$\beta_{Fe/Sm}$
2,0	2,05	1,00	0,2	0,3	4,83	2,0	2,05	10,25	6,83	1,02	0,42
3,0	5,63	1,00	1,0	1,0	4,83	4,0	5,63	5,63	5,63	1,41	1,17
4,0	11,9	1,05	2,0	1,8	5,79	4,4	11,3	5,95	6,61	2,7	2,06
4,5	31,2	1,11	13,7	26,0	7,37	6,0	28,1	2,28	1,2	5,2	4,23
5,0	79,3	12,73	37,6	62,0	28,59	6,8	6,23	2,11	1,28	11,6	2,77
5,5	211,0	240,00	50,0	95,0	293,90	12,7	0,88	4,22	2,22	16,6	0,72

При экстракции раствором нафтеновой кислоты можно достаточно эффективно разделить железо и лантан при pH = 4,5, а также железо и эрбий в интервале pH = 5,0–5,5. Возможно разделение железа и иттрия в интервале pH = 2,0–4,0. При pH = 2 можно отделить железо от церия, однако потребуется более одной ступени экстракции, так как извлечение железа в органическую фазу незначительно (12,9%).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Захаров, Н. Б. Воскобойников, Скиба Г. С. и др. // Записки Горного института, 2005. Т. 164. С. 102–105.
2. В. Н. Лебедев, В. А. Маслобоев // Химическая технология. 2003. № 3. С. 26–30.
3. В. Н. Лебедев, А. В. Руденко // Химическая технология. 2003. № 1. С. 26–29.
4. М. А. Коленкова, О. М. Яшникова, В. А. Сажина, Т. И. Романцева. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗЭ из эвдиалитового концентрата. // Известия вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1.
5. В. И. Захаров, В. А. Маслобоев, Н. Л. Пономарев. Сернокислотное разложение эвдиалитового концентрата и переработка полученных растворов. Химическая технология редких металлов и минерального сырья. Апатиты: КНЦ АН СССР. 1986 г. С. 8–12.
6. Д. Э. Чиркст, Т. Е. Литвинова, В. С. Старшинова, Г. С. Роцин. Экстракция церия (III) олеиновой кислотой из нитратных сред // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 2 С. 187–190.
7. Л. А. Воропанова, В. Н. Яковлев // Записки Горного института. 2005, Т. 164. С. 63–65.
8. Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеев. Основы аналитической химии Т. 1. М.: Высшая школа. 1999. 844 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦЕРИЯ (III) РАСТВОРАМИ ОЛЕИНОВОЙ И НАФТЕНОВОЙ КИСЛОТ

Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачева, Т.Е. Литвинова, Д.С. Луцкий, В.А. Луцкая

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

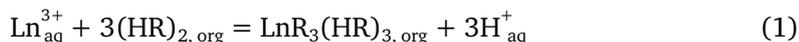
Методом термодинамического моделирования определены эффективные константы образования нафтената и олеата церия (III). Определена стехиометрия реакции экстракции при стехиометрическом расходе карбоновой кислоты и pH, близком к pH гидратообразования.

Экстракционное разделение лантаноидов с применением известных технологий, основанных на использовании трибутилфосфата или Д2ЭГФК, обычно включают стадию окисления церия до четырехвалентного состояния. При переработке техногенного бедного минерального сырья актуальной задачей является сокращение стадий разделения РЗМ и номенклатуры оборудования. Применимость карбоновых кислот для выделения катионов РЗМ из нитратных сред отмечена в работах [1–14]. Повышение экономической эффективности практического применения и требования экологической безопасности требует использования минимально возможного количества экстрагента, что отмечалось еще в работах [12–14].

Данная работа направлена на изучение поведения церия в трехвалентном состоянии по отношению к некоторым карбоновым кислотам и описанию экстракционных равновесий при стехиометрическом расходе экстрагента, в диапазоне pH, близком к pH гидратообразования.

Экстракция осуществлялась из нитратных растворов для обеспечения минимального влияния комплексообразования в водной фазе. Раствор нитрата церия (III) концентрацией 0,01 М (что соответствует его содержанию в растворах кислотного разложения низко концентрированного сырья) приготавливались разведением 0,1 М раствора, который в свою очередь получен растворением навески нитрата церия марки х.ч. в дистиллированной воде. Молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты составила 282,5 г/моль. Средняя константа диссоциации характеризовалась величиной $pK_d = 5,1$ [15]; молярная масса исследованной фракции олеиновой кислоты составила 282,5 г/моль. Брутто-формула – $C_{18}H_{34}O_2$. Средняя константа диссоциации характеризовалась величиной $pK_d = 5,9$ [15]. Растворы необходимой концентрации готовились разбавлением рассчитанной аликвоты карбоновой кислоты в о-ксилоле марки «х.ч.». Точную концентрацию растворов карбоновых кислот устанавливали методом титрования 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина.

При экспериментальном исследовании экстракции поддерживалось молярное отношение карбоновая кислота – катион РЗМ, близкое к стехиометрическому в соответствии с известным из литературных данных уравнением



Контакт фаз осуществлялся в термостатированной ячейке при помощи перемешивающего устройства ES-8300 (производства «Экрос»). Время контакта фаз составляло 20 мин. Разделение фаз проводилось на делительной воронке. Продолжительность разделения фаз составляла не более 15 мин. Было изучено влияние равновесного pH водной фазы при постоянстве концентрации нафтеновой кислоты в органической фазе (0,5 М) и влияние концентрации экстрагента при постоянном pH = 5. Необходимое значение pH задавалось введением в систему раствора гидроксида натрия. Во всех сериях экспериментов поддерживалась постоянная ионная сила раствора путем добавления 1 М нитрата натрия.

Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH метра марки pH-150 М с комбинированным электродом. Определение концентрации РЗМ в исходной и рав-

новесной водной фазе было выполнено фотометрическим методом в присутствии индикатора арсеназо (III) [16].

Содержание церия (III) в органической фазе определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов фаз.

$$C_{org} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{\alpha}, \quad (2)$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесное содержание церия (III) в органической и водной фазах соответственно, моль/л; C_0 – исходное содержание РЗМ в водной фазе, моль/л; α – отношение объемов органической V_{org} и водной V_{aq} фаз; в условиях эксперимента $\alpha = 0,1$.

Коэффициент распределения вычисляли по уравнению:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}. \quad (3)$$

Зависимости извлечения церия (III) от pH получены при концентрации экстрагента 0,5 М для диапазона pH = 3–5,5 (рис. 1). Влияние концентрации экстрагента на извлечение церия (III) в органическую фазу изучено при pH = 5 и диапазоне концентраций экстрагента 0,1 – 0,5 моль/л (рис. 2). При более низком значении pH водной фазы степень извлечения РЗМ не превышает 5 %. При более высоких pH резкое увеличение вязкости органической фазы делает процесс экстракции затруднительным.

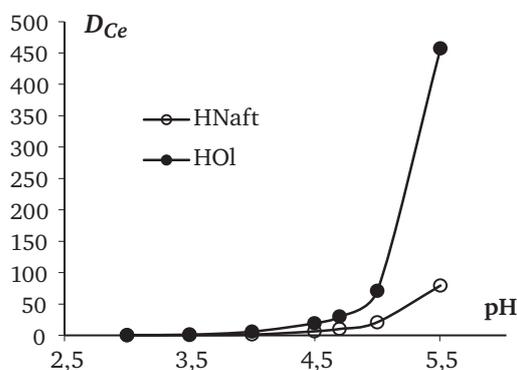


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения церия (III) от величины равновесного pH при концентрации экстрагента 0,5 моль/л

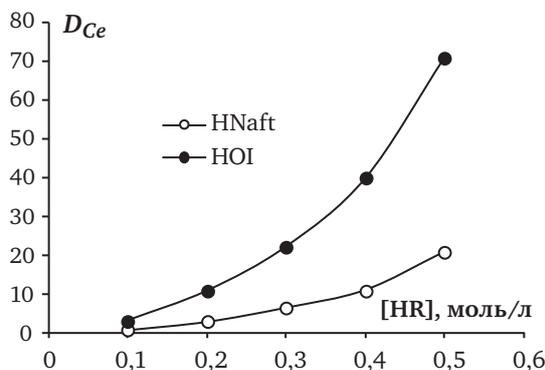


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения церия (III) от концентрации экстрагента, моль/л при pH = 5

Извлечение РЗМ в органическую фазу закономерно увеличивается при увеличении pH раствора и концентрации экстрагента. Извлечение церия (III) олеиновой кислотой протекает более интенсивно.

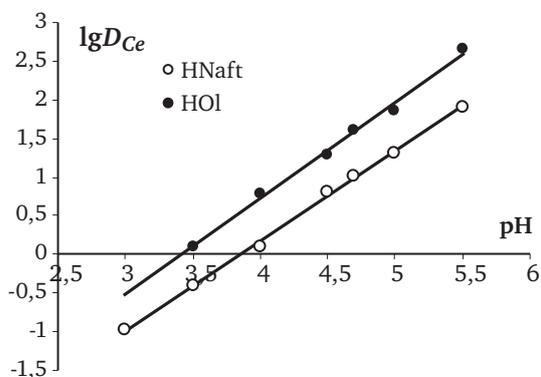


Рис. 3. Зависимости логарифма коэффициента распределения от равновесного pH при концентрации экстрагента 0,05 моль/л

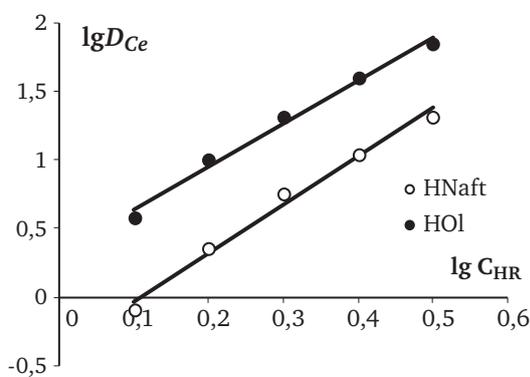


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента распределения от отрицательного логарифма концентрации экстрагента при pH = 5

Экспериментальные зависимости логарифма коэффициента распределения от рН водной фазы и концентрации экстрагента для нитратных сред показаны на рис. 3 и 4.

Зависимости (рис. 3) получаются линейные и описываются следующими эмпирическими уравнениями:

Для олеиновой кислоты:

$$\lg D = 1,2 \text{pH} - 4,2. \quad (7)$$

Для нафтеновой кислоты:

$$\lg D = 1,2 \text{pH} - 4,2. \quad (8)$$

Зависимости (рис. 4) также имеют линейный характер и описываются следующими эмпирическими уравнениями:

Для олеиновой кислоты:

$$\lg D = 2,1 \lg C_{\text{HOI}} + 2,1. \quad (9)$$

Для нафтеновой кислоты:

$$\lg D = 1,9 \lg C_{\text{HNaft}} + 2,4. \quad (10)$$

По данным исследований поверхностного поведения катионообменных экстрагентов, в поверхностном слое димеризованные молекулы состава $(\text{HR})_2$ адсорбироваться не могут и в нем присутствуют только HR и R^- [17–24].

Значение угловых коэффициентов логарифмических зависимостей коэффициента распределения от рН и концентрации экстрагента меньше 3 может указывать на извлечение в органическую фазу гидроксокомплексов РЗМ [25, 26] и участие в экстракционном равновесии анионной формы нафтеновой кислоты.

Учитывая малую растворимость большинства карбоновых кислот в воде, которая обычно не превышает 0,05 мг/л, можно предположить, что диссоциация экстрагента происходит на поверхности раздела органической и водной фаз:



С учетом возможных процессов гидролиза катиона, реакцию образования нафтеноата РЗМ можно записать следующим образом:



Выражение для эффективной константы равновесия будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{C_{\text{org}} a_{\text{H}_{\text{aq}}^+}^z}{C_{\text{aq}} \lambda_{\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}} [\text{R}_{\text{ogr}}^-]^{3-z}} = \frac{D a_{\text{H}_{\text{aq}}^+}^z}{\lambda_{\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}} [\text{R}_{\text{ogr}}^-]^{3-z}} \quad (13)$$

В силу того, что ионная сила раствора не превышала в эксперименте величину 0,2, коэффициент активности катиона РЗМ был вычислен по второму приближению уравнения Дебая-Хюккеля и его величина составила 0,06.

Концентрация анионов карбоновой кислоты $[\text{R}^-]$ зависит от рН:

$$[\text{R}^-] = \frac{[\text{HR}] K_d}{a_{\text{H}^+}}, \quad (14)$$

где K_d – константа карбоновой кислоты, а концентрация недиссоциированной кислоты $[\text{HR}]$ равна:

$$[\text{HR}] = C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}} - [\text{R}^-], \quad (15)$$

где C_{extr} – общая концентрация экстрагента в органической фазе, а C_{org} – концентрация редкоземельного металла в органической фазе.

Таким образом, учитывая связаный в сольватный комплекс анион карбоновой кислоты. Совместным решением уравнений (14) и (15) находим равновесную концентрацию карбоксилат-иона:

$$[\text{R}^-] = \frac{C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}}}{\left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right)}. \quad (16)$$

После подстановки в уравнение (13):

$$K = \frac{D a_{\text{H}^+}^z \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right)^{3-z}}{\lambda_{\text{Ln}^{3+}} (C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}})^{3-z}}. \quad (17)$$

Логарифмированием уравнения (17) находим следующее выражение для логарифма коэффициента распределения:

$$\lg D = \lg K + z\text{pH} - (3-z) \lg \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right) + (3-z) \lg [C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}}] + \lg \lambda_{\text{Ln}^{3+}}. \quad (18)$$

По экспериментальным данным об изменении коэффициента распределения от pH или концентрации экстрагента были построены зависимости $\lg D$ от функции $j(\text{pH})$:

$$j(\text{pH}) = z\text{pH} + (3-z) \lg [C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}}] - (3-z) \lg \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right) \quad (19)$$

и зависимости логарифма коэффициента распределения РЗМ от функции равновесной концентрации экстрагента:

$$j(C_{\text{HR}}) = \lg [C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}}] \quad (20)$$

для различных значений z , принимаемых в зависимости от возможных значений сольватного числа $(3-z)$ равными 0, 1 и 2 должны получаться линейные:

$$\lg D = \lg K \gamma_{\pm} + aj(\text{pH}); \quad (21)$$

$$\lg D = b + (3-z)j(C_{\text{extr}}). \quad (22)$$

По величине свободного члена уравнений (21) и (22) можно определить значения константы равновесия и энергии Гиббса. Критерием справедливости модели является совпадение констант экстракции и энергий Гиббса, определенных для данного значения z по уравнениям (21) и (22). Результаты моделирования показаны на рис. 5 и 6.

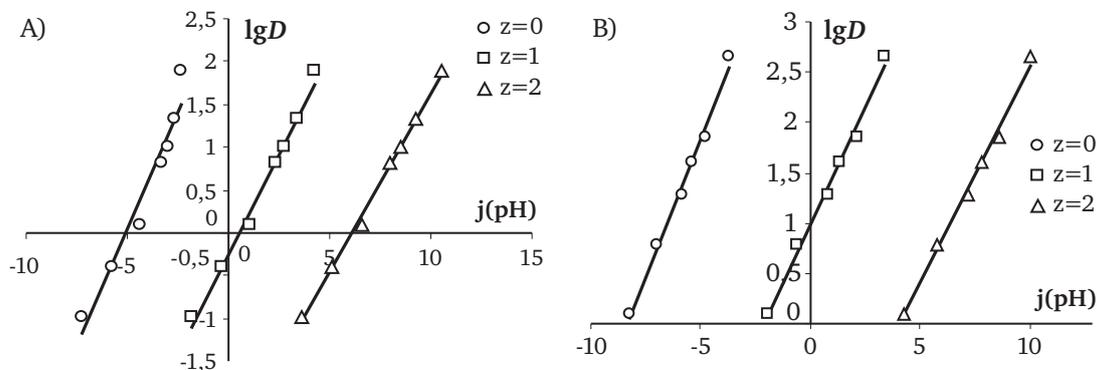


Рис. 5. Зависимости логарифма коэффициента распределения от функции pH ($j(\text{pH})$): А) – нафтенная кислота, В) – олеиновая кислота

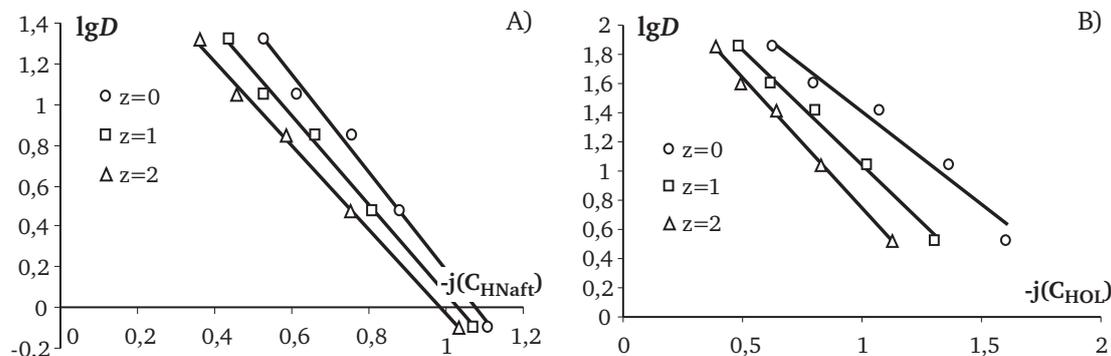


Рис. 6. Зависимости логарифма коэффициента распределения от функции концентрации экстрагента: А) – нафтенная кислота, В) – олеиновая кислота

Уравнения линейных зависимостей, а также значения эффективных констант равновесия и энергий Гиббса, вычисленных по величине свободного члена согласно уравнениям (18) – (22) приведены в таблице 1 для различных значений z .

Таблица 1

Уравнения зависимостей логарифма коэффициента распределения лантана и иттрия от pH и концентрации нафтеновой кислоты и их термодинамические показатели

z	$\lg D - j$ (pH)	$\lg K$	$\Delta_r G,$ кДж/моль	$\lg D - j$ (C_{HR})	$\lg K$	$\Delta_r G,$ кДж/моль
Олеиновая кислота						
0	$\lg D = 0,5j$ (pH) + 4,6	4,6	-33,2	$\lg D = 1,3j$ (C_{HOL}) + 2,6	5,5	-38,1
1	$\lg D = 0,5j$ (pH) + 0,98	0,98	-12,6	$\lg D = 1,6j$ (C_{HOL}) + 2,6	-0,5	-4,2
2	$\lg D = 0,4j$ (pH) - 1,7	-1,7	2,7	$\lg D = 1,8j$ (C_{HOL}) + 2,5	-6,6	30,4
Нафтеновая кислота						
0	$\lg D = 0,5j$ (pH) + 2,8	2,8	-22,9	$\lg D = 2,4j$ (C_{HNaft}) + 2,6	3,66	-27,8
1	$\lg D = 0,5j$ (pH) - 0,2	-0,2	-8,39	$\lg D = 2,2j$ (C_{HNaft}) + 2,3	-1,99	4,39
2	$\lg D = 0,4j$ (pH) - 2,5	-2,5	7,29	$\lg D = 2,1j$ (C_{HNaft}) + 2,1	-7,55	36,1

Из полученных термодинамических характеристик образования нафтената лантана и самария между собой удовлетворительно согласуются значения логарифмов эффективных констант равновесия и энергий Гиббса, полученные для $z = 0$. Для $z = 1$ и 2 значения констант равновесия и энергий Гиббса противоречат высокому коэффициенту распределения, а также не согласуются между собой. Средние значения энергий Гиббса образования нафтената и олеата церия (III) соответственно равны -25,4 и -35,7 кДж/моль.

Термодинамический расчет содержания ионно-молекулярных форм церия (III) в зависимости от pH водной фазы показал, что его основной формой существования в диапазоне pH от 3 до 5,5 является Ce^{3+} .

С учетом угловых коэффициентов эмпирических зависимостей логарифмов коэффициентов распределения лантаноидов от pH и логарифма концентрации экстрагента, а также с учетом правила электронейтральности, уравнение экстракции можно представить в виде:



В таблице 2 приведена сравнительная характеристика экстракции нитрата церия (III) 20% раствором трибутилфосфата (ТБФ) в о-ксилоле, 0,5 М раствором нитрата триалкилбензил аммония (ТАБАН) в о-ксилоле и 0,5 М растворами олеиновой и нафтеновой кислот в о-ксилоле.

Таблица 2

Сравнение характеристик экстракции нитрата церия (III) различными экстрагентами

Экстрагент	pH	D	$-\Delta G^0_{298},$ кДж/моль
ТБФ [4]	5	$9,0 \pm 0,4$	$5,92 \pm 0,03$
ТАБАН [3]	3	35 ± 4	$8,9 \pm 0,3$
Нафтеновая кислота	5	$39 \pm 0,5$	$36,2 \pm 1,3$
Олеиновая кислота	5	100 ± 3	$58,6 \pm 1,7$

Как следует из данных таблицы 3, эффективность экстракции церия (III) из нитратных сред при pH = 5 наиболее эффективно проходит с использованием олеиновой или нафтеновой кислоты. Это подтверждает существование церия (III) в данной области pH в катионной форме, в то время как в более кислой области (pH 3) церий (III) находится в виде отрицательно заряженных анионных комплексов, что обеспечивает его преимущественную экстракцию солями четвертичных аммониевых оснований.

Выводы

1. Экстракцию церия (III) карбоновыми кислотами из нитратных сред целесообразно проводить в области рН гидратообразования.
2. Процесс экстракции осуществляется за счет перехода в органическую фазу катионов Ce^{3+} .
3. Определены константа равновесия и энергия Гиббса сольватации указанных в п. 2 комплексов.
4. Двумя независимыми методами получены удовлетворительно согласующиеся между собой значения термодинамических параметров образования карбоксилатов церия (III).

Работа выполнена в рамках АВЦП Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.1.2/912 и 2.1.1/973; Государственный контракт № 0622.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука. 1984. 144 с.
2. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987.
3. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интернет-Инжиниринг. 2003. 464 с.
4. Flett D. S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. V. 690. P. 2426–2438.
5. Miller F. Carboxylic acids as metal extractants. // Talanta rev. 1974. V. 2. P. 685–703.
6. Singh D. K., Singh H. P., Mathur J. N. Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids. // Hydrometallurgy. 2006. V. 81. P. 174–181.
7. Preston J. S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids. // Hydrometallurgy. 1985. V. 14. P. 171–188.
8. Kamlet M. J., Doherty R. M., Abraham M. H., Marcus Y., Taft R. W. Linear solvation energy relationship. 46. An improved equation for correlation and prediction of octanol/water partition coefficients of organic nonelectrolytes (including strong hydrogen bond donor solutes). // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5244.
9. Leggett D. C. Solvent/water partitioning of dimethylmethylphosphonate (DMMP) as a probe of solvent acidity. // J. Solution Chem. 1993. V. 22. P. 289.
10. Leggett D. C. H-bond acidity of solvents: II. Transformation of the Snyder chi proton donor scale to the Taft-Kamlet alpha scale. // Journal of Solution Chemistry. 1994. V. 23. №. 6, P. 697–701.
11. Sella C., Bauer D. Diphasic acido-basic properties of organosphosphorus acid. // Solvent Extr. Ion Exch. 1988. V. 6. P. 819.
12. Szymanowski J., Cote G., Blondet I., Bouvier C., Bauer D., Sabot J. L. Interfacial activity of bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid in model liquid-liquid extraction systems. // Hydrometallurgy. 1997. V. 44. P. 163–178.
13. Илювиева Г. В. Экстракционные свойства нафтенных кислот. // Записки ЛГИ. 1966. Т. 46. Вып. 3. С. 95–109.
14. Шихеева Л. В. Об экстракции ионов некоторых цветных металлов нафтенными кислотами. // Записки ЛГИ. 1964. Т. 42. вып. 3. С.
15. Богомолов А. И., Гайле А. А., Громов В. В. Химия нефти и газа. // Химия. 1995. с. 448
16. Саввин С. Б. Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966. 265 с.
17. MacPhee J. A., Panaye A., Dubois J. E. Steric effect: I. A critical examination of the taft steric parameter- E_s . Definition of a revised, broader and homogeneous scale. Extension to highly congested alkyl groups. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 3553.
18. Panaye A., MacPhee J. A., Dubois J. E. Steric effect: II. Relation between topology and the steric parameter E_s -topology as a tool for the correlation and prediction of steric effects. // Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 759.

19. Du Preez A. C., Preston J. S. The solvent extraction of rare earths metals by carboxylic acids.//Solvent Extr. Ion Exch. 1992. V. 10. P. 207.
20. Apostoluk W., Gajda B., Szymanowski J., Mazurkiewicz M. Estimation of properties of dialkylorganophosphorus acidic extractants in two-phase liquid systems.//Analytica Chimica Acta. 2000. V. 405. P. 321–333.
21. Gaonkar A. G. and Neuman R. D. Interfacial activity, extractant selectivity and reversed micellization in hydrometallurgical liquid/liquid extraction systems.//J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 119. P. 251–261.
22. Senol A. Liquid–liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform): Thermodynamic modeling.//Fluid Phase Equilibria. 2006. V. 243. P. 51–56.
23. Biswas R. K., Singh H. P. Purified Cyanex 272: Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron (III).//Hydrometallurgy. 2006. V. 82. P. 63–74.
24. Paatero E., Sjöblom J. Phase behaviour in metal extraction systems. // Hydrometallurgy. 1990. V. 25. P. 231–256.
25. Dongbei Wu, Chunji Niu, Deqian Li, Yan Bai. Solvent extraction of scandium (III), yttrium (III), lanthanum (III) and gadolinium (III) using Cyanex 302 in heptane from hydrochloric acid solutions.//Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 374. P. 442–446.
26. Xiaobo Sun, Junmei Zhao, Shulan Meng, Deqian Li. Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis (2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid.//Analytica Chimica Acta. 2005. V. 533. P. 83–88.

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

С.М. Лупинос, Д.В. Пруцков, М.В. Хазнаферов

Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана,
г. Запорожье, Украина

При выполнении технологических разработок в цветной и черной металлургии, химической технологии и других областях, достижение оптимальной организации технологических процессов и максимальной экономической эффективности возможны только на основе использования установленного механизма протекающих в системе гетерогенных химических превращений. Когда в зоне реакции одновременно присутствуют и взаимодействуют 3–4 и более реагента (твердых, жидких, газообразных), для оптимальной организации процесса необходимо установить механизм и последовательность протекающих в аппарате физико-химических превращений. На основании такого знания можно определить скорость протекающих бинарных реакций, изучить их кинетику, выделить наиболее быстрые и медленные стадии, лимитирующие процесс, и организовать их течение и аппаратурное оформление таким образом, что будут достигнуты максимальная скорость суммарного гетерогенного процесса и максимальная производительность технологического аппарата.

К подобным гетерогенным процессам относятся процессы хлорирования минерального сырья и концентратов редких металлов, процессы восстановительной плавки, окислительного обжига, выщелачивания, гетерогенного катализа, процессы доменного производства чугуна, конвертерного и мартеновского производства стали и другие.

Анализ применимости известных методов исследования

Методы изучения кинетики химических реакций отличаются глубиной аналитической проработки, однако применимы в основном для описания бинарных реакций. Так известный метод последовательных реакций [1] применим для изучения превращения реагента А в продукт Р через промежуточный продукт В: $A \rightarrow B \rightarrow P$. Однако он не может быть использован для исследования сложных многокомпонентных систем (шихт), в которых могут протекать одновременно несколько процессов, в том числе в разных направлениях.

Другие методы, основанные на фиксировании скорости продвижения реакционной поверхности раздела фаз [2], или на построении морфологических моделей образования и роста зародышей [3], также более применимы для построения теоретических моделей, чем для экспериментального изучения многокомпонентных шихт.

Построение экспериментальных исследований кинетики процессов на основе использования методов однофакторного, дробного факторного и полного факторного анализа [4] хотя и получило широкое распространение, однако на основании полученных результатов можно делать лишь косвенные (гипотетические) выводы о механизме процесса, последовательности протекающих стадий, скорости той или иной стадии.

Обоснование задач и принципов осуществления нового метода исследования

Поэтому нами при исследовании процессов получения хлормagneйного сырья для электролитического производства магния [5] была поставлена задача разработки метода, позволяющего путем организации минимального количества экспериментов получать сведения о механизме и скорости протекающих химических превращений в многокомпонентных системах (шихтах) и, дающего возможность на этой основе реализовать максимально эффективную технологию.

Обычно при исследовании скорости гетерогенных процессов, включающих взаимодействие двух и более твердых, а также жидких или газообразных реагентов, за-

грузку твердых реагентов в реактор осуществляют в перемешанном или брикетированном состоянии.

Разработанный нами способ заключается в том, что перед началом исследования твердые реагенты (два или более) размещают в отдельных реакторах, или в одном реакторе, но отдельно (последовательно) с помощью проницаемых перегородок. Жидкие или газообразные реагенты в смеси или поочередно подают в реактор (или в последовательность нескольких реакторов), и они последовательно взаимодействуют сначала с одним твердым реагентом, а затем с другим и т. д. При проведении эксперимента в объеме одного реактора обеспечивается контакт всех реагентов и не исключается возможность протекания обратных реакций. В каждом эксперименте по истечении заданной его продолжительности отбирают пробу полученного продукта и после ее анализа рассчитывают скорость процесса взаимодействия по выходу конечного продукта. Изменяя в последующем эксперименте последовательность расположения твердых реагентов, мы изменяем периодичность протекающих стадий процесса и, тем самым, его суммарную скорость. Подачу жидких или газообразных реагентов можно осуществлять одновременно при различных соотношениях, либо поочередно, в том числе возможен ввод промежуточных продуктов или других реагентов, не участвующих в исходном процессе.

На основании ряда экспериментов с различным порядком расположения твердых реагентов или с изменением состава жидких (газообразных) реагентов можно сделать выводы о скорости отдельных стадий, механизме процесса и его оптимальном технологическом оформлении.

Пример использования разработанного метода

Метод реализован для усовершенствования технологии получения хлорида магния из магнезита в шахтных электропечах (ШЭП) следующим образом.

Ранее существовавший промышленный процесс хлорирования магнезита в ШЭПах включал использование в составе шихты твердых реагентов – каустического магнезита (оксида магния) и восстановителя (пекового или нефтяного кокса). Процесс подготовки шихты включал стадии дробления реагентов, их размолла, смешения компонентов, брикетирования, сушки и обжига брикетов, и лишь потом осуществлялся процесс их хлорирования в ШЭПах газообразными реагентами (хлоровоздушной смесью) [6].

Было принято считать, что основу процесса хлорирования брикетов составляет гетерогенный процесс взаимодействия оксида магния с хлором в присутствии твердого восстановителя, описываемый реакциями:



Приведенные уравнения реакций отражают суммарный процесс, который реально протекает через несколько последовательных стадий.

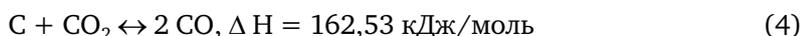
Для более тонкого исследования закономерностей механизма и кинетики процесса хлорирования нами проведены исследования по разработанной методике, которую мы назвали «Методом разделенных реагентов».

В первой серии экспериментов были проведены опыты по хлорированию с разделением восстановителя и оксида магния и размещением их в отдельных реакционных сосудах (рис. 1). В кварцевый реактор диаметром 40 мм (1), установленный в шахтную электропечь, в хлоридный расплав загружали навеску нефтяного кокса, а в аналогичный реактор (2) – навеску магнезита. Хлор подавали в реактор (1), а выходящие из реактора газы подавали в расплав реактора (2) на хлорирование оксида. Расплав готовили из хлоридов калия и натрия марки х. ч., хлорид магния – путем переплавки конденсатного хлористого магния. Суммарная масса расплава составляла 160 г, исходное содержание MgCl_2 в расплаве – 10%, массовое соотношение $\text{KCl}:\text{NaCl} = 5:1$. Температуру расплава поддерживали 800 °С. Масса загружаемой навески каустического магнезита Саткинского месторождения (масс. доля, %: $\text{MgO} - 96,5$) составляла 20,0 г, нефтяного кокса марки КЗ-0 (ГОСТ 22898–78) – 10,0 г. В опытах использовали магнезит фракции 0,1...0,16 мм и нефтекокс фракции 0,071...0,1 мм.

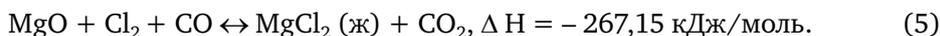
Хлор использовали жидкий по ГОСТ 6718–86, кислород – из баллонов по ГОСТ 5583–78, диоксид углерода – по ГОСТ 8050–85. Дозировку и контроль расхода газов производили реометрическим методом. Продолжительность опыта составляла 30 мин. Скорость хлорирования определяли расчетным путем по изменению содержания $MgCl_2$ в расплаве, измерения содержания $MgCl_2$ производили трилометрическим методом.

В первом опыте хлорирование осуществляли при подаче в реактор (1) хлора, расход которого составлял $20 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (при н. у.). При этом в реакторе (2) скорость хлорирования составила $2,3 \pm 0,3 \text{ г MgO}/\text{ч}$. Во втором опыте к хлору был добавлен кислород в объеме $10 \text{ дм}^3/\text{ч}$, что повлекло увеличение скорости хлорирования в реакторе (2) до $5,4 \pm 0,5 \text{ г MgO}/\text{ч}$. В третьем опыте к хлору был добавлен диоксид углерода ($10 \text{ дм}^3/\text{ч}$), что привело к росту скорости хлорирования в реакторе (2) до $7,4 \pm 0,6 \text{ г MgO}/\text{ч}$.

Заметная скорость хлорирования в первом опыте достигнута, очевидно, за счет пиролиза нефтекокса и участия в процессе хлорирования летучих, массовая доля которых в нефтекоксе достигала 6,5%. Возрастание скорости процесса хлорирования при разбавлении хлора кислородом или CO_2 , очевидно свидетельствует о газификации твердого восстановителя в реакторе (1) по реакциям



и о дальнейшем протекании процесса хлорирования в реакторе (2) с использованием в качестве акцептора кислорода оксида углерода по реакции



Полученные результаты, тем не менее, не дают однозначный ответ, какая из стадий процесса хлорирования, при одновременном введении твердого восстановителя и оксида магния в ШЭП, является первичной, какая лимитирует процесс.

Вторую серию экспериментов проводили в кварцевом реакторе диаметром 45 мм, установленном в шахтной электропечи, в нижнюю часть которого в ходе процесса по кварцевой трубке диаметром 5 мм подавали газовые реагенты (рис. 2). Первоначально в реактор отдельно загружали обожженный магнезит и восстановитель (древесный уголь) фракции 2÷7 мм, которые в реакторе были разделены проницаемыми перегородками из фторфлогопита. Масса навески магнезита была равна 20,0 г, навески восстановителя – 11,6 г. После наплавления в реакторе хлоридного расплава ($KCl : NaCl = 5 : 1$) массой 120 г, температуру в реакторе поднимали до 800°C и начинали подачу газообразных реагентов. Расход хлорирующего газа поддерживали $30 \text{ дм}^3/\text{ч}$ при соотношении $Cl_2 : O_2 = 2 : 1$, продолжительность эксперимента составляла 30 минут. Затем отбирали пробу прохлорированного расплава, анализировали на содержание $MgCl_2$ и расчетным путем определяли скорость процесса хлорирования.

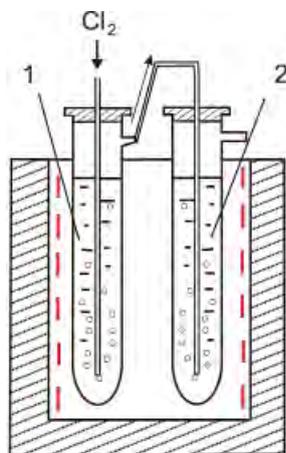


Рис. 1. Схема эксперимента с разделением оксида магния и восстановителя в отдельных реакционных сосудах

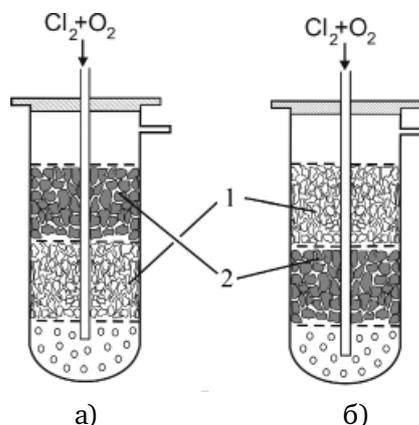
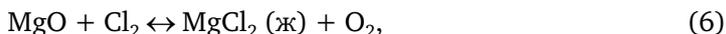


Рис. 2. Схема эксперимента с разделением оксида магния и восстановителя в одном реакционном сосуде: 1 – магнезит; 2 – древесный уголь

Для определения скорости процесса при варьировании последовательности его стадий проведено два эксперимента. В первом эксперименте (рис. 2 а) хлорирующий газ первоначально проходил через слой магнезита, где протекала реакция хлорирования



а затем через слой угля, где происходило восстановление выделяющегося кислорода по реакции (3). Скорость хлорирования при этом составила $1,8 \pm 0,3$ г MgO/ч.

Во втором эксперименте (рис. 2 б) порядок расположения твердых реагентов изменяли. Хлорирующий газ первоначально проходил через слой угля, где происходила газификация восстановителя по реакции (3), а в слое магнезита осуществлялся процесс хлорирования MgO с использованием в качестве акцептора кислорода оксида углерода по реакции (6). Скорость хлорирования при этом увеличилась до $4,8 \pm 0,5$ г MgO/ч.

На основании результатов проведенных экспериментов сделан вывод о том, что максимальная скорость процесса хлорирования может быть достигнута при первичном осуществлении в реакторе стадии газификации восстановителя. Поэтому для оптимальной организации технологии, учитывая низкую смачиваемость углерода хлоридными расплавами [7], газификация твердого восстановителя была выделена в отдельную предварительную технологическую стадию и осуществлена в отдельном аппарате [8].

Выводы

В результате использования разработанного метода (способ патентуется), путем проведения минимального количества экспериментов получены сведения о механизме процесса хлорирования и скорости его отдельных стадий. На их основе осуществлена оптимальная организация технологии и существенно упрощена аппаратно-технологическая схема подготовки твердых реагентов к процессу хлорирования – устранены все подготовительные технологические операции, кроме дробления (сокращено 7 переделов). Удельная объемная скорость процесса хлорирования на пилотной установке увеличена в 3 раза, по сравнению с достигнутой в ШЭПах. При переходе к промышленной реализации процесса это позволяет увеличить производительность хлоратора (реактора) тех же размеров в 3 раза, существенно сократить капитальные затраты и понизить себестоимость получаемого хлорида магния и производимого из него магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шмид Р. Неформальная кинетика/Шмид Р., Сапунов В.Н. Пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
2. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций/Дельмон Б. Пер. с франц. под ред. В.В. Болдырева. – М.: Мир, 1972. – 556 с.
3. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов/Барре П. Пер. с франц. под ред. В.В. Болдырева. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий/Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
5. Лупинос С.М. Исследование процессов хлорирования оксидного магниевого сырья с использованием твердого восстановителя/Лупинос С.М.//Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2011. – № 2. – С. 75–79.
6. Стрелец Х.Л. Metallургия магния/Стрелец Х.Л., Тайц А.Ю., Гуляницкий Б.С. – М.: Metallургиздат, 1960. – 480 с.
7. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах/Степанов В.П. – Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. – 294 с.
8. Прутцков Д.В. Интенсификация процесса хлорирования магнезита в ШЭПах с использованием газообразного восстановителя/Прутцков Д.В., Лупинос С.М., Петрунько А.Н.//Цветные металлы – 2010: материалы II междунар. конгресса, (2–4 сент. 2010 г., Красноярск, Россия), Красноярск. – С. 279–286.

ЗОЛЫ ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ – НЕТРАДИЦИОННЫЙ СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г.Л. Пашков¹, С.В. Сайкова², В.И. Кузьмин¹, М.В. Пантелеева¹, А.Н. Кокорина¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В последнее время во всем мире резко возрос спрос на редкие металлы, без которых немислимо получение высокотехнологичной продукции. Считается, что масштабы потребления этих металлов являются точным индикатором научно-технического развития страны. Россия отстает в этом вопросе от многих ведущих стран мира. Редкие металлы, как правило, не имеют собственных рудных месторождений, поэтому их производство неразрывно связано с добычей и переработкой руд других металлов: свинца, цинка, меди, никеля, урана, алюминия, олова и др., то есть, их можно называть «металлами-спутниками». Немаловажное значение имеют и нетрадиционные сырьевые источники редких металлов:

- природные минерализованные воды (Li, Rb, Cs, Ge, Sr);
- битуминозные сланцы и песчаники (Re, V, Ge);
- лигниты – бурые угли, сохраняющие древесное строение (Ge);
- золошлаковые отходы (Sc, Y, Ga, Be, Li и др.).

Ежегодно в России образуется около 70 млн. тонн отходов сжигания угля, большая часть которых (90%) не утилизируется, а складывается в отвалах, занимающих более 100 тысяч гектаров земель. В то же время эти отходы представляют собой в определенном смысле техногенный концентрат, в частности, концентрат редких металлов.

В ряде работ показано, что скандий, иттрий и лантан концентрируются в минеральной части углей, причем концентрирование достигает 2–10-кратного по отношению к осадочным породам, а содержание этих металлов в золах выше, чем в рудах цветных металлов. Обогащение углей германием, скандием, иттрием и рядом других элементов – явление глобальное. Оно отмечено в угольных бассейнах как России, Казахстана, так и Англии, Германии, Канады, Японии, Польши, Чили и других стран. Следует отметить, что в некоторых угольных пластах наблюдается аномально высокое содержание редких металлов. Так, например, в углях месторождения Верхняя Силезия (Польша) содержание германия достигает 22 г/т (в 15 раз выше кларка осадочных пород), а в Венгрии (месторождение Боршол) даже 650 г/т (почти 500-кратное концентрирование).

В этой связи золошлаковые отходы в настоящее время рассматривают в качестве важнейшего потенциального источника редких металлов. В целом, основные направления комплексного использования минеральной части углей следующие: производство концентратов редких металлов – германия, галлия, скандия, иттрия, рения; производство сплавов типа ферросилиция, силумина, ферроалюмосилиция и др.; производство глинозема, сульфата или хлорида алюминия; производство строительных материалов (цемент, кирпич, каменное литье, пенозол и др.); известкование кислых почв, заменяя известняк или доломит.

Различные химико-технологические аспекты использования золошлаковых отходов для производства строительных материалов, ферросплавов рассмотрены в работах [2, 3]. Мы остановимся на проблеме извлечения скандия.

Скандий – типичный рассеянный литофильный элемент, содержание его в земной коре $6 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе). В незначительных количествах (менее 0,5%) он содержится во многих минералах (вольфрамиты, касситериты, урановых рудах, фосфоритах, бокситах и др.) [2]. Скандий используется во многих областях промышленности [Борисенко Л. Ф. Скандий. Минеральное сырье/Л. Ф. Борисенко, Л. Н. Комиссарова, Н. С. Поликашина. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 42 с.; Яценко С. Новые горизонты скандия/С. Яценко, В. Диев, Б. Овсяников//Металлы Евразии. – 2004. – № 4. – С. 60–62]. В частности, добавка в алюминиевые сплавы до 0,3% скандия увеличивает их прочность в 3 раза

и они становятся способными к свариванию. Применяется он в термоядерных реакторах, в производстве лазеров, в светотехнике, в медицине для изготовления высокотемпературной керамики и т. п. В СССР скандий получали в результате комплексной переработки урановых руд (на урановом Прикаспийском комбинате, ныне производство остановлено вследствие истощения руд) и ильменитовых руд Украины. После распада СССР его производство резко сократилось, и в настоящее время из руд обрабатываемых месторождений России скандий не извлекается. Таким образом, разработка технологии извлечения скандия из золошлаковых отходов является актуальной задачей.

Известные методы переработки зол бурого угля, например, спеканием со щелочью или содой с последующим выщелачиванием дают невысокий процент извлечения скандия (не более 50%). В случае прямого солянокислого вскрытия может быть достигнуто 75–85%-ное выщелачивание скандия, но возникают проблемы с коррозией оборудования и необходимостью очистки образующихся растворов от большого количества примесных элементов (железа, алюминия, кремнезема и др.).

Цель данной работы – исследование возможности извлечения скандия из золы методом сорбционного выщелачивания с помощью сильнокислотного катионита КУ-2–8 в Н – форме.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали золу Ирша-Бородинского разреза, полученную при температуре сжигания угля 750–800 °С. Выше этой температуры начинаются процессы остекловывания золы, и она теряет свою реакционную способность. Химический состав золы представлен в таблице 1.

Анализ водной вытяжки золы при отношении ж:т = 100 показал отсутствие в ней щелочных компонентов (рН равен приблизительно 5) и низкий процент водорастворимых форм (концентрация сульфатов и частично хлоридов металлов не более 10^{-3} – 10^{-4} моль/л).

Содержание металла в твердых фазах, %

Таблица 1

Твердая фаза	Металл						
	Ca	Fe	Al	Mg	K	Sr	Sc
Зола исходная	>5,2	2,2	4,9	>0,8	1,0	0,5	0,0026
Зола после выщелачивания при t = 20 °С, рН = 4,0, рН _{исх} = 4,5	3	8	2	0,5	–	0,1	0,0020
Зола после выщелачивания при t=60 °С, рН = 2,5, рН _{исх} = 2,0	0,5	5	–	0,2	0,1	–	0,0010

Предварительно провели опыты по сорбционному выщелачиванию золы по методике, описанной в литературе [1], в мягких условиях (комнатная температура и исходное значение рН жидкой фазы = 4) и в более жестком режиме (температура 60 °С, начальная величина рН = 2,5). Исследование кинетики процесса сорбционного выщелачивания золы в течение недели (результаты, полученные при жестком режиме выщелачивания, даны в таблице 2) показало, что основная доля сорбционнорастворимых металлов (95%) переходит в фазу ионита за 30–60 минут. Поэтому в дальнейших опытах процесс выщелачивания осуществляли в течение часа.

Таблица 2

Зависимость молярной доли металла, извлеченного из золы, от времени процесса (рН⁰ = 2,5, t = 60 °С)

Время	Молярная доля металла, %			Молярное отношение	
	Ca	Sc	Fe	Sc/Ca	Sc/Fe
15 мин	66	40	27	–	–
30 мин	84	48	31	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
1 час	88	49	31	–	–
3 час	90	55	32	–	–
7 сут	90	55	33	$2,510^{-4}$	$2,510^{-3}$

Проведенные эксперименты показали, что ужесточение условий процесса способствует не только более полному извлечению скандия и кальция, но и других металлов, которые являются нежелательными примесями, в частности железа.

Как видно из результатов, приведенных в таблице 2, основным компонентом, который переходит при выщелачивании золы в фазу ионита, являются ионы кальция (остаточная массовая доля кальция в золе не превышает 0,5% при исходной 5,2%), поэтому исследовали возможность извлечения кальция из ионита с одновременным образованием товарного продукта – сульфата кальция. При этом контролировали распределение скандия между фазами. В качестве элюента использовали серную кислоту различной концентрации и растворы сульфата натрия с варьируемым содержанием серной кислоты. Полученные результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Зависимость степени регенерации катионита, содержащего ионы скандия (0,025 ммоль/г) и кальция (2 ммоль/г), от концентрации элюента при ж : т = 5 : 1

№ опыта	Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Степень извлечения, %	
		скандия	кальция
1	0,1	1	3
2	0,3	10	5
3	0,5	38	7
4	0,6	44	11
5	0,8	70	17

Для исследования возможности накопления скандия на ионите при многократном его использовании применяли образцы катионита, переведенные в разной степени в скандий – форму (от 0,4% до 10% ПОЕ) сорбцией скандия из раствора его сульфата различной концентрации. Результаты, полученные для 2% заполнения ионита приведены в таблице 5.

Таблица 4

Зависимость степени регенерации Са-формы катионита от состава элюента при ж : т = 5 : 1

№ опыта	Состав элюента		рН начальная	рН конечная	Степень извлечения кальция, %
	Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Концентрация Na ₂ SO ₄ , моль/л			
1	0	1	5,0	2,0	74
2	0,01	0,99	2,5	1,7	76
3	0,10	0,90	1,7	1,5	98
4	0,02	0,18	2,2	1,7	38

Таблица 5.

Распределение скандия между фазами при использовании катионита, содержащего скандий (2% ПОЕ)

№ опыта	Время выщелачивания, час	Массовая доля скандия, %		
		в золе	в ионите	в растворе
1	0,25	70	3,3	26,7
2	1	74	4,2	21,8
3	3	82	4,7	13,3
4	3*	90	3,9	6,1

* Жидкая фаза разбавлена водой в 4 раза после 1 ч выщелачивания

С целью выявления компонента золы, который обеспечивает ее сорбционные свойства по отношению к ионам скандия, определяли емкость реактивных образцов Al₂O₃, Fe₃O₄ и CaSO₄, полученного при регенерации ионита. Для этого твердые фазы приводили в контакт с 10 мл раствора сульфата скандия (C = 8 · 10⁻⁴ М) в течение 3 часов. Исследовали также сорбционную способность исходной золы и золы, обработанной 6 М соляной кислотой до прекращения растворения металлсодержащих компонентов. Остаток после кислотной обработки содержал в основном несгоревшие частицы угля и кремнезем. Полученные данные по сорбции скандия представлены в таблице 6.

Таблица 6

Сорбционная емкость материалов по ионам скандия

№ опыта	Материал	Емкость по скандию, ммоль/г · 10 ⁻⁴
1	Fe ₂ O ₃	0,5
2	Al ₂ O ₃	0
3	CaSO ₄	1,0
4	зола	80,0
5	Зола после обработки кислотой	0,1
6	KУ-2–8	80,0

Обсуждение результатов

Из анализа результатов, представленных в таблице 1, видно, что характер изменения рН жидкой фазы в ходе сорбционного выщелачивания золы зависит от его исходного значения. Так, если при рН = 4 кислотность среды в ходе выщелачивания несколько снизилась, что можно объяснить нейтрализующим действием золы, то во 2-м опыте произошло подкисление жидкой фазы (рН = 2). Очевидно причина этого – сорбционное растворение сульфата кальция, приводящее к увеличению концентрации ионов водорода, вытесняемых из ионита в раствор.

Исследование скорости сорбционного растворения компонентов золы (табл. 2) показывает, что наиболее быстро выщелачивается кальций, а наименьшую скорость растворения имеет железосодержащий компонент золы. Поэтому при увеличении времени процесса отношение Sc/Ca в ионите снижается, а Sc/Fe – растет.

Отметим, что снижение рН среды в результате повышения скорости перемешивания способствует выходу скандия из золы, практически не влияя на выщелачивание других металлов. Очевидно, увеличение значения этого фактора будет повышать селективность извлечения скандия.

Повышение температуры процесса в исследованном интервале не сказывается на степени выщелачивания скандия. Это можно объяснить нивелирующим влиянием падения кислотности вследствие летучести азотной кислоты. Очевидно, в результате этого при повышении температуры значительно снижается извлечение других исследованных металлов. Кроме того, как известно, с ростом температуры уменьшается растворимость сульфата кальция и повышается степень гидролиза ионов железа и алюминия, что также может понижать степень выщелачивания этих металлов. Некоторой активации железосодержащего продукта способствует увеличение времени предварительного выдерживания золы с жидкой фазой, поэтому следует исключить эту стадию.

Полученные результаты показали, что сорбционное выщелачивание способствует отделению скандия от мешающих ионов, в частности, железа. Так, молярное отношение Fe/Sc с 2000 в золе снижается до 14 в ионите, а степень извлечения скандия при этом достигает 65%. Проведение второй стадии выщелачивания золы в более жестких условиях повышает степень извлечения скандия до 85%, таким образом, остаточная массовая доля скандия в золе составляет 5·10⁻⁴%. Возможно этот результат можно улучшить, заменив азотную кислоту на серную. Опыты показали, что при использовании серной кислоты степень извлечения скандия несколько выше.

Отметим, что во всех опытах суммарная концентрация солей в контактном растворе не превышала сантимольярную, что обеспечивает низкий обратный градиент ионов, извлекаемых из твердой фазы, и способствует более полному их извлечению.

Анализ результатов, полученных при регенерации Ca-Sc-формы ионита серной кислотой (табл. 3) показал, что увеличение концентрации кислоты в большей степени влияет на полноту выщелачивания скандия, чем кальция. Экспериментально установлено, что для полного извлечения кальция из ионита нужна примерно одномолярная концентрация раствора по сульфат-ионам и сравнительно небольшая кислотность элюента. Поэтому максимальное 98%-ное извлечение кальция за одну стадию регенерации достигается при использовании раствора 0,9 М по сульфату натрия и 0,1 М по серной кислоте.

Однако при этом 30% ионов скандия выходит из ионита и обнаруживается как в жидкой фазе (в концентрации 2,7·10⁻⁶ моль/л), так и в твердой фазе сульфата кальция в количестве 0,0008–0,001 % (мас).

Установлено, что накопить достаточное количество скандия в ионите, используя его повторно при выщелачивании золы после десорбции ионов кальция и натрия, не удастся. Так, использование катионита, переведенного в Sc-форму на 2% ПОЕ, вместо сорбента в H-форме резко увеличивает содержание скандия в жидкой фазе с $2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л до $5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л и, как следствие, содержание скандия в золе повышается по сравнению с исходным на порядок (до 0,02%).

Результаты выщелачивания золы ионитом, переведенным в Sc-форму всего на 0,07% ПОЕ (таблица 5), показали, что при этом приблизительно 50% скандия выходит из ионита, а содержание скандия в золе возрастает в 1,5–2 раза по сравнению с исходным, хотя степень извлечения других металлов (Ca, Fe, Al и Mg) остается примерно той же, что и при использовании H-формы ионита. Лишь при переводе ионита в Sc-форму на 0,04% ПОЕ не происходит выхода скандия из ионита в ходе сорбционного выщелачивания золы. Полученные результаты, очевидно, являются следствием низкой селективности сульфокатионита КУ-2 к ионам скандия.

Попытки снизить сорбционные свойства золы по отношению к ионам скандия увеличением температуры ее сжигания до 1200 °C оказались неэффективными, так как при этом происходит ее спекание, что резко снижает активность золы при сорбционном выщелачивании. Термографическое исследование угля показало, что при температуре выше 830 °C заканчивается экзоэффект, соответствующий сгоранию угля и начинается эндоэффект, сопровождающийся изменением массы, который можно отнести к процессам остекловывания компонентов золы, в частности кремнезема. В литературе [2] есть указания на то, что при температуре сжигания угля больше 800 °C образующаяся зола представляет собой в основном стеклообразный материал, кристаллографическая идентификация которого затруднена.

Опыты по выявлению компонента золы, обеспечивающего ее сорбционные свойства, показали, что максимальную емкость из модельных образцов имеет CaSO_4 (0,001 ммоль/г), что на два порядка меньше, чем емкость исходной золы. Возможно, степень окристаллизованности, а, значит, и активности этих компонентов в золе отличаются от исследованных нами модельных образцов. Судя по литературным данным, фазой проявляющей сорбционные свойства по отношению к скандию, может быть Fe-содержащий материал. Так, известно [3], что в продукте, отделенном от остальной массы золы магнитной сепарацией, содержание скандия гораздо выше.

Выводы

В результате проведенного исследования установили, что степень сорбционного извлечения скандия из золы углей Бородинского месторождения с помощью катионита КУ-2–8 в оптимальных условиях достигает 85%. При этом в фазу ионита переходит практически весь кальций, но лишь часть железа, то есть отношение Fe/Sc равно 2000 в золе снижается до 15 в фазе ионита.

Определены оптимальные условия десорбции кальция из ионита, при которых 98% кальция переводится в сульфат кальция, и 70% скандия остается в ионите. Показано, что накопление скандия на ионите в количестве больше 0,04% ПОЕ при выщелачивании золы не происходит за счет высокой сорбирующей способности золы по отношению к ионам скандия и низкой селективности к ним катионита КУ-2–8.

ЛИТЕРАТУРА

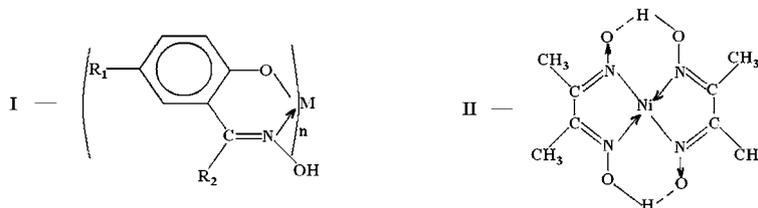
1. Смирнов Д. И., Молчанова Т. В., Водолазов Л. И. Сорбционное выщелачивание скандия из красных шламов/Цв. металлы. 1995. № 10. С. 44–46.
2. Резниченко В. А., Лайнер Ю. А. Комплексное использование минеральной части углей/Комплексное использование сырья в цветной металлургии. Обзорная информация ЦНИИ экономики и информации цветной металлургии. М.1987. Вып. 2. С. 1–6.
3. Диев В. Н., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Анашкин В. С. Извлечение редких металлов из отходов глиноземного производства. Благородные и редкие металлы. Сборник инф. матер. международной конференции «БРМ –94». Донецк, 19–22 сент. 1994. Ч. 1. С. 50–51.

КАТИОНОБМЕННЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА С β -ОКСИОКСИМАМИ

В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова

Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

β -Оксиоксими (Lix 63, Lix 84, АБФ и др.) являются широко известным классом катионообменных экстрагентов, используемых на практике для извлечения меди из растворов кислотного выщелачивания руд. В настоящее время опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию извлечения этими экстрагентами не только меди, но и других катионов металлов [1–3 и др.]. β -Оксиоксими относятся к хелатному типу реагентов, в которых катионообменные свойства проявляет фенольная группа экстрагента, а азот оксимной группы – образует с катионами металлов координационную связь (I). Оксимные группы также могут проявлять катионообменные свойства, как, например, при комплексообразовании никеля и диметилглиоксима (II) [4–5]. Однако для β -оксиоксимов этого не наблюдалось.



В настоящей работе впервые показано, что оксимные группы β -оксиоксимов в комплексных соединениях с кобальтом также могут проявлять катионообменные свойства. При этом экстрагент проявляет себя как двухосновная кислота – H_2A . Изучены промышленные экстрагенты: ОМГ и АБФ (Россия), LIX-860N-IC, а также синтетические индивидуальные реагенты: 2-окси-октанофенона (2-окси-ОФ) и 5-метил-2-оксиоктанофенона (5-метил-2-окси-ОФ).

Кобальт экстрагируется из нейтральных и слабощелочных аммиачных растворов.

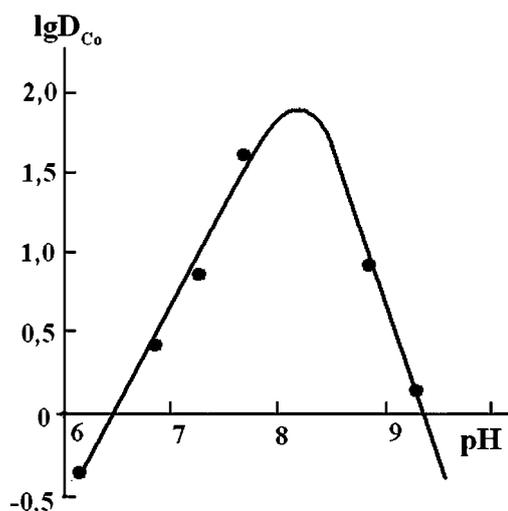


Рис. 1. Влияние pH раствора на извлечение кобальта из аммиачных растворов:

Органическая фаза- 0,01 М раствор

2-оксиоктанофенона в толуоле;

Водная фаза – 1 М $(NH_4)_2SO_4$; NH_3 -var;

$Co_{(исх)} - 0,0315$ г/л

На рис. 1 приведена зависимость логарифма коэффициентов распределения металла от pH раствора. Извлечение кобальта проходит через максимум при $pH = 7,8-8,5$. Это связано, с одной стороны, с катионообменным характером процесса, обеспечивающим рост коэффициентов распределения кобальта со снижением концентрации замещаемых катионов водорода в водной фазе, а с другой стороны, снижением извлечения кобальта из-за его закомплексовывания в водной фазе аммиаком. Экстракционный процесс осложнен окислением кобальта кислородом воздуха, протекающим как в водной, так и органической фазах. Процессы окисления независимы и обмен катионов кобальта (III) между водной и органической фазами отсутствует из-за чрезвычайной инертности образующихся соединений. Через 20–25 часов контакта фаз система переходит в устойчивое состояние.

При извлечении кобальта в атмосфере азота в органической фазе образуются слабоокрашенные в розовый цвет комплексные соединения экстрагента с двухвалентным металлом. Соединения лабильны и полностью разрушаются минеральными кислотами. При контакте экстрактов с воздухом наблюдается образование интенсивно окрашенных коричневых соединений кобальта (III), которые не разрушаются растворами минеральных кислот. Это хорошо демонстрируют данные, приведенные на рис. 2. Видно, что после контакта с воздухом оптическая плотность экстракта растет во времени (зависимость 1). Аналогичным образом изменяется количество нереэкстрагируемого кобальта в органической фазе (зависимость 2). Для реэкстракции кобальта и регенерации экстрагента предложено использовать нагревание экстрактов с растворами Na_2S или концентрированным раствором соляной кислоты с хлоридом натрия.

Экстракты кобальта (II) интенсивно поглощают кислород. Объем поглощенного кислорода, измеренного волюмометрическим методом, соответствует количеству нереэкстрагируемого кобальта (III) (табл. 1) и стехиометрии окисления кобальта – $\text{Co}:\text{O}_2 = 4:1$. Скорость реакции окисления кобальта зависит от многих факторов: температуры, концентрации аммиака в водном растворе, содержания воды в экстрактах, наличия примесей в экстрагенте, состава оксиоксимов. Процесс окисления сопровождается образованием промежуточных оксигенированных аддуктов кобальта типа $\text{Co}^{2+}\cdot\text{O}_2$, которые регистрируются ЭПР методом.

Таблица 1

Результаты определения количества поглощенного кислорода и кобальта (III) при экстракции кобальта различными оксимами

Оксим	Конц. оксима, М ($C_{\text{ок}}$)	Общая конц. кобальта в экстракте, М ($C_{\text{Co-орг}}$)	Конц. Co (III) в экстракте, М ($C_{\text{CoIII-орг}}$)	Кол-во погл. кислорода, М O_2 , моль/л	$\text{O}_2/C_{\text{CoIII-орг}}$	$C_{\text{ок}}/C_{\text{CoIII-орг}}$
2-окси-октанофенона	0,05	0,025	0,0194	0,0477	0,242	2,6
5-метил-2-окси-октанофенона	0,05	0,0258	0,0191	0,005	0,26	2,63
ОМГ	0,1	0,069	0,0339	0,01	0,3	2,95
АБФ	0,08	0,054	0,0271	0,008	0,29	2,95

В целом процесс экстракции протекает по очень сложному механизму и приводит к образованию в органической фазе не менее 5 различных видов комплексов, разделяемых хроматографически. В комплексообразовании участвует кроме оксиоксимов аммиак, извлекаемый в органическую фазу в отношении кобальт (III) к NH_3 близком к 1 : 1.

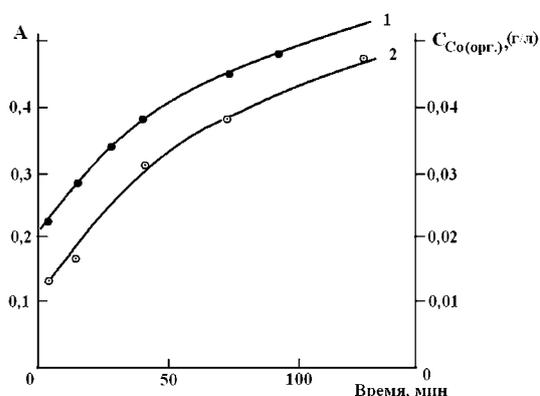


Рис. 2. Зависимости оптической плотности поглощения экстрагента (1) и концентрации труднореэкстрагируемого кобальта (2) от времени

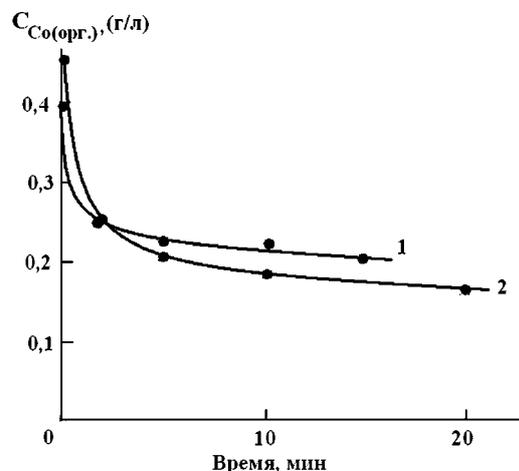


Рис. 3. Зависимость концентрации кобальта в органической фазе от времени реэкстракции: 1–0,01 М АБФ, 2–0,01 М ОМГ

Исходя из анализа известных данных об экстракции различных катионов металлов можно было бы ожидать, в конечном итоге, образования соединений кобальта с оксиоксимами типа (I) – $\text{Co}(\text{HA})_3$, где HA^- – анион двухосновного β -оксиоксима H_2A . Однако количество кобальта в экстрактах значительно превышает расчетное для этого соединения содержание. Более того, его количество в органической фазе заметно превышает необходимую величину из расчета, если бы кобальт вообще не окислялся в органической фазе и оставался в степени окисления 2+. Так, для ОМГ и АБФ соотношение $\text{Co}/\text{H}_2\text{A}$ близко к 1,5, а для 2-окси-ОФ и 5-метил-2-окси-ОФ, соответственно, 2 и 1,93 (табл. 2).

Вместе с тем, часть кобальта однозначно окисляется в экстрактах, как это показано выше, но при этом, значительная доля его в экстрактах остается в степени окисления 2+. Доля неокисленного кобальта не изменяется в течение длительного времени, что фиксируется по данным поглощения кислорода, ЭПР-методом и неизменности содержания лабильной формы кобальта в органической фазе.

На рис. 3 приведены кинетические зависимости реэкстракции кобальта растворами соляной кислоты. Видно, что приблизительно около половины металла в органической фазе быстро переходит в водную фазу. Затем в течение нескольких часов концентрация кобальта в органической фазе остается неизменной. Причем доля этой нерезекстрируемой части кобальта по отношению к исходной концентрации оксиоксима близка к отношению 1:3, то есть соответствует образованию комплекса типа $\text{Co}(\text{HA})_3$.

Полученные результаты объяснены катионообменными свойствами этого соединения или ряда аналогичных соединений с различным пространственным расположением молекул оксиоксима в комплексах. Появление этих свойств обусловлено существенным повышением кислотности оксимных групп при взаимодействии сильного комплексообразователя – кобальта (III) с азотом оксимной группы.

Соответственно, извлечение «избыточного» количества кобальта в органическую фазу может быть описано процессом (1).



Исследование свойств органических реэкстрактов полностью подтвердили данный химизм процесса. На рис. 4 (зависимость 1) приведены данные потенциометрического титрования органической фазы раствором щелочи в спиртовой среде после реэкстракции из нее кобальта (II). Для сопоставления на этом же рисунке (зависимость 2) приведены данные потенциометрического титрования исходного оксиоксима. Как видно из приведенных результатов, кислотные свойства комплекса кобальта (III) выражены значительно сильнее, даже чем для самого β -оксиоксима, несмотря на то, что в качестве кислоты в этом случае выступает оксимная группа, менее кислая по сравнению с фенольной группой.

Контактирование водных растворов гидроокисей щелочных металлов с раствором β -оксиоксимата кобальта (III) в толуоле приводит к извлечению в органическую фазу катионов металлов. Для предотвращения образования в экстрактах третьей фазы в органическую фазу добавляли 20% трибутилфосфата.

Процесс, очевидно, протекает по реакции (2). При экстракции катионов щелочных металлов из смеси галогенидов в щелочной среде величины коэффициентов разделения по отношению к катиону натрия составляют:

$\text{Li}/\text{Na} - 7,1$; $(\text{Na}/\text{Na} - 1)$; $\text{K}/\text{Na} - 0,29$; $\text{Rb}/\text{Na} - 0,41$; $\text{Cs}/\text{Na} - 0,47$. Как видно из этих данных, извлечение катионов щелочных металлов в этой системе возрастает с уменьшением радиуса катиона.



На рис. 5 приведены зависимости коэффициентов распределения катионов никеля и кобальта β -оксиоксимата кобальта (III). Как видно из рисунка металлы извлекаются из более кислых растворов, по сравнению с исходными β -оксиоксимами. Извлечение металлов проходит через максимум при $\text{pH} = 6,1-6,3$. Снижение извлечения кобальта и никеля при $\text{pH} > 6$ обусловлено связыванием металлов ацетат-ионом.

Таким образом, полученные данные показывают возможность использования комплексных кислот – β -оксиоксиматов кобальта (III) в качестве трехосновных катионообменных экстрагентов. Эти соединения легко могут быть получены путем вза-

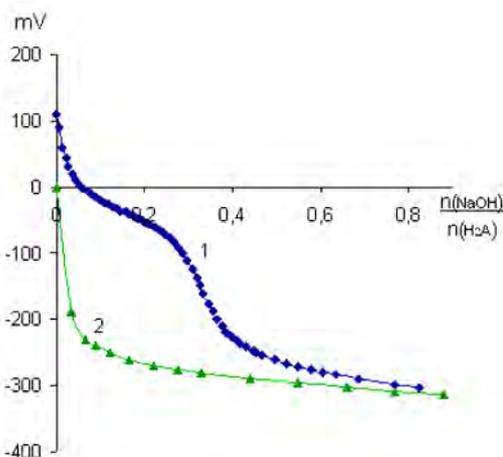


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования: 1 – Co (HA)3, 2 – H₂A

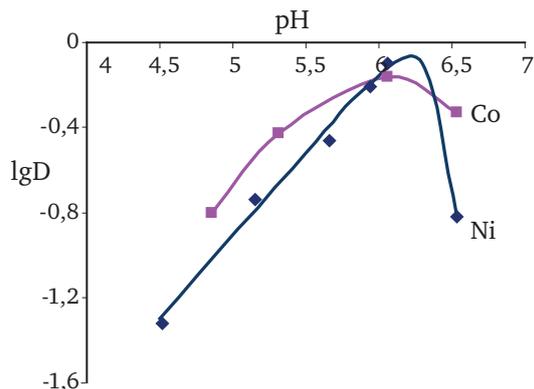


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения Co (II) и Ni (II) от pH. Органическая фаза: 0,07 М раствор β-осиоксимата кобальта (III) в 20% ТБФ в толуоле. Водная фаза: 0,05 М CoCl₂, 0,05 М NiSO₄ в ацетатном буфере.

имодействия промышленных β-осиоксимов с кобальтом. Строение этих реагентов зависит от условий образования комплексов, что создает условия для управления их селективностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта по программе специализированных отделений РАН № 5.5.4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Synergistic extraction of Ni (II) by mixtures of LIX 63 and bis- (2-ethylhexyl) proosphoric or DI-n-octylphosphinic acids in toluene/Elizalde M. P., Cox M., Aguilar M.//Solv. Extr. and Ion Exch. – 1996. – Vol. 14. – N 5. – P. 833–848
2. Process development for the separation of copper (II), nickel (II) and zinc (II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I/Reddy B. Ramachandra, Priya D. Neela//Separ. and Purif. Technol. – 2005. – Vol. 45. – N 2. – P. 163–167
3. Study on the extraction of palladium (II) and platinum (IV) using LIX 841/Rane M. V., Venugopal V.//Hydrometallurgy – 2006. – Vol. 84. – N 1–2. – P. 54–59
4. L. A. Tschugaeff. J. Chem. Soc. **105**, 2187 (1914)
5. O. Brady, F. Dunn. **123**, 1599 (1930)

МИКРОБНЫЕ КОМПОЗИТЫ В РЕМЕДИАЦИИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Абхилаш, М. Пракаш, К.Д. Мехта, Б.Д. Пандей

CSIR-National Metallurgical Laboratory (CSIR-NML), Индия

Аннотация

Присутствие хрома (III) в промышленных сточных водах признано опасным в силу окисления, поэтому в последнее время его ремедиация альтернативными методами, такими как биосорбция, приобретает все большее значение. Сорбция Cr(III) водорослями и грибами изучена достаточно хорошо, вместе с тем, использование композитов грибы-глина изучено недостаточно. При росте *A.niger* на бентонитовой глине обнаружено выделение спор и развитие полных клеток за <72 часов, способствующих хорошему поглощению металла. В настоящей работе *Aspergillus niger* и бентонит использовались для разработки композитного сорбента и удаления Cr(III) из модельного раствора сточных вод с содержанием Cr(III) 100ppm. Максимальная сорбция составила 85 % Cr(III) у композита 1 % (масса/объем) (соотношение биомассы к бентониту 1:6) размером <50μм при времени контакта 5, при pH 2,5 и температуре 35 °C. Повышение pH до 4.0 привело к увеличению степени сорбции. Таким образом, выявлена эффективность сорбента для обработки растворов сточных вод, содержащих хром (III).

Ключевые слова: – сточные воды, хром (III), бентонит, *Aspergillus niger*, микробные композиты, биосорбция

Введение

Хром (III), присутствующий в сточных водах дубильного производства и химических заводов, существует в различных гидролизованых формах как функция pH, времени, температуры, условий гидролиза и т.д., и признан опасным веществом в силу своего перехода в шестивалентное состояние в водной среде [1]. Как правило, шестивалентный хром очищается химическими/электрохимическими методами с восстановлением его до трехвалентной формы с последующим осаждением в виде гидроксида. Наряду с осаждением для удаления хрома используются и другие методы, такие как адсорбция, извлечение ионообменными растворителями, и обратным осмосом.

Способность многих дрожжей, водорослей и различной водной флоры к концентрированию металлов из разбавленных водных растворов известна уже давно. Поглощение нередко имеет значительную величину, временами является селективным; механизмы его разнообразны и включают активный транспорт, ионный обмен или комплексообразование, адсорбцию или осаждение неорганических веществ [2]. В качестве ионообменного материала используется и биосорбент. Адсорбция осуществляется через взаимодействие ионов металлов с функциональными группами, находящимися в стенках клетки в виде биополимеров живущих или мертвых организмов. В исследованиях обычно используются мертвые организмы, и поглощение металлов происходит в силу адсорбции на грибах при взаимодействии с химическими функциональными группами, присутствующими в клеточных стенках [2,3]. Большое внимание привлекает биосорбция урана и других радионуклидов микробами. Общее поглощение, вероятно, определяется физико-химическими взаимодействиями. В частности, сорбция ионов металлов биомассой грибов происходит в силу координации ионов с имеющимися функциональными группами, действующими как связывающие сайты. К структурным компонентам относятся белки, липиды, углеводороды, полисахариды, минералы – как основные компоненты и существенны микроэлементы, свободные аминокислоты, витамины – в качестве второстепенных компонентов [3].

Глинистые минералы обладают слоистой структурой и в водных растворах присутствуют в виде суспензии мелкодисперсных частиц со средним диаметром около 2μм. Адсорбция металлов глинами, в частности, монтмориллонитом и бентонитом хорошо изучена. Выбор данных видов глин определяется большой площадью по-

верхности, препятствующей выбросу загрязняющих веществ в окружающую среду, низкой стоимостью и наличием во многих видах почв [4]. Предполагается существование нескольких механизмов поглощения ионов металлов глинистыми материалами – сорбция на краевых сайтах, сорбция на прослоечных сайтах и образование ламеллярных фаз нуклеации. Бентонит, как представитель глинистых минералов, представляет собой глину, состоящую, главным образом, из монтмориллонита, алюмосиликат типа 2:1. Бентониты высоко ценятся за свои сорбционные свойства. Сходство некоторых металлов, таких как Cr(III), с бентонитом также представляет интерес в целях адсорбции. При определенных условиях частицы глины могут агрегироваться, что приводит к изменениям самых существенных свойств и затрудняет их практическое использование для адсорбции. Для стабилизации частиц глины и управления их поведением приходится вводить некоторые добавки или полимеры. По сравнению с неорганическими и органическими компонентами композиты могут обладать эффективным адсорбирующим свойством [5–7]. Для приготовления композитных ионообменников или композитных адсорбентов и неорганические и органические материалы можно использовать в качестве связующих [8]. В композитных адсорбентах с неорганическими связующими матрицами в качестве связующих веществ могут выступать такие материалы, как глина, цемент и т. д.

Адсорбция Cr(III) на цеолитах и глинах, а также биосорбция водорослями и грибами рассматривается в литературе [4, 9]. В большинстве работ по удалению ионов металлов рассматривается поглощение металлов глинистыми минералами или микробной биомассой, действующими отдельно и самостоятельно. В некоторых работах рассматривается сорбция металлов на смеси микроводорослей/глины и цианобактерий/глины. Вместе с тем исследованиям накопления металла композитами грибов с глинами уделяется недостаточное внимание [4].

В данной работе композитный адсорбент создан на основе биомассы грибов *Aspergillus niger* и бентонита и использован для извлечения Cr(III) из модельного раствора сточных вод.

Материалы и методы

В эксперименте использовались химически чистые («для аналитических целей») реактивы (Merck). В экспериментах использовалась сверхчистая вода (удельное сопротивление 18,2 МΩ·см⁻¹). Раствор с Cr(III) 1000 ppm приготавливался из CrCl₃·6H₂O (Merck) разбавлением соли в дистиллированной воде. Базовый раствор разбавлялся для приготовления модельных сточных вод. pH каждого исследуемого раствора доводилось до требуемой величины разбавленными растворами H₂SO₄ и NaOH. Холостой (контрольный) реагент создавался для каждого испытуемого раствора. Буферизация не использовалась, т. к. действие буферных соединений на адсорбцию неизвестно.

Aspergillus niger был получен от IMTECH (Чандигарх). Для исследования сорбции собранные свежие образцы грибов обильно промывались дистиллированной водой для удаления солей (натрий, калий, магний и кальций) и высушивались в печи в течение 24 часов при температуре 90 °С. Сухая биомасса измельчалась и просеивалась на стандартном сите британской гранулометрической шкалы 300 (<53 μм). Образцы биомассы сохранялись в полипропиленовом контейнере в десикаторе и использовались для приготовления композитного адсорбента.

Промышленный образец бентонита в виде порошка было получено от M/s Ashapura Group (Мумбаи). На бентонит просеивался в сухом виде в лабораторных условиях на стандартном сите британской гранулометрической шкалы 300 (<53 μм) и сохранялся в полипропиленовом контейнере. Анализ образца показал следующее (%): SiO₂:45,5; Al₂O₃:16,1%; Fe₂O₃:12,8; CaO:0,1; MgO:1,39; Na₂O:2,06; K₂O:0,5, при потере 18,5% при прокаливании. Различные физические свойства, влияющие на сорбцию, приведены в таблице 1.

Приготовление композита грибы-глина в качестве адсорбента

Для приготовления композитного адсорбента использовались сапрофитный гриб *Aspergillus niger* и глина – бентонит. Сухой порошок биомассы (*A.niger*-150 мг) смешивался с 900 мг бентонита. Смесь смачивалась чистой дистиллированной водой и тща-

Таблица 1

Характеристики бентонита

Свойства	Данные
Насыпная плотность	0,96 г/мл
Щелочность	8,16 %
Органическое вещество	0,34 %
Обменные катионы (мМ)	Na ⁺ = 42,6 K ⁺ = 1,4 Mg ²⁺ = 3,7 Ca ²⁺ = 22,9
Водорастворимые катионы (м экв/100 г)	Na ⁺ = 1,20 K ⁺ = 0,033 Mg ²⁺ = 0,27 Ca ²⁺ = 0,78
катионообменная ёмкость (мМ/100 г)	70,6518

тельно перемешивалась. После перемешивания паста нагревалась в печи до 105±5 °С в течение 6 часов до высыхания смеси. Операции смачивания и высушивания повторялись с целью улучшения контакта между *A.niger* и бентонитом и повышения эффективности композита. После этого брикет композита *A.niger*- бентонит разбивался и пропускался через 150 мкм сито. Затем перед использованием в экспериментах по сорбции композит высушивался в электрической печи в течение нескольких часов при 105 °С.

Процент набухания композита был получен добавлением к 5 г сухого образца чистой воды в градуированном цилиндре емкостью 100 мл и регистрацией объема через 24 часа. Процент набухания композитного адсорбента составлял 1,0 мл/г.

Эксперименты с периодической сорбцией

Все эксперименты по сорбции проводились с композитным сорбентом. Приготовленный композитный адсорбент (1 г) суспендировался 100 мл раствора Cr(III) в колбе Эрленмейера при выбранном значении pH. Раствор отделялся от твердых веществ фильтрованием через фильтровальную бумагу Whatman No.42 и, при необходимости, центрифугированием в течение 15 минут при скорости 6000 об/мин. Остаточная концентрация Cr (III) в водном растворе определялась атомной абсорбционной спектрометрией (ААС). Количество адсорбированного хрома (III) рассчитывалось по разности концентрации хрома в водном растворе до и после сорбции. Процент сорбции (%) хрома (III) рассчитывался по уравнению (1)

$$\text{Адсорбция(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

где C_i и C_f – концентрация Cr(III), соответственно, в исходном и конечном растворах (мг/л). Все эксперименты проводились в двух повторностях предел ошибки эксперимента составлял ±2%.

Результаты и обсуждение***A. Действие бентонита на рост A.niger***

Грибы являются повсеместно встречающимися почвенными организмами и нередко представляют собой основной компонент почвенной биоты, особенно в кислых почвах с pH < 5. В почвенной среде грибы существуют в тесном контакте с присутствующими глинистыми минералами [9].

Для изучения действия глины на рост грибов *A.niger* выращивались в *grown in* среде Чапека-Докса в присутствии of 1% (вес/объем) бентонита в течение 72 часов; ниже приведены подробности микроскопических исследований действия роста грибов. Изменения наглядно представлены на рис. 1.

Время	Microscopic Observations
<24 ч	Четко выраженный мицелий с образованием спорангия; четкое отложение глины на поверхности грибов
<48 ч	Почкование и видимое ветвление мицелия, видны споровые мешки
<72 ч	Выделение спор и наличие полновозрастных клеток грибов большими группами при 1000X

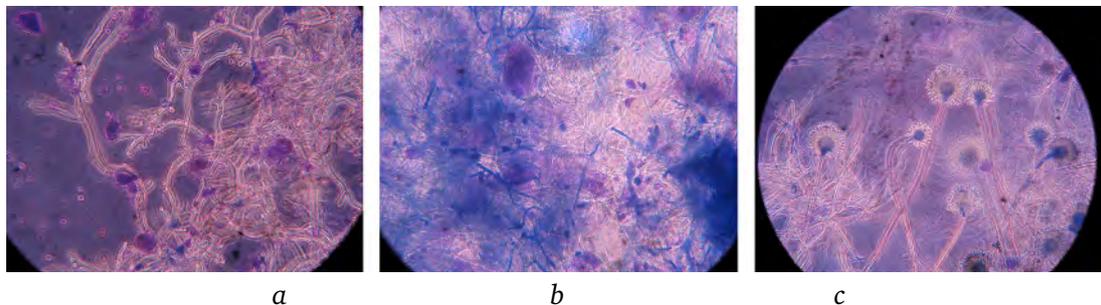


Рис. 1. Действие бентонита на рост грибов (a:<24 ч; b:<48 ч; c:<72 ч)

На клетках взрослых грибов, выросших за менее чем 72 часа, микроскопических повреждений не наблюдается.

В. Сорбция Cr (III) на грибно-бентонитовом композите

В.1. Влияние соотношения *A.niger* и бентонита в составе композита на сорбцию Cr(III): соотношение компонентов композита изменялось, его влияние на сорбцию показано на рис. 2 (а, б). Как показано на рис. 2а, доля бентонита существенно улучшала сорбционные свойства композита благодаря чередованию прослоек глины в биомассе и усилению связующих свойств композита в целом [4]. Обнаружено, что в образцах с высоким содержанием бентонита количество сорбированного хрома повышалось. В эксперименте по биосорбции использовалось композитное соотношение *A.niger*: бентонит, составляющее 1:6. И наоборот, на рис. 2б, увеличение доли грибов приводило к агломерации и рыхлости композитной структуры, и, в свою очередь, к меньшей степени сорбции.

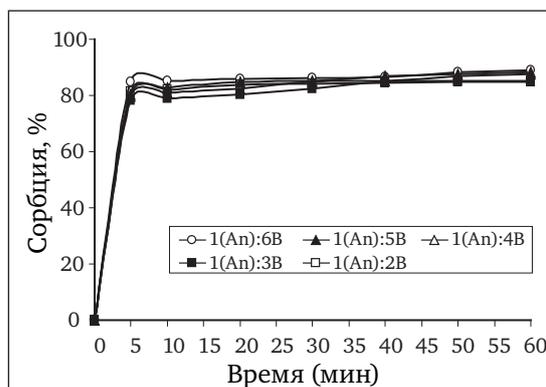


Рис. 2а. Влияние увеличения доли бентонита в композите на сорбцию хрома

[Cr(III) конц. = 100ppm, pH 2.5, T=35°C, время контакта = 1 ч, m = 1 г, V=100 мл {An-A.niger, B-Бентонит}]

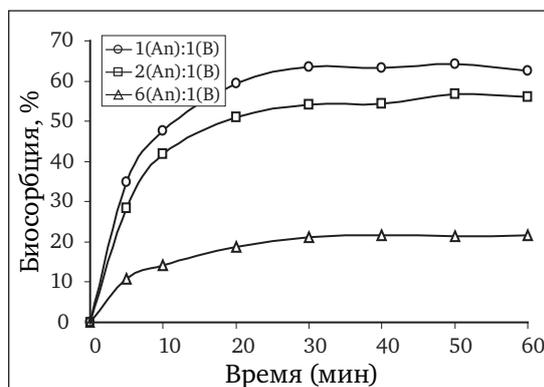


Рис. 2б. Влияние увеличения доли грибов в композите на адсорбцию хрома

В.2. Влияние pH раствора на сорбцию Cr (III) при использовании композита 1:6 (An: Ven)

Влияние pH на сорбцию 100ppm Cr (III) на композит исследовались при изменении pH модельного раствора сточных вод от 2,0 до 5,0. Результаты приведены на рис. 3 ниже.

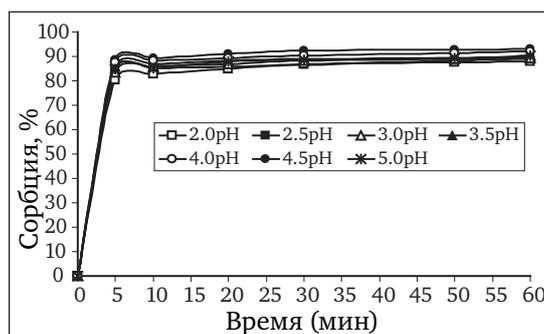


Рис. 3. Влияние pH на адсорбцию хрома при использовании композита 1 (An)-6 (B) [Cr (III) конц. = 100ppm, T=35°C, время контакта =1 ч, m = 1 г, V=100 мл {соотношение: 1An-6B}]

Процент сорбции увеличивается с увеличением pH до 4,0–4,5, выше которого наблюдалось снижение, вызванное, главным образом, осаждением Cr(III) в виде Cr(OH)₃. Относительно низкая степень сорбции при низком pH относится, в основном, сильной конкуренции ионов H⁺ за обменные сайты. При низком pH оксиды алюминия, кальция, железа, кремния со своими гидроксидированными поверхностями приводят к положительному заряду поверхности [8]. Это также оказывает действие на пониженную сорбцию Cr³⁺ на поверхности сорбента. Таким образом, для дальнейших исследований оптимальным было выбрано значение pH 4,0 (92% сорбции за 1 час).

Выводы

1. Установлено, что *Aspergillus niger* адаптируется к бентониту.
2. Эффективным для биосорбции было найдено соотношение *A. niger* к бентониту, составляющее 1:6.
3. В исходном продукте 100 ppm при pH 2.5 и температуре 35 °C и соотношении A: R 1:100 за 5 минут было достигнуто 85% извлечение Cr (III).
4. Скорость сорбции увеличивается с увеличением pH от 2,0 до 4,5, после этого Cr(III) выпадает в осадок. Оптимальным для биосорбции на микробном композите признано pH = 4,0.

Благодарности

Авторы выражают свою признательность директору Национальной Металлургической Лаборатории за разрешение на публикацию данной статьи. Один из авторов (Ms. Maurya) выражает свою признательность за финансовую поддержку, полученную от Совета по научным и промышленным исследованиям (CSIR (JRF)). Особую благодарность авторы выражают M/s Ashapura Group за переданный в дар образец бентонита.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Dominik, D. A. L. Vignati, B. Koukal, M.H de Abreu Pereira, R. Kottelat, E. Szalinska, B. Bas, and A. Bobrowski: Eng. Life Sci. 2007, vol. 7 (2), pp.155–169.
2. G. F. Morley and G. M. Gadd: Mycol. Res. 1995, vol. 99 (12), pp.1429–1438.
3. M. Fomina and G. M. Gadd: Mycol. Res. 2002, vol. 106 (1), pp.107–117.
4. R. Donat, S. Aytas: J. Radioanalyt. Nuc. Chem. 2005, vol.265 (1), pp. 107–114.
5. C. Volzone, L. B. Garrido: Cerâmica. 2002, vol. 48 (307), pp. 153–156.
6. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta: Ind. Eng. Chem. Res. 2006, vol. 45, pp. 7232–7240.
7. T. Viraraghavan, A. Kapoor: Appl. Clay Sci. 1994, vol.9, pp.31–49.
8. Saad Ali Khan, Riaz-ur-Rehman and M. Ali Khan: Waste Management. 1995, vol. 15 (4), pp. 271–282.
9. C. A. Flemming, F. G. Ferris, T. J. Beveridge, and G. W. Bailey: Appl. Environ. Microbio. 1990, pp. 3191–3203

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ РУД МЕТОДАМИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

А.Д. Кустов, О.Г. Парфенов

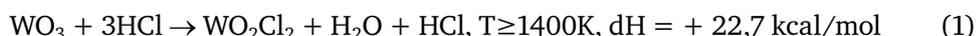
Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

Высокоскоростные металлургические (ВМ) процессы извлечения металлов из оксидных и сульфидных руд в гетерогенных потоках газов характеризуются высокой производительностью на единицу объема реакционной зоны и предполагают использование столь же производительных вспомогательных процессов: конверсии $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ и генерирования водорода. Сегодня в традиционной химической технологии эти задачи решаются с применением малопроизводительных каталитических процессов: прямое окисление хлороводорода кислородом (Дикон-процесс) [1], прямое окисление сероводорода кислородом [2] и, как вариант генерирования водорода, – прямое окисление СО парами воды [3].

На рис. 1 приведен равновесный выход указанных процессов при различной температуре и нормальном давлении. Первые два процесса имеют выход ~ 100% только при температуре, близкой к комнатной, когда скорости химических превращений малы и, соответственно, низка объемная удельная производительность реактора. По этой причине прямую конверсию HCl и H_2S ведут при повышенной температуре и, как следствие, с меньшим выходом. В ходе прямой каталитической конверсии СО максимальный равновесный выход водорода не превышает 60% даже при оптимальной температуре процесса ~ 900К [3].

С целью многократного увеличения объемной производительности реакторов конверсии HCl , H_2S , СО и их выхода до ~ 100% в настоящей работе предлагается: (1) фрагментировать эти процессы с использованием промежуточных реагентов на основе металлов и их оксидов, (2) отказаться от катализаторов и вести химические реакции при высокой температуре, когда скорости химических превращений ограничиваются преимущественно диффузионными процессами и применение катализаторов становится непродуктивным.

Ранее нами была предложена и опробована в лабораторных условиях двухстадийная конверсия хлороводорода с использованием оксида железа. По сравнению с одностадийным каталитическим Дикон – процессом она многократно увеличивает объемную производительность реактора [1]. Использование оксида вольфрама вместо оксида железа позволяет проводить конверсию HCl с близким к 100% выходом при более высоких температурах и, соответственно, с большей производительностью:



В отличие от каталитического Дикон-процесса, данный циклический ВМ-процесс требует подвода тепла в зону реакции (1), отвода его из зоны реакции (2) и очистки отходящих газов от избытка реагентов (HCl и O_2) дополнительным пропусканием их через насадку, соответственно, WO_3 и WO_2Cl_2 .

Используя преимущества двухстадийной конверсии HCl для возврата элементарного хлора в цикл, легко осуществить высокопроизводительную конверсию сероводорода по реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow 1/n\text{S}_n + 2\text{HCl}$. Эта реакция в условиях термодинамического равновесия идет с близким к 100% выходом во всем технологически приемлемом диапазоне температур (300–3000К) и может быть полезной в переработке сульфидных руд методами ВМ, сопряженными с подземным захоронением элементарной серы.

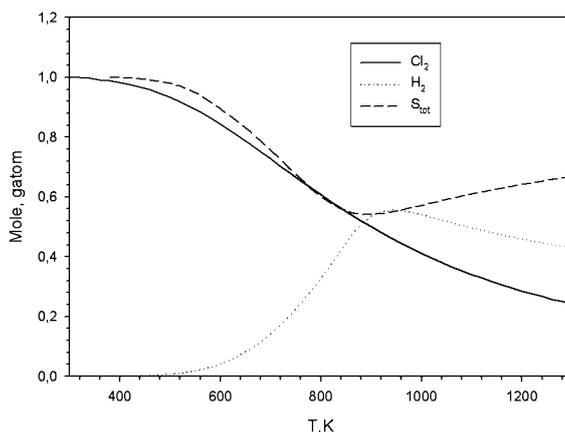
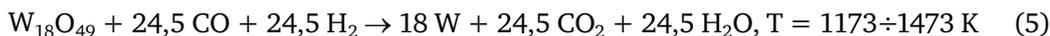
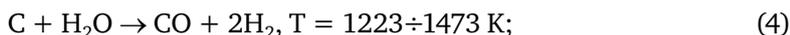
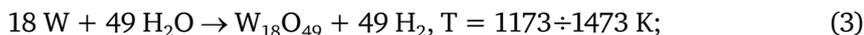


Рис. 1. Равновесный выход Cl_2 в реакции $2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2$, H_2 в реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, S_{tot} в реакции $\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{O}_2$ при $P = 0,1\text{ МПа}$.
Здесь $S_{\text{tot}} = S(\text{c}) + \sum nS_n(\text{gas})$ – полное количество грамм-атомов элементарной серы в конденсированном и газообразном состоянии

Вместо паровой конверсии углеводородов и прямого каталитического окисления CO парами воды нами предлагается следующий двухстадийный циклический процесс получения водорода с использованием воды, угля и нерасходуемого металлического вольфрама:



Сверху температурный диапазон ограничен спеканием и частичным уносом в газовую фазу оксидов вольфрама, снизу – кинетикой процесса.

Реакции окисления порошка металлического вольфрама водяным паром и восстановления оксида вольфрама синтез-газом в эксперименте идут с хорошей кинетикой и выходом. На рис. 2 представлены электронные фотографии порошка металлического вольфрама, прошедшего 10 циклов окисления-восстановления.

В отличие от одностадийного каталитического процесса паровой конверсии, здесь отсутствует необходимость в отделении водорода от углеродсодержащих газовых компонентов. Полученный водород (99,99%) по своей чистоте после осушки

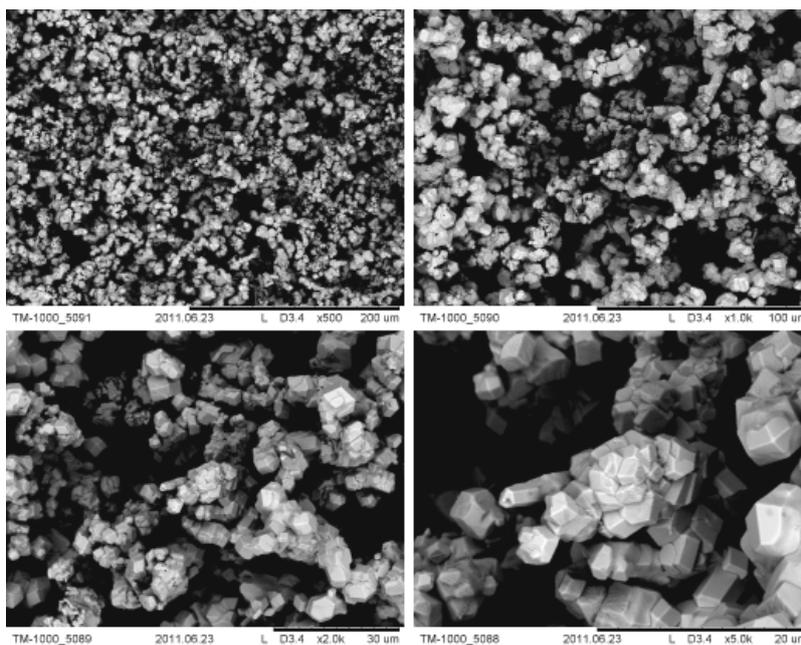


Рис. 2. Электронные фотографии порошка металлического вольфрама

соответствовал водороду техническому ГОСТ 3022–80 марки А. Единственная обнаруженная примесь – CO_2 (0.005%) предположительно попадает в водород из дистиллированной воды, используемой в реакции (3).

Расчетами и в эксперименте установлено, что химизм получения хлора по реакциям (1–2) и водорода по реакциям (3–5) с использованием молибдена подобен описанному выше для вольфрама, но сложнее в реализации из-за летучести оксидов молибдена, и требует меньших температур, что снижает удельную производительность реактора.

Изложенные выше циклические металлургические процессы в полной мере соответствуют концепции высокоскоростной металлургии: выход продукта близок к 100%, химические превращения протекают при высокой температуре с большой скоростью. Максимальный объем выпускаемого хлора, водорода и серы не лимитируется количеством катализатора и сроком его службы, как в традиционной технологии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект № 5.5.3),
ГК 02.740.11.0269*

ЛИТЕРАТУРА

1. Кустов А. Д., Парфенов О. Г., Тарабанько В. Е., Тарабанько Н. В. О получении хлора из хлористого водорода. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, вып. 3. – С. 339–346.
2. Загоруйко А. Н., Шинкарев В. В., Ванга С. В., Бухтиярова Г. А. Каталитические процессы и катализаторы для получения элементарной серы из серосодержащих газов. // Катализ в промышленности. Спецвыпуск, – 2008, – С. 52–62.
3. Иванова Ю. А., Садовская Е. М., Пинаева Л. Г., Садыков В. А., Mirodatos С. Механизм реакции высокотемпературной паровой конверсии CO на $\text{Ce} - \text{Zr} - (\text{La}) - \text{O}$ и $\text{Pt/Ce} - \text{Zr} - (\text{La}) - \text{O}$. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, вып. 4. – С. 371–377.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ РУД МЕТОДАМИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Р.А. Закиров¹, А.Д. Кустов¹, С.В. Кухтецкий¹, П.И. Панов², О.Г. Парфенов¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

² ОАО «Красноярский машиностроительный завод», г. Красноярск, Россия

Высокоскоростная металлургия (ВМ) позволяет с большой удельной производительностью не только селективно извлекать отдельные металлы из поликомпонентных руд [1], но и получать их в виде чистых веществ, их сплавов и соединений с минимальным количеством технологических переделов и с высокой скоростью. Несколько факторов определяют эффективность получения металлов с минимальным количеством примесей. Прежде всего, это селективность выделения отдельных компонентов из концентратов. Так, например, при определенных условиях скорость хлоридоотгонки железа из ильменитового концентрата ($TiFeO_3$) в 230 раз превышает скорость хлоридоотгонки содержащегося в этом концентрате титана с примерно равным исходным массовым содержанием их оксидов в минерале [2]. Это позволяет получать практически чистое железо водородным восстановлением отогнанного из ильменитового концентрата хлорида железа без какой-либо его дополнительной очистки. На рис. 1 представлена фотография и элементный состав (электронный микроскоп Hitachi TM-1000) полученного таким способом безуглеродного железа. Кроме того, чистота получаемых продуктов определяется особенностями ведения процесса. Если железо можно получать водородным восстановлением в близком к термодинамическому равновесию режиме, то для водородного восстановления алюминия из его хлорида требуется закалка получаемого продукта [3]. В результате, в металл попадает заметное количество связанного хлора (рис. 2) и для его удаления требуется последующий переплав алюминия.

Второй фактор, определяющий чистоту продуктов – степень очистки полученного хлорида от примесей других компонентов. Так, например, очистку жидких при нормальных условиях хлоридов (например, $TiCl_4$, $SiCl_4$) ведут в ректификационных колоннах с высокой эффективностью. Этот технологический передел практически единственный из широко применяемых в промышленности, который по своей эффективности вписывается в концепцию ВМ.

Наконец, самый сложный и малоизученный аспект получения чистых продуктов в ВМ – субхлоридное восстановление хлоридов активных к хлору элементов – титана, кремния, алюминия, ванадия и ряда других. Использование субхлорида алюминия накладывает особые требования на организацию процесса дозировки и смешения реакционных газов, а также вывода продуктов из реакционной зоны. В отличие от водорода, передозировка которого не ведет к загрязнению восстанавливаемого металла или металлоида, поскольку он не образует с ними термически стабильных соединений, передозировка субхлорида алюминия может сопровождаться выпадением Al в конденсированную фазу и образованием в продукте сплавов и растворов на основе алюминия. Кроме того, даже при строгой исходной дозировке реагентов возможны локальные отклонения их концентраций от требуемой стехиометрии: при высокой температуре макрокинетики химических превращений определяется многофакторным параметром – скоростью диффузионного подвода реагентов к зоне реакций. Усложняют общую картину и гетерогенные явления на поверхности конденсированной фазы. В результате добиться идеальной стехиометрии во всех точках реакционного объема практически невозможно. Поэтому, чрезвычайно важно в процесс субхлоридного восстановления включить механизм, стабилизирующий $AlCl_x$ в газообразном состоянии и тем самым препятствующий неконтролируемому выделению металлического алюминия и его попаданию в продукт.

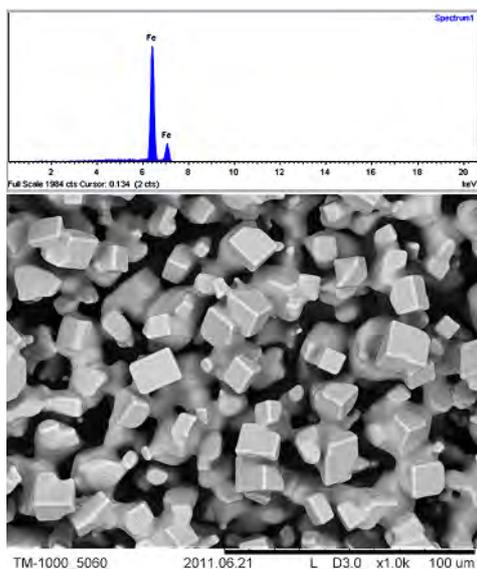


Рис. 1. Железо, полученное водородным восстановлением FeCl_2

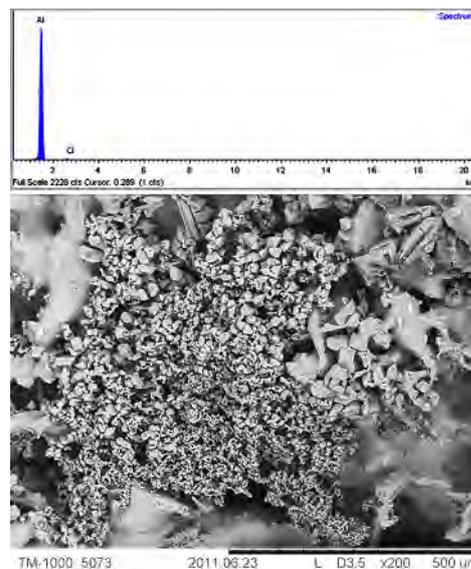


Рис. 2. Алюминий, полученный водородным восстановлением AlCl_3 . Элементный состав, %: Al – 98,8, Cl – 1,2

Впервые такой механизм был предложен в работе [4]. Он сводится к смешению исходных газообразных реагентов при температуре $T > 1500\text{K}$, когда диспропорционирование AlCl в ходе бимолекулярных столкновений не происходит. Введение в зону смешения восстанавливаемого хлорида с небольшим стехиометрическим избытком несколько снижает выход готового продукта, но гарантирует отсутствие в нем примеси алюминия, который в результате неконтролируемого осаждения на поверхности стравливается избыточным хлором в окружающем газе.

Опыты показали, что алюминий – не единственная потенциальная примесь при субхлоридном восстановлении. Источником примеси могут служить конструкционные материалы, контактирующие при высокой температуре как с AlCl , так и с металлическим алюминием. Даже наиболее стойкий в жидком алюминии и парах AlCl материал, как корунд или лейкосапфир, при контакте выделяет летучие низшие оксиды алюминия, которые загрязняют продукт кислородом. В работе [5] для устранения такого контакта предложено использовать плазменное диспергирование алюминия на стадии синтеза AlCl . Этот способ, однако, характеризуется тремя существенными недостатками: (1) для плазменного диспергирования алюминия требуются высокие расходы электроэнергии, (2) требуется большой объем зоны синтеза AlCl с тем, чтобы ее не покидали не прореагировавшие капли алюминия, попадающие далее в продукт, и (3) реакция $2\text{Al} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{AlCl}$ идет с поглощением тепла. Соответственно, полученная при диспергировании микрокапля алюминия, на поверхности которой идет эта реакция, должна подогреваться для поддержания ее температуры, что трудно осуществить в гетерогенном потоке за зоной электродугового нагрева. Для устранения этого недостатка в настоящей работе предложено отказаться от диспергирования алюминия и осуществлять указанную выше реакцию синтеза AlCl на поверхности левитирующей макрокапли алюминия в непосредственной близости к зоне субхлоридного восстановления и осаждения чистого продукта.

На рис. 3 приведена схема разработанного нами устройства для получения поликристаллического кремния (ПК) высокой чистоты для солнечной энергетики. В режиме непрерывной работы устройства алюминий требуемой чистоты подводится к капле в форме компактного твердого изделия (например, проволоки) сверху со скоростью, обеспечивающей стабильность формы и веса капли. В реакционной зоне под действием индуцированных токов металл в форме капли, левитирующей в реакционной зоне реактора без соприкосновения с его стенками, нагревается до оптимальной температуры $1500\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$. Частота тока в индукторе, мощность и форма индуктора подбираются так, чтобы обеспечить устойчивое положение капли как в вертикальной, так и горизонталь-

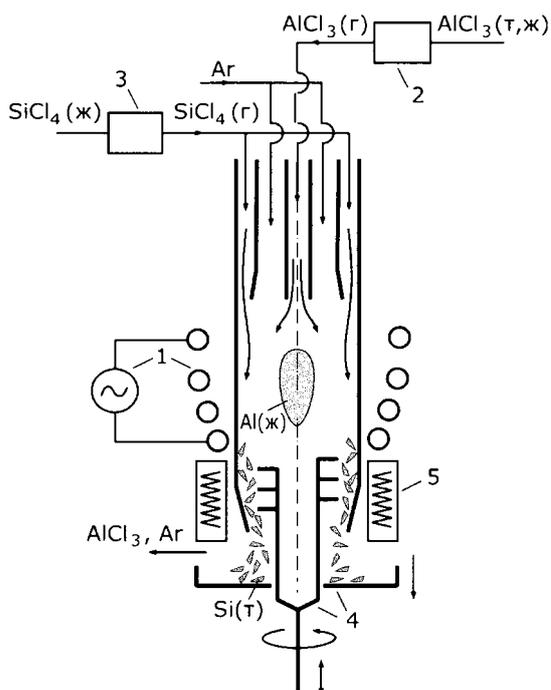


Рис. 3. Устройство для получения чистых продуктов, в частности, поликристаллического кремния субхлоридным восстановлением. 1 – устройство для нагрева и удержания капли алюминия, 2 – устройство дозированного ввода хлорида алюминия, 3 – устройство дозированного ввода тетрахлорида кремния, 4 – устройство вывода кремния из реактора, 5 – устройство термостатирования внутренней поверхности реактора в реакционной зоне

ной плоскости. Хлорид алюминия требуемой чистоты из испарителя¹-сублиматора подается в реакционную зону в виде газового потока, обтекающего каплю, на поверхности которой образуется субхлорид алюминия в результате частичного восстановления хлорида металлом. За счет диффузии и конвективного переноса потоком инертного газа (например, аргона) требуемой чистоты субхлорид алюминия переносится в пристеночную область реактора, куда одновременно подается пар $SiCl_4$ требуемой чистоты. В пристеночной области идет реакция восстановления этого пара до кремния, который затем осаждается на внутренней поверхности реактора, обеспечивая тем самым рост его кристаллов дендритной формы. Во избежание зарастания всего сечения реактора скребковый шнек освобождает внутреннюю поверхность реактора для следующих порций кремния, сохраняя тонкий пристеночный слой кристаллов в качестве зародышей. Поскольку реакция восстановления сопровождается выделением тепла, для сохранения мелкокристаллической формы ПК стенки реактора охлаждаются снаружи устройством термостатирования. В режиме удаления кремния в жидком виде это устройство поддерживает температуру стенок реактора в реакционной зоне выше точки плавления. Жидкий кремний стекает в приемник. В обоих случаях удаление Si происходит под действием гравитационной силы. Поток инертного газа, вводимый между потоками $AlCl_3$ и $SiCl_4$, выполняет две функции: улучшает унос тепла от растущих кристаллов, и препятствует преждевременному смешению потоков хлоридов алюминия и кремния и попаданию кремния на поверхность алюминия. Образующийся в ходе реакции субхлоридного восстановления хлорид алюминия выводится из реактора в десублиматор и далее после очистки возвращается в процесс. Инертный газ также подвергается очистке и возвращается в процесс. Все детали устройства выполнены из корундовой керамики ($Al_2O_3 > 99.7\%$). По оценкам, с имеющегося на сегодня уровня чистоты кремния 99,9%, получаемого субхлоридным способом в обычных трубчатых печах, в описанном выше устройстве можно достигнуть требуемой по алюминию чистоты кремния 99,999%. Близкой к этому чистоты можно, в случае необходимости, достигнуть и для титана.

Резюмируя изложенное выше, подчеркнем, что принципиально возможно методами ВМ не только с высокой удельной производительностью вести комплексную переработку поликомпонентных руд для получения традиционных металлургических продуктов: железа, титана, алюминия, кремния, их сплавов и соединений, но и получать эти продукты с минимальным количеством примесей.

¹ Как вариант, для повышения точности и стабильности ввода реагентов здесь применена дозировка $AlCl_3$ в жидком виде, для чего $AlCl_3$ при $T=200^\circ C$ сжижается при повышенном давлении в дозирующем устройстве с газовым поршнем и расходной шайбой.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект № 5.5.3), ГК 02.740.11.0269

ЛИТЕРАТУРА

1. Закиров Р.А., Кустов А.Д., Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Универсальные высокоскоростные металлургические процессы//В сб. докладов Конгресса «Цветные металлы Сибири-2010». Красноярск. 2010. С. 134–140.
2. Михалев А.Л., Парфенов О.Г. Безотходная переработка ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов//Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. – № 2. – С.237–240
3. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 279 с.
4. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Новый подход в металлургии кремния//Доклады Академии Наук. – 2008. – Т. 422. – N2. – С. 202–203.; Parfenov, O. G. New Approach to Silicon Metallurgy / O. G. Parfenov, G. L. Pashkov//Doklady Chemistry. – 2008.- Vol.-422. – Part 1. – pp. 225–226.
5. Гупалов В.К., Парфенов О.Г., Панов П.И., Пашков Г.Л., Матюшкин О.А. Устройство для конверсии тетрахлорида кремния и напыления поликристаллического кремния/Патент RU 85155 U1, Оpubл. 27.07.2009.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ ПРИ КОНВЕРТИРОВАНИИ МЕДНОГО ШТЕЙНА

А.К. Орлов, Г.В. Коновалов

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Одним из путей улучшения технико-экономических показателей переработки сульфидного природного сырья тяжелых цветных металлов сложного состава и трудной обогатимости является применение при обогащении таких руд технологических схем, предусматривающих получение качественных одноименных концентратов и выделение промпродуктов [1–3].

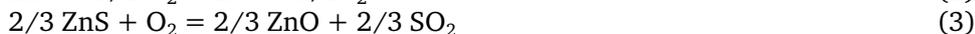
Относительно невысокое содержание в таких материалах цветных металлов, а также сложность их химического и минералогического состава практически исключают возможность их переработки традиционными методами, используемыми в практике производства тяжелых цветных металлов из кондиционных одноименных концентратов, и требуют применения специальных процессов и комбинированных технологических схем.

Примером материалов подобного типа является медно-цинковый промпродукт, который может быть выделен при обогащении сульфидных руд, содержащих данные металлы. По литературным данным химический состав медно-цинкового промпродукта по содержанию основных составляющих может изменяться в следующих пределах, %: Cu 1–10, Zn 6–30, Fe 16–39, S 30–47.

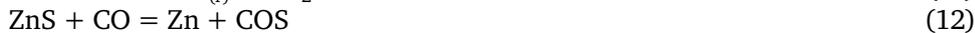
Проблеме переработки медно-цинковых промпродуктов посвящено большое число научно-исследовательских работ, на основе которых предложены и описаны в технической литературе различные варианты возможной их переработки с применением как гидро-, так и пирометаллургических процессов [4–8]. Некоторые из предложенных технологий испытаны в полупромышленном масштабе, но пока промышленного применения в значительных масштабах по разным причинам не нашли [9–11].

В основу разработки нового способа переработки сульфидных медно-цинковых материалов заложена термодинамическая оценка следующих реакций с участием ZnS и ZnO, при которых в качестве одного из продуктов плавки получается цинк в газообразном состоянии, а также ряд окислительных и восстановительных реакций с участием сульфидов и оксидов Cu и Fe.

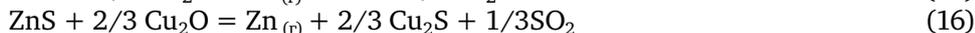
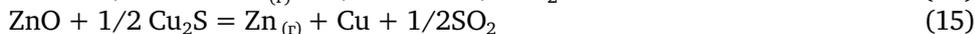
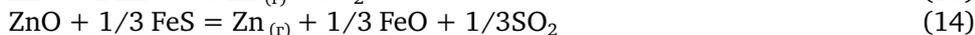
1. Окислительные реакции:



2. Восстановительные реакции:



3. Реакции обменного взаимодействия.





Указанные реакции поделены на группы процессов, присущих условиям окислительной (реакции 1–8) и восстановительной или восстановительно-нейтральной атмосфере (реакции 9–19).

Расчетные значения изменения энергии Гиббса с учетом теплоемкостей и фазовых превращений в системе Zn-Me-S-O приведены в таблицах 1 и 2.

Термодинамика окислительного процесса показывает более вероятное протекание традиционного конвертирования медных штейнов (реакции 1–8) и, с другой стороны, маловероятное получение цинкового возгона в границе температур до 1500 °С (реакция 14).

В восстановительной и близкой к ней атмосфере наиболее возможными реакциями являются реакции удаления цинка в возгоны за счет взаимодействия окси-сульфидного расплава и металлической меди с промпродуктом цинкового производства по реакциям 9, 11, 16, 17. Необходимо отметить равноценность реакций 9 и 11. С этой позиции наиболее благоприятные условия для удаления цинка в возгоны возникают в атмосфере близкой к нейтральной во втором периоде конвертирования медных штейнов, когда после удаления наработанного шлака освобождается поверхность белого матта с появившимися первыми порциями металлической меди. В этом варианте, в отличие от выше изложенного способа пироселекции, предложенного А.А. Бабаджаном [10], представляется необходимой подача медно-цинковых материалов на второй стадии конвертирования, исключая их загрузку на первой стадии.

При загрузке медно-цинковых материалов на второй стадии конвертирования в окислительной атмосфере часть цинка сублимируется, а остальная часть цинка окисляется и переходит в шлаковую фазу, восстановление цинка из которой представляется нецелесообразным. Ведение процесса в атмосфере восстановительной или близкой к нейтральной при загрузке цинкосодержащих материалов в начало второй стадии конвертирования с появлением первых порций металлической меди, в отсутствие удаленного шлака первой стадии, приводит к непосредственному контакту загружаемого материала с расплавом сульфидной и металлической меди, что определяет наиболее выгодные термодинамические условия прямого восстановления соединений цинка.

Снижение металлизации расплава железом (реакция 18) возможно при температуре превышающей 1300 °С, о чем свидетельствует величина изменения энергии Гиббса реакции 19.

Для поддержания требуемого температурного режима жидкой ванны 1300–1400 °С, ликвидации дефицита тепла и создания нейтрально восстановительного характера газовой фазы в конвертер вместе с дутьем нужно подавать газообразное топливо (попутный газ от других производств, природный газ и др.)

В случае необходимости снижения содержания кислорода в дутье на стадии загрузки в конвертер медно-цинкового промпродукта оно может быть разбавлено азотом, получаемым попутно при производстве кислорода из воздуха.

Поскольку особый интерес представляет реакция (9) прямого восстановления сульфида цинка металлической медью, то приведенные термодинамические данные в таблице 3, изображенные на рисунке 1 свидетельствуют, что при равновесном соотношении фаз протекание этой реакции становится термодинамически вероятно при температуре около 1300 °С, а в условиях удаленных от теоретического равновесия, присущих большинству металлургических процессов, протекание реакции возможно при температуре немногим выше 1100 °С (парциальное давление паров цинка 0,1 атм). Это принципиально подтверждает целесообразность предлагаемого пути ведения процесса.

Недостатки горизонтальных конвертеров хорошо изучены специалистами-металлургами, поэтому в качестве альтернативного и более приемлемого варианта аппаратного оформления для совместной переработки медно-цинкового промпродукта и медного штейна предлагается применить «аппарат струйного вращения» (АСВ), предложенного проф. Л.М. Шалыгиным [12]. При использовании АСВ могут быть устранены многие недостатки присущие горизонтальным конвертерам.

Таблица 1

Изменения энергии Гиббса [кДж/моль] в зависимости от температуры

Реакция Т, К	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
1000	-104,198	-81,326	-246,685	-195,992	-195,843	-260,354	-191,511	0,447
1100	-116,990	-80,806	-241,453	-188,369	-191,571	-255,192	-190,087	-9,606
1200	-129,652	-80,280	-236,223	-180,767	-187,271	-250,023	-188,736	-19,513
1300	-142,193	-79,751	-230,995	-173,197	-182,968	-244,851	-187,403	-29,314
1400	-154,617	-79,219	-225,770	-165,667	-179,497	-239,676	-186,001	-41,492
1500	-166,930	-78,687	-220,548	-157,553	-176,237	-233,959	-183,719	-56,053
1600	-179,135	-78,156	-215,330	-151,855	-172,948	-227,326	-179,996	-63,281
1700	-191,235	-77,626	-210,115	-146,696	-169,634	-221,199	-176,256	-68,815
1800	-203,233	-77,099	-204,904	-141,582	-166,295	-215,582	-172,535	-74,138
1900	-215,132	-76,575	-199,697	-136,511	-162,932	-209,989	-169,509	-79,265
2000	-226,933	-76,056	-194,492	-131,479	-159,548	-204,416	-166,567	-84,205

Таблица 2

Изменения энергии Гиббса [кДж/моль] в зависимости от температуры

Реакция Т, К	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
1000	91,646	167,685	70,191	168,845	427,463	135,653	167,908	91,795	92,093	4.332	87,314
1100	74,581	154,208	58,230	156,512	373,391	117,594	149,405	71,379	64,975	1.484	73,097
1200	57,619	140,803	46,364	144,268	319,712	99,670	131,047	51,115	38,106	-1.464	59,083
1300	0,775	127,473	34,588	132,112	366,406	81,874	112,815	31,004	11,461	-4.435	45,210
1400	4,880	115,035	22,897	120,038	213,458	64,200	94,289	11,049	-16,611	-6.504	31,384
1500	9,307	103,801	11,289	108,045	160,856	46,913	75,774	-9,377	-46,746	-7.482	16,789
1600	-6,186	89,027	-0,239	96,130	108,587	30,198	57,386	-27,280	-69,467	-7.020	0,820
1700	-21,601	73,529	-11,688	84,291	56,642	13,339	39,121	-44,539	-90,415	-6.622	-14,979
1800	-36,938	58,045	-23,060	72,527	5,014	-3,667	20,976	-95,453	-151,590	-6.240	-30,698
1900	-52,199	42,580	-34,355	60,836	-46,305	-20,581	2,947	-78,621	-131,464	-6.577	-45,622
2000	-67,385	27,135	-45,576	49,218	-97,321	-37,402	-14,968	-61,65	-111,08	-7.048	-60,366

В АСВ реализуется принципиально новый способ подачи дутья. Идея этого способа заключается в том, что взаимодействие газовой струи с жидкой средой резко изменяется при отклонении от вертикали. Возникает горизонтальная составляющая динамической силы струи, за счет которой в жидкой среде поднимается «отгонная» волна. Скорость движения волны в векторе струи зависит от скорости истечения и расстояния от насадки до ванны и угла встречи струи с поверхностью жидкости. При условии «набегания» волны по касательной на цилиндрическую поверхность сосуда происходит поворот жидкости по образующей цилиндра. Наложение на круговую поверхность расплава нескольких таких пространственно-ориентированных струй возбуждает вращение верхнего слоя расплава со скоростью, отвечающей энергетическим характеристикам струй и их ориентации. За счет действия сил вязкости во вращательное движение вовлекается вся масса расплава с закономерным распределением скоростей по глубине и радиальному простираанию ванны.

Таблица 3

**Расчетная зависимость изменения энергии Гиббса
от температуры и парциального давления паров цинка в газовой фазе**

T, °C	P _{Zn} , атм	ΔG, кДж/моль			
		1,00	0,50	0,10	0,01
1000		45,310	37,974	20,940	-3,429
1200		13,504	5,015	-14,694	-42,893
1400		-17,446	-27,087	-49,473	-81,501

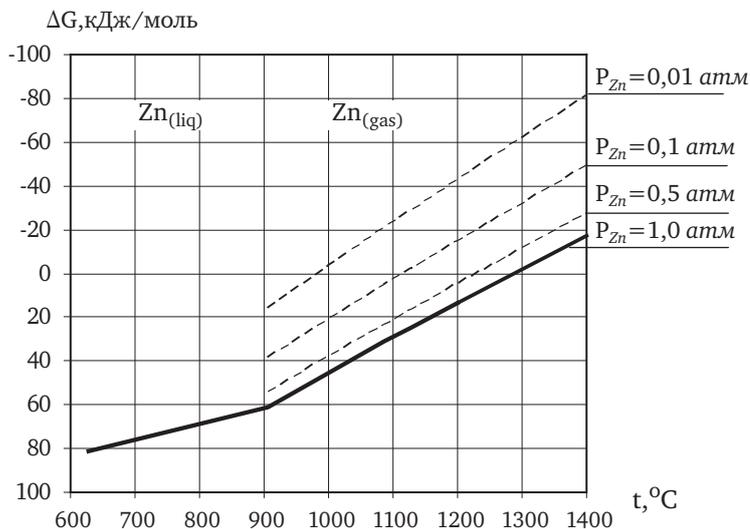


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса реакция $ZnS + 2Cu = Zn(g) + Cu_2S$ в условиях равновесного и неравновесного парциального давления паров цинка

Регулярный, упорядоченный массоперенос, обуславливает однородность теплового и химического полей в объеме расплава, что должно обеспечить наиболее благоприятные условия протекания технологического процесса.

Закономерности поведения ванны в АСВ наглядно воспроизводятся на физических моделях (рис. 2)¹. Найдена и их математическая интерпретация на основе анализа дифференциального уравнения Навье-Стокса движения вязкой жидкости при наложении «касательных напряжений» [13].

В Горном институте была разработана новая конструкция водоохлаждаемых фурм для АСВ [14]. Фурма получила название «радиально-осевой». Ее отличительными особенностями по сравнению с фурмами, используемыми в кислородных конвертерах, являются следующие:

- корпус фурмы располагается горизонтально, а дутьевая насадка выполняется в камере рабочей головки под углом к оси корпуса в пределах 15–30°;
- рабочая головка – медная, выполняется без каких-либо сварных швов, исключительно на резьбовых соединениях;
- ввод охлаждающей воды – по центральной оси корпуса с направлением потока непосредственно на конечный замыкающий колпак головки как наиболее уязвимую ее деталь;
- конструкция фурмы позволяет снабдить ее подачей жидкого или газообразного топлива – либо через самостоятельные насадки, выполняемые в медной головке, либо вводом топлива в дутьевую насадку;
- корпус фурмы проходит через огнеупорную кладку аппарата, поэтому длина его определяется только толщиной стенки. Заложённая в кладке аппарата фурма служит одновременно и элементом охлаждения огнеупора.
- заданный угол тангенциальной направленности струи создается соответствующим поворотом корпуса фурмы вокруг его горизонтальной оси.

¹ На физической модели АСВ (рис. 2) удельная дутьевая нагрузка увеличена в 6 раз по сравнению с традиционной единичной вертикальной, применяемой в вертикальных конвертерах (рис. 2).

Экспериментальная надежность радиально-осевых фурм определялась длительными огневыми испытаниями малых образцов ($d = 4$ мм) при температуре дутьевого кратера 3000°C , что достигалось подачей кислорода совместно с жидким топливом. Все использовавшиеся фурмы полностью сохранились без каких-либо изъянов.

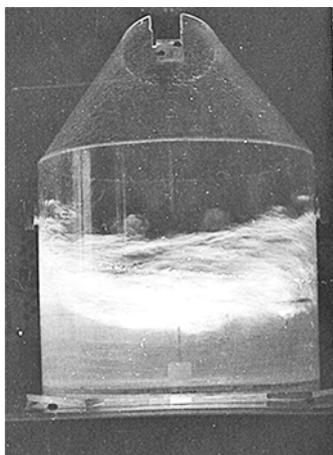


Рис. 2. Пространственно-ориентированная подача дутья

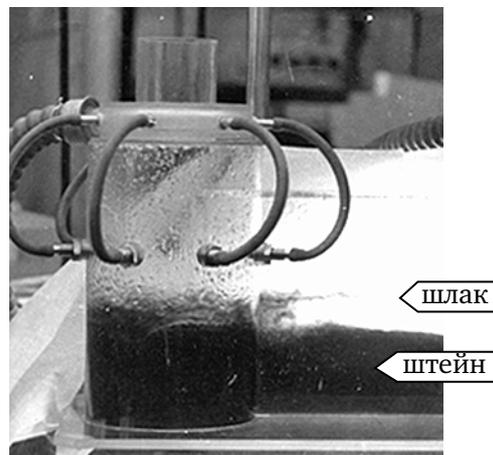


Рис. 3. Физическая модель «аппарата струйного вращения»

Суммарный расход воды на охлаждение комплекта нескольких РОФ с учетом их малых (по сравнению с вертикальными фурмами) размерами и минимальной площадью рабочей головки, находящейся в огневом пространстве в 4–6 раз меньше, чем на единичную вертикальную фурму соответствующей производительности по дутью.

Стационарный аппарат струйного вращения (рис. 3) в наибольшей степени пригоден для осуществления пирометаллургической селекции. В этом случае аппарат оборудуется шлакоотводящим каналом, тангенциально примыкающим к цилиндрическому корпусу аппарата. В результате продувки расплава шлаковая фаза смещается в этот шлаковый карман, освобождая штейновую поверхность, что обуславливает оптимальные термодинамические, кинетические и эксплуатационные условия пирометаллургической селекции.

Выводы

1. Проведенная термодинамическая оценка процесса пирометаллургической селекции медных цинкосодержащих материалов, показала наиболее выгодные условия ведения плавки совмещенной с конвертированием медных штейнов при загрузке цинкового сырья на второй стадии конвертирования во время появления в расплаве первых порций металлической меди.

2. Участие металлической меди в отгонки цинка позволит снизить расход дорогостоящего восстановителя.

3. В качестве аппаратного оформления процесса пирометаллургической селекции выбран аппарат струйного вращения с примыкающим тангенциальным каналом, удовлетворяющий технологическим, энергетическим, экологическим и экономическим требованиям, предъявляемым к современным пирометаллургическим процессам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экономика комплексного использования сырья в цветной металлургии/В. Н. Лексин, А. Г. Токарев. М: – Металлургия, 1968.

2. Снурников А. П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М: – Металлургия, 1977.

3. Снурников А. П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. М: – Металлургия, 1986.

4. Набойченко С. С. Автоклавная переработка медно-цинковых и цинковых концентратов. М: – Металлургия, 1989.
5. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов./Набойченко С.С Ни. Л. П., Шнеерсон Я. П. Чугаев Л. В., Екатеринбург, 2002, с 535–569.
6. Лебедь Б. В., Харитади Г. М., Скопов Г. В. Повышение использования комплексности сырья в медеплавильном производстве. Цветные металлы, 1979, № 12.
7. Лебедь Б. В. Промышленные испытания по получению и переработке медно-цинковых промпродуктов Гайской обогатительной фабрики/Лебедь Б. В., Гузайров Р. С., Аржаников Г. И. и др. Комплексное использование минералогического сырья. Алма-Ата, 1983, № 4.
8. Орлов А. К. Селективный окислительный обжиг медно-цинкового промпродукта как основа для комбинированной технологии его переработки. Обогащение руд, 1999, № 4.
9. Рациональные способы переработки медно-цинковых руд Казахстана и перспективы автогенной кивцетной технологии/Кунаев А. М., Кожахметов С. М., Гецкин Л. С. и др., Вестник АН КазССР, 1976, № 4.
10. Бабаджан А. А. Пирометаллургическая селекция. М: – Металлургия, 1968.
11. Автогенные процессы в цветной металлургии/Мечев В. В., Быстров В. П., Тарасов А. В. и др. – М.: Металлургия, 1991. – 413 с.
12. Пат. № 2244020. Фурма для продувки расплавов/Л. М. Шалыгин, Г. В. Коновалов.
13. Шалыгин Л. М., Коновалов Г. В. Структура теплового баланса, теплогенерация и теплоперенос в автогенных металлургических аппаратах разного типа//Цветные металлы. – 2003. – № 10. – С. 17–25
14. Шалыгин Л. М. Воздействие условий подачи дутья на характер тепломассообмена в конвертерной ванне.//Цветные металлы. – 1998. – № 4. – С. 27–30

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТА ЦЕРИЯ (III) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

О.В. Черемисина, Д.Э. Чиркст

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Проведенный термодинамический расчет растворимости и ионных равновесий в фосфорнокислых растворах фосфата церия (III) позволил оценить ионный состав растворов, описать механизм процессов кристаллизации и растворения $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Экспериментальные значения растворимости фосфата церия (III) хорошо согласуются с расчетными и подтверждают обратно пропорциональную зависимость растворимости от температуры и прямо пропорциональную от концентрации ортофосфорной кислоты.

В последние десятилетия редкоземельные металлы РЗМ стали одним из важнейших факторов научно-технического прогресса. В большей части России балансовые запасы РЗМ не являются активными и их использование для обеспечения потребности промышленности экономически нецелесообразно. Общую нехватку редкоземельного сырья при резком дефиците индивидуальных РЗМ можно ликвидировать только за счет освоения новых сырьевых источников.

Одним из важнейших резервных источников редкоземельного сырья России являются Кольские апатиты. Они содержат около 1% лантаноидов, преимущественно цериевой группы, при полном отсутствии радиоактивных элементов, обычных спутников редкоземельных металлов в других видах редкоземельного сырья [1, 2].

Измельченный апатит обрабатывают избытком серной кислоты и получают продукционную и оборотную экстракционные ортофосфорные кислоты (ПЭФК и ОЭФК) с температурой на выходе из аппарата 60–80 °С, которые, пересыщены как фосфатами, так и фторидами лантаноидов [3].

При введении в горячий пересыщенный раствор ЭФК затравочных кристаллов фосфата церия (РЗМ) наблюдали 1,5–3 кратное понижение концентрации лантаноидов в растворе (до 0,066 масс% в ПЭФК и до 0,022 масс% в ОЭФК ООО «ПГ Фосфорит» г. Кингисеппа) [4].

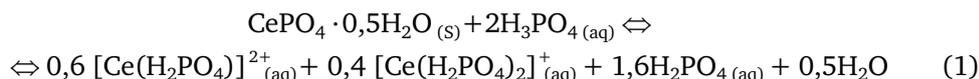
По данным химического, термического и рентгенофазового анализов на поверхности затравки фосфата церия или фосфата РЗМ кристаллизуется $\text{LnPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофанита. Выделение фосфата лантаноидов происходит путем агрегации кристаллов.

Для нахождения оптимальных условий кристаллизационного извлечения РЗМ из ЭФК, провели термодинамический расчет растворимости фосфата церия (III) при различных температурах и концентрациях фосфорной кислоты.

В качестве донной фазы по результатам анализов выбрали фосфат церия $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [4]. Модельная ортофосфорная кислота концентрацией 5,78 моль · кг⁻¹ соответствовала по концентрации продукционной экстракционной фосфорной кислоте ООО «ПГ Фосфорит» г. Кингисеппа (5,05–5,78 моль · кг⁻¹).

Процесс растворения $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при температурах 298,15–373,15 К в растворе фосфорной кислоты провели с учетом основных ионных равновесий: растворение твердой фазы $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с образованием ионов Ce^{3+} и PO_4^{3-} в растворе, диссоциации фосфорной кислоты по трем ступеням, и воды, а также комплексобразование $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ и $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$. Согласно термодинамическому расчету при концентрации H_3PO_4 5,78 моль · кг⁻¹ и $T = 298,15$ К 98% церий (III) находится в растворе в виде дигидрофосфатных комплексов, из них 62% – в виде комплекса первой степени координации $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$, а 36% церия – в виде комплекса второй степени координации $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$. С увеличением температуры и уменьшением концентрации H_3PO_4 количество иона $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ уменьшается до 54–55%, а количество $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ растет от 36 до 44%.

На основании термодинамического расчета равновесного ионного состава модельного раствора реакцию растворения аппроксимировали следующим уравнением:



Термодинамический расчет растворимости $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в H_3PO_4 в зависимости от температуры и концентрации кислоты был подтвержден экспериментальными исследованиями.

Растворимость фосфата церия (III) в ортофосфорной кислоте изучали в статических условиях путем фотометрического определения содержания церия с арсеназом (III) [5] в пробах анализируемого раствора. Пробы анализируемого раствора отбирали из герметичной термостатированной ячейки, в которой осуществлялось интенсивное перемешивание (около 1000 об/мин) жидкой и твердой фаз при соотношении $V/m = 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

В первой серии экспериментов изучали растворимость фосфата церия $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в модельной фосфорной кислоте с концентрацией $5,78 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

В модельном растворе при температуре 25°C значения растворимости были получены двумя путями: «снизу» – путем насыщения раствора ортофосфорной кислоты фосфатом церия (III), и «сверху» – путем снятия пересыщения раствора за счет кристаллизации фосфата церия (III) на затравке.

Экспериментальное определение растворимости в условиях насыщения раствора проводили в термостатированной полиэтиленовой ячейке объемом 250 см^3 при непрерывном перемешивании и соотношении объема жидкой фазы V к массе твердой m $100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Опыт проводили в течение 4–5 месяцев.

Опыты по изучению растворимости путем снятия пересыщения в модельном растворе с затравочной фазой продолжались от 6 до 8 часов. За равновесную концентрацию C_{eq} принималось её неизменное значение после 10–12 часов термостатирования и перемешивания.

Полученные значения растворимости S ($5,62 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$) в условиях установления равновесия путем насыщения раствора оказались близкими к значениям растворимости путем снятия пересыщения на затравке ($6,49 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$). Таким образом, можно утверждать, что в системе $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(s)} - \text{H}_3\text{PO}_4$, установленное значение равновесия путем снятия насыщения на затравке при различных температурах, является истинным значением растворимости.

Экспериментальные и расчетные значения растворимости $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при температурах от $298,15$ до $363,15 \text{ K}$ приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, экспериментальные значения растворимости хорошо согласуются с расчетными C_{eq} . Наблюдается обратно пропорциональная зависимость C_{eq} от температуры.

Для исследования зависимости растворимости церия в модельной системе от концентрации фосфорной кислоты были использованы растворы H_3PO_4 с концентрациями, соответствующими расчетным: $5,03; 4,37; 3,59; 2,88; 2,24; 1,77$ и $1,26 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Полученные экспериментальные значения равновесной концентрации фосфата церия (III) в модельном растворе при $353,15 \text{ K}$ приведены на рис. 2.

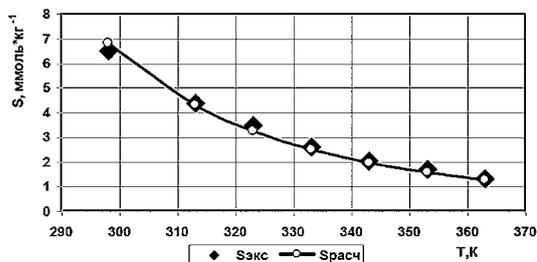


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные значения зависимости растворимости фосфата церия (III) в зависимости от температуры при концентрации ортофосфорной кислоты $5,78 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$

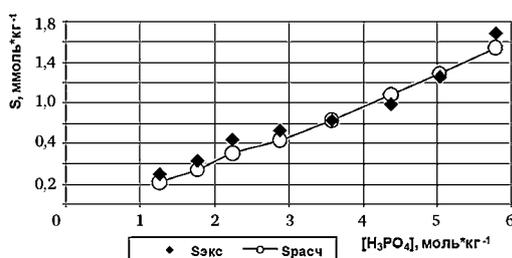
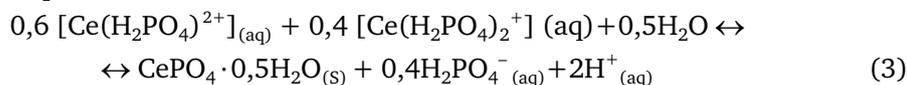


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные значения растворимости фосфата церия (III) в зависимости от концентрации H_3PO_4 при $353,15 \text{ K}$

По экспериментальным данным была построена зависимость растворимости фосфата церия (III) от величины рН раствора. Показатель растворимости рS находится в линейной зависимости от величины рН раствора, описываемой уравнением:

$$pS = -\lg [S] = 2pH + 1,4. \quad (2)$$

Так как растворимость пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода $S \approx [H^+]^2$, то одной из определяющих стадий кристаллизации является отщепление двух протонов от дигидрофосфатного комплекса, и процесс кристаллизации происходит по следующей реакции (3):



Такая зависимость выполняется при условии, что практически весь церий в растворе находится в форме дигидрофосфатных комплексов первой и второй ступени координации ($\approx 98\%$).

По термодинамическим данным была рассчитана константа равновесия данной реакции:

$$K_{равн} = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} = 5,44. \quad (4)$$

Тогда растворимость S оценили по уравнению:

$$S = \frac{[H^+]^2 [H_2PO_4^-]^{0,4}}{0,6^{0,6} 0,4^{0,4} K_{равн}} = \frac{[H^+]^2 [H_2PO_4^-]^{0,4}}{0,5101 K_{равн}}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что растворимость пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода $S \approx [H^+]^2$. Используя расчетные значения S и концентрации ионов H^+ , оценили свободный член в уравнении (2), значение которого 1,43 совпало со значением 1,4, полученным экспериментально.

Таким образом, термодинамический расчет растворимости и ионных форм фосфата церия (III), находящихся в равновесии, позволяет оценить ионный состав раствора, описать процесс растворения и кристаллизации $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ реакциями (1) и (3), определить зависимость растворимости от температуры и концентрации фосфорнокислых растворов. Следовательно, программа термодинамического расчета имеет прикладное значение.

Выводы

1. Термодинамический расчет растворимости и равновесных ионных форм фосфата церия (III) позволил оценить ионный состав раствора, согласно которому при концентрации H_3PO_4 5,78 моль \cdot кг⁻¹ и $T = 298,15$ К 62% церия (III) находится в растворе в виде гидрофосфатного иона $Ce(H_2PO_4)^{2+}$, а 36% церия – в виде дигидрофосфатного иона $Ce(H_2PO_4)_2^+$. С увеличением температуры и уменьшением концентрации фосфорной кислоты количество иона $Ce(H_2PO_4)^{2+}$ уменьшается до 54–55%, а количество $Ce(H_2PO_4)_2^+$ растет от 36 до 44%.

2. Процесс кристаллизации и растворения $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ описали соответствующими реакциями (1) и (3).

3. Экспериментальные значения растворимости хорошо согласуются с расчетными значениями и подтверждают следующую зависимость растворимости от температуры и концентрации фосфорнокислых растворов: растворимость фосфата церия (III) возрастает с ростом концентрации ортофосфорной кислоты и с понижением температуры.

4. Рассчитанный показатель растворимости рS находится в линейной зависимости от величины рН раствора и описывается уравнением (5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В. Н., Локшин Э. П., Маслобоев В. А. // Цветные металлы. 1997. № 8. С. 46–51.
2. Победоносцев В. А. // Анализ редкоземельного сырья Кольского полуострова и продукты его переработки. Апатиты. Изд. АН СССР. 1987. С. 52–59.
3. Дибров И. А., Чиркст Д. Э., Черемисина О. В. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 2. С. 179–184.
4. Чиркст Д. Э., Мелихов И. В., Черемисина О. В. // ЖПХ. 1991. Т. 8. № 12. С. 2576–2581.
5. Савин С. Б. Арсеназо Ш. М.: Атомиздат. 1966. С. 175–177. 256 с.

ПОВЕДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ УКРАИНЫ ХИМИЧЕСКИМИ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

И.А. Блайда, Т.В. Васильева, Л.И. Слюсаренко, Н.Ю. Васильева

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

На сегодняшний день в Украине накоплено более 25 млрд. тонн промышленных отходов. Проблема кажется неразрешимой, если смотреть на эти горы отвалов как на мусор. Если учесть химический состав этого «мусора» и рассматривать его как сырье, то намечается путь к решению важнейших отечественных медико-экологических и социально-экономических задач [1].

В развитых индустриальных странах мира уровень использования промышленных отходов достигает 70–80%, тогда как в Украине он не превышает 5–10%. К техногенным месторождениям Украины уже отнесено 7 объектов, представленных отходами крупных предприятий металлургического и химического производств, в том числе золоотвалами тепловых электростанций, хлористыми отходами Запорожского титаномагниевого комбината, «красными шламами» Николаевского глиноземного завода и др.

Так, удаление отвалов после обогащения угля и золошлаковых отходов после его сжигания в условиях развития ТЭК Украины связано со значительным отторжением территорий, в большинстве своем представляющих собой либо зоны рекреации, либо плодородные земли, требующие восстановления и рекультивации [2]. С другой стороны, ископаемые угли многих месторождений земного шара характеризуются повышенным содержанием таких редких металлов, как германий, галлий, скандий, иттрий, входящих наряду с другими элементами (кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий) в минеральную часть угля. К промышленно ценным относят U, Ge, Ga, Mo, V, Hg, Re, B, Li, Ag, Se, PЗЭ, Sc, Be, Au; к экологически опасным – As, Hg, Be, V, Zn, Pb, Mo, U, F, Cl, Ni, Cr, Sb, B, Cu, Th, Ra. Поэтому золы углей можно рассматривать и как сырьевой источник редких элементов, и как продукт накопления и длительного хранения с необходимостью снижения в нем содержания тяжелых и токсичных металлов до безопасных концентраций [3]. При этом ископаемые угли многих месторождений традиционно рассматриваются как сырье для производства германия [4].

Технологии получения концентратов редких металлов, в частности, германия, из различного сырья достаточно отработаны и базируются в основном на гидро- или пирометаллургическом вскрытии исходного продукта с использованием агрессивных химических реагентов, специальных условий и оборудования [5, 6]. Основная сложность и технологическая проблема в решении этого вопроса – многокомпонентность сырья, большое количество балластных веществ, макропримесей (железо, кремний, алюминий), которым в силу изоморфизма сопутствуют ценные микроэлементы (германий, галлий, цирконий и т.д.). В связи с этим – расход дорогостоящих реактивов на их вскрытие для доступа к ценным микросоставляющим. Однако не всегда удается разрушить кристаллическую решетку и достичь высокой степени извлечения требуемого металла.

Эффективность процессов вскрытия напрямую зависит от химического и фазового составов исходного продукта в целом, поскольку германий в нем содержится, как правило, в виде микропримеси. Большое значение имеет, с какими фазами германий связан в исследуемом сырье и, как следствие, возможность его максимального извлечения из трудно вскрываемых форм, например, силикатов, β -GeO₂ и т.д. [7]. В связи с этим интерес представляет интенсивно развивающийся в последнее время подход к переработке бедного и труднообогатимого сырья – процесс биовыщелачивания как наиболее экологически чистый, позволяющий экономить материалы и энергию [8–10]. В его основе лежит использование бактерий для извлечения ценных металлов из сульфидных или серосодержащих руд и концентратов за счет ускорения естественного

разложения сульфидов на оксиды. Биотехнологические процессы с использованием микроорганизмов обладают целым рядом преимуществ, так как могут протекать при нормальных температурах, без повышенного давления, в отсутствие токсичных химических соединений и без загрязнения атмосферы. Однако в литературе отсутствуют данные об использовании этого метода для извлечения германия из различного сырья.

Изучение и сравнительный анализ извлечения германия и сопутствующих ценных компонентов из возгонов от сжигания отечественных энергетических углей и сульфидного германийсодержащего сырья, являющегося отходом свинцово-цинкового производства, традиционными химическими методами (отгонкой германия в виде тетрахлорида из необработанного и предварительно обожженного исходного продукта) и методом микробиологического выщелачивания тионовыми бактериями – цель данной работы.

Исходные продукты являются сложным многокомпонентным сырьем с содержанием большого количества балластных веществ (оксиды кальция, кремния и т.д.) на фоне достаточно заметных с точки зрения рентабельности переработки количеств ценных составляющих – германия, галлия, алюминия, свинца и т.д. Так, возгоны от сжигания углей (продукт 1) содержат, %: Ge – 0,36; Al – 6,67; Pb – 1,20; Si – 23,15; Fe – 3,33; S – 2,82; Zn – 1,02; Ca – 8,01, Ga – 0,012. Сульфидный продукт свинцово-цинкового производства (продукт 2) содержит, %: Ge – 0,32; Al – 0,48; Pb – 28,74; Si – 7,72; Fe – 2,15; S – 13,98; Zn – 5,22; Ca – 4,96.

Извлечение германия при отгонке в виде тетрахлорида составило из продукта 1 и продукта 2 соответственно 78,50 и 19,52%. Такая разница в показателях по извлечению обусловлена приуроченностью германия как сопутствующего микрокомпонента к основным фазам – носителям. Очевидно, что в возгонах германий входит в состав легко вскрываемых кислоторастворимых соединений (к ним относятся растворимые формы GeO_2 , германаты щелочных металлов, двухвалентных металлов, железа и алюминия, незначительные количества элементарного германия). На долю кислотонерастворимых соединений (силикогерманатов и GeO_2 тетрагональной модификации) в данном продукте приходится 21,5% германия. В продукте 2 соотношение между кислоторастворимыми и кислотонерастворимыми (силикогерманаты, твердые растворы GeO_2 в SiO_2) формами германия составляет соответственно 19,52 и 80,48%. С использованием разработанной нами методики определения фазового состава сырья, содержащего германий в качестве микропримеси [11], было установлено, что в свинцово-цинковом продукте германий, несмотря на значительное содержание растворимых соединений свинца, цинка и других металлов, на 80,48% связан с трудновскрываемой силикатной частью продукта. Это обусловлено созданием благоприятных условий при образовании этого продукта для формирования GeO_2 тетрагональной модификации, а также для изоморфного замещения диоксидом германия диоксида кремния в соединениях последнего и частичной сорбции соединений германия на диоксиде кремния. В связи с этим нами была проведена предварительная температурная обработка исходного сырья для перевода германия в легко вскрываемые фазы (достаточно отработанный и часто используемый прием в технологии германия) [5, 7].

Действительно, проведенные нами эксперименты показали, что осуществление восстановительного обжига (с добавлением 30–40% углерода при 1150 °С) сульфидного продукта 2 заметно сказывается на извлечении германия в виде тетрахлорида (91,76%) по сравнению с достаточно низким его извлечением при прямой солянокислой отгонке (19,52%). Состав вторичных возгонов свинцово-цинкового продукта следующий, %: Ge – 0,59; Al – 0,13; Pb – 61,38; Si – 2,97; Fe – 1,97; S – 17,20; Zn – 9,12; Ca – 0,97. Полученные результаты подтверждены совокупностью физических методов исследования (ИК-спектроскопия, электронная микрофотография, рентгенофазовый анализ). В частности, данные рентгенофазового анализа исходного и полученных в результате переработки продуктов представлены на рис. 1 а-в. Основу продукта 2 составляют PbO и PbS , а также фаза их взаимного прорастания $\text{PbO} \cdot \text{PbS}$ (с основными отражениями от плоскостей, параметры решетки (d) которых соответствуют 3,40, 3,10, 3,00, 1,99, 2,05, 1,87 и 1,69 Å). Значительно содержание кремнезема модификации $\alpha\text{-SiO}_2$ ($d = 4,25$, 3,40 и 1,87 Å), оксидов кальция и цинка ($d = 2,76$, 2,62, 2,29, 1,87, 1,69 и 1,62 Å), а также силикатов (3,21 Å). Несмотря на низкое содержание германия, на рентгенограмме просматривается фаза GeO_2 ($d = 4,31$, 3,40, 2,29, 2,05, 1,87 и 1,72 Å), однако модификацию

установить невозможно. Отражение от плоскости с параметрами решетки 3.85, 3.40, 3.00, 2.80, 2.05 и 1.82 Å можно отнести к соединениям состава $PbGeO_3$, Pb_3GeO_5 , GeO_2-2CaO , а также силикогерманатам. Для рентгенограммы вторичного возгона характерна ярко выраженная интенсивность пиков, которые принадлежат сульфидам и оксидам свинца и цинка, диоксиду германия модификации α (4,31; 3,40; 2,29; 2,05; 1,87 и 1,71 Å), а также заметны сформированные фазы, которые можно отнести к цинкатам, плюмбатам, а также германатам цинка и свинца (2,80; 2,05 и 1,82 Å). Эти соединения легко разлагаются кислотами, следствием чего и есть повышение степени извлечения германия из вторичных возгонок путем солянокислотной отгонки до 91,76%.

Очевидно, что все рекомендуемые технологические операции, направленные на достижение максимальных показателей по извлечению германия из исследуемого исходного сырья, вполне оправданы и эффективны. Перевод германия и других летучих компонентов в возгоны в результате высокотемпературного восстановительного обжига позволяет сконцентрировать ценный компонент в возгонах в виде легкоосыпаемых традиционными кислотными методами фаз и значительно повысить степень извлечения германия при его отгонке. Однако при реализации таких технологических подходов возникает необходимость решения большого количества вопросов, связанных с ресурсо- и энергообеспечением, а самое главное, с соблюдением необходимых мер экологической безопасности.

А теперь проанализируем результаты по переработке того же так называемого трудновоскисляемого сырья (продукт 2) с помощью микроорганизмов. Известен широкий круг природных микроорганизмов, участвующих в процессах извлечения металлов из сульфидных руд [8–10, 12]. В процессах естественного окисления металлов в природных условиях лидирующими организмами являются тионовые бактерии, которые распространены в различных экологических нишах.

С точки зрения биотехнологических и микробиологических подходов любое минеральное сырье является сложной биокосной системой, бедной органическими соединениями. Потому, исходя из состава исследуемого нами минерального сырья, можно предположить наличие в нем различных представителей сероокисляющих бактерий, в первую очередь тионовых – мезофильных, умеренно термофильных. В работе [13] нами была изучена роль микроорганизмов, присутствующих в исходном германийсодержащем сырье, в процессах так называемого химического выщелачивания металлов и показана их высокая активность. В дальнейшем из продуктов 1 и 2 были селективно изолированы штаммы микроорганизмов как собственная микрофлора сырья. Таким образом, при работе по биовыщелачиванию использовали четыре штамма тионовых бактерий, хранящихся в коллекции кафедры микробиологии и вирусологии Одесского национального университета имени И. И. Мечникова. Типовой *Acidithiobacillus ferrooxidans* 23270 и коллекционный штаммы *Acidithiobacillus thiooxidans* 33 были получены из Института микробиологии Академии Наук Российской Федерации; штаммы *Acidithiobacillus speciens* V-11 (рис. 4) и *Acidithiobacillus speciens* V-13 – выделенные нами соответственно из продуктов 1 и 2.

Результаты по биовыщелачиванию приведены в таблице.

Очевидно, что все используемые в процессе бактериального выщелачивания штаммы тионовых бактерий способствуют переходу германия, кальция, железа, свинца и цинка из твердых субстратов в раствор в течение 1–2 суток, однако с разными показателями по извлечению. Анализ этих результатов с учетом установленного фазового состава исходных продуктов показал зависимость извлечения железа и цинка от фазы, к которой они приурочены в исходном сырье. Чем больше железа и цинка связано с серой в виде сульфидов (продукт 2), тем эффективнее протекает окисление субстратов тионовыми бактериями. При этом заметна большая активность штаммов, изолированных из продуктов выщелачивания – *A. speciens* V-11 и *A. speciens* V-13. Следует также отметить более медленную кинетику извлечения цинка из сырья, т.к. появление его в жидкой фазе регистрировали только на вторые сутки. Для свинца характерна еще более медленная кинетика перехода из твердой фазы в жидкую. Скорость его окисления в первые 1–2 суток практически не зависит от содержания свинца и приуроченности его к определенным фазам, а также от используемого штамма. Эти результаты могут быть использованы при решении вопроса об отделении ценных компонентов сырья, в частности, германия, от сопутствующих макропримесей еще на стадии вскрытия.

Таблица 1

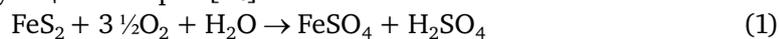
Извлечение металлов тионовыми бактериями из исследуемых продуктов, %

Металлы	Используемые штаммы							
	<i>A. ferrooxidans</i> 23270		<i>A. thiooxidans</i> 33		<i>A. sp.</i> V-11		<i>A. sp.</i> V-13	
	Продукт		Продукт		Продукт		Продукт	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Ge	99,54	99,82	99,65	99,84	99,60	99,90	99,82	99,84
Ca	99,68	99,77	99,76	99,80	99,72	99,87	99,74	99,85
Fe	25,14	67,46	28,34	63,56	35,50	85,14	38,87	87,20
Zn	23,02*	62,35*	31,87*	60,23*	58,50*	71,35*	45,44*	72,40*
Pb	13,45*	18,60*	11,24*	15,03*	13,40*	13,24*	11,45*	11,50*

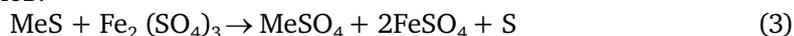
Примечание: * – вторые сутки эксперимента

Рентгенограмма свинцово-цинкового продукта после микробиологической обработки (рис. 1г) характеризуется значительным расширением линий дифракции, что свидетельствует о появлении аморфных фаз и разрушении кристаллической решетки. Для этого продукта характерна менее выраженная интенсивность пиков, что, с одной стороны значительно усложняет идентификацию, с другой – свидетельствует о способности микроорганизмов разрушать достаточно устойчивые кристаллические структуры с переводом металлов в раствор с высокими показателями.

На сегодняшний день механизм бактериального окисления металлов, особенно их микроколичеств, до конца не изучен. Считают, что бактериальное выщелачивание металлов из сырья может протекать непрямым путем за счет инициирования собственными бактериями окислительно-восстановительного цикла $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3}$ соединений железа, присутствующего в сырье [14]:



а сульфат железа в свою очередь, являясь сильным окислителем, реагирует с целым рядом сульфидов металлов:



В свою очередь клетки бактерий способны накапливать металлы (рис. 2,3).

Отличительной особенностью микробиологических процессов является способность собственных бактерий ускорять естественное разложение сульфидов на оксиды. Согласно кислотно-основному механизму биологического выщелачивания эффективность процесса зависит от многих причин, в том числе от физико-химических свойств, электрохимического потенциала сульфидных минералов, а также от биологических особенностей бактериальной клетки [12, 14]. Доказано, что на прямом контакте бактерий с поверхностью минерала совершается стимулирование бактериальной клеткой окисления минерала со своего рода перекачкой электронов на клетку. Тем самым создается механизм формирования «биокоррозии» минеральной частицы клеткой бактерий, для которой этот процесс является жизнеобеспечивающим. Ведущую роль в этом механизме играет способность микроорганизмов прикрепляться к субстратам (рис. 5). Изучение механизмов этих процессов, установление кинетических и динамических закономерностей – цель наших дальнейших исследований.

На сегодняшний день наиболее важным полученным результатом является тот факт, что практически полное извлечение германия в раствор при использовании тионовых бактерий происходит в первые сутки процесса независимо от фазового состава исходного субстрата и типа штамма. Результаты имеют практическое значение и могут быть положены в основу разработки унифицированного биотехнологического метода переработки техногенных отходов с целью их обезвреживания и детоксикации с одновременным получением концентратов ценных металлов. Проведенные исследования дополняют и согласуются с немногочисленными литературными данными о возможности использования биотехнологических процессов в горной и металлургической промышленности [15], а их неоспоримое преимущество по сравнению с традиционными химическими методами очевидно, благодаря экологической чистоте, эффективности, благоприятным экономическим показателям.

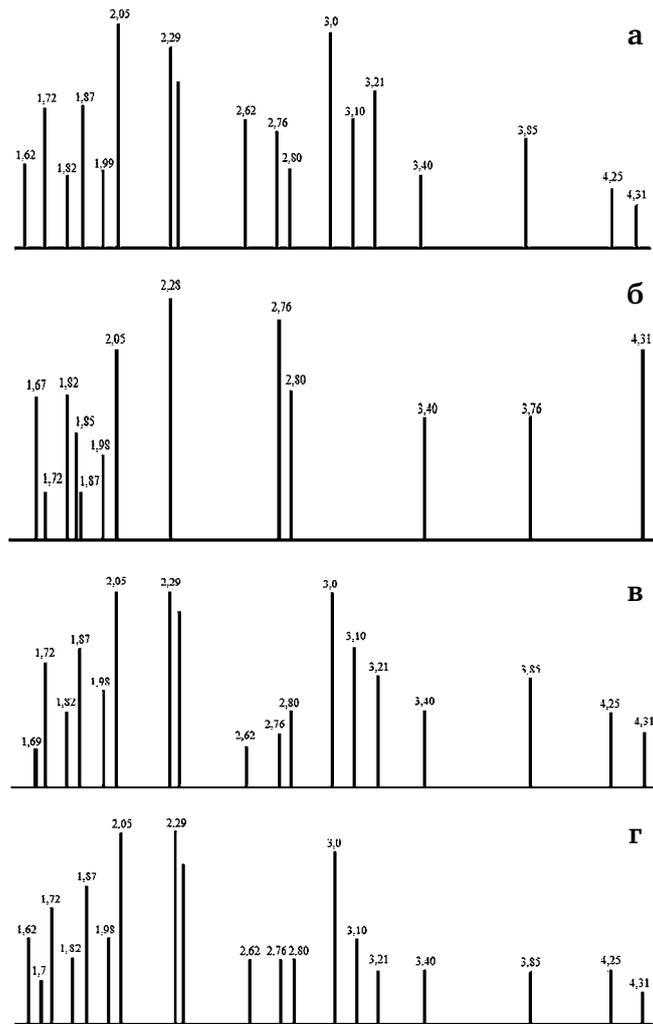


Рис. 1. Рентгенограммы исходного свинцово-цинкового продукта – (а); вторичных возгонов (1150°C, 40% С) – (б); остатка (кека) после его кислотного вскрытия – (в); остатка (кека) после его бактериального выщелачивания – (г)

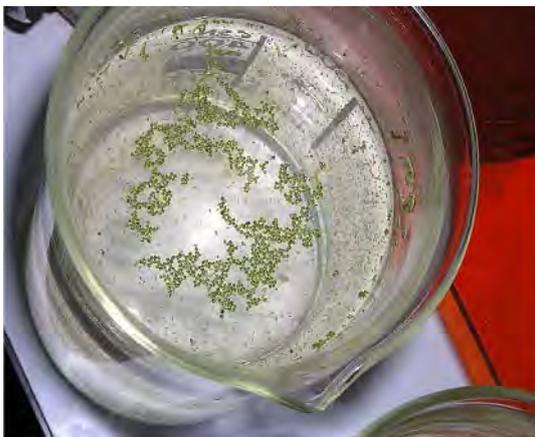


Рис. 2. Пленка на поверхности воды, образованная клетками тионовых бактерий с аккумулярованными ионами металлов и кристаллами серы

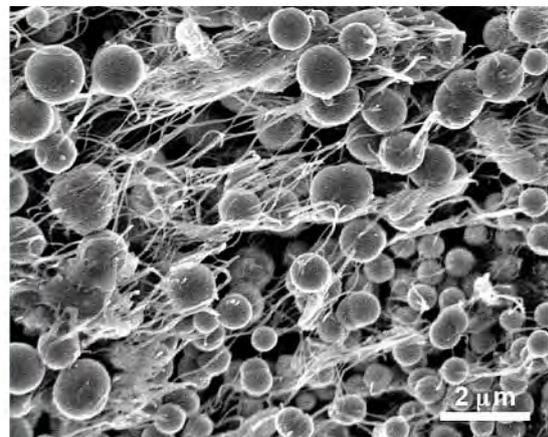


Рис. 3. Аккумуляция цинка (шарики) сульфатредуцирующими бактериями (нити)

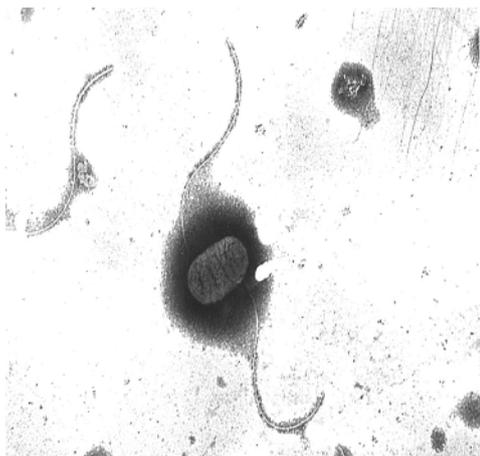


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок клетки штамма *Acidithiobacillus* sp. V-11, ув. x 20000

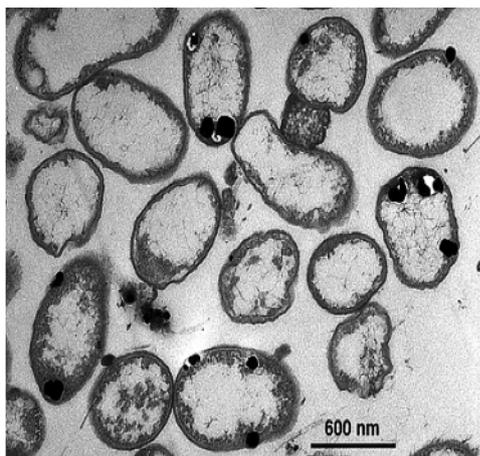


Рис. 5. Клетки тионовых бактерий с частичками субстрата; ув. x 3000

ЛИТЕРАТУРА

1. Усова Т. Ю., Линдер Т. П. Конъюнктура мирового рынка редких металлов. – Рідкісні метали України – погляд у майбутнє». – Київ. – 2001. – С. 102–103.
2. Зубова Л. Г. Терриконики угольных шахт – источники сырья для металлургии//Уголь Украины. – 2000. – № 6. – С. 32–33.
3. Целыковский Ю. К. Экологические и экономические аспекты утилизации золошлаков ТЭС//Энергия. – 2006. – № 4. – С. 27–34.
4. Пашков Г. Л. Зола природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов//Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 11. – С. 67–72.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова – М.: Высшая школа, 1976. – Т. 1. – 368 с.; Т. 2. – 360 с.
6. Крейн О. Е. Отходы рассеянных редких металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 104 с.
7. Шпирт М. Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. – М.: Металлургия, 1977. – 264 с.
8. Bultin K. R., Postgate J. R. The economic importance of autotrophic microorganisms. //Autotrophic microorganism. 4-th Sympos. Sos.Gen.Microbiol. – 2001. – P. 113–117.
9. Толстов Е. А., Латышев В. Е., Лильбок Л. А. Возможности применения биоготехнологии при выщелачивании бедных и упорных руд//Горный журнал. – 2003. – № 8. – С. 63–65.
10. Каравайко Г. И. Практическое руководство по биоготехнологии металлов. – М.: АН СССР, 1989. – 371 с.
11. Блайда И. А., Слюсаренко Л. И., Шанина Т. П. Методы исследования фазового состава германийсодержащего сырья//Украинский химический журнал. – 2006. – № 4. – С. 84–87.
12. Briely J. A. Expanding role microbiology in metallurgical processes//Mining Engineering. – 2000. – V. 52, № 11. – P. 49–53.
13. Блайда И. А., Васильева Т. В., Хитрич В. Ф., Слюсаренко Л. И., Барба И. Н. Изучение влияния микробиологической составляющей исходного сырья на процесс выщелачивания германийсодержащих отходов//Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 5. – С. 54–58.
14. ZENG Wei-min, WU Chang-bin, ZHANG Ru-bing, HU Pei-lei, QIU Guan-zhou, GU Guo-hua, ZHOU Hong-bo. Isolation and identification of moderately thermophilic acidophilic iron-oxidizing bacterium and its bioleaching characterization//Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2009. – V. 19. – P. 222–227.
15. Блайда И. А. Извлечение ценных металлов при переработке промышленных отходов биотехнологическими методами (Обзор)//Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 39–45.

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Е.Н. Селиванов, В.И. Пономарев, Г.Н. Кожевников, В.М. Чумарев, И.Н. Танутров

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия

Истощение запасов эксплуатируемых месторождений, вовлечение в переработку сырья, отличающегося меньшим содержанием полезных компонентов и большим – сопутствующих металлов, требует постоянного совершенствования существующих и поиска новых технологий. Без реальных предложений по совершенствованию технологии, которые могут быть сделаны со стороны организаций, занимающихся научно-исследовательскими работами, требовать от предприятий даже сохранения показателей по извлечению и комплексности использования сырья вряд ли правомерно. В этом направлении Институт металлургии УрО РАН проводит планомерные исследования физико-химических основ процессов и разработку технологий извлечения металлов из комплексного сырья.

Алюминий. Институтом проведены исследования по комплексной переработке бокситов и красных шламов, включающие вопросы подготовки сырья, плавки в доменной и руднотермической электрической печах. Рассмотрены технологии переработки бокситов без образования красных шламов. С учетом имеющегося опыта и результатов исследований, приведен вариант технологической схемы (рис. 1) комплексной переработки боксита Люльинского месторождения.

В соответствии с технологией боксит, бурый уголь и известняк измельчают, дозируют и перемешивают. Смесь направляют на восстановительный обжиг во вращающуюся трубчатую печь. Максимальная температура обжига 1000–1050 °С. В качестве теплоносителя используется мазут. В процессе обжига происходит частичное (до 40%) восстановление железа из оксидов и формирование шлака без образования расплава.

По указанной схеме был переработан красный шлам Уральского алюминиевого завода, имеющий состав, (%): 33–35 железа, 5–12 CaO, 5,9–7,9 SiO₂, 11–14,5 Al₂O₃; 2,54,0 TiO₂, около 1,5 MgO и до 2,7 Na₂O. Клинкер с коксом поступает на восстановительную плавку в руднотермическую электрическую печь, в которой при температуре 1500–1550 °С ведется плавка на ферросилиций (18–20% кремния) и алюмокальциевый шлак, содержащий алюминаты кальция и двухкальциевый силикат.

Жидкие продукты из печи выпускают в ковш, отстаивают и разливают. Ферросилиций дробят, фасуют и отправляют потребителю в черную металлургию. Шлак, содержащий 44–46% Al₂O₃, 42–44 CaO, 7–8 SiO₂, 1,5–2% TiO₂, после измельчения может быть использован по разным направлениям:

– производство глинозема, где шлак выщелачивают раствором соды при температуре 70–80 °С с образованием алюмината натрия и карбоната кальция. Извлечение глинозема в раствор составляет 92–94%;

– шлак без измельчения продается на алюминиевый завод. При переработке шлака совместно с бокситом в ветви Байера осложнений на стадиях размола, автоклавного выщелачивания, сгущения и промывки красного шлама и контрольной фильтрации алюминатного раствора не было;

– использование шлака для строительных целей. При тонком помоле шлака может быть получен высокоглиноземистый цемент марки 500–600.

Для бокситов Люльинского месторождения содержащих менее 45% оксида алюминия (высококарбонатные, средний кремниевый модуль ниже 7) предложена технологическая схема, включающая два основных передела: обжиг боксита совместно с известняком и бурым углем во вращающейся трубчатой; восстановительная плавка клинкера в руднотермической электрической печи.

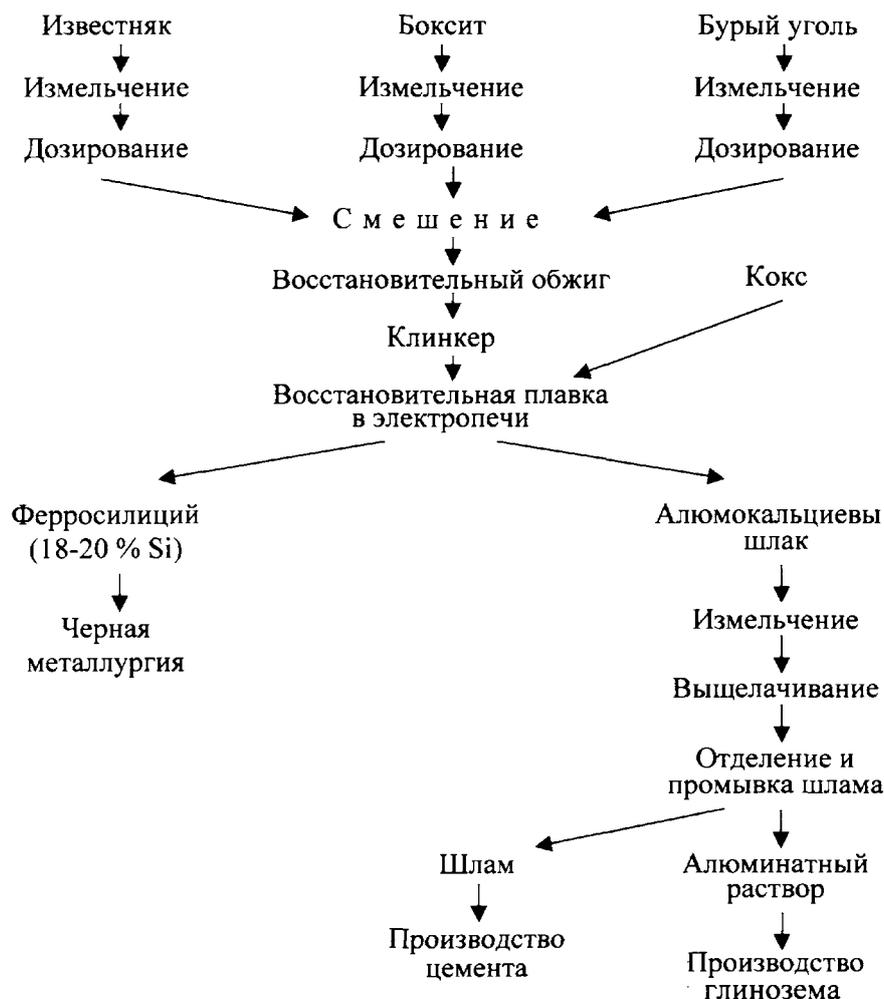


Рис. 1. Технологическая схема переработки боксита Люльинского месторождения

По заказу корпорации «РУСАЛ» выполнены исследования по разработке инертных анодов для электролиза алюминия. Переход на инертные аноды позволит экономить электроэнергию (уменьшение омических потерь и межполюсного расстояния катод-анод); отказаться от углеродных материалов, исключить выбросы оксида углерода, соединений серы и фторида.

В соответствии с техническим заданием заказчика были изучены физико-химические свойства сплавов на основе меди: плотность, температуры плавления и кристаллизации, удельная теплопроводность, коэффициент температурного линейного расширения, твердость по Бринеллю, модуль упругости, пределы текучести и ползучести, относительное удлинение, жидкотекучесть и вязкость. Исходя из полученных данных проведен выбор режимов производства металлосплавных анодов.

Изучены параметры формирования защитных покрытий на кобальтовых анодах: толщины, пористость и химический состав оксидных пленок на образцах при их различной термовременной обработке. Также оценены параметры пленок на образцах Co-Ni и Co-W.

Ведутся поисковые исследования по использованию керамометаллических (керметов) анодов.

Кремний. На протяжении ряда лет в Институте ведутся работы по получению высокочистого кремния субфторидным способом. Предложен способ получения высокочистого кремния, включающий на первом этапе выплавку технического кремния из традиционного сырья с добавлением в шихту оксида кальция. Последующую гидрохимическую обработку этого сплава с выделением полупродукта содержащего, %: 99,82–99,89 Si, 0,045–0,070 Fe, 0,030–0,039 Ca, 0,02 Al и 0,003 Ti. На заключительной

стадии этот полупродукт доочищают от примесей субфторидным процессом, в основе которого лежит обратимая (950 °С) реакция



Экспериментально доочистку кремния осуществили в герметичной циркуляционной установке. Содержание примесей в кремнии по данным оптической эмиссионной спектрометрии было на уровне 1,07–1,35 ppm. Полученные результаты положены в основу проекта пилотной установки.

Титан. Институтом совместно с производством ОАО «Уралредмет» усовершенствована технология (рис. 2) комплексной лигатуры АНК (алюминий, никель, кремний), применяемой для легирования титановых сплавов на корпорации ВСМПО-АВИСМА. Реализованная технология позволила ингибировать тугоплавкие металлические и интерметаллические включения в лигатуре. Дуплекс-процесс включающий алюмотермическую выплавку АНК и отдельную переработку отходов, позволил улучшить качество лигатур по показателям, наиболее важным для ее потребителя. В результате внедрения на ОАО «Уралредмет» технологии дуплекс-процесса повышено качество лигатуры АНК и увеличено извлечение ниобия в товарную продукцию на 2%.

Тяжелые цветные металлы. Основным сырьем для производства наиболее используемых в промышленности цветных металлов являются сульфидные руды. На переделе обогащения основное количество серы (80–90%), находящейся в виде пирита или пирротина, переводят в хвосты обогащения или концентраты. Содержание драгоценных металлов в этих концентратах нередко превышает кондиции для золото-платиновых руд. В связи с сокращением спроса химических заводов на пирит-пирротинные концентраты, их не выделяют, а направляют в хвостохранилища (по РФ ежегодно свыше 50 млн. т) совместно с оксидной составляющей руд.

Медь. Металлургическая переработка медных концентратов ведется, в основном, пирометаллургическими методами, предусматривающими окисление сульфидов и перевод серы в газовую фазу в виде сернистого ангидрида. Нестабильность газовых потоков по объему и содержанию SO₂, не позволяла полностью использовать его для производства серной кислоты. Начиная с 50-х годов прошлого столетия, проводится модернизация предприятий, осуществляется перевод их на автогенные и автоклавные

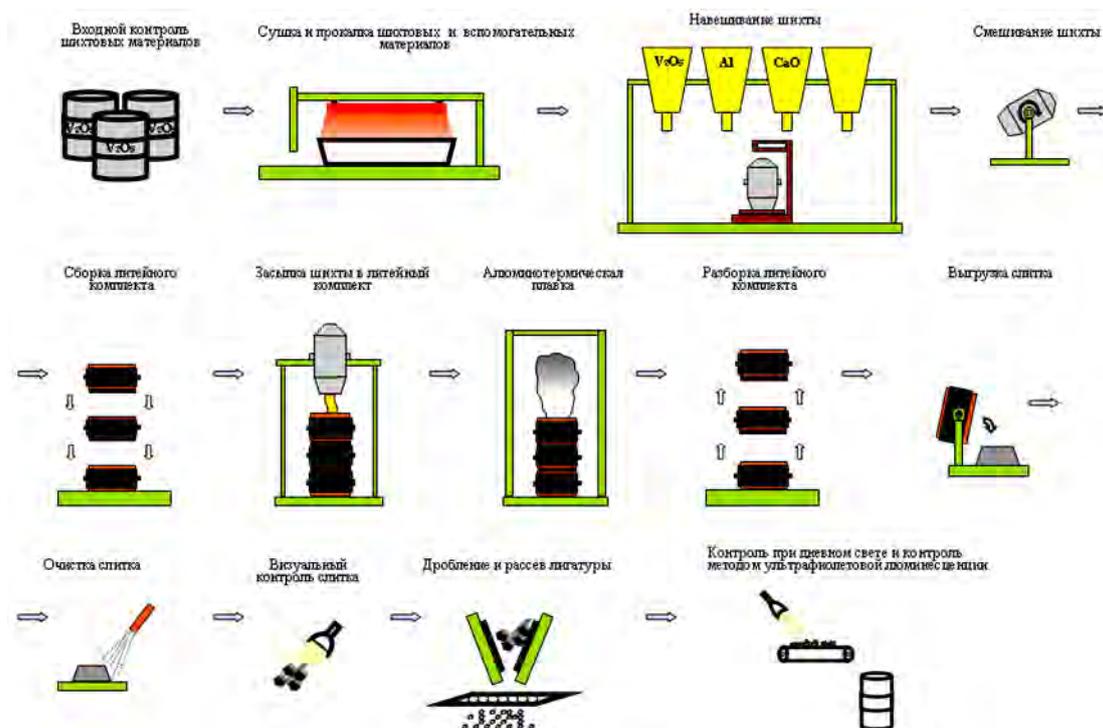


Рис. 2. Технологическая схема производства лигатур редких тугоплавких металлов

технологии. Автогенные агрегаты (КФП, КИВЦЭТ, КВП, ПВ, Айзасмелт и др.) обеспечили плавку сульфидного сырья на богатый штейн (файнштейн, белый мат) с одновременным получением стабильного потока сернистого газа, направляемого на производство серной кислоты или элементарной серы. Благодаря усилиям российских ученых были созданы и освоены на промышленных предприятиях процессы кислородно-взвешенной циклонно-электротермической плавки (КИВЦЭТ) и плавки в жидкой ванне (ПВ).

Использование автогенных процессов для переработки уральских концентратов, осложнено относительно низким содержанием в них меди, образованием большого количества шлаков и повышенными потерями ценных металлов. Институтом металлургии УрО РАН предложена одностадийная технология плавки такого сырья на богатый штейн (до 80% меди) и высокоосновный шлак. Технология испытана, совместно с институтами Гинцветмет и ВНИИЦветмет, на опытно-промышленных установках КФП, ПВ, КИВЦЕТ и ФБП применительно к концентратам Узбекистана, Казахстана, Словакии и Урала. Основными научными результатами, использованными в разрабатываемой технологии, являются:

- физико-химическое обоснование возможности плавки бедных концентратов на богатый штейн (60–80% Си) и черновой металл;
- сведения о свойствах и условиях формирования оксидно-сульфидных расплавов системы $FeO_x - FeS - Cu_2S - CaO - SiO_2$, их расщеплении на штейн и шлак;
- данные о структуре и свойствах высокожелезистых шлаков повышенной основности;
- данные о структуре минералов, составляющих сульфидные концентраты, их термических свойствах.

В ходе исследований выявлено:

- при окислении сульфидов в автогенных агрегатах первоначально образуется гомогенный оксисульфидный расплав, его расщепление на штейн и шлак протекает в ходе растворения SiO_2 и повышения степени окисленности железа;
- получение богатого штейна в ходе переработки уральских концентратов возможно при выделении высокоосновных шлаков;
- межфазное распределение (штейн/шлак/газ) сопутствующих металлов определяется содержанием меди в штейне;
- использование автогенных процессов позволяет получить единый поток сернистых газов и использовать его на производстве серной кислоты;
- переход на плавку с выделением богатого штейна существенно меняет свойства расплавов, межфазное распределение металлов, составы газа и пыли;

Промышленное освоение автогенных процессов привело к изменению составов и объемов всех выделяемых полупродуктов (штейн, шлак, газ, пыль). Сегодня продолжаются работы по изучению свойств оксидных, оксисульфидных и сульфидных систем с цветными металлами, межфазного распределения основных и сопутствующих металлов, обоснованию и оптимизации параметров работы оборудования, предназначенного для переработки руд, концентратов и промежуточных продуктов.

Сотрудниками Института совместно с работниками ООО «Новые технологии в металлургии» и представителями ОАО «Святогор» проведены научно-исследовательские работы по использованию инъекционной установки оригинальной конструкции для интенсификации технологических процессов производства меди в условиях ОАО «Святогор». Показана эффективность применения установки для вдувания циклонной пыли в конвертер, отмечена технологичность этой операции. Установлена возможность обработки расплавов шлака и меди в ковше различными реагентами, что позволяет объединять шлаки, увеличивая извлечение из них меди, а также частично рафинировать расплав меди от примесей. По результатам исследований изготовлена и установлена на ОАО «Святогор» инъекционная установка НТМ-01–2 М, которая активно используется в производстве и проведении промышленных экспериментов.

Стратегической целью научных исследований по развитию физико-химических основ переработки сульфидного сырья является создание экологически безопасных технологий. Для достижения поставленной цели необходимо проведение физико-хи-

мических исследований, направленных на создание научных основ технологий:

- переработки руд и концентратов, обеспечивающей повышение извлечения сопутствующих металлов;
- переработки хвостов обогащения руд с выделением продукта, концентрирующего цветные и драгоценные металлы и алюмо-кальциевого шлака пригодного для производства высокоглиноземистого цемента;
- термоэкстракционного извлечения цветных металлов из сульфидных расплавов, исключающего выделение сернистого ангидрида при переработке никельсодержащих пирротиновых руд и концентратов;
- электрохимической переработки сульфидных полупродуктов производства (файнштейнов), позволяющей выделить металлы в виде порошков и перевести серу в элементное состояние;
- гидрометаллургической переработки руд цветных металлов, в том числе с использованием кучного и подземного выщелачивания.

Никель. Помимо совершенствования существующей на уральских заводах технологии восстановительно-сульфидирующей плавки с последующим выделением огневого никеля, в области переработки оксидных никелевых руд Институтом металлургии ведутся исследования новых процессов пиро- и гидрохимического выделения ценных элементов и соединений.

В лабораторных и укрупненных масштабах опробованы варианты переработки руд: пирометаллургического обогащения по схеме обжиг – магнитная сепарация огарка; восстановительная плавка обожженной руды на ферроникель; кислотное выщелачивание с осаждением никеля в виде концентрата и выделением оксида магния в виде отдельного продукта. Для получения качественного ферроникеля выявлены возможности по регулированию степени восстановления оксидов железа руды. На примерах переработки руд Серовского и Куликовского месторождений оценена эффективность технологий, использующих печи постоянного тока в качестве головного агрегата.

Германий. В настоящее время сырьевой базой производства германия в России является Павловское бурогольное месторождение (Приморский край). Запасы германия сосредоточены в бурых углях и алеволитах. Добыча угля и его слоевое сжигание организовано ООО «Германий и приложения» в котельной на месте добычи. В процессе сжигания германий переводят в пыль, улавливаемую в батарейных циклонах и рукавном фильтре. Производство германиевых концентратов из продуктов слоевого сжигания производится по пирометаллургической технологии в цехе переработки пылей на ООО «Медногорский медно-серный комбинат». Проектируется получение концентратов в цехе производства германиевых концентратов на ОАО «Германий и приложения».

Научные и технологические основы пирометаллургической технологии разработаны в ИМЕТ УрО РАН. В целях повышения технологических показателей и, в первую очередь, извлечения выполнена разработка новых способов повышения извлечения германия в концентрат на основе решения следующих задач:

- изучения химического, фазового и гранулометрического составов продуктов слоевого сжигания углей Павловского месторождения;
- исследования фазообразования в высокотемпературной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ как основы превращений макрокомпонентов сырья и добавок в ходе термообработки;
- условий образования окисульфидного и сульфидно-металлического расплавов без промежуточного слоя тугоплавких соединений;
- технологического моделирования процессов окускования и пирометаллургической переработки продуктов сжигания углей;
- проведения на ООО «Медногорский медно-серный комбинат» промышленных испытаний усовершенствованной пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов;
- разработки и внедрения рекомендаций по совершенствованию технологической схемы пирометаллургического получения германиевого концентрата.

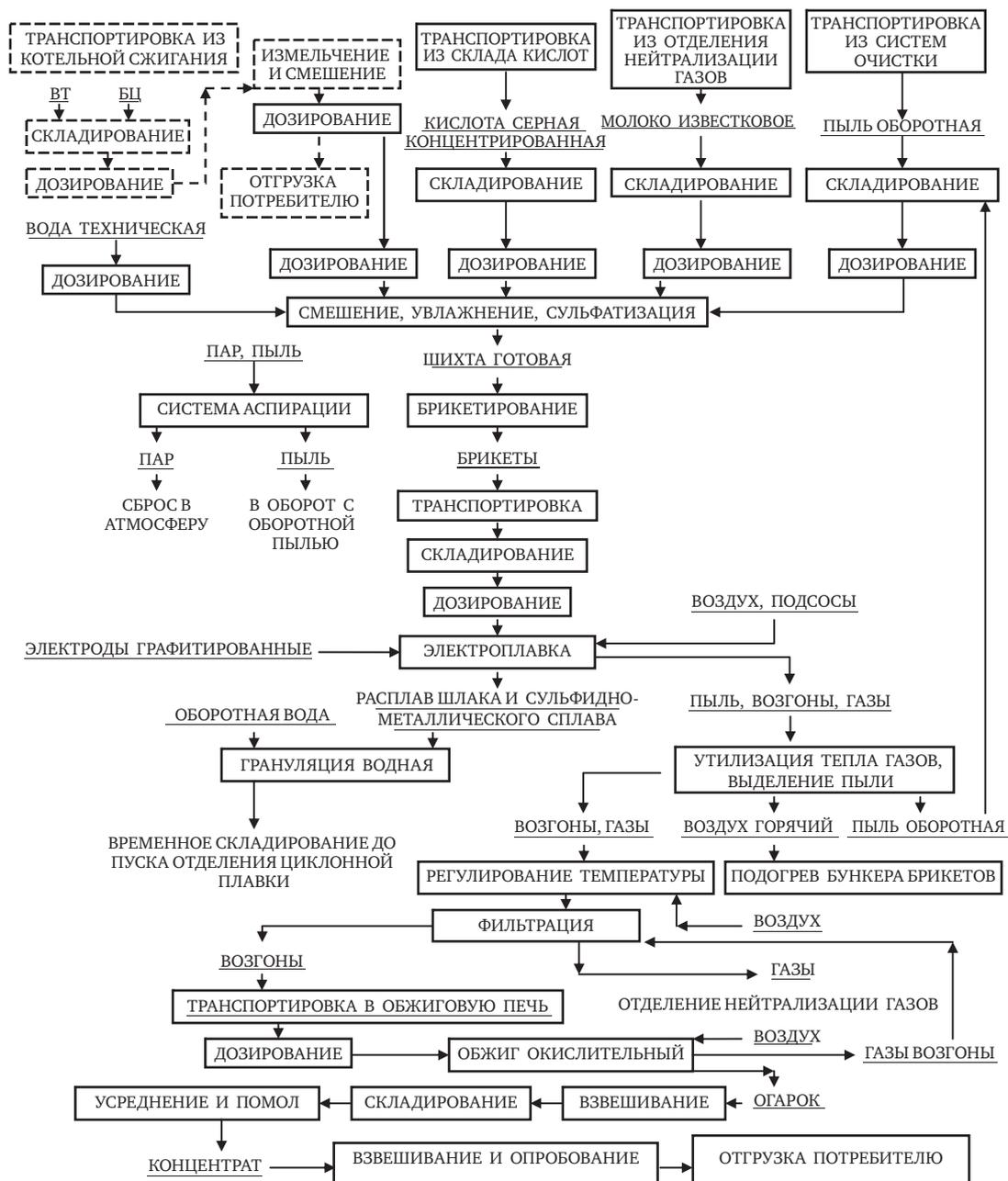


Рис. 3. Технологическая схема цеха производства германиевого концентрата ООО «Германий и приложения»

Технологическая схема для цеха производства германиевого концентрата ООО «Германий и приложения» (рис. 3) включена в технологический регламент на выполнение рабочего проекта отделения электроплавки, который подготовлен в первой половине 2009 г. Реализация проекта, начатая в 2009 г., на первом этапе предусматривает получение нового сорта германиевого сырья – бедного германиевого концентрата путем шихтовки и совместного измельчения возгонов рукавных фильтров и пыли циклонов котельной слоевого сжигания углей Павловского месторождения. Этот новый сорт продукции включен в технические условия на германиевый концентрат. В 2011 г. планируется полная реализация проекта в соответствии с разработанной технологической схемой. Направление совершенствования технологии для германийсодержащего углеродистого сырья заключается в создании процесса совместной переработки углей и алевролитов, что позволит увеличить сквозное извлечение германия из сырья с 45–50 до 85–90% и поднять выпуск германия в концентрате в 3–4 раза.

Молибден и рений. Содержание молибдена в эксплуатируемых рудах составляет 0,07–0,4% редко – до 1%. Поэтому их обогащают и получают концентраты, содержащие 45–55% молибдена. Основным рудным минералом молибдена является его сульфид – MoS_2 (молибденит).

В ИМЕТ УрО РАН разработана новая технологическая схема переработки сульфидного молибденсодержащего концентрата состоящая из следующих основных стадий:

- окислительный обжиг при температуре 550–620 °С с получением огарка, содержащего 69% MoO_3 ;
- выщелачивание огарка в одну стадию раствором соды при 85–90 °С для перевода молибдена в раствор;
- осаждение молибдена из раствора в виде молибдата кальция с использованием нитрата кальция;
- разложение молибдата кальция азотной кислотой (57% HNO_3) при 80–85 °С с выделением в осадок молибденовой кислоты, из которой при прокатке 150–200 °С получают триоксид молибдена.

Технология реализована на опытном участке Инновационного технологического центра «Академический». Для обработки технологии использован молибденовый промпродукт Алмалыкского ГОК, содержащий, %: 38,6 Мо; 31,5 S; до 4 Cu и 0,075 Re. Достигнуто извлечение молибдена 92–94% и рения 85–90%.

Тантал и ниобий. В настоящее время в России функционируют только два предприятия по производству тантал-ниобиевой продукции из минерального сырья: ОАО «Севредмет» (Ловозерский ГОК) – получение лопатитового концентрата (PMЗ, Nb, Ta) и ОАО «Соликамский магниевый завод» (МСЗ) – получение из лопаритового концентрата оксидов ниобия, тантала и плава хлоридов РЗМ. Производство ниобиевых концентратов, в которых остро нуждается ферросплавная промышленность России, еще в 90-х годах было закрыто на Вишневогорском РУ, Белозиминском ОП. Получение тантал-ниобиевых концентратов прекращено на Орловском ГОКе, Забайкальском ГОКе, Малышевском РУ.

Основными задачами по воссозданию и развитию производства тантала и ниобия в России являются следующие:

- восстановление минерально-сырьевой базы путем ввода в действие на новой технологической основе, ранее эксплуатировавшихся тантал-ниобиевых месторождений: «Липовый лог», «Этыкинское», Орловский ГОК;
- расширение и развитие рудной базы за счет освоения месторождений редких металлов, таких как Зашихинское, Томторское, Катугинское;
- создание производств по химико-металлургической переработке редкометалльного сырья с получением продукции высокой степени готовности.

В Уральском регионе с целью обеспечения ниобием развивающегося производства титановых сплавов целесообразно возобновить на ОАО «Малышевское РУ» разработку месторождения «Липовый лог» и организовать например, на ОАО «Уралредмет» химико-металлургическую переработку колумбит-танталитовых концентратов с получением в качестве конечной продукции ниобийсодержащих лигатур, используемых при выплавке титановых сплавов конструкционного назначения.

Для руд хорошо разведанного Зашихинского месторождения актуальна разработка технологии извлечения из них циркония, ниобия и тантала. Согласно данным ОАО «ВИМС» при обогащении этих руд могут быть получены цирконовый и колумбитовый концентраты составов, %:

Колумбитовый концентрат				Цирконовый концентрат			
Nb_2O_5	Ta_2O_5	V_2O_5	U+Th	ZrO_2	HfO_2	$(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$	U+Th
45,8	5,7	0,12	0,11	52,9	1,9	1,5	0,65

Стоимость тантала и ниобия в колумбитовом концентрате сопоставимы, поэтому технология его переработки должна предусматривать извлечение не только ниобия, но и тантала. Технологии извлечения тантала из колумбитов разрабатываются в ИМЕТ УрО РАН. Один из вариантов технологии предусматривает разделение тантала и ниобия пирометаллургическим способом.