

РАЗДЕЛ III

ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

РАЗДЕЛ III. ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Универсальные высокоскоростные металлургические процессы	134
<i>Р.А. Закиров, А.Д. Кустов, О.Г. Парфенов, Г.Л. Пашков</i>	
Электролиз сульфидно-металлических медно-никелевых сплавов	141
<i>О.В. Нечвоглов, Е.Н. Селиванов, С.В. Мамяченков, Л.Ю. Удоева</i>	
Газофазное галогенирование руд Кингашского месторождения	145
<i>Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков</i>	
Новые технологии переработки сульфидных полиметаллических руд	149
<i>с извлечением серы</i> <i>В.В. Мечев, О.А. Власов</i>	
Восстановление тяжелых цветных металлов сульфидной серой применительно	151
<i>к технологиям переработки минерального и вторичного сырья</i> <i>В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, Е.В. Тихонова, М.А. Шубакова, А.В. Донцов</i>	
Применение физико-химического моделирования при изучении процесса	161
<i>выплавки кремния в руднотермических печах</i> <i>Н.В. Немчинова, В.Э. Клёц, С.С. Бельский, А.К. Тимофеев</i>	
Синтез, свойства огнеупоров нового поколения (гексаалюминатов бария).....	167
<i>и их использование в металлургии</i> <i>В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, О.В. Андрюшкова, В.В. Карпан,</i> <i>И.А. Паули, О.П. Солоненко, С.И. Новотный</i>	
Металлургический способ конверсии сероводорода	170
<i>А.Д. Кустов, О.Г. Парфенов</i>	
Интеллектуализация автоматизированных систем управления технологическими	173
<i>процессами пирометаллургического производства меди и никеля</i> <i>Э.Д. Кадыров</i>	
Использование ультра- и нанодисперсных керамических порошков, полученных	181
<i>механохимическим методом, для модификации полиуретана</i> <i>для металлургических производств</i> <i>В.А. Полубояров, Е.В. Волоскова, Ф.К. Горбунов, А.И. Гончаров,</i> <i>З.А. Коротаева, Г.Е. Селютин</i>	
Использование модифицированного нанодисперсными керамическими частицами	186
<i>полиэтилена в металлургических производствах</i> <i>В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, Т.Б. Белкова, А.И. Гончаров,</i> <i>А.С. Трофимова, Г.Е. Селютин</i>	
Методология проектирования и ограничения при конструировании двух-	192
<i>и трехфазных реакторов с перемешивающими устройствами</i> <i>В. Келлер, Д.С. Москаленко</i>	
Рассеянные элементы – спутники свинца, цинка: распределение в технологических	193
<i>циклах переработки полиметаллических свинцово-цинковых руд</i> <i>Г.Л. Пашков, А.Н. Кокорина</i>	
Переработка шлаков полиметаллических сульфидных руд с выделением	202
<i>цинка и германия в отдельные продукты</i> <i>А.А. Чистяков, Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина</i>	
Альтернативная гидрометаллургическая переработка	206
<i>свинцовосодержащих промпродуктов</i> <i>С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, В.А. Сергеев, С.В. Карелов</i>	
Новая альтернативная технология переработки кадмийсодержащего вторичного	214
<i>сырья с использованием комплексобразующего растворителя</i> <i>С.В. Мамяченков, А.Р. Барашев, О.С. Анисимова, С.В. Карелов, Ю.Ф. Антонович</i>	
Экстракция никеля из серноокислых растворов в системах с Цианекс 301	218
<i>Г.Л. Пашков, Н.А. Григорьева, И.Ю. Флейтлих, Л.К. Никифорова, М.А. Плешков</i>	

Извлечение ионов самария из водных растворов методом ионной флотации	224
<i>О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, И.В. Берлинский</i>	
Влияние природы модификатора на экстракцию анионных металлокомплексов	227
высокомолекулярными третичными аминами	
<i>А.Г. Касиков, А.М. Петрова</i>	
Сорбция никеля и меди из пульпы хелатоном Purolite S 930	230
<i>Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин</i>	
Изучение процесса синтеза CoC_2O_4 с использованием анионита АВ-17-8	233
<i>Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева</i>	
Анионообменный синтез гидроксида никеля с использованием	234
анионита АВ-17-8 в ОН-форме	
<i>Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева</i>	
Синтез порошка вольфрама восстановлением его соединений алюминием	238
в ионных расплавах	
<i>В.В. Гостищев, Р.И. Хосен, Э.Х. Ри, С.Н. Химухин, И.А. Астапов</i>	
Оптимизация процесса кучного выщелачивания урана из руд	242
<i>А.С. Мукушева</i>	
Переработка шламов комбината «Тувакобальт» с получением продуктов мышьяка	243
<i>Р.О. Молдурушку, Ю.Д. Каминский, Н.И. Копылов, А.В. Полугрудов, Т.Е. Шоева</i>	
Растворимость компонентов системы $\text{PbSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--FeSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--CuSO}_4\text{--H}_2\text{O}$	247
в политермическом режиме	
<i>Е.А. Сычева</i>	
Влияние хлорид-иона на экстракционное разделение церия (III)	257
и иттрия (III) раствором нафтенной кислоты в о-ксилоле	
<i>Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова, Д.С. Луцкий, В.А. Луцкая, С.В. Жуков</i>	
Поляризационные исследования закономерностей электрохимического	263
поведения селена в биселенитных электролитах	
<i>А.А. Чернышев, В.Н. Ковалев, Г.В. Петров</i>	
Особенности ионообменной очистки селенистых электролитов от тяжелых металлов . . .	267
<i>Г.В. Петров, А.А. Чернышев, А.Ю. Спыну</i>	
Сернокислотное выщелачивание молибденитового концентрата	269
в присутствии пиролюзита	
<i>А.Т. Шоинбаев, М.А. Найманбаев, А.Э. Пирматов, Р.Р. Исхакова</i>	
Очистка сточных вод металлургических предприятий от катионов цветных металлов . . .	271
<i>О.В. Черемисина, Д.Э. Чиркст, И.Т. Жадовский, А.А. Чистяков</i>	
Термовакuumная переработка промпродуктов и отходов магниевых производства	276
<i>Н.С. Бектурганов, М.А. Найманбаев, А.В. Павлов, С.М. Уласюк</i>	
Интенсификация процесса хлорирования магнезита в ШЭПах	279
с использованием газообразного восстановителя	
<i>Д.В. Прутков, С.М. Лупинос, А.Н. Петрунько</i>	

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Р.А. Закиров, А.Д. Кустов, О.Г. Парфенов, Г.Л. Пашков

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

Введение

Традиционная металлургия цветных, редких и черных металлов включает столь разнящиеся между собой технологические переделы, что их практически невозможно увязать в единый технологический цикл. Он необходим для переработки поликомпонентного сырья, доля которого повсеместно возрастает по мере истощения монометаллических ресурсов. Настоящая работа на основе расчетов и лабораторных экспериментов демонстрирует принципиальную возможность создания универсальной по сырью технологии комплексной переработки поликомпонентных окисленных руд с использованием высокоскоростных хлорометаллургических процессов.

Хлор в металлургии ниобия, тантала, магния, титана и некоторых других металлов играет определяющую роль в силу тех преимуществ, которые дает работа с хлоридами этих металлов [1, 2]. Вместе с тем, сегодня технологии с использованием хлора устойчиво ассоциируются с выбросами в окружающую среду как самого хлора, так и его производных. Как ни парадоксально это звучит, использование хлора в описываемых ниже высокоскоростных металлургических процессах (ВМП) открывает перспективу экологически безопасного аппаратного оформления технологии. Далее под таким аппаратным оформлением будем подразумевать использование малых по объему химических реакторов с удельной производительностью, на порядки превышающей производительность реакторов в традиционной металлургии. Малый размер реакторов позволяет применять дорогие (например, лейкосапфир или корундовая керамика) химически стойкие конструкционные и защитные материалы, и полностью устранить выбросы хлорсодержащих веществ в окружающую среду.

Особенности хлорной металлургии

Высшие хлориды большинства выпускаемых промышленностью металлов (Fe, Al, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, Ni, Co, Cr, Mn, Zn, Zr, Sn, Pb) характеризуются температурой испарения (возгонки) ниже 1200 °C при нормальном давлении [3]. Хлориды части из них (Ti, V, ...) имеют относительно широкий температурный диапазон существования жидкой фазы, что позволяет проводить их глубокую очистку от примесей в ректификационных колоннах при давлении, близком к нормальному. Хлориды других металлов (Al, Zr, ...) существуют в жидкой фазе только при повышенных давлениях, и их также можно перегонять в ректификационных колонках. В некоторых случаях разделение хлоридов, не составляющих сложные соли или азеотропные растворы, можно проводить фракционной возгонкой (испарением) или конденсацией. Таким образом, очистка хлоридов ряда техногенных металлов от примесей может осуществляться без химических реагентов, отработанными и хорошо себя зарекомендовавшими на практике способами. Важно, что удельная производительность аппаратов такой очистки не лимитируется скоростями химических превращений.

Другим преимуществом хлорной металлургии является возможность использовать различие в термодинамических свойствах металлов и их соединений. Так, из поликомпонентной руды, например, из ильменитовых песков можно селективно отогнать отдельные компоненты в составе летучих хлоридов (в данном случае, железо и титан [4]), оставляя порообразующее вещество (кремнезем) практически в неизменном виде. Титаномагнетитовые концентраты (ТМК) также легко перерабатываются покомпонентной селективной хлоридоотгонкой [5].

Окисленные и сульфидные руды, как правило, «горят» в хлоре, хлороводороде или хлоруглеродных средах. Хлор замещает кислород или серу с образованием хлоридов металлов и отходящих газов, содержащих O_2 , H_2O , S_n , H_2S , CO_2 . При температуре хлорирования выше точки кипения (возгонки) образующиеся продукты удаляются из зоны реакции, что ускоряет химические превращения.

К недостаткам хлорной металлургии обычно относят высокую коррозионную активность реакционных газовых смесей. Практически все металлы и сплавы, а также большинство огнеупоров, стойкие в восстановительной или в кислородсодержащей среде, разрушаются в хлорсодержащих газах. Высокую стойкость в них проявляют минералы группы силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) [6]. Они широко распространены в континентальной земной коре, недороги, чисты по содержанию примесей посторонних элементов [7] и могут использоваться для футеровки хлораторов. Иногда целесообразно применение графита, карбида кремния, кварца, сапфира или корундовой керамики. Эффективной может оказаться защита стенок проточного реактора прослойкой инертного газа.

Перспективные объекты для ВМП

Главная особенность ВМП в том, что они не вписываются в существующие схемы переработки неорганического сырья и потому их нельзя применить на уже действующих по старой технологии предприятиях. А реалии сегодняшнего дня (высокие цены на легированные стали, титан, ванадий, алюминий, никель, ...) не оставляют надежд на заинтересованность производителей в переоснащении своих предприятий.

Есть, однако, задачи, которые нельзя решить без ВМП. Это, например, переработка на железо, алюминий и титан сотен миллионов тонн высокожелезистых бокситов Чадобецкого месторождения, расположенного вблизи Богучанской ГЭС и предполагаемого места строительства нового алюминиевого завода [8]. Глиноземные предприятия не могут перерабатывать такие бокситы. Но железо из них легко отогнать в атмосфере Cl_2 или HCl . Остаток хлорирования Чадобецких бокситов, кроме алюминия, содержит много титана ($>10\%$). Поэтому, последующим восстановительным хлорированием из остатка можно выделить титан в составе TiCl_4 и алюминий в виде AlCl_3 . Эти хлориды легко разделяются, и далее, гидролизом из AlCl_3 можно получить $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для традиционной электрохимической технологии, либо сразу отправить AlCl_3 на плазменно-водородное восстановление [9]. Подобных примеров можно привести множество. Но основным объектом исследований нами были выбраны титаномагнетиты (ТМ) с высоким содержанием ванадия и титана, которые не могут быть эффективно переработаны по известным технологиям, несмотря на их значимость для металлургии цветных, редких и черных металлов.

На ТМ, как основное сырье для производства титана в мире, указывается в работе [10]. Титана в них в 5 раз больше, чем в ильменитовых и рутиловых рудах. С развитием титановой металлургии именно ТМ станут основным источником титана и железа на планете. Важным целевым компонентом ТМ является ванадий, мировое производство которого в 2003 году составляло всего около 40 тыс. т [11]. Почти четверть этого количества производилось в России из низкотитанистых ТМК (2,5 % TiO_2 , 0,6 % V_2O_5 [12]) Качканарского ГОКа, с оценочными¹ запасами ванадия Собственно-Качканарского месторождения (СКМ) около 4 млн т V_2O_5 .

Ванадий имеет особое значение как легирующий элемент для получения широкого круга конструкционных материалов с улучшенными физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами. Например, введение в стали различных классов ванадия в количестве 0,06–0,12 % способствует их упрочнению на 15–30 %. Инструментальные, быстрорежущие стали требуют более высокого содержания ванадия [13]. Содержание ванадия в аэрокосмических титановых сплавах достигает 4 % [8].

Из-за отсутствия технологии сегодня ТМ на титан не перерабатываются, а самые бедные титаном ТМ используются для извлечения только железа и ванадия, при этом длинная технологическая цепочка начинается с доменного процесса ($T=1450^\circ\text{C}$) и характеризуется высокими (до 70 %) потерями ванадия [13]. При содержании TiO_2 в подаваемом на доменную плавку концентрате выше 3–4 % вязкость титановых шлаков оказывается недопустимо высокой. В результате для среднетитанистых магнетитов ($\sim 10\% \text{TiO}_2$), к которым относятся Чинейские ТМ (Забайкальский край) (прогнозные запасы ванадия ~ 50 млн т при содержании в ТМК $\sim 1\% \text{V}_2\text{O}_5$), и высокотитанистых магнетитов традиционная технология неприменима.

Недавно в полупромышленном масштабе была опробована марганцевая технология переработки средне- и высокотитанистых магнетитов [12]. При добавлении соответствующего количества марганца в ТМК практически все железо переходит в чугуны, вязкость и тем-

¹ По открытым данным общего количества ТМ-руд СКМ и их вещественного состава.

пература начала кристаллизации титаносодержащих шлаков понижается, затормаживаются процессы образования оксикарбонитридов титана, и улучшается режим работы печи, а для переработки ТМК с высоким содержанием титана оказывается возможным с некоторыми вариациями использовать технологическую схему переработки низкотитановых магнетитов.

К основным недостаткам марганцевой технологии следует отнести то, что для извлечения дефицитного ванадия в ней используется еще более дефицитный (в России) марганец. Кроме того, сложная и многостадийная даже для низкотитанистых магнетитов схема комплексной переработки еще усложняется дополнительными технологическими переделами возврата части марганца в процесс. В результате использование марганцевой технологии для переработки ТМ с большим содержанием титана не ведет к радикальному снижению стоимости ванадия и железа по сравнению с получаемыми продуктами из Качканарских магнетитов.

Это же относится и ко второму способу переработки ТМК с повышенным содержанием титана. Восстановительную плавку таких концентратов осуществляют в электродуговых печах. Для сокращения энергозатрат предложен двухстадийный способ. На первой стадии предварительно восстанавливают оксиды железа в твердой фазе конвертированным природным газом в кипящем слое при 900–1000 °С или углеродом брикетов при > 1300 °С. Восстановленный материал затем плавят в рудотермической электропечи с получением чугуна и шлака. Применение предварительно восстановленного концентрата повышает производительность печи и приводит к снижению прямых затрат электроэнергии на 27–34 %, до 1,37 МВт·час на 1 тонну чугуна [13]. Снизить и эти затраты можно, отделяя высокодисперсные частицы металла от шлака магнитной сепарацией восстановленного концентрата без стадии плавки [14].

Оба описанных выше способа переработки ТМК с повышенным содержанием титана решают проблему использования богатых природных источников ванадия и титана, но не проблему производства этих металлов в целом, поскольку сводят задачу к известным и непроектируемым технологическим процессам выплавки ванадиевого чугуна, титанового и конвертерного ванадиевого шлака, и гидрометаллургического выделения из последнего ванадия. Как вариант, с попутным получением диоксида титана из титанового шлака [12].

Ниже рассмотрим третий, хлорид-субхлоридный способ переработки ТМК с помощью ВМП. Они сводится к покомпонентной отгонке в газовую фазу всех целевых компонент ТМК в виде летучих соединений с хлором, очистке этих соединений и восстановлению с помощью водорода и субхлорида алюминия.

Селективная отгонка железа из ТМК

Покомпонентная отгонка и восстановление могут осуществляться в полностью замкнутом по хлору технологическом цикле комплексной переработки ТМК (рис. 1). Основным расходуемым реагентом в такой схеме является синтез-газ, полученный конверсией либо природного газа, либо любого иного органического топлива. Водород используется для восстановления хлоридов железа и алюминия, оксид углерода – для восстановительного хлорирования оксидов титана и алюминия. Основной по потоку массы технологический передел – отгонка и восстановление железа из ТМК.

Скорость хлорирования железа в ТМК при 1100 °С обеспечивает перевод основной части железа в газовую фазу за 10 минут [5]. В таблице 1 приведены результаты селективного хлорирования Медведевского ТКМ. Содержание оксида железа в твердом остатке падает от 79,18 % до 0,43 %. Вместе с железом в газовую фазу уходит ванадий в составе VOCl_3 и ряд хлоридов примесных элементов (Mn, Cr, ...). Их выделение из основной массы хлоридов железа заслуживает отдельного рассмотрения, выходящего за рамки настоящей статьи.

На рисунке 2 показана пленка железа, восстановленного из его хлорида в токе водорода на поверхности кварцевого реактора. В случае гомогенной нуклеации частицы железа могут быть эффективно выведены из потока магнитным полем при температуре ниже точки Кюри.

Остающийся после отгонки железа концентрат содержит более 70 % TiO_2 и пригоден для получения TiCl_4 в реакторе «сухой» хлоридовозгонки в присутствии углеродсодержащего восстановителя. (Использование солевых хлораторов здесь недопустимо из-за примеси нехлорируемого SiO_2 . Для его возгонки нужны особые условия [6].) В целом хлорирование титана из твердого остатка и очистка получаемого TiCl_4 не представляет особых трудностей и может проводиться с использованием уже имеющегося промышленного оборудования.

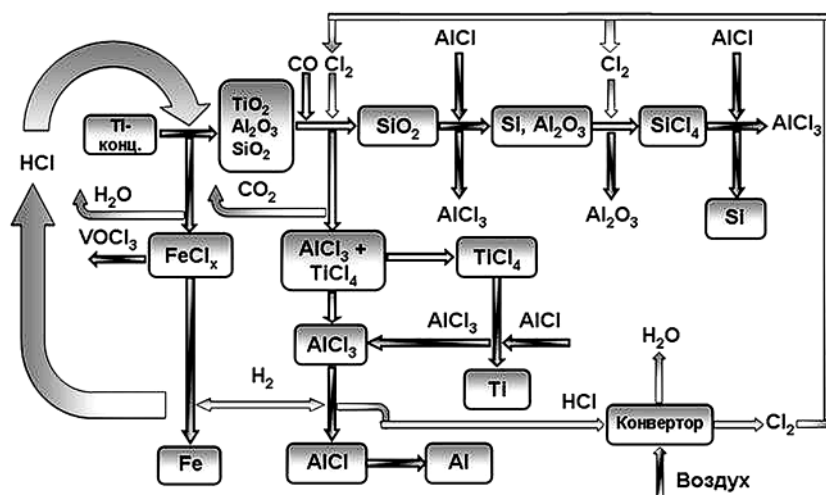


Рис. 1. Увеличенная схема высокоскоростной хлорид-субхлоридной комплексной переработки титаномагнетитового концентрата. CO, H₂ – продукты конверсии природного газа

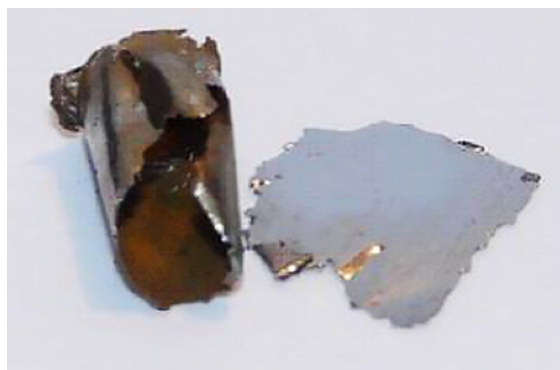


Рис. 2. Безуглеродное железо, полученное восстановлением хлоридов железа водородом при температуре 973 К

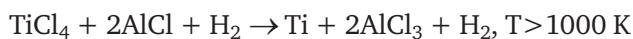
Результаты вещественного анализа до и после селективной хлоридовозгонки железа из Медведевского ТМК при 1100 °С [5]

Таблица 1

	Титаномагнетитовый концентрат, %масс	
	исходный	после возгонки
TiO ₂	10,2	71,93
Fe ₂ O ₃	79,18	0,43
V ₂ O ₅	0,83	–
SiO ₂	3,5	12,8
Al ₂ O ₃	2,1	8,28
Cr ₂ O ₃	0,345	–
MnO	0,2	–
MgO	1,19	–
CaO	0,985	3,7
CuO	0,19	0,11
ZnO	0,198	0,071
ZrO ₂	–	0,108
Nb ₂ O ₅	–	–
SO ₃	0,38	–

Субхлоридные алюминотермические процессы восстановления хлоридов

В работе [15] показано, что вместо традиционного магния (или натрия) в металлургии титана для восстановления металла из TiCl_4 можно применить алюминий или его субхлорид AlCl_x , $x < 3$. Особенности этого процесса были рассмотрены в [16]. Позднее было показано, что дополнительное введение водорода расширяет диапазон температур процесса восстановления титана [17]:



Когда в газовой фазе имеется стехиометрический избыток субхлорида алюминия, дополнительно происходит образование алюминидов титана (рис. 3).

В [17] показана возможность восстанавливать из газовой фазы сразу сплавы и соединения титана, вводя в исходную реакционную смесь в требуемых пропорциях хлориды металлов, составляющих осаждаемые сплавы, или газы (N_2 , NH_3 , CH_4) для получения нитридов или карбидов. Во всех случаях восстановителем являются низшие хлориды алюминия. Для менее активных к хлору металлов в качестве восстановителя можно использовать субхлориды титана и кремния.

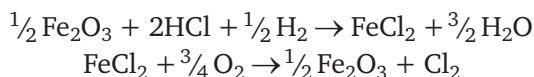
В работах [18, 19] продемонстрирована возможность восстановления кремния из его тетрахлорида также с использованием субхлорида алюминия по аналогичной с титаном схеме. На рисунке 4 изображены кристаллы кремния, осажденные субхлоридом алюминия из паров SiCl_4 . Эта реакция при прочих равных условиях идет с большей скоростью, чем аналогичная реакция восстановления титана из паров TiCl_4 .

Использование AlCl_x в качестве газофазного восстановителя летучих хлоридов позволяет вести процессы получения порошков или пленок из гомогенной газовой смеси исходных реагентов, а высокие температуры и, соответственно, скорости процесса позволяют вводить эти смеси в реактор и выводить из него продукты в виде высокоскоростных потоков газов.

Вспомогательные технологические переделы в ВМП

Субхлорид алюминия является реагентом, возврат которого в процесс требует отдельного технологического передела. В работе [9] предложен способ получения субхлорида алюминия плазменно-водородным восстановлением его хлорида при 3500 K с последующей закалкой. Как и в электрохимическом восстановлении хлорида или оксида алюминия, плазменно-водородный способ требует затрат электрической энергии, но, по расчетам, меньших, чем электрохимический, поскольку, в силу специфики аппаратного оформления процесса, он сопровождается меньшими уносами джоулева тепла в окружающее пространство. Соответственно, общие прямые затраты электрической энергии на комплексную переработку ТМ для ВМП будут определяться только содержанием в ТМК титана, алюминия и кремния, поступающих на извлечение, а не железа, как в известной технологии рудотермического переплава средне- и высокотитанистых магнетитов и ильменитов.

Для возврата элементного хлора на хлорирование TiO_2 и Al_2O_3 необходима конверсия HCl (рис. 1), которая может осуществляться либо в каталитическом Дикон-процессе, либо хлорно-металлургическим способом в реакциях [20]:



Как показывает эксперимент, второй способ конверсии HCl характеризуется на порядок большей удельной производительностью.

Все изложенное выше относится к переработке нещелочных окисленных рудных концентратов. При переработке перовскита (CaTiO_3) стадия хлорирования должна предваряться азотнокислотным отделением кальция с использованием гидрометаллургических технологий и рециклингом HNO_3 [21]. В этом случае возможно получение металлического титана с пониженными удельными выбросами в атмосферу CO_2 , поскольку высвобождаемый кальций целесообразно пустить на связывание CO_2 в известняк.

Резюмируя изложенное выше, подчеркнем, что ВМП по сравнению с известными технологиями комплексной переработки ТМК характеризуются высокой удельной производительностью, универсальностью по сырью, малостадийностью, возможностью по-

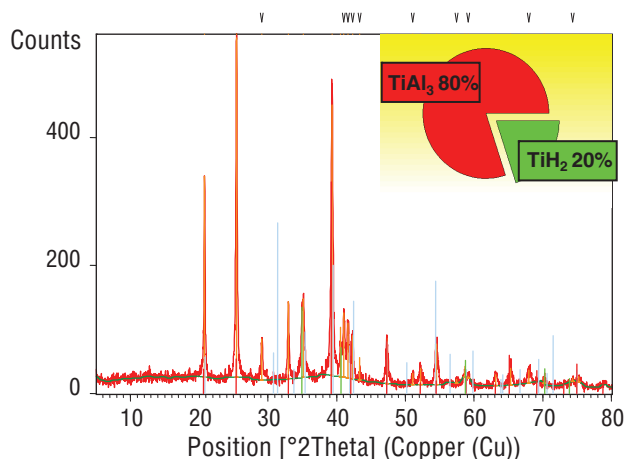


Рис. 3. Рентгенограмма (дифрактометр X'Pert PRO) фазового состава порошка, полученного осаждением из газовой смеси $TiCl_4 + xAlCl_3 + yH_2$, где $x, y > 2$.
 $P=0,1$ МПа. $T < 1000$ К

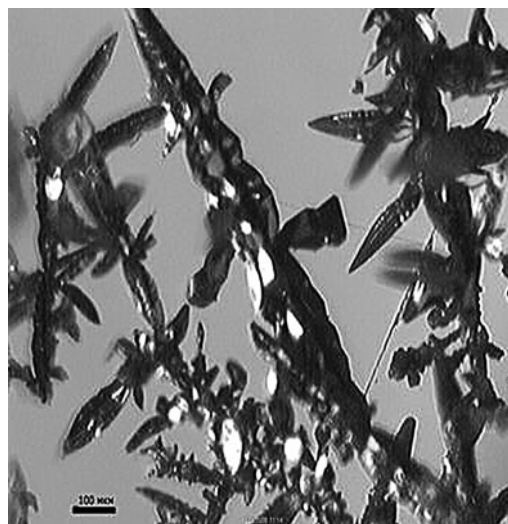


Рис. 4. Кристаллы кремния, осажденные субхлоридом алюминия из паров $SiCl_4$

лучения безуглеродного железа, титана, алюминия, их сплавов и соединений внедрения практически любого состава. При этом прямые затраты электрической энергии не связаны с количеством железа в ТМК, и идут на восстановление других целевых элементов, входящих в состав концентратов. Наилучшие экологические и технологические характеристики ВМП следует ожидать при использовании природного газа вместо твердого органического топлива в качестве единственного ископаемого расходуемого реагента в данной технологии.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Дробот Д. В., Чуб А. В. и др. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов. М.: Металлургия. 1991. 191 с.
2. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия. 1986. 440 с.
3. Фурман А. А. Неорганические хлориды (химия и технология). М.: Химия. 1980. 416 с.
4. Дроздов Д. Е., Клевцов С. А., Пашков Г. Л., Парфенов О. Г. //Химическая технология. 2004. № 4. С. 23–28.
5. Михалев А. Л., Парфенов О. Г. //Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 2. С.237–240.
6. Закиров Р. А., Парфенов О. Г. //Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. № 6. С. 721–724.
7. Лепезин Г. Г. //Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т12. № 4. С. 501–516.
8. Парфенов О. Г., Пашков Г. Л. Проблемы современной металлургии титана. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2008. 279 с.
9. Парфенов О. Г., Пашков Г. Л. //Химическая технология. 2007. № 7. С. 311–316.
10. Шабалин Л. И., Резниченко В. А. //Ресурсы. Технология. Экономика. 2005. № 10. С. 36–43.
11. Аналитический обзор «И ты, ванадий!»//Металлургический бюллетень. 2004. № 3. С. 36–39.
12. Козлов В. А., Карпов А. А. и др. //Химическая технология. 2010. Т. 11. № 2. С.96–106
13. Смирнов Л. А., Дерябин Ю. А., Шаврин С. В. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. 1990. 265с.

14. Попов В.А., Серегин П.С., Цемехман Л.Ш., Барсегян В.В. // Цветные металлы. 2009. №9. С.55-58.
15. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л., Закиров Р.А. // Химическая технология. 2007. № 8. С.361—365; O.G.Parfenov, G.L.Pashkov, and R.A.Zakirov // Theoretical foundations of Chemical Engineering. 2008. Vol. 42. No.5, P.684-687.
16. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2009. № 2. С.26-31; O.G.Parfenov, G.L.Pashkov// Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2009. Vol. 50. No.2. P.102–107.
17. Закиров Р.А., Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. // Доклады Академии Наук. 2009. Т. 425. №5, С.631–633; Zakirov R.A., Parfenov O.G., Pashkov G.L. // Doklady Chemistry. 2009. Vol. 425. Part 2. P.77–79.
18. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. // Доклады Академии Наук. 2008. Т.422. №2. С. 202-203.; Parfenov O.G., Pashkov G.L.// Doklady Chemistry. 2008.Vol.422. Part 1. P. 225-226.
19. Закиров Р.А., Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Субхлоридная металлургия кремния // Тезисы докладов VI Международной конференции «Кремний – 2009», Новосибирск, 7-10 июля 2009 г. Новосибирск: ИНХ СО РАН. С.25.
20. Кустов А.Д., Парфенов О.Г., Тарабанько В.Е., Тарабанько Н.В. О рециклинге хлора в субхлоридной металлургии // В сб. докладов Конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». Красноярск. 2009. С.306-310.
21. Калинин В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд-во КНИЦ РАН. 1999. 225с.

ЭЛЕКТРОЛИЗ СУЛЬФИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

О.В. Нечвоглов, Е.Н. Селиванов, С.В. Мамяченков, Л.Ю. Удоева

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

В настоящее время основную массу меди, никеля, кобальта извлекают из сульфидных концентратов и полупродуктов. В основе технологий переработки заложены пирометаллургические процессы, связанные с переводом серы в сернистый газ, который после очистки поступает на производство серной кислоты или элементарной серы. Степень использования серы из газа составляет 70–90 %, остальное выбрасывается в атмосферу.

Альтернативным способом переработки серосодержащих материалов является электрохимическая переработка сульфидных гранулированных сплавов. Разработанные технологии электрохимического растворения компактных литых сульфидных анодов [1, 2] сопряжены со сложностями, связанными с их низкой прочностью, механическими повреждениями и пассивацией рабочей поверхности продуктами электроокисления. Подготовка литых анодов требует специальных режимов охлаждения и строгих ограничений в составе сырья. Недостатком способов является то, что процесс связан с образованием большого количества оборотных продуктов в виде остатков от электролиза, обломков, литейных приливов и т.д. Способ не нашел широкого применения, так как разрушение крупных электродов приводит к нарушению технологического режима электролиза. Разрушение электродов в ходе электролиза связано с неравномерностью их структуры, нестабильностью размеров и состава фаз, а также особенностями распределения тока и напряжения в электролизной ванне и теле анода. Другими недостатками способа являются высокий расход электроэнергии и низкие выходы по току, связанные с пассивацией анодов.

Из краткой характеристики аналогов следует, что существующие технологии эффективно решают какую-либо одну из проблем переработки полиметаллического сульфидного сырья, это: или комплексность переработки, или экологическая безопасность процессов. Поэтому разработка научных основ и создание базовых технологий переработки сульфидных концентратов и полупродуктов с переводом серы в нетоксичные соединения, обеспечивающих при этом высокое извлечение цветных и драгоценных металлов, железа и нерудных составляющих в виде ликвидных продуктов, весьма актуальна.

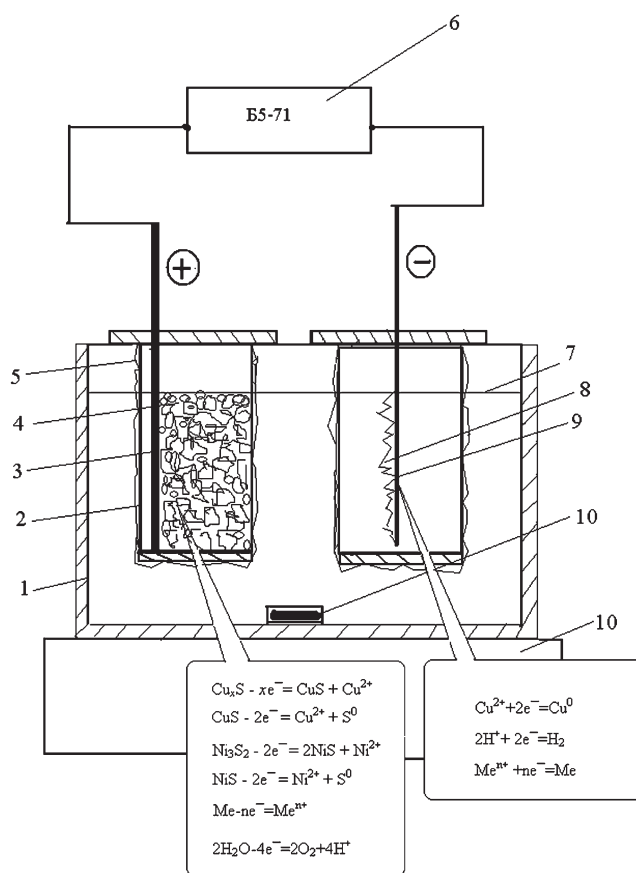


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – электродизер; 2 – анодная камера; 3 – анод из платинированного титана; 4 – гранулированный файнштейн; 5 – фильтроткань; 6 – источник питания; 7 – уровень электролита; 8 – катодный осадок; 9 – катод из нержавеющей стали; 10 – магнитная мешалка

Процессом, обеспечивающим усовершенствование технологии, исключая выбросы сернистого ангидрида в атмосферу и повышение извлечений цветных и благородных металлов, является электрохимическое растворение материала в электролизере с насыпным анодом. Использование насыпного анода (подвод тока к дисперсному материалу) позволяет вести процесс при низких плотностях тока, что приводит к снижению затрат электроэнергии; существенно упрощает подготовку материала к растворению; влияет на последующие электрохимические процессы; достигается получение большей реакционной поверхности на единицу массы материала. Одним из методов подготовки материала к растворению является водная грануляция из расплавленного состояния [3]. Этот метод наиболее пригоден для материалов уже находящихся в расплавленном состоянии, сформированном предшествующими пирометаллургическими операциями.

На лабораторной установке (рис. 1) проведен электролиз гранулированного медно-никелевого фанштейна в растворе серной кислоты 100 г/дм^3 . Согласно проверенным ранее режимам [4], эксперимент вели при начальной анодной плотности тока (i_a) 25 А/м^2 , катодной (i_k) 500 А/м^2 и начальном напряжении на электродах $2,5 \text{ В}$. Технология переработки гранулированных сульфидно-металлических сплавов опробована на гранулированном медно-никелевом фанштейне, содержащем, %: $25,5 \text{ Ni}$; $48,0 \text{ Cu}$; $0,7 \text{ Co}$; $3,2 \text{ Fe}$; $20,8 \text{ S}$ крупностью $0,63 \div 2,5 \text{ мм}$ крупностью $0,63 \div 2,5 \text{ мм}$.

Выбранные условия электролиза обусловлены достижением оптимальных технологических показателей. Увеличение плотности тока не только повышает скорость анодного окисления сульфидов цветных металлов, но и напряжение на электродах. При повышенном напряжении интенсифицируется побочный процесс разложения воды. В связи с этим, анодные выходы (η_a) по току для сульфидов меди и никеля имеют экстремум в координатах η - U . Анодный выход по току по мере линейно снижается с увеличением плотности тока и напряжения.

Анодное окисление сульфидов меди и никеля протекает при последовательном переходе в высшие валентности и сопровождается образованием труднорастворимых промежуточных продуктов [1, 2, 5, 6]. При расчетной плотности тока 25 А/м^2 скорости окисления основных фаз фанштейна сопоставимы со скоростями растворения промежуточных продуктов. В таких условиях возможно проведение электролиза гранулированного фанштейна без накопления в шламе промежуточных фаз и значительных диффузионных ограничений процесса.

Предложена технологическая схема переработки дисперсных сульфидных концентратов и полупродуктов (штейна, фанштейна) металлургических производств электрохимическим способом [4], обеспечивающим выделение порошков металлов и серы в элементном состоянии. Переработка сульфидных материалов по предложенной технологии не сопровождается выбросами сернистого ангидрида в атмосферу, обеспечивает повышение прямого извлечения цветных и благородных металлов в товарные продукты.

Технологическая схема (рис. 2) включает: водную грануляцию сульфидно-металлического расплава (фанштейна) с получением гранул размером $0,5\text{--}2,5 \text{ мм}$ [7, 8]; электролиз гранул с получением порошка металла, серосодержащего шлама и растворов; экстракцию серы из серосодержащего шлама и её отделение в самостоятельный продукт; очистку растворов. Базовым элементом технологии является электролиз в сернокислом растворе с использованием насыпного анода. Варьированием параметров электролиза достигнуто электролитическое растворение фанштейна с переводом металлов в раствор и серы в элементное состояние. Процессы на катоде обеспечивают осаждение металлов в виде порошков.

В ходе электролиза медно-никелевого фанштейна получены медный порошок (на катоде), не анодный шлам и никельсодержащий электролит. Порошок меди, по химическому составу соответствующий марке ПМС-1 (не менее $99,5\% \text{ Cu}$).

Анодный шлам содержал, %: $80,9 \text{ S}$; $9,71 \text{ Ni}$; $2,55 \text{ Cu}$. До 70% серы шлама находилось в элементном виде. Переработку серосодержащего шлама предлагается вести экстракционными способами с отделением элементной серы и продукта, обогащенного драгоценными металлами.

Раствор после электролиза содержал, г/дм^3 : $28,9 \text{ Ni}$; $1,88 \text{ Cu}$; $4,15 \text{ Fe}$; $0,71 \text{ Co}$; $24,5 \text{ S}$. Для поддержания постоянного состава электролита в технологический цикл включена операция очистки раствора методами цементации и осаждения. После очистки раствора от меди из него может быть получен электролитический никель.

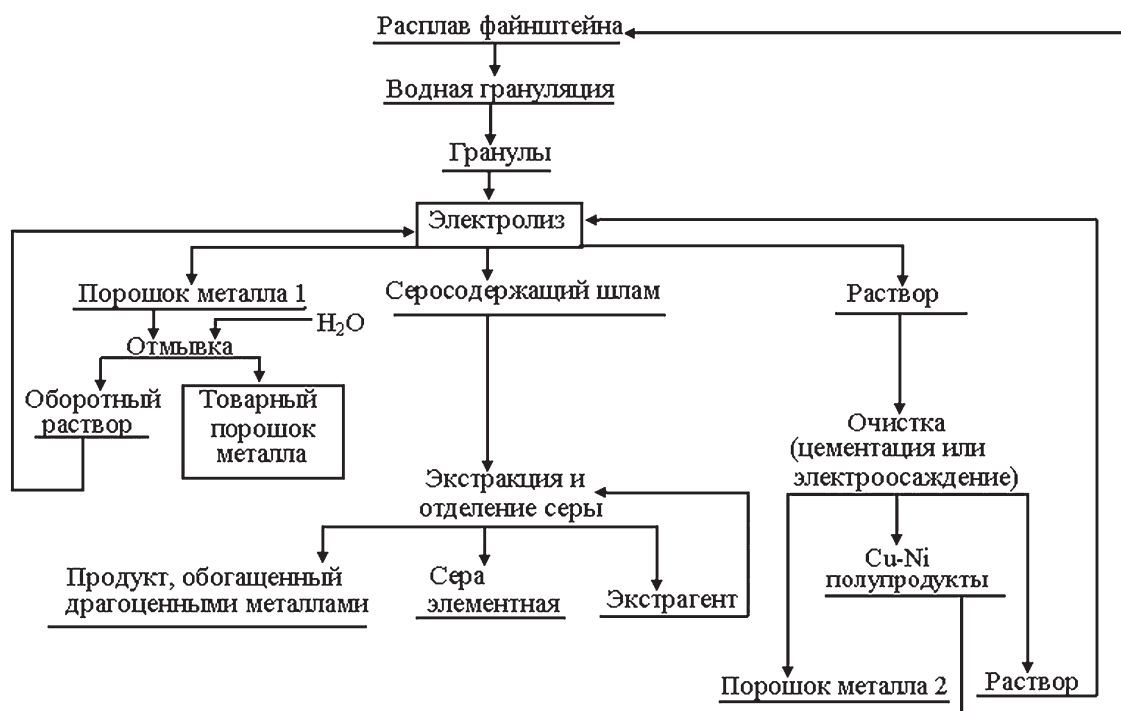


Рис. 2. Технологическая схема переработки сульфидно-металлических сплавов (файнштейнов)

Экспериментальный анодный выход по току (η_a) определен из затрат на окисление металлических и сульфидных составляющих файнштейна с образованием элементарной серы, а так же кислорода:

$$\eta_a = \eta_{Cu} + \eta_{Ni} + \eta_S + \eta_O = 100\%.$$
 (1)

Эффективный анодный выход по току принят как:

$$\eta_{эф} = \eta_{Cu} + \eta_{Ni} + \eta_S$$
 (2)

В выполненных экспериментах значения $\eta_{эф}$ достигает 91 %. Средний расход электроэнергии на растворение 1 т файнштейна, рассчитанный по данным лабораторного эксперимента, составляет 2250 кВт·час.

Предложенная технология может быть реализована на отечественных предприятиях, перерабатывающих сульфидные концентраты, а также окисленные руды, в ходе извлечения металлов из которых образуются полупродукты с повышенным содержанием серы. Основные преимущества технологии:

- переработка файнштейнов с широким колебанием составов и изменением соотношения Cu/Ni от 0,05 до 2,5;
- проведение процесса без выбросов сернистого ангидрида в атмосферу;
- получение порошков меди и никеля;
- выделение продукта, концентрирующего драгоценные металлы;
- перевод сульфидной серы в элементарное состояние в виде самостоятельного продукта.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки, грант № 02.740.11.0821

ЛИТЕРАТУРА

1. Чижиков Д. М., Гуляницкая З. Ф., Плигинская Л. В., Субботина Е. А. Электрометаллургия медно-никелевых сульфидных сплавов в водных растворах. М.: Наука, 1977. 264 с.
2. Брюквин В. А., Субботина Е. А., Левин А. М. Иоффе Л. А. Влияние анодной плотности тока на процесс электрохимического растворения сульфидных медно-никелевых анодов, содержащие благородные металлы. // Цветные металлы. 1993. № 8. С. 20–21.
3. Набойченко С. С., Ничепоренко О. С., Мурашова И. Б., Гопиенко В. Г. и др. Порошки цветных металлов. М.: Металлургия, 1997. с. 540

4. Нечвоглов О. В., Селиванов Е. Н., Мамяченков С. В. Электролиз гранулированного медно-никелевого фэйнштейна // Тр. Международной научно-технической конференции «Современные металлургические материалы и технологии (СММТ'2009)», Санкт-Петербург, 2009. С. 191–192.

5. Селиванов Е. Н., Нечвоглов О. В., Удоева Л. Ю., Лобанов В. Г., Мамяченков С. В. Электрохимическое окисление медно-никелевых сульфидно-металлических сплавов // Изв. вузов. Цветная металлургия. № 6. 2009. С. 15–20

6. Селиванов Е. Н., Нечвоглов О. В., Удоева Л. Ю., Мамяченков С. В., Сергеев В. А. Электрохимическое окисление никелевых сульфидно-металлических сплавов // Изв. вузов. Цветная металлургия. № 2. 2010. С. 20–25

7. Удоева Л. Ю., Селиванов Е. Н., Кожанов. А. Л., Нафталъ М. Н., Сельменских Н. И. Структура гранулированного медно-никелевого фэйнштейна // Цветные металлы, 2008, № 10. С. 41–43.

8. Удоева Л. Ю., Сельменских Н. И., Нечвоглов О. В., Селиванов Е. Н. Влияние режима охлаждения расплава высокомедистого фэйнштейна на его структуру // Тр. XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург: УрО РАН, 2008. Т. 3 С. 121–124.

ГАЗОФАЗНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ РУД КИНГАШСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков

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

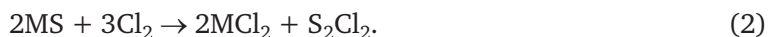
Медно-никелевые руды Кингашской группы месторождений относятся к труднообогатимым бедным сульфидным рудам. Никель в этих рудах находится в виде пентландита, а медь – халькопирита. Наряду с цветными металлами они содержат благородные металлы (МПГ), что существенно осложняет задачу их переработки.

Поскольку методы обогащения не позволяют получать богатые концентраты, то рассмотрены варианты прямого вскрытия руд. Для разложения сульфидов можно использовать окислительный обжиг или процессы галогенирования руд. При содержании сульфидной серы в рудах 1 % и менее окисление на воздухе сульфидов неэкономично из-за больших затрат энергии. В этой связи в работе [1] рассматривались и анализировались возможности прямой гидрометаллургической переработки кингашских руд с целью извлечения цветных металлов и МПГ. Одной из проблем метода прямой гидрометаллургической переработки кингашских руд является высокий расход хлора, который достигает 100–120 кг/т руды при содержании сульфидной серы около 1 %. При собственном электрохимическом производстве хлора это эквивалентно расходу электроэнергии 300 квт·час на тонну руды.

Высокий расход хлора обусловлен, главным образом, глубоким окислением сульфидной серы до серной кислоты (1).



Расход хлора можно теоретически снизить, если сульфиды окислять в безводной среде. В этом случае возможно проведение коллективного вскрытия сульфидов и МПГ по реакции, приводящей к образованию вместо серной кислоты – дитиодихлорида (2):



При успешной реализации такого процесса расход хлора снизится почти в 2,7 раза.

Дитиодихлорид также может вступать в реакцию с сульфидами. Для сульфида никеля, энергия Гиббса реакции хлорирования (3) составляет около 150 кДж/моль, а для Ni_3S_2 (4) приблизительно 490 кДж/моль, что свидетельствует о практически полном сдвиге равновесия реакций (3) и (4) вправо при невысоких температурах (100–150 °C).

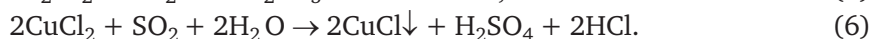
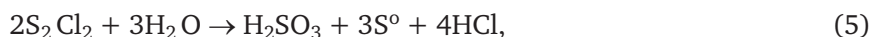


Дитиодихлорид при обычных условиях является жидкостью. Он неустойчив и при 137 °C кипит с разложением до серы и хлора. В этой связи возможен также вариант проведения реакции хлорирования при более высокой температуре, обеспечивающей проведение реакции без образования промежуточного дитиодихлорида. В этом случае, по расчетным данным, окисление сульфидов в безводной среде позволило бы снизить расход хлора почти в 4 раза по сравнению с гидрохлорированием и за одну стадию вскрыть сульфиды цветных металлов и МПГ.

Как показали предварительные эксперименты, при обработке Кингашской руды (проба ТПК-19) избытком хлора при 70–80 °C и последующем выщелачивании водой при Т:Ж=1:5, расход галогена на выщелачивание составляет лишь около 0,15 моль-экв/кг при требуемом, как минимум, 0,63 моль-экв/кг руды. При выщелачивании спека водой получен слабощелочной раствор с pH близким к 9. Подкисление раствора до pH ~ 4 приводит к переходу в раствор около 1,8 % никеля и 0,9 % меди.

Полученные данные указывают на очевидные ограничения скорости процесса, обусловленные, видимо, образованием на сульфидных минералах плотной пленки хлоридов металлов. Кроме того, анализ кеков выщелачивания показал наличие в них до 0,3 % хлора, что позволило предположить о возможном восстановлении меди (II) до одновалент-

ного состояния на стадии выщелачивания реакционной массы водой продуктами гидролиза дитиодихлорида (реакции 5 и 6).



Условия хлорирования изменили. Процесс провели при температуре 20 °С при непрерывной подаче в реактор хлора. Для устранения возможного восстановления меди (II) и образования CuCl спеки после хлорирования нагревали на воздухе при 150 °С в течение 30 мин для удаления и разложения дитиодихлорида.

Результаты эксперимента приведены в таблице 1. Как видно из полученных данных, удельный расход хлора несколько увеличился по сравнению с предыдущим экспериментом. Однако извлечение в раствор никеля и кобальта осталось невысоким и составило чуть более 3,5 %. В отличие от этих элементов извлечение меди в раствор многократно возросло и составило 70 %, несмотря на то, что хлорирование проводилось в менее жестких условиях (при меньшей температуре), что подтвердило гипотезу об образовании малорастворимого CuCl на стадии выщелачивания кеков водой в первом случае.

Таблица 1

Зависимость извлечения металлов от времени хлорирования Кингашской руды в газовой фазе (проба ТПК-19)

Время, мин	Расход хлора на окисление, моль-экв/кг руды	Извлечение в раствор, %		
		никель	медь	кобальт
0	0	0	0	0
15	0,16	2,54	50	3,7
30	0,2	3,4	65	4
60	0,24	3,8	70	3,7

Таким образом, основной сульфидный минерал меди – халькопирит достаточно хорошо реагирует с газообразным хлором, в то время как пентландит пассивируется. Принципиально, прямое газозофазное хлорирование может быть использовано для селективного вскрытия халькопирита и отделения меди от никеля.

Для сопоставления выполнен аналогичный эксперимент с разложением сульфидов пробы ТПК-19 элементарным бромом. При переходе к бром, несмотря на его меньшую реакционную способность по сравнению с хлором, извлечение в раствор цветных металлов существенно возросло. Установлено, что процесс бромирования сульфидов меди заканчивается за первые 15 минут бромирования, и далее в течение 2-х часов показатели извлечения в пределах ошибки не изменяются. В отличие от меди, концентрация никеля в растворе продолжает расти, также как кобальта и железа, что свидетельствует о меньшей скорости процесса бромирования пентландита по сравнению с халькопиритом.

Тем не менее, извлечение металлов в раствор существенно выросло по сравнению с процессом газозофазного хлорирования и составило 55 % для никеля и кобальта и 84 % для меди.

Использование элементарного брома в качестве основного реагента для вскрытия сульфидов, без сомнения, не может быть рентабельным, так как стоимость 1 т брома составляет около 1 тыс. долларов. Однако он может играть роль катализатора и регенерироваться на последующей стадии хлорирования реакционной массы элементарным хлором. Причем процесс можно проводить в одном трубчатом реакторе в различных его зонах.

В целом процесс хлорирования сульфидов никеля с промежуточным использованием брома может быть записан в виде реакций (7) и (8):



Величина энергии Гиббса для реакции (8) в стандартных условиях составляет около 57 кДж/моль, что отвечает величине константы равновесия около $3 \cdot 10^9$, то есть равновесие реакции (8), практически, нацело сдвинуто вправо.

Эксперименты по хлорированию продуктов бромирования руды подтвердили этот вывод. Так, при температуре 100 °С регенерация брома составила около 95 %. В этом слу-

чае реакция протекает быстро и без заметных кинетических осложнений. Образующийся бром вновь может быть возвращен в зону бромирования сульфидов.

Для повышения выхода реакции бромирования сульфидов никеля исследовано влияние различных факторов на протекание процесса.

В первую очередь оценено влияние начальной удельной загрузки брома на выход металлов. Галогенирование проводили в течение 1 часа при температуре 20 °С. Полученные результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2

Зависимость извлечения металлов в водный раствор от удельной загрузки брома при бромировании руды (проба ТПК-19) в газовой фазе

Удельная загрузка брома, моль-экв/кг	Расход брома, моль-экв/кг	Извлечение в раствор, %		
		никель	медь	кобальт
1	0,71	32	79	21
1,2	0,88	47	84	42
2	1,01	55	84	52
6	0,93	55	84	55

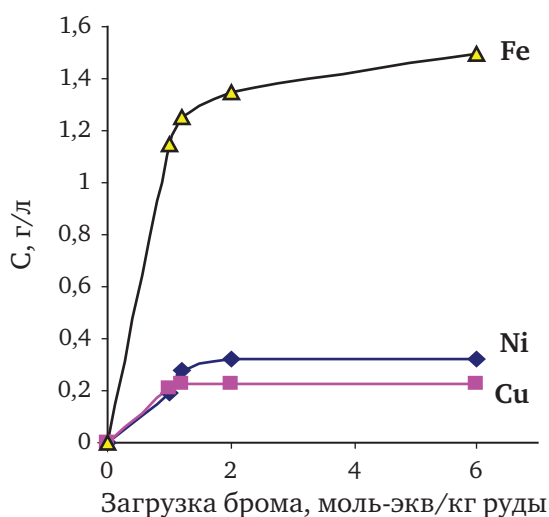


Рис. 1. Зависимость концентрации металлов в водном растворе от удельной загрузки брома при бромировании руды (проба ТПК-19) в газовой фазе и последующем выщелачивании спеков водой

Из полученных данных следует, что, увеличение загрузки выше 2 моль-экв/кг руды практически не сказывается на извлечении металлов в раствор при последующем водном выщелачивании. Извлечение никеля и кобальта составляет около 55 %, а меди – 84 %.

Повышение температуры процесса приводит к незначительному росту извлечения никеля и кобальта (табл. 3). Галогенирование проводили при начальной загрузке брома – 2 моль-экв/кг, времени обработки 1 час и выщелачивании спека 0,2 М серной кислотой при Т:Ж=1:10. Максимальное извлечения никеля составляет 67–68 % и достигается при температуре около 100 °С.

Одной из причин низких показателей извлечения никеля в раствор может быть значительная закрытость пентландита, которая является одной из основных причин низких показателей флотационного обогащения руд. Для оценки влияния этого фактора руду подвергли измельчению до крупности –40 мкм (100 %).

Однако переизмельчение руды привело к значительному снижению извлечения никеля, которое составило около 15 %. Для меди этот показатель изменился в меньшей степени – с 84 до 74 %.

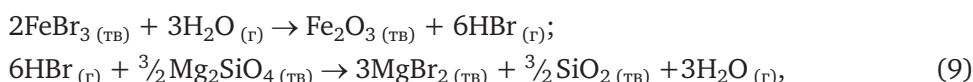
Несколько неожиданный результат объяснен газофазным гидролизом галогенидов с участием паров воды и серпентинита (Mg_2SiO_4), основного породообразующего минерала, с образованием оксидно-гидроксидных пленок металлов на поверхности сульфидных минералов, причем, в основном, галогенидов железа (III), наиболее склонных к гидролизу.

Таблица 3

**Влияние температуры бромирования кингашской руды
на извлечение металлов в раствор**

Температура, °C	Удельный расход брома, моль-экв/кг	Извлечение в раствор, %			Концентрация в растворе Fe ³⁺ (г/л)
		никель	медь	кобальт	
20	1,01	55	84	51	1,35
40	0,95	60	84	60	1,4
50	1,0	60	84	60	1,4

Такая гетерофазная реакция может протекать по схеме (9):



где, индексы (ТВ) и (Г) указывают на принадлежность компонента к твердой или газообразной фазам.

Образующаяся пленка оксида железа далее препятствует протеканию реакций галогенирования сульфидов. Возможно, характер этих оксидных пленок более сложен и образуются шпинели, так как неясно, почему гидролиз существенно подавляет галогенирование пентландита и мало сказывается на галогенировании халькопирита, также содержащего в своем составе железо.

Эти пленки малоустойчивы в водных растворах и не препятствуют последующему галогенированию спека в водных слабокислых растворах. Так, повторное выщелачивание полученного кека бромом в воде приводит к доизвлечению металлов в раствор до суммарной величины по никелю – около 75 % и по меди ~90 %.

Важная роль оксидных пленок на реакцию галогенирования подтверждена предварительным окислением сульфидов нагреванием на воздухе. Для этого руду измельчали в инертной атмосфере, одну часть сразу бромировали, другую – сушили на воздухе при температуре 150 °C 1 час и также бромировали. Спекы выщелачивали 0,2М серной кислотой при Т:Ж=1:10. В этих условиях для не окисленного продукта извлечение никеля составило 68 %, меди – 80 %, а для окисленного, соответственно, никеля – 23 % и меди – 47 %.

С учетом полученных данных, руду, измельченную в инертной среде до крупности –63 мкм (80 %), бромировали избытком брома при 110 °C для разложения S₂Br₂, а затем хлорировали с целью регенерации брома. Это позволило увеличить извлечение никеля до 70 %, при регенерации брома на 95 %.

Расчет удельного расхода хлора показал, что для разложения сульфидов по этому процессу требуется около 1,2 моль-экв/кг хлора, что почти в 2 раза выше теоретически необходимого и в то же время в 2 раза ниже, чем этого требует процесс хлорирования в водной фазе (гидрохлорирование). Некоторый перерасход обусловлен, скорее всего, частичным окислением элементной серы до серной кислоты из-за наличия в системе паров воды, а также, неполного разложения дитиодихлорида.

Таким образом, процесс газофазного хлорирования пентландита блокируется образованием пленок труднопроницаемых хлоридов никеля и железа. Для халькопирита таких препятствий нет, что позволяет вскрыть до 70 % сульфидной меди. Катализатором процесса хлорирования может служить бром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Кузьмин, Г. Л. Пашков, В. Н. Кузьмина, Г. Р. Ломаева. Оценка возможности прямой переработки сульфидных руд методом гидрохлорирования/Сборник докладов I международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009» – Красноярск, 2009. – стр. 366–369.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ СЕРЫ

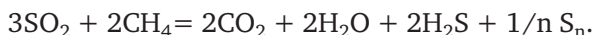
В.В. Мечев, О.А. Власов

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

Несмотря на обилие патентов до сих пор проблема улавливания серы при переработке сульфидных руд окончательно не решена. Ни гидрометаллургические, ни пирометаллургические технологии на современном этапе не являются экологически и экономически оправданными, поэтому поиск новых технологий в этой области продолжается. Вместе с тем имеются уже апробированные в опытно-промышленных условиях технологии, которые ждут своего внедрения.

Появление и широкое внедрение автогенных процессов (кипящий слой, кислородно-факельная плавка, плавка во взвешенном состоянии, плавка в расплаве) позволило получать газы с содержанием 20–80 % SO₂. Там, где имеется потребность в серной кислоте, утилизация газов стала реальностью. Из промышленных пирометаллургических процессов с получением из газов элементарной серы следует отметить метановый способ и способ восстановления газов бензином [1–3]. Использование пылеугля для восстановления сернистых газов в аптеечке печей финской взвешенной плавки в период её внедрения на Норильском комбинате не привело к положительным результатам вследствие образования настывлей в газоходной системе. Более благоприятно использование природного газа [2]. В 80-х годах прошлого века метановый процесс был успешно внедрен фирмой «Эллайд кемикл» – США. На заводе «Фолконбридж» в Канаде достигли 90 % извлечения серы из сернистых газов. Процесс имел две стадии: первая – восстановление в аптеечке без катализатора с последующей конденсацией серы; вторая – использование реакции Клауса с бокситовым катализатором для доработки газов. На первой стадии, как и позднее на НГМК, было получено извлечение серы 50–53 %.

Применение метана, как и угля, требует высоких температур 1250–1300 °С, поэтому осуществляется в аптеечке печи с последующей очисткой газа. Позднее стали осуществлять процесс с предварительной очисткой отходящих газов от пыли и последующим подогревом. Процесс идет по схеме:



Как ни привлекателен процесс с использованием метана, расход последнего значителен и не везде он имеется. Следует учитывать и то, что в технологической схеме, особенно в никель-кобальтовом производстве, необходим передел обеднения шлака. Вследствие этого, нами разработана технология, включающая в себя обеднение шлака в барботажной печи углем и использования получающегося восстановительного газа для восстановления SO₂ отходящих газов печей плавки [4–6]. Часть восстановительного газа может быть использована для производства электроэнергии. При этом имеется много преимуществ:

1. Используется дешевый уголь, и можно на заводе обойтись без природного газа, что может иметь значение в местах с неразвитой инфраструктурой и значительными расстояниями от газовых месторождений.
2. Восстановительный газ можно получить при высокой температуре, с малым пылеуносом (0,5–1,5 %) с большим содержанием водорода.
3. Возможно, получить электроэнергию в количестве достаточном для обеспечения завода, в том числе и для получения кислорода.
4. Не надо конверсировать газ, как это имеет место при использовании метана.
5. Можно использовать высокосернистые угли без обогащения.
6. Достаточно производить грубую пылеочистку горячего восстановительного газа.
7. Нет необходимости в сушке угля и измельчении.

Вместе с тем имеются и недостатки: усложняется транспорт топлива, необходимы склады, бункерное хозяйство и т. д. Все это должно учитываться при выборе технологии.

Даже без второй стадии предлагаемый способ позволит извлечь не менее 50% серы, что сразу же скажется на экологии Норильского промышленного района. Немаловажен и тот факт, что оставшаяся сера из газов может быть извлечена одним из используемых в промышленности способов – диметиланилиновым способом (заводы США), цитратным или сульфит-бисульфитным.

Обеднение шлака в печи Ванюкова и газификация углей были исследованы в Гинцветмете [6, 7] и еще ранее в опытно-исследовательском цехе Норильского комбината [8]. Предложенная схема может быть осуществлена и при применении природного газа. При обеднении шлака технология может быть выполнена так, что часть природного газа будет подвергнута конверсии с получением CO и H₂. В качестве катализатора будет выступать шлак, с подобранными оксидами. Такие эксперименты были проведены академиком Н. В. Лавровым при нашем участии [9]. Наряду с совершенствованием технологии на НГМК, нам представляется целесообразно вернуться к оценке предложений Гипроникеля о переносе переработки фэйнштейна на юг Красноярского края и строительства завода в районе среднего течения Енисея. Если серьезно думать о комплексном использовании сырья, экологии и дальнейшем развитии края, то освоение месторождений Маймеча-Котуйской группы и в первую очередь апатит-магнетитовых месторождений с содержанием 3–13% пентаоксида фосфора не только решит проблему утилизации серы в самом Норильске, но и позволит коренным образом влиять на развитие сельского хозяйства края и экспорт удобрений за границу. На юге края имеются также месторождения фосфоритов (Телекское, Сейбинское, Обладжанское), которые могли бы осваиваться при переносе переработки фэйнштейна на юг края. Не следует забывать, что учеными сибирского отделения РАН созданы эффективные гидрометаллургические технологии платиновых металлов с использованием фосфорнокислых сред [10]. Это позволило бы отойти от традиционной гидрометаллургии с ее большими потерями платиновых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менковский М. А., Яворский В. Т. Технология серы. М. Химия. 1985, с. 327.
2. Мечев В. В., Абрамов Н. П., Соколов О. К., Еремин О. Г., Барышев А. А., Орлов В. Н. Разработка и освоение технологии получения серы из отходящих газов металлургических производств. Цветные металлы, 8, 1988, с. 69–71.
3. Добросельская Н. П., Гудима Н. В., Васильев Б. Т. Утилизация сернистых газов цветной металлургии. М. Металлургия. 1976, 160 с.
4. Мечев В. В. Усовершенствование автогенных плавок сульфидного сырья цветной металлургии. Металлы, № 3, 1997 г., с. 7–12. Патенты РФ №№ 2020170, 2061199, 2056009 и др.
5. Мечев В. В. Новый экологически чистый способ переработки сульфидных руд и концентратов. Цветная металлургия, № 4, 1997, с. 1–4.
6. Мечев В. В. К вопросу получения горючих газов для металлургии химии теплоэнергетики. Металлы, № 4, 1994, с. 3.
7. Мечев В. В., Цветков Ю. В., Власов О. А. О создании экологически чистой тепловой электростанции на базе металлургических технологий. Цветные металлы, № 4, 2005, с. 46–50.
8. Мечев В. В. Конвертирование никельсодержащих медных штейнов. М., Металлургия, 1973, 290 с.
9. Лавров Н. В. Физико-химические основы процесса горения топлива. М., Наука, 1971. с. 268.
10. Патрушев В. В., Смирнов И. И., Шулаков П. Г. Гидрометаллургия платиновых металлов в фосфорнокислых средах. Красноярск, Сибирское отд. РАН, 2003, с. 168.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФИДНОЙ СЕРОЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИЯМ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

В.С. Чекушин¹, Н.В. Олейникова², Е.В. Тихонова², М.А. Шубакова², А.В. Донцов²

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

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

Формирование пирометаллургических технологий переработки минерального сырья

Технологические процессы переработки металлосодержащего минерального сырья вне зависимости от его вещественного состава представлены набором операций, обеспечивающих получение металла, соответствующего рыночным требованиям качества. Масштабная эксплуатация минерально-сырьевой базы производства тяжелых металлов, сопровождается закономерным снижением содержания целевых компонентов и изменением вещественного состава минеральных форм с приоритетным положением сульфидного сырья над окисленным.

Хронологически на начальных этапах развития металлургии технология представлялась состоящей из двух переделов: добыча и механическая подготовка руды с последующим восстановлением металлов из природных кислородных соединений. С изменением минерально-сырьевой базы произошло изменение сущности металлургических операций. Восстановительным процессам предшествует металлургический передел, обремененный выполнением обогатительных операций, а также процессами, связанными с изменением состава соединений металлов, участвующих в восстановлении. Выросла энергозатратность технологий, характеризующихся мощным химическим и тепловым воздействием на экосистему. При этом реализация технологий связана со значительными капитальными затратами на создание металлургических агрегатов. Следует отметить, что лишь в металлургии свинца фронт металлургического обогащения ничтожен или не существует вообще [1].

Процессы пирометаллургического дообогащения, применяемые к сульфидному, а также к окисленному сырью, обеспечивают повышение содержания целевых компонентов в продукте при обязательном получении отвальных или легко переобогащаемых хвостов. В результате металлургического обогащения получают сульфидные и сульфидно-металлические фазы меди, никеля и кобальта – штейны и фанштейны, с содержанием целевых компонентов на уровне от 65 до 80 % [1,2].

Особо следует подчеркнуть, что завершающим этапом процессов металлургического обогащения является операция, связанная с превращением сульфидных соединений металлов в кислородные, с участием последних в восстановительных процессах. Протекание таких операций сопровождается образованием серосодержащих газообразных продуктов (SO_2 , SO_3), а также CO_2 и CO , так как в качестве восстановителей применяют углерод- и углеводородсодержащие реагенты. Особенностью процессов восстановления тяжелых цветных металлов является то, что по причинам термодинамического и кинетического характера они могут быть реализованы исключительно в условиях высоких температур (чаще всего более 1000 °C).

Получившее некоторое время назад развитие направление, связанное с использованием восстановительных свойств сульфидной серы, представляется чрезвычайно важным по следующим причинам [3]:

- не требуется предварительное разложение сульфидных соединений металлов;
- процесс осуществляется в конденсированной системе – оксид металла–сульфид металла;
- не требуется введения восстановителя извне;
- процесс восстановления совмещен с окислением части сульфидов и, соответственно, с тепловыделениями, обеспечивающими разогрев системы, расплавление ее компонентов и протекание восстановительных реакций.

Эффективное использование в качестве восстановителя сульфидной серы возможно при металлизации меди из ее оксида. Процесс идет до конца. В свою очередь, восстановление свинца реализуется лишь частично (примерно на 50%). Поэтому при металлизации свинца, кроме сульфидной серы вынужденно вводят дополнительно традиционные восстановители. Что касается восстановления никеля и кобальта, то пока нет сведений о возможности их металлизации с участием сульфидной серы. Процесс завершается формированием фанштейна, основным соединением никеля в котором является Ni_3S_2 [2].

В результате реализации процесса восстановления получают «черновые» металлические фазы с содержанием основного компонента от 87 до 97%, которые подвергают рафинированию – огневому или электролитическому.

Недостатками рассмотренных процессов металлургического обогащения и восстановления металлов являются:

- экологическая опасность – вся сера, присутствующая в концентратах и углерод, вводимый как дополнительный восстановитель, удаляются в виде газообразных кислородных соединений;
- капиталоемкость и громоздкость оборудования для осуществления металлургических операций;
- высокие температуры процессов от 1250 до 1500 °С;
- большой выход шлаковых продуктов.

В задачу исследований входило:

1. Определение возможности восстановления тяжелых цветных металлов непосредственно из сульфидных соединений.
2. Использование в качестве восстановителя собственной сульфидной серы.
3. Обеспечение реализации процесса в условиях сравнительно низких температур (550–650 °С).
4. Исключение образования экологически опасных сера- и углеродсодержащих соединений.
5. Формирование и опробование технологических схем переработки сульфидных свинцовых концентратов в совокупности с оксисульфатными свинцовыми вторичными продуктами, богатых медных и никелевых промпродуктов таких как белый матт, медный и никелевый концентраты разделения фанштейнов.
6. Снижение совокупных затрат на оборудование для осуществления восстановительных процессов [4].

Теоретические предпосылки возможности восстановления металлов собственной сульфидной серой

Существующие теории восстановления металлов получили развитие по нескольким направлениям. основополагающие научные представления сформулированы акад. А.А. Байковым в 1926 г. Их сущность заключается в реализации диссоциативных процессов, связанных с образованием простых веществ в соответствующих агрегатных состояниях [5, 6]:



При этом предполагается, что восстановление осуществляется при реализации двух стадий – дистилляции оксидов металлов и расщепления их молекул на простые составляющие. Высказанные положения не нашли широкого экспериментального подтверждения. При этом восстановление металлов из оксидов безусловно реализуется лишь в условиях высоких температур – более 1000–1500 °С.

С позиций современных ионно-ковалентных представлений о природе вещества, сульфиды металлов можно рассматривать как соединение противозаряженных частиц, образующихся за счет совокупности электростатического и донорно-акцепторного связывания в системе $\text{Me}^{z+} - \text{S}^{2-}$. Любой процесс восстановления металла мы рассматриваем, как электрохимический. По-видимому, в кристаллическом образце сульфида, ионы Me^{z+} и S^{2-} можно представить, как электродную пару на поверхности зерна сульфида, где в качестве катода выступает ион металла, а в качестве анода сульфидная сера. Режим работы данной электродной пары короткозамкнутый. Процесс перераспределения электронов в электро-

дной системе металл – сера может быть реализован при наличии среды, которая ассимилирует продукты внутреннего электролиза – восстановленный металл и элементную серу.



Электронодонорные возможности сульфидной серы по сравнению с кислородным анионом значительно более предпочтительны. Косвенным подтверждением последнему служит величина стандартного потенциала окисления серы, которая составляет $-0,48$ В. С привлечением данных о стандартных потенциалах ионов металлов, можно полагать о том, что в восстановительных процессах будут участвовать те металлы, потенциал которых более электроположителен, чем потенциал S^{2-} [7].

Нами высказано предположение о том, что процесс восстановления металлов из сульфидов с использованием электронодонорных свойств сульфидной серы, может быть реализован при условии ассимиляции продуктов электродных реакций, что прежде всего относится к образующейся элементной сере. Такая ассимиляция серы может быть обеспечена либо восстановлением ее до S^{2-} , либо окислением до серы до степеней от +1 до +6 в соответствующей среде. В качестве такой среды может быть использована щелочь, в том числе NaOH, которая способна растворять элементную серу и провоцировать реакции диспропорционирования. Некоторые из них приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Изменения энергии Гиббса (ΔG) реакций диспропорционирования
элементарной серы в щелочной среде, кДж/моль**

T, K	573,15	873,15	973,15	1073,15	1173,15	1273,15
$2\text{NaOH} + \text{S} = 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-80,42	-98,84	-104,86	-111,05	-117,54	-124,39
$2\text{NaOH} + \text{S} = 0,667\text{Na}_2\text{S} + 0,333\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-63,87	-69,99	-70,13	-69,6	-68,53	-67,04
$1,5\text{NaOH} + \text{S} = 0,5\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0,75\text{H}_2\text{O}$	-28,33	-16,91	-11,44	-5,38	1,17	8,12

Таблица 2

**Изменения энергии Гиббса (ΔG) реакций непосредственного
восстановления металлов из сульфидных соединений в щелочной среде, кДж/моль**

T, K	573,15	773,15	973,15	1073,15	1173,15	1273,15
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = 2\text{Cu} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	10,87	1,22	-8,46	-13,70	-19,36	-25,51
$\text{CuS} + 2\text{NaOH} = \text{Cu} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-28,37	-43,31	-58,34	-66,23	-74,50	-83,22
$\text{NiS} + 2\text{NaOH} = \text{Ni} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-5,55	-23,06	-40,97	-50,41	-60,30	-70,72
$\text{ZnS} + 2\text{NaOH} = \text{Zn} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	116,96	98,29	79,36	69,46	59,12	48,28
$\text{CoS} + 2\text{NaOH} = \text{Co} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-3,21	-24,29	-46,83	-58,82	-71,35	-84,47
$\text{PbS} + 2\text{NaOH} = \text{Pb} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	59,92	-12,55	-85,10	-122,60	-161,38	-201,69
$\text{CoS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Co} + 1,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-32,01	-72,72	-118,0	-142,80	-169,21	-197,32
$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 4\text{NaOH} = 3\text{Ni} + 1,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	14,19	-42,76	-108,8	-145,5	-184,9	-226,9
$2\text{CuFeS}_2 + 8\text{NaOH} = 2\text{Cu} + 2\text{FeO} + 3,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-10,99	-46,86	-83,39	-102,5	-122,4	-143,2

Термодинамические исследования восстановления металлов из сульфидных соединений (табл. 2) убедительно подтверждают, что действительно, собственная сульфидная сера разнообразных халькогенидов металлов является весьма эффективным реагентом-электронодонором, обеспечивающим получение металлических фаз [8].

Выполнены экспериментальные исследования, связанные с подтверждением вероятности металлизации непосредственно из сульфидных соединений, химизма процессов, оптимальных условий восстановления металлов. При этом в качестве испытываемых образцов использовали паспортизованные синтетические сульфиды свинца и меди, а также сульфидные соединения свинца, меди, никеля, кобальта, железа, входящие в состав промышленных концентратов и промпродуктов.

Восстановление свинца из сульфидных и кислородных соединений

В нашей работе исследования по восстановлению свинца в щелочных средах проводили на синтетических сульфидах и природных галенитах [9, 10].

На рисунке 1 приведена зависимость степени восстановления свинца из синтетического сульфида от температуры при продолжительности выдержки 30 мин, которая свидетельствует о взрывном характере восстановления металла. Степень металлизации при температуре 550 °С достигает 95%, а с повышением до 600–650 °С, приближается к 100 %.

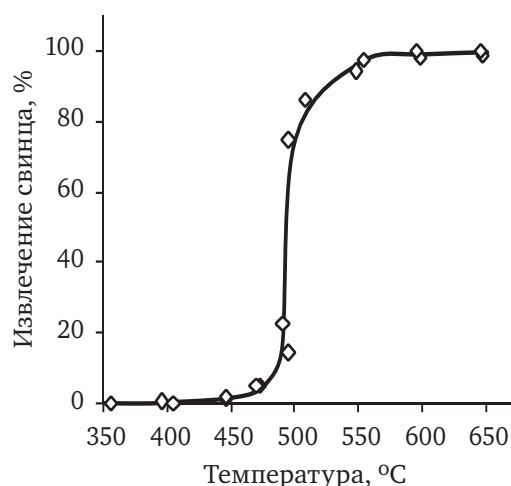


Рис. 1. Зависимость извлечения свинца из синтетического сульфида от температуры (продолжительность процесса 30 мин)

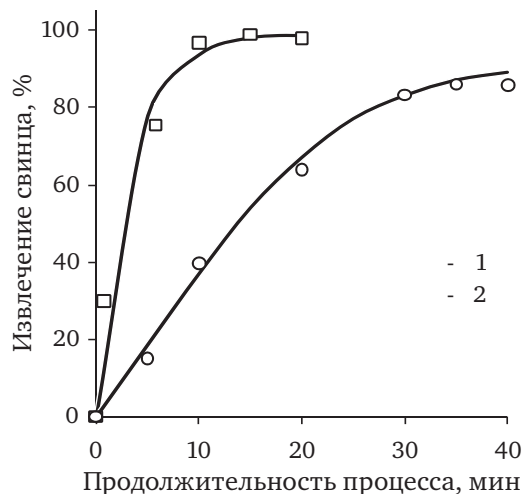


Рис. 2. Зависимости извлечения свинца из сульфида в металлическую фазу от продолжительности контакта со щелочью
1 – T = 650 °C, 2 – T = 500 °C

Анализ динамических кривых (рис. 2) для температур 650 и 500 °C позволил определить, что максимально возможная степень извлечения при температуре 650 °C достигается через 15 минут контакта фаз, а при температуре 500 °C 100% извлечения достичь не удастся даже через 40 мин ведения процесса. Определена энергия активации процесса восстановления, равная 24,8 кДж/моль, что свидетельствует о его протекании в диффузионной области в интервале указанных температур.

Таблица 3

Состав сульфидных свинцовых концентратов, %

Концентрат	Pb	Zn	Cu	Fe	Bi	Ag (г/т)	S	SiO ₂	CaO
Дальнегорский (Приморский край)	68,0–75,0	3,5	0,5	2,0	0,2	до 1500	15,0	1,0	0,3
Горевский (Красноярский край)	58,0–60,0	2,5	до 0,03	10,0	0,01	450	до 18,0	5,0	0,1
Дукат (Магаданская обл., грав. к-т)	58,0–62,0	2,8	0,05	6–8	0,3	~17000	16–17	8,0	0,2

В качестве объектов исследований восстановления свинца из минерального сырья взяты Горевский, Дальнегорский и Дукатский свинцовые концентраты [10], элементные составы которых приведены в таблице 3. Содержание свинца в них 58–75%, серы – 12–17%, железа от 2 до 10%.

Зависимости степени восстановления свинца из галенитов, входящих в состав исследуемых концентратов, от температуры в режиме сплавления со щелочью, свидетельствуют о том, что природные соединения свинца, участвующие в превращениях, характеризуются различной химической активностью. В составе Дукатского концентрата содержатся галениты, отличающиеся высокой склонностью к окислительно-восстановительным превращениям. При температуре 450–470 °C, металлизирован от 70 до 100% свинца. Из Дальнегорского концентрата основная масса свинца восстанавливается при температурах 500–520 °C, а из Горевского – при 600–615 °C. В целом, характер зависимостей аналогичный. Продолжи-

тельность достижения 100 % извлечения свинца в металлическую фазу для указанных концентратов составила от 10 до 15 минут при соответствующих температурах [11].

Было предложено предварительное шихтование свинцового концентрата с 15–25 % (масс.) NaOH при увлажнении смеси водой с последующим высушиванием ее при температуре 200–220 °С. Полученный спек практически не пылит, а сульфиды металлов не загораются при загрузке на поверхность расплавленной щелочи при активном механическом перемешивании расплава, как при загрузке материала в реактор, так и в ходе осуществления реакции металлизации свинца. Установлено, что примерно через 10 мин перемешивания, после завершения загрузки, в системе формируется самостоятельная фаза расплавленного металла, количество которого соответствует извлечению на уровне 94,5–96 %. С учетом выделения свинца в виде дисперсных частиц из водной пульпы выщелачивания щелочного плава, извлечение свинца составляет 98,6–99,3 %.

Определен удельный расход NaOH на 1 г восстановленного свинца. Данный показатель существенно зависит от продолжительности контакта фаз. При продолжительности перемешивания 10 мин он составляет 0,42–0,43; через 60 мин контакта фаз – 0,49–0,5, что связано с образованием на начальном этапе восстановления полисульфидов, подверженных деструкции, связанной с образованием моносулфидов, во времени.

В результате исследований восстановления свинца из природных сульфидных соединений, входящих в состав соответствующих концентратов традиционного обогащения, пришли к следующим выводам:

- при восстановлении свинца, в щелочном плаве накапливаются практически вся сера, присутствовавшая в концентратах;
- сера в плаве представлена S^{2-} и S^{6+} в виде сульфида и сульфата натрия;
- содержание сульфидной серы в плаве уменьшается с увеличением продолжительности перемешивания расплавов;
- как правило, процессы восстановления осуществляются при весовом отношении концентрат: щелочь на уровне 1: (2,7 ÷ 3).
- вовлечение в процесс избытка свободной щелочи вызвано необходимостью получения жидкотекучих щелочных плавов. При этом было замечено возрастание вязкости щелочных плавов с увеличением продолжительности перемешивания фаз.

Важнейшей причиной уменьшения содержания сульфидной серы является окисление ее кислородом воздуха, что приводит к накоплению серы в переходных степенях окисления.

Опытами по влиянию концентрации сульфида и сульфата натрия в среде NaOH на физические свойства плавов при температуре 550 °С установлено, что присутствующий сульфат натрия в щелочном плаве не оказывает влияния на жидкотекучесть последнего вплоть до концентрации, составляющей 250–280 % от массы NaOH. В свою очередь для системы Na_2S –NaOH характерна выраженная зависимость увеличения вязкости с ростом концентрации сульфида натрия в плаве, который получали при смешении компонентов и прогревании смеси, загруженной в алундовый тигель, в течение 20 мин при температуре 550 °С. Приготовленный плав переливали в термостатированный кварцевый цилиндр. Высота столба плава составляла 200 мм. Относительную вязкость плава проводили с применением метода падающего шарика, предварительно разогретого до заданной температуры. При этом было установлено, что имеет место симбатное возрастание вязкости плава с увеличением концентрации Na_2S , начиная с концентрации последнего на уровне 1,5 %.

Параллельно смеси NaOH– Na_2S , помещали в стальной реактор, снабженный перемешивающим устройством (лопастная мешалка). Базовая температура 550 °С, продолжительность контакта фаз изменяли от 5 до 40 мин. При этом установлено, что указанная система обладает существенной коррозионной активностью по отношению к железу. Это подтверждено убылью массы реактора и мешалки и накоплением в составе плава взвешенных частиц химических соединений железа. При выщелачивании плавов водой с последующей фильтрацией и отмывкой кеков, установлено, что в составе последних присутствуют гидроксиды железа (II). Химическая активность исследуемой системы по отношению к железу обусловлена присутствующим сульфидом натрия. Она в значительной степени зависит от температуры и концентрации Na_2S . В частности, при температуре 550 °С химическая активность Na_2S существенно проявляется при концентрации его в щелочи начиная с 1,5–2 %.

Проанализированы результаты восстановительного процесса с учетом содержания серы в исходных свинцовых концентратах. Показано, что образующаяся при металлизации свинца элементная сера диспропорционирует с образованием, соответственно,

сульфидной и сульфатной серы. Сульфид натрия, присутствующий в щелочном плаве, способствует возрастанию вязкости расплава. Его участие во взаимодействиях с железом реактора приводит к накоплению в плаве взвешенных частиц гидроксида железа, способствующих еще большему возрастанию вязкости плавов.

В связи со сказанным, определяющим фактором, оказывающим подавляющее влияние на протекание реакций взаимодействия с железом, является введение окислителя для конверсии сульфидной серы. В этой связи опробовано два направления:

- барботирование через щелочной плав технического кислорода;
- введение в систему кислородных соединений свинца.

На примере восстановления свинца из сульфидных свинцовых концентратов Горевского ГОКа опробованы оба направления подавления химической активности сульфидной серы. При этом было установлено, что расход технического кислорода обеспечивающий эффективное окисление сульфидной серы с переводом ее в сульфатную составляет примерно 5 % от массы вовлекаемого в переработку сульфидного концентрата. То есть, вводимый кислород выполняет функцию катализатора окислительной реакции, в которой основным реагентом является кислород воздуха. Осуществление металлизации свинца в щелочной среде в присутствии технического кислорода воздуха способствует исключению возрастания вязкости образующегося щелочного плава при высокой степени металлизации свинца и получении компактного расплавленного металла.

Более предпочтительным для производства металлического свинца является процесс переработки сульфидных концентратов совместно с окисульфатной фракцией аккумуляторного лома [12], состав которой приведен в таблице 4.

Таблица 4

Рациональный состав окисульфатной фракции аккумуляторного лома, %

Соединение	PbSO ₄	PbO	PbO ₂	PbS	Всего
Содержание свинца, %	31,8	20,0	21,3	6,4	79,4
Содержание соединения, %	46,5	21,5	24,6	7,4	100

Термодинамические исследования восстановления свинца из приведенных кислородных соединений с использованием в качестве реагента-восстановителя сульфида натрия, подтвердили вероятность протекания процесса металлизации [13]. Экспериментально установлено, что при прочих равных условиях с участием в восстановительном процессе свинцового концентрата и окисульфатной фракции аккумуляторного лома обеспечивается металлизация свинца, близкая к 100 %. В условиях опытов получают жидкотекучие щелочные плавы и компактный расплав свинца. Восстановление свинца характеризуется отсутствием в щелочном плаве сульфида натрия. Концентрация сульфата натрия, достигает 110–115 % от содержания свободной щелочи.

Восстановление меди и никеля из сульфидных продуктов

Предварительные исследования по восстановлению меди непосредственно из ее сульфида показали, что на полноту и скорость восстановления значительное влияние оказывают температура и количество щелочи в системе [14–16]. Учитывая, что восстановленная медь присутствует в виде твердых тонкодисперсных частиц, весьма острой становится проблема, связанная с избеганием окислительных процессов на их поверхности. Отмечено, что восстановительные процессы должны быть реализованы в ограниченные промежутки времени, чего можно достичь в условиях достаточно высоких температур (550–700 °C).

На рисунке 3 приведены динамические кривые фазовых превращений в условиях температур 550–700 °C, свидетельствующие о том, что с ростом температуры увеличивается содержание металлической меди в кеках, достигающее при температуре 700 °C 96–98 %. Независимо от температуры системы, обеспечивается сравнительно быстрое достижение равновесия (10–15 мин).

При температуре 550 °C, когда в системе достигается равновесие, сосуществуют две фазы – металлическая медь и сульфид меди. При этом извлечение меди из исходного сульфида достигает 66 %, а кислородные соединения отсутствуют. Повышение температуры до 650 °C способствует повышению извлечения меди в металлическую фазу до 92 %. Следует отметить, что в кеке, наряду с медью, накапливаются некоторые количества оксидов меди

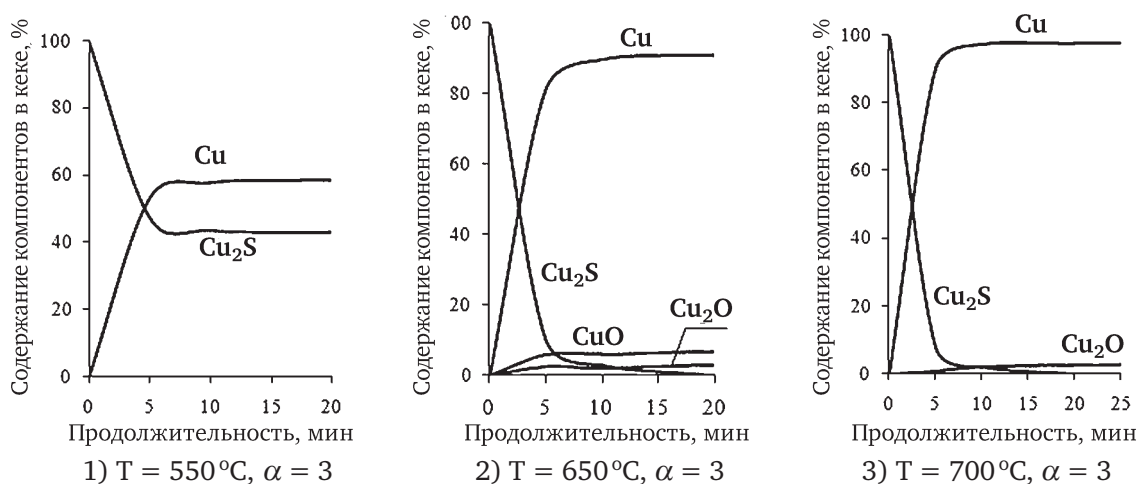


Рис. 3. Зависимости изменения фазовых составов продуктов восстановления меди из синтетических сульфидов от продолжительности процесса сплавления

(I) и (II) – по сумме 8–10 %. При температуре 700°C происходит повышение выхода металлической фазы. Ее содержание в твердом продукте достигает 97 %. Процесс металлизации сопровождается незначительным накоплением в твердом оксидов меди (до 3 %) [14].

Следующим объектом исследований стал сульфидный производственный продукт – «белый матт», который получен в процессе конвертирования медных штейнов и содержит 66,08 % меди, 8,6 % никеля, 0,03–0,04 % кобальта, 3,5 % железа и 21,8 % серы. Фазовый состав представлен халькозином – 82,7 %; пентландитом – 5,5 % и хизлевудитом – 11,8 % (рис. 4). С учетом представленной совокупности сульфидов, необходимо было выяснить их поведение в условиях высокотемпературного восстановления в расплаве NaOH.

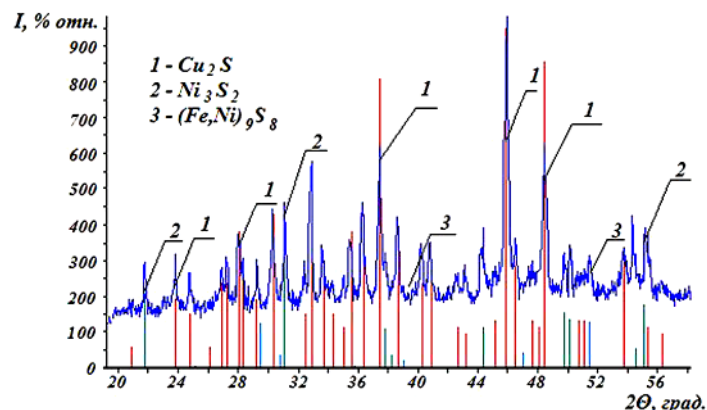


Рис. 4. Фрагмент рентгенограммы исходного белого матта
Фазовый состав, %: Cu_2S – 82,7; $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ – 5,5; Ni_3S_2 – 11,8

В качестве окислителя сульфидной серы использовали технический кислород, расход и продолжительность подачи в расплав которого определяли экспериментально. В ходе исследований установлено, что расход кислорода значительно ниже, чем требуется для окисления сульфидной серы до сульфатной и составляет 5 % (масс.) от количества подаваемого на восстановление «белого матта». Продолжительность равномерной подачи кислорода составила 30 мин. В интервале температур 480 – 550°C , было установлено закономерное возрастание эффективности металлизации меди с ростом температуры. Интервал температур 520 – 550°C можно считать вполне приемлемым для осуществления восстановительного процесса (рис. 5). При этом исключены сегрегация и спекание вновь образующейся металлической фазы [15].

В соответствии с результатами термодинамических исследований по восстановлению никеля и кобальта из сульфидных соединений с использованием в качестве электронодонора собственной сульфидной серы [17] были предприняты экспериментальные работы по осуществлению процесса металлизации никеля [18, 19]. Опыты проводили с использованием никелевого концентрата разделения фанштейна.

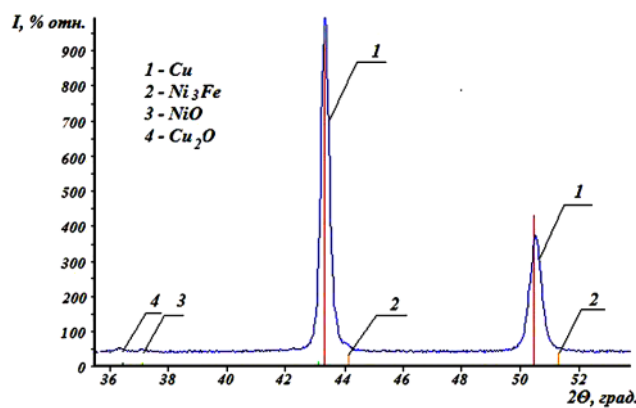


Рис. 5. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного при температуре 550 °С
Фазовый состав, %: Cu – 91,7; NiO – 2,34; Cu₂O – 3,83; Ni₃Fe – 3,16

В составе продукта разделения фاینштейна присутствует 69,4 % никеля, 1,18 % меди, 0,51 % кобальта, 2,52 % железа и 25,9 % серы. Фазовый состав характеризуется наличием 90,9 % хизлевудита, 1,88 % пентландита, 1,25 % халькозина, 0,5 % халькопирита. Кроме указанного присутствует незначительное количество металлического никеля и сульфида кобальта (рис. 6).

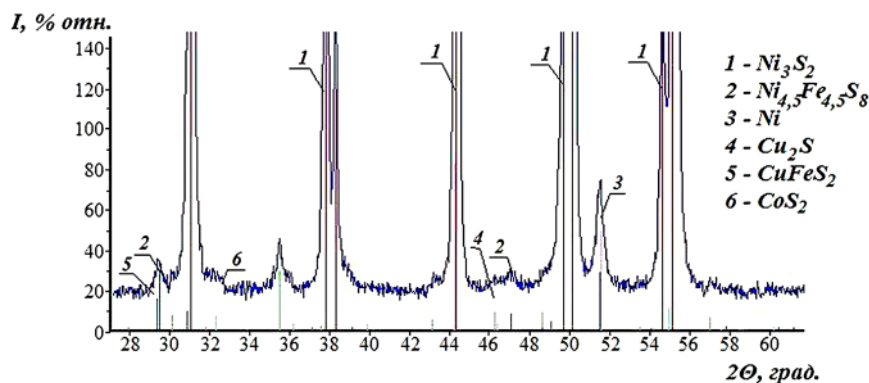


Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы никелевого концентрата разделения фاینштейна.
Фазовый состав, %: Ni₃S₂ – 90,9; Ni_{4.5}Fe_{4.5}S₈ – 1,88; Ni – 2,76;
Cu₂S – 1,25; CuFeS₂ – 0,5; CoS₂ – 1,07

Опытами по влиянию температуры на процесс металлизации никеля установлено, что предпочтительный температурный интервал осуществления восстановительных превращений составляет 450–700 °С.

По данным рентгенофазового анализа, с возрастанием температуры происходит качественное изменение состава твердого. Наблюдается закономерное возрастание извлечения никеля в металлическую фазу с ростом температуры. При температуре 700 °С в указанных условиях степень металлизации никеля достигает 100 %. Следует подчеркнуть последовательное возрастание эффективности восстановительного процесса в интервале температур 450–700 °С, когда при температуре 450 °С извлечение металла составило 48–50 %, а при температуре 550 °С – 85–88 %.

Во всем указанном температурном интервале в продукте восстановления обнаруживаются кислородные соединения металла типа Ni_{0,85}Cu_{0,15}O; Ni_{0,8}Cu_{0,2}O, содержание которых находится на уровне 3–5,5 %. Окислительные процессы при температурах 650 и 700 °С непосредственно связаны с продолжительностью контакта фаз. Интересно отметить, что в интервале температур 450–650 °С в кеке появляется ферроникель состава Ni₃Fe, что косвенно подтверждает факт восстановления железа. Максимум содержания ферроникеля приходится на температуру 550 °С. Однако при температуре 700 °С соединение разрушается с накоплением железа в виде магнетита.

В свою очередь, медь сохраняется в виде сульфидного соединения – халькопирита. Что касается кобальта, то металлическая фаза его надежно просматривается при температуре 700 °С, что не исключает ее формирования при более низких температурах (около 550 °С).

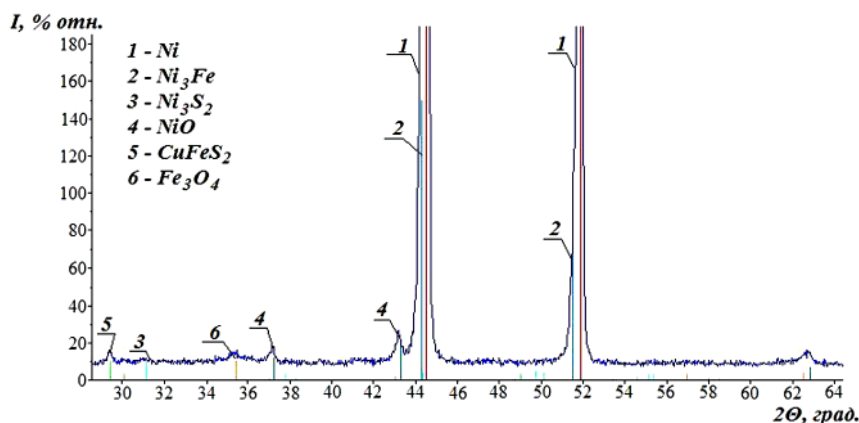


Рис. 7. Фрагмент рентгенограммы осадка, полученного при введении кислорода в количестве 2,5 % от массы никелевого концентрата.

Фазовый состав, %: Ni – 81,6; NiO – 1,97; Ni₃Fe – 12,1;
Ni₃S₂ – 2,17; CuFeS₂ – 0,84; Fe₃O₄ – 1,17

На рис. 7 приведена рентгенограмма осадков, полученного в условиях опытов с введением в реакцию систему 2,5 % от массы никелевого концентрата кислорода. Из рисунка следует что, вещественный и фазовый состав продуктов не подвергается существенному изменению по сравнению с процессами без участия кислорода.

Наиболее удовлетворительным способом переработки щелочных плавов, содержащих сульфат натрия является высаливание, которое предложено производить в условиях растворения плава в воде с получением щелочных растворов, содержащих 650–700 г/л NaOH. Кристаллический сульфат натрия из солевой пульпы удаляют осадительным центрифугированием с получением кеков, содержащих не более 5–6 % влаги. После промывки полученного осадка в насыщенном сульфатном растворе, удается получить кондиционный по содержанию NaOH продукт. В результате проведенной операции получают высококонцентрированный водный раствор NaOH, который направляют на выпаривание с получением, в конечной счете, сухого осадка NaOH, используемого в технологии.

Что касается полученного сульфата натрия, в целях повышения ликвидности серосодержащего продукта, предложена его конверсия в сульфид натрия. При этом нами уточнены условия получения сульфида натрия с высоким выходом, приближающимся к 100 %. Такое преобразование позволяет повысить стоимость продукта примерно в 4–4,5 раза [20].

В настоящее время нами разработаны пути использования сульфида натрия для производства щелочи электрохимическим и химическим способами [21, 22].

Таким образом, можно говорить о принципиально новом подходе к решению технологических вопросов металлизации цветных металлов с получением продуктов, пригодных для рафинирования, а также, исключению экологических проблем, связанных с реализацией процессов переработки сульфидного сырья при относительно низких капитальных затратах на производство металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Севрюков, Н.Н. Общая металлургия./Н.Н. Севрюков, Б.А. Кузьмин, Е.В. Челищев. М.: Металлургия, 1976, 568 с.
2. Гудима, Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов/Н.В. Гудима, Я.П. Шейн. М.: Металлургия, 1975. – 536 с.
3. Мечев, В.В. Автогенные процессы в металлургии./В.В. Мечев, В.П. Быстров, А.В. Тарасов и др. М.: – Металлургия, 1991. – 413 с.
4. Чекушин В.С., Олейникова Н.В. Современные пирометаллургические технологии переработки сырья тяжелых цветных металлов/Технология металлов – 2007. – № 10. – С. 8–13.
5. Байков А.А.//Сб. трудов: в 2 т. М., 1948. Т. 1.
6. Елютин В.П., Взаимодействие окислов металлов с углеродом/Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. М.: Металлургия. – 1976.
7. Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П. Восстановление металлов из сульфидных соединений/Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 7–11.

8. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. К вопросу восстановления металлов из кислородных и сульфидных соединений/Технология металлов. – 2009. – № 9. С. 2–7.
9. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Бакшеев С. П. Восстановление свинца в системе сульфид свинца – расплав едкого натра/Известия вузов. Цветная металлургия – 2007 – № 5. – С. 22–27.
10. Бакшеев С. П., Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Извлечение свинца в металлическую фазу из природных сульфидных соединений в щелочной среде/Известия вузов. Цветная металлургия – 2007. – № 6. – С. 12–17.
11. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Бакшеев С. П. Восстановление свинца из сульфидных концентратов/Современные технологии освоения минеральных ресурсов: сб. материалов 4-й Международной научно-технической конференции. – Красноярск, 2006. – С. 418–422.
12. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Бакшеев С. П. Восстановление свинца из оксисульфатной фракции аккумуляторного лома/Технология металлов. – 2007. – № 6. С. 2–7.
13. Бакшеев С. П., Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Обзор исследований по термодинамике и кинетике восстановления свинца/Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 1. – С. 4–9.
14. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Обзор исследований по термодинамике восстановления меди из кислородных и сульфидных соединений/Известия вузов. Цветная металлургия – 2008. – № 3. – С. 21–27.
15. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Шубакова М. А., Дубинин П. С. Восстановительные процессы в системе сульфид меди – NaOH/Технология металлов – 2008. – № 11. – С. 2–9.
16. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Шубакова М. А. Восстановление металлов в системе белый матт – едкий натр/Технология металлов – 2008. – № 12. – С. 2–8.
17. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Термодинамика восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфидных соединений/Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Техника и технологии» – 2008. – № 1. – С. 58–67.
18. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Донцов А. В., Дубинин П. С. Восстановительные процессы в системе никелевый концентрат разделения файнштейна – каустическая сода/Технология металлов – 2008. – № 10. – С. 2–7.
19. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Донцов А. В. Восстановление никеля из сульфидов концентрата разделения файнштейна/Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 1.
20. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Тихонова Е. В. Восстановительные и обменные превращения с участием сульфата натрия/Химическая технология. – 2010. – № 5.
32. Патент РФ № 2366761 Россия МПК C25B 1/16 (2006.01) Способ электролитического получения щелочи/В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова, Е. В. Тихонова/ООО НТЦ «Аурум», Чекушин В. С., Олейникова Н. В. 2008120284/15. Заявлено 21.05.2008. Оpubл. 10.09.2009.
22. Патент РФ № 2366762 Россия МПК C25B 1/16 (2006.01) Способ получения едкого натра/В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова, Е. В. Тихонова/ООО НТЦ «Аурум», Чекушин В. С., Олейникова Н. В. 2008120272/15. Заявлено 21.05.2008. Оpubл. 10.09.2009.

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ КРЕМНИЯ В РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ

Н.В. Немчинова, В.Э. Клёц, С.С. Бельский, А.К. Тимофеев

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

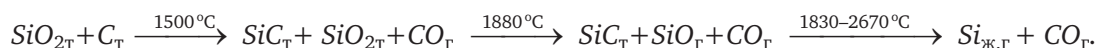
В настоящее время кремний является основным материалом для электроники и солнечной энергетики. Монокристаллический кремний – материал для зеркал газовых лазеров. Иногда кремний технической чистоты ($Si_{техн}$) и его сплав с железом (ферросилиций) используется для производства водорода в полевых условиях. Соединения металлов с кремнием – силициды – широко применяются в электронной и атомной промышленности в качестве материалов с широким спектром полезных химических, электрических и ядерных свойств (устойчивость к окислению, нейтронам и др.). Силициды ряда элементов являются важными термоэлектрическими материалами. Кремний также применяется в металлургии при выплавке чугуна, сталей, бронз, силумина и др. (как раскислитель и модификатор, а также как легирующий компонент). В последнее время очень широко применяются полимеры на основе кремния – силиконы.

В промышленности кремний получают в руднотермических печах (РТП) [1]. Непосредственная экспериментальная оценка условий восстановления и плавки кремния в РТП практически невозможна – это связано с высокими температурами процесса, образованием ряда промежуточных соединений и отсутствием физической возможности фиксировать в условиях высоких температур составы газообразных и конденсированных фаз. Поэтому для изучения карботермического способа получения кремния широко применяют физико-химическое моделирование.

Вопросам моделирования карботермического процесса много внимания уделяется отечественными исследователями. Впервые в научно-последовательном ключе исследовательскую работу по разработке термодинамических (ТД) моделей карботермического восстановления оксидов кремния и алюминия с использованием ПК «Селектор», который первоначально предназначался для физико-химического моделирования процессов минералообразования [2], организовал на кафедре металлургии цветных металлов Иркутского государственного технического университета профессор О.М. Катков. С помощью ПК «Селектор» при начальных исследованиях руднотермической плавки были разработаны: методика построения диаграмм состояния системы « $Si-O-C$ »; модель процесса восстановления при нагреве шихты до заданной температуры; модель процесса восстановления при охлаждении и конденсации продуктов восстановления; модель восстановления в противотоке движения шихты и газообразных продуктов плавки.

Также были изучены теоретические вопросы химизма карботермического восстановления SiO_2 , построена математическая модель процесса восстановления $Si_{техн}$ применительно к промышленной электропечи, стало возможно более детально изучить процессы, протекающие в горне печи, и объяснить механизм потерь кремния при плавке [3].

В дальнейшем исследования О.М. Каткова и в целом идеи физико-химического моделирования металлургических процессов были развиты в работах других сотрудников кафедры ИрГТУ. В частности, А.В. Апончуком, Ю.Л. Нуйкиным [4] разработаны методики построения диаграмм фазовых равновесий в координатах «состав – температура» тройных систем « $Me-O-C$ », детально описывающих протекающие в них физико-химические превращения. В результате анализа промышленной технологии получения кремния с позиций диаграммы состояния « $Si-O-C$ », рассчитанной в интервале температур 1000–3000 °C при атмосферном давлении, был установлен механизм образования кремния в электродуговой печи, причины значительных его потерь и пути их снижения. При расчетах диаграмм состояния в равновесных составах контролировались следующие элементы и соединения: $SiO_{2Т,Ж}$, SiO_2 , $Si_{Т,Ж,Г}$, $SiC_Т$, $CO_Г$, $CO_{2Г}$, $C_{2O_Г}$, $C_3O_{2Г}$, $O_{2Г}$, $O_{3Г}$, $C_Т$, $Г$. При этом была найдена последовательность превращений при нагреве шихт из кремнезема и углерода, изображаемая схемой:



Работы С.В. Архипова и О.М. Каткова посвящены разработке алгоритмов, обеспечивающих моделирование металлургических процессов с одновременным использованием средств химической термодинамики и кинетики [5].

А. Е. Черных [6] рассчитал и применил методы определения поправок к стандартным значениям энергии Гиббса кремнезема, углерода и карбида кремния при оптимизации технологии выплавки $Si_{техн}$. Также выявлена динамика аккумуляирования структурных дефектов и повышения удельной поверхности кремнеземсодержащего и углеродистых материалов в процессе их механического диспергирования. Разработана методология физико-химического моделирования равновесного состояния ТД системы «Si-O-C» с учетом структурных несовершенств и развитой поверхности составляющих ее твердых фаз. Обнаружено влияние скорости нагрева на динамику структурных преобразований кварцсодержащих материалов различного генезиса, выявлены каналы релаксации структуры рудных материалов под действием высоких температур и показано, что важнейшим критерием технологической ценности различных видов рудного сырья является температура появления жидкой фазы.

Н.В. Толстогузов предложил модель процесса получения кремния, в основу которой положено разделение РТП на зоны, различающиеся температурным и вещественным составом и обменивающиеся между собой тепло- и массопотоками [7]. Описанный подход к моделированию допускает построение весьма сложных моделей с множественными потоками вещества и открывает принципиально новые, ранее недоступные возможности компьютерного физико-химического моделирования эволюции природных и технологических процессов. ПК «Селектор» предусматривает решение задач, в которых модель (мегасистема) «расчленяется» на несколько элементарных систем (мультисистем, реакторов или резервуаров), различающихся температурными и фазовыми характеристиками, связанных между собой массовыми и тепловыми потоками.

В работе [8] приведены динамическая модель и решение вопросов оптимизации подготовки шихты для выплавки $Si_{техн}$ с применением композиционных добавок на основе жидкого стекла. При этом рассматривались важные вопросы, возникающие при изучении характера взаимодействия органоминеральных компонентов с щелочными растворами: изменение окислительно-восстановительного состояния системы «водный раствор-газ-конденсированные фазы» (модель «Si-C-Na-H-O-e»); изменение изоэнтальпической температуры процесса взаимодействия водного раствора с минеральными компонентами; определение основных закономерностей формирования газовой фазы.

Одна из последних работ с использованием принципов физико-химического моделирования посвящена изучению процесса окислительного рафинирования $Si_{техн}$ в ковше [9]. Автором была создана расширенная модель метастабильного состояния системы «Si-P-B-Fe-Ca-Al-Ti-Na-Mg-Mn-O-H-C-N-Ar» в диапазоне температур 1475–1775 °C и при давлении 10^5 Па, описывающая процесс рафинирования $Si_{техн}$ с учетом проведения барботажа расплава увлажненными газами. При этом были рассчитаны условия рафинирования, позволяющие удалить из расплава B, C, P, Fe.

Многие исследователи, занимающиеся ТД моделированием процесса карботермического восстановления кремния из кремнезема в РТП, рассматривают либо вопросы оптимизации подготовки шихты, либо в основном взаимодействие компонентов системы «Si-O-C». Для выявления общих закономерностей процесса данная система являлась упрощенной и не позволяла исследовать вопросы формирования фазовых включений и их распределение между газовой фазой, расплавом и твердыми продуктами (закристаллизовавшимся кремнием и шлаком). Исследования авторов работы [10] были направлены на создание модели (на основе обобщенной системы «Si-O-C»), наиболее приближенной к реальным производственным условиям: с введением в процесс большинства примесных элементов, содержание которых в шихте незначительно [11] с учетом реальных загрузочных шихтовых коэффициентов и степеней перехода примесей в газовую фазу, шлак и расплав. Также авторами [12, 13] ранее сформированная модель была расширена до 7-ми резервуаров, позволившая изучить влияние температуры на формирование примесных включений в выплавляемом продукте.

Дальнейшим этапом наших исследований явилось создание восьмirezервуарной ТД модели (на основе 7-резервуарной), еще более приближенной к реальной промышленной РТП и процессу получения $Si_{техн}$ в ней.

Для понимания возможностей ПК «Селектор» для решения поставленных задач подробнее остановимся на описании характеристик и структуры ПК.

Структура и характеристика программного комплекса «Селектор»

Ведущим направлением развития физико-химического моделирования является переход от изучения равновесий в однородных системах к исследованию необратимых и неравновесных процессов в сложных гетерогенных многоагрегатных системах (мега-системах), отдельные части которых разделены фазовыми или иными границами, находятся в различных T – P -условиях и связаны между собой потоками вещества и энергии. Обычно мега-система рассматривается как совокупность открытых систем – локально-равновесных участков необратимо эволюционирующих к стабильному состоянию [2].

Взаимосвязь (в процессе карботермического получения кремния) «руда-шихта-расплав-газы-воздух» может рассматриваться как совокупность систем – «резервуаров», обменивающихся встречными потоками веществ: восходящими газами, стекающим расплавом кремния и поступающей извне шихтой, вносящей и примеси [14]. Химический состав резервуаров определяется динамическим равновесием между потоками фаз, веществом, присутствующим в резервуарах и количеством веществ, поступающих из внешней среды. Управляющими параметрами таких моделей являются величины скоростей переноса, массы резервуаров, а также коэффициенты разделения элементов между резервуарами и потоками. Количество потенциально возможных в равновесии фаз и компонентов может существенно превышать число независимых компонентов (химических элементов, оксидов или более сложных соединений). Описания возможных в системе химических реакций не требуется, метод минимизации ТД потенциалов позволяет находить равновесный фазовый и компонентный состав гетерогенной системы по температуре, давлению и валовому химическому составу.

Моделирование тепло- и массопереноса в «непрерывных» неравновесных системах в большинстве случаев сводится к системам дифференциальных уравнений, решаемым численными методами. Учитывается диффузия, фильтрация, пористость, проницаемость и теплопроводность вещества, градиенты температуры и давления. Химическое взаимодействие описывается набором уравнений для заранее заданного списка химических реакций. Однако вышеназванные методы, применимые к сложным системам, в большинстве случаев оказываются нереализуемыми, поскольку требуют огромных объемов компьютерных вычислений. С нашей точки зрения, их принципиальный недостаток состоит в необходимости явного задания списка возможных химических реакций, что далеко не всегда возможно [15].

Как указывалось выше, в настоящее время при изучении металлургических процессов используются различные методики ТД расчетов, поэтому необходимо рассмотреть возможности ПК «Селектор» [16] в сравнении с некоторыми другими наиболее распространенными программами, имеющими непосредственное отношение к исследованиям металлургических процессов. Преимущества применения того или иного из расчетно-теоретических способов для моделирования и прогнозирования разнообразных взаимодействий не столь очевидны. Наибольшее распространение при ТД моделировании получили два подхода, особенности которых приведены ниже.

Метод констант равновесия и минимизация

Основы ТД анализа химически взаимодействующих систем были представлены Дж. Гиббсом в работе; одним из первых алгоритм расчета равновесного состава ТД систем, основанный на методе констант равновесия, был предложен и разработан Бринкли и Кандинером. Расчет равновесного состава на основе условного минимума энергии Дж. Гиббса, предложенный Уайтом, Джонсоном и Данцигом, появился несколько позже.

В сравнении с основанным на стехиометрических уравнениях и константах равновесия подходом, метод минимизации обладает значительно большими возможностями объединения моделей динамики и химического взаимодействия. Предпосылками такого объединения являются следующие положения:

- резервуары, из которых состоит мега-система, характеризуются быстрым установлением (относительно скоростей переноса вещества между ними) полного, метастабильного или частичного равновесия;
- резервуары могут иметь различные T и P ;
- массоперенос между резервуарами осуществляется в виде потоков физически индивидуализированных фаз (расплава, газов, твердых фаз); каждый поток обладает своей скоростью переноса, изменяющейся на каждом шаге динамического процесса;

– внутри резервуара возможно производство или поглощение зависимых компонентов, фаз и/или всех или отдельных независимых компонентов, а также изменение $T-P$ – условий по времени;

– разверстка физико-химической эволюции мегасистемы во времени и пространстве представляется в виде последовательной цепи условий полного, метастабильного и/или частичного ТД равновесия в резервуарах в координатах *кинетических* и *динамических* управляющих факторов эволюции. Под *кинетикой* подразумевается эволюция физико-химических процессов во времени, а под *динамикой* – во времени и в пространстве. Модельный образ динамики в пространстве задается соответствующей нумерацией взаимосвязанных резервуаров в границах единой мегасистемы. Потоки движутся согласно принятому плану протекания технологического процесса.

Вначале вычисляются те изменения общего химического состава резервуаров, которые зависят от кинетических и динамических параметров. Затем производится расчет равновесия в резервуарах с учетом изменений, произошедших в результате реализации верхнего уровня алгоритма. На каждом шаге происходит расчет равновесия, дающий точное представление о состоянии резервуаров в их неравновесной эволюции, управляемой заданными потоками вещества и энергии. Например, определяется заранее непредсказуемое появление новых фаз или исчезновение старых.

Рациональное сочетание кинетики и термодинамики позволяет использовать отдельные преимущества кинетического и ТД отображения сложных процессов и в то же время преодолевать их отдельные недостатки. В настоящее время ПК «Селектор» представляет систему программных и информационных модулей, функционирующих в рамках единой интегрированной среды. ПК позволяет рассчитывать следующие основные типы задач: минимизация шести ТД потенциалов; расчет частичного, промежуточного и/или метастабильного равновесия; модели резервуарной динамики; обратные задачи выпуклого программирования; моделирование в условиях неопределенности входных данных [17].

Необходимая ТД информация содержится во встроенных в ПК «Селектор» базах данных, что дает возможность моделировать физико-химические процессы с участием расплавов, содержащих наряду с обычными простыми компонентами более сложные разнообразные комплексы, а также ионизированные частицы.

Встроенные программные модули позволяют проводить ТД расчеты, согласование и корректировку параметров компонентов. Возможно расширение существующих и создание новых БД. Блок расчета ТД параметров позволяет рассчитывать основные ТД характеристики компонентов водного раствора, газов, расплавов и твердых веществ. Блок визуализации имеет развитый интерфейс, позволяющий представлять результаты моделирования в табличном и графическом виде, рассчитывать основные статистические параметры. Использование этого блока позволяет значительно ускорить процесс обработки расчетных данных и интерпретации полученных решений.

Также интерфейс ПК «Селектор» позволяет выбирать один из макромодулей, определяющих основные функциональные возможности ПК [17]: система БД; формирование новой модели; расчет модели; обработка и анализ полученных результатов.

На основе проведенных авторами [11, 12, 17] исследований нами была сформирована расширенная восьмirezервуарная модель, имитирующая получение кремния в РТП.

Для создания модели была проведена работа по формированию списка потенциально возможных в системе зависимых (соединения) и независимых (элементы) компонентов, определялись температурные зоны протекания процесса, задавались потоки подвижных групп фаз (газ, твердые компоненты, расплав).

Принципиальная схема восьмirezервуарной модели и РТП с температурными зонами (резервуарами) приведена на рисунке 1.

1 и 2-й резервуары имитируют колошниковое пространство РТП и имеют температуры 400 и 1100 °С, соответственно. В эти резервуары поступают газопылевые выбросы, образующиеся в нижних зонах печи.

Шахта печи состоит из двух резервуаров. Верхний горизонт шахты РТП (**3 резервуар**) – с температурой 1530 °С (температура появления SiC), нижний горизонт РТП (**4 резервуар**) – с температурой 2200 °С. В 3-й резервуар осуществляется пода шихты. В 4-м резервуаре происходит максимальное извлечение и накопление кремния (как за счет протекания промежуточных реакций, так и за счет непосредственного образования $Si_{техн}$ из его оксида в зоне горения вольтовой дуги).

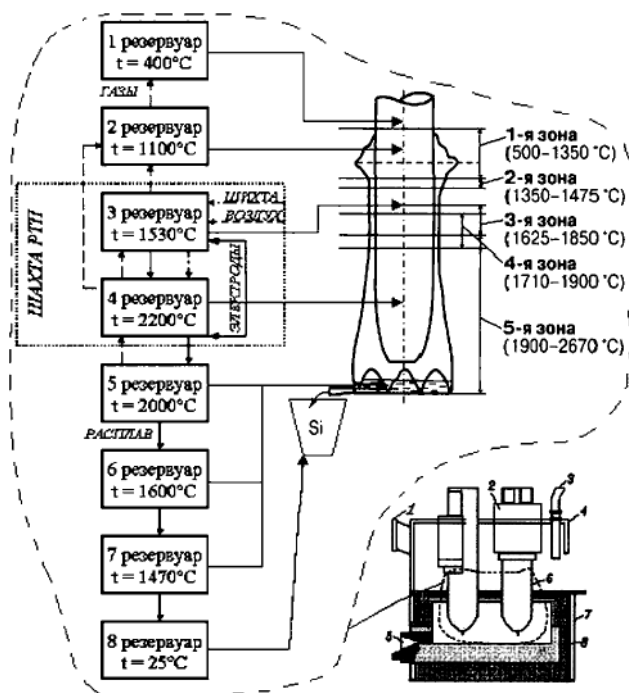


Рис. 1. Схема модели и РТП с температурными зонами (резервуарами):

1 – газод, 2 – подвесные щитки, 3 – труботечка, 4 – зонтик, 5 – летка, 6 – электрод, 7 – кожух, 8 – футеровка

5-й резервуар модели – тигель РТП (с температурой 2000 °C), где заканчивается протекание реакций в той шихте, которая проваливается из 3-го резервуара, не успев прореагировать. Также происходит накопление жидкого кремния.

6-й резервуар модели имитирует расплав кремния, поступающий в летку РТП, и имеет температуру 1600 °C.

7-й резервуар модели имеет температуру 1470 °C – имитирует выпуск кремния из РТП с началом его кристаллизации.

8-й резервуар имеет температуру 25 °C, предназначен для сопоставления полученных данных моделирования по закристаллизованному кремнию.

В результате решения 8-ми резервуарной модели был получен расплав кремния следующего состава (рис. 2).

На рис. 3 приведен состав закристаллизовавшегося кремния.

Полученные данные хорошо согласуются с данными реального химического состава кремния, а извлечение кремния по модели составило 79,6%, что является довольно высоким показателем, характерным для РТП полузакрытого типа [3].

Полученные данные свидетельствуют о том, что модель адекватно описывает реальный технологический процесс получения кремния в РТП.

Dependent components:	gT	mol	weight %
Si	-28041	0.054797940145e-05	0.00
Al	-68858	2.6207654112120e-02	0.03
Ca	-69933	4.546409559779e-03	0.00
Fe	-25381	9.677529456566e-03	0.01
Al	-23779	7.98102997002e+00	2.80
Si	-6031	1.079177229212e-02	0.00
Ca	-21171	7.282840742867e-01	0.24
Fe	-25440	2.95778353531e+00	1.92
FeSi	-100007	4.655649036056e-04	0.00
FeS	-108357	1.721948959173e-05	0.00
FeO	-60203	7.866279305320e-06	0.00
Si	-60494	1.817207538964e-05	0.00
SiO	-106382	7.577216933523e-07	0.00
Si	-27270	1.9232979575835e-02	0.01
MgSi	-50394	1.645484152638e-06	0.00
Mg2SiO4	-59392	1.39540836963e-05	0.00
MgAl2O4	-61812	6.21111598116e-03	0.01
MgSiO3	-42536	2.592311747935e-03	0.00
Si	-35359	8.007939172407e-05	0.00
Si	-27952	1.01077954557e-01	0.04
Si	-26660	7.232365457090e-07	0.00
Si	-19117	2.899014191791e+02	94.56
SiO2	-248075	2.27592035914e-01	0.16
TL	-24843	3.107080824511e-06	0.00
TL	-64867	4.01884676598e-02	0.03
TL	-158353	1.43850472902e-03	0.00
TL	-260072	1.314879454803e-06	0.00

Рис. 2. Состав расплава кремния по модели при $t = 2000$ °C (5-й резервуар)

Dependent components:	gT	mol	weight %
AlAl2O3	-25556	1.968772044867e-03	0.00
MgAl2O4	-526256	3.342720822782e-01	0.02
Al4FeSi2	-42427	2.847072365230e+01	3.04
Si	-53782	8.611960851781e-06	0.00
SiC	-16934	6.756247590502e-01	0.02
CaAl2Si2	-65540	2.85513795931e+00	0.15
FeSi2	-18690	3.799320461350e+01	2.06
P	-2874	2.129635436904e+00	0.03
Si	0	6.832477157739e+03	93.06
TL	-31549	9.474304099253e-01	0.05
CaSi	-15957	1.046956305852e-01	0.00
AlAl	-27820	2.176777715116e-01	0.01
Al2O3	-378200	3.085194118025e+01	1.53

Рис. 3. Состав закристаллизовавшегося кремния по модели при $t = 25$ °C (8-й резервуар)

Работа выполнена при поддержке проекта № 2.1.2/842 в рамках аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)».

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов
2. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии/И. К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
3. Катков О. М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие/О. М. Катков. – 2-е изд. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1999. – 243 с.
4. Апончук А. В. Диаграмма состояния системы Si–O–C/А. В. Апончук, О. М. Катков, И. К. Карпов//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 5. – С. 57–62.
5. Катков О. М. Влияние температуры нагрева шихты на кинетику карботермического восстановления кремнезема/О. М. Катков, С. В. Архипов//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1991. – № 3. – С. 118–120.
6. Черных А. Е. Теоретические и прикладные аспекты подготовки шихты для выплавки кремния: автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.16.03/А. Е. Черных. – Иркутск, 1994. – 40 с.
7. Толстогузов Н. В. Схема карботермического восстановления кремния/Н. В. Толстогузов//Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1992. – № 5–6. – С. 71–91.
8. Шадис В. С. Разработка и применение высокопористых композиционных видов сырья для выплавки кремния: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.03/В. С. Шадис. – Иркутск, 1997. – 16 с.
9. Елисеев И. А. Моделирование высокотемпературных процессов рафинирования высокочистого металлургического кремния как сырья для выращивания мультикремния для солнечной энергетики: автореф. дис... канд. техн. наук: 01.04.14/И. А. Елисеев. – Улан-Удэ, 2005. – 21 с.
10. Формирование термодинамической модели карботермического получения кремния/С. С. Бельский [и др.]//Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы науч.-практ. конф. (29–30 апр. 2008 г., г. Иркутск). – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. – С. 43–45.
11. Изучение физико-химических основ рафинирования металлургического кремния для последующего его использования в солнечной энергетике: заключительный отчет о НИР//ИрГТУ, рук.: В. Э. Клещ, отв. исполн.: Н. В. Немчинова, исполн.: С. С. Бельский [и др.]. – Иркутск, 2007. – 267 с. – № РНП 2.1.2.2382. – Инв. № 0220.0800897.
12. Немчинова Н. В. Оптимизация карботермического процесса получения кремния в электродуговых печах/Н. В. Немчинова, В. Э. Клещ//Цветные металлы. – М., 2010. – № 3. – С. 98–102.
13. Бельский С. С. Совершенствование процессов рафинирования при карботермическом получении кремния высокой чистоты: дис... канд. техн. наук: 05.16.02: защищена 02.12.2009; утв. 12.03.2010/С. С. Бельский. – Иркутск, 2009. – 138 с.
14. Чудненко К. В. Резервуарная динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей процессов и алгоритмы имитации/К. В. Чудненко//Геология и геофизика, 1999. – Т. 40, № 1. – С. 45–61.
15. Бельский С. С. Исследование процессов карботермического восстановления кремнезема методами физико-химического моделирования (с применением программного комплекса «Селектор»)/С. С. Бельский, Н. В. Немчинова, В. А. Бычинский//Технология и оборудование руднотермических производств («Электротермия-2008»): материалы Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием (3–5 июня 2008 г., г. Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во СПбГТИ (техн. ун-т), 2008. – С. 156–175.
16. Чудненко К. В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: автореф. дис... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.35/К. В. Чудненко. – Иркутск, 2007. – 54 с.
17. Немчинова Н. В. Базовая физико-химическая модель карботермической плавки кремния/Н. В. Немчинова [и др.]//Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – М., 2008. – № 4. – С. 56–63.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ (ГЕКСААЛЮМИНАТОВ БАРИЯ) И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ

В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, О.В. Андриюшкова, В.В. Карпан,
И.А. Паули, О.П. Солоненко, С.И. Новотный

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Показаны перспективы методов механохимического синтеза (МХС) самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и комбинированного механохимически-плазменного (КМХСПС) синтеза плавленного гексаалюмината бария.

В настоящее время существуют три поколения огнеупорной оксидной керамики: 1) корунд с температурой плавления 2050 °С; 2) диоксид циркония с температурой плавления 2700 °С; 3) гексаалюминат бария с температурой плавления больше 3500 °С.

Изоморфное замещение атомов бария на атомы марганца или железа в гексаалюминате бария приводит к появлению проводимости этой керамики, что позволяет использовать ее в качестве нагревательных элементов на воздухе.

В последнее время большое внимание уделяется приготовлению керамики на основе катионзамещенных гексаалюминатов для каталитического горения при 700–1300 °С. В качестве катализатора высокотемпературного горения предложено использовать гексаалюминат бария (ГАБ) $BaAl_{12}O_{19}$ и его катионзамещенные формы. Методы их получения недостаточно эффективны (высокие температуры; низкая поверхность, неоднородность получаемых катализаторов и т. д.). Поэтому необходима разработка новых методов. Перспективными являются механохимический синтез (МХС) (Аввакумов Е.Г., *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск, 1986), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) (Мержанов А.Г. *Физическая химия. Современные проблемы*.: Сб.М., 1983) и недавно предложенный комбинированный механохимически-плазменный метод синтеза (КМХСПС) (О.П. Солоненко, В.А. Полубояров, А.Н. Черепанов, *Плазменная микрометаллургия в агломерированных реагирующих частицах механокомпозитов для получения нового класса порошков с нано- и субмикроструктурой*//Труды 9-й Межд. конф. «Пленки и Покрытия», 26–29 мая 2009 г., Санкт-Петербург, Россия. – С. 201–203). МХС, метод получения сложных оксидов, заключается в механической обработке реагентов при относительно низких температурах с последующим прогревом полученных смесей. СВС – высокотемпературный метод, основанный на протекании экзотермических реакций и осуществляемый в режиме горения без применения нагревательных устройств. КМХСПС метод основан на механохимическом смешении реагентов и агломерировании частиц смеси с последующим пропусканием их через плазму. Последние два метода синтеза позволяют получать ГАБ в виде плавленных частиц. Для получения ГАБ и его замещенных форм использовали все эти методы.

Механохимический метод применяли для получения сложных оксидов: $BaM_2Al_{10}O_{19}$, где $M=Mn, Fe, Co$; $BaMnAl_{11}O_{19}$ и $Ba_{0,8}K_{0,2}MnAl_{11}O_{19}$. Исследовали влияние на синтез природы и структуры исходных оксидов или гидроксидов, длительности и режимов механической активации, температуры и длительности отжига (*Химия в интересах устойчивого развития*. 1994. Т. 2. № 1 С 451–452).

Установлено, что при механической активации (МА) смеси исходных реагентов фаза со структурой ГАБ начинает формироваться при температурах 900–1000 °С, причем наибольший выход при наименьшем времени МА достигнут в смеси $BaO - MnO_2 - \gamma-Al_2O_3$. Наряду с ГАБ на рентгенограммах практически для всех составов зафиксирована фаза $BaCO_3$. Фазы $BaMnPO_3$ и $BaAl_2O_4$ наблюдались после термообработки при 900 °С, $\alpha-Al_2O_3$, – при 1000–1300 °С (исходные вещества – гидроксиды бария и алюминия). Следует отметить, что на ранних стадиях прокаливания регистрируется присутствие корунда, но добиться его полного превращения в ГАБ не удается даже при 1300 °С.

Положения максимумов на дифрактограммах замещенных ГАБ соответствуют данным ASTM (American Society for Testing Materials) для $BaAl_{12}O_{19}$, однако интенсивности основных рефлексов изменяются в пределах 10–15 %, что обусловлено образованием твердых растворов при низких температурах термообработки.

Увеличение времени механической обработки (МО) от 1 до 10 мин, как это видно на примере системы $BaO_2 - MnO_2 - \chi-Al_2O_3$, приводит к образованию агрегированных частиц, понижению температуры синтеза катализатора до 900 °С и практически к полному исчезновению промежуточных продуктов при 1000 °С. Более длительная термообработка (до 10 ч) позволяет увеличить выход конечного продукта.

В системе, где в качестве заместителей выступают катионы железа и кобальта, формирование фазы ГАБ после МА начинается при более высоких температурах по сравнению с Mn-содержащими системами.

Известно, что ГАБ обладают гексагональной симметрией и имеют структуру, подобную $\beta-Al_2O_3$, или магнетоплюмбиту с послойным расположением BaO, недостатком или избытком катионов бария и октаэдрическим окружением катионов бария и алюминия. Это объясняет, почему именно катионы Mn^{3+} способны при сравнительно низких температурах замещать катионы Al^{3+} и формировать гексаалюминат бария.

Таким образом, разработан новый способ получения катионзамещенных гексаалюминатов с высокоразвитой удельной поверхностью. Найдены оптимальные условия механохимического синтеза Mn-замещенных гексаалюминатов Ba.

Принципиально иным подходом к синтезу ГАБ является использование метода СВС, позволившего получить плавный ГАБ.

На электронно-микроскопических снимках хорошо видны гексагональные кристаллы, покрывающие всю поверхность образца, которая не подвергалась обработке или травлению, т. е. это естественная картина кристаллизации расплава.

При более детальном изучении внешней поверхности и поверхности изломов образцов установлено, что плавный $BaAl_{12}O_{19}$, имеет структуру, состоящую из плотноупакованных гексагональных кристаллов, ориентированных под различными углами друг к другу.

Между этими гексагональными кристаллами иногда наблюдается мелкокристаллическая фаза. Удалось доказать, что она состоит из $BaAl_2O_4$.

Еще одной особенностью является способность кристаллов как бы «прорасти друг в друга». Вероятно, это связано с их одновременной кристаллизацией из расплава.

Следующая особенность строения плавного ГАБ первоначально обнаружена при просмотре поперечных сколов. Оказалось, что гексагональные кристаллы представляют собой пакеты кристаллических пластинок и наблюдается «прорастание кристаллов друг в друга». Понятно, что структура, состоящая из плотноупакованных пакетов пластин, ориентированных под различными углами друг к другу, должна обладать очень высокой прочностью. Получается как бы самоармированная структура. И разбираться она будет, в отличие от искусственно созданных композиционных материалов, только при плавлении.

Известно, что созданные искусственно композиционные материалы (введение в матрицу нитевидных кристаллов (НК), волокон или дисперсионное упрочнение) быстро теряют свои прочностные свойства при нагревании до некоторой температуры, так как начинается взаимодействие матрицы с чужеродными для нее материалами. Для самоармированных материалов типа плавного ГАБ прочностные характеристики должны сохраняться вплоть до температуры плавления. Пакеты пластинчатых кристаллов будут разбираться только при плавлении.

В литературе температура плавления ГАБ не приводится, отсутствует также диаграмма состояния системы $BaO - Al_2O_3$. Поэтому была предпринята попытка определить температуру плавления методом «свидетеля». Этот способ, довольно широко используемый в СВС, заключается в том, что в исходную шихту помещают кусочки металлов или соединений с известными температурами плавления. Найдено, что температура плавления ГАБ составляет более 3380 °С.

Метод КМХСПС, как и СВС, также позволяет получать плавные частицы ГАБ, но с выходом по данным РФА порядка 95 %, в отличие от СВС, где выход по данным РФА не превышает 60 %. Кроме того, как и методом СВС синтез происходит довольно быстро, в отличие от метода МХС, после которого нужно десятки часов прогревать шихту при температурах выше 1300 °С.

Таким образом, разработаны методы получения ГАБ и его замещенных форм, порошки которых обладают высокой удельной поверхностью и спекаемостью, что позволяет

получать высокопрочные пористые каталитически активные материалы и изделия произвольной конфигурации при относительно низких температурах. Основные характеристики этих материалов и области их применения приведены ниже.

Области применения: блочные элементы каталитических камер сгорания газовых турбин. Носители и катализаторы высокотемпературных процессов. Пламягасители в газопроводах, промышленных печах, камерах сгорания. Отопительные устройства, нагревательные элементы. Футеровка и внутренние конструкции различных топок и печей. Фильтры для каталитической очистки дымовых газов.

Технические характеристики порошков и изделий из ГАБ:

Основные свойства порошков:

Размер частиц	менее 50 мкм
Удельная поверхность	10–70 м ² /г
Массовая доля бария	16±1 %
марганца	0–13 %
железа	0,1–14 %

Свойства керамики:

Пористость прессовки*	36–47 %
Пористость после отжига**	30–40 %
Удельная поверхность**	4–6 м ² /г
Прочность на торец **	60–130 МПа
Каталитическая активность**:	
Скорость окисления бутана при 400 °С	0,06–0,6 мкмоль/г с
Температура достижения 50 %-ного окисления СО (1 % в воздухе)	ниже 350 °С

*Таблетка массой 0,11 г диаметром 4 мм при давлении прессования 100 МПа.

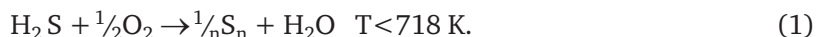
**Отжиг при 1300 °С в течение 4 часов таблетки диаметром 4 мм.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ КОНВЕРСИИ СЕРОВОДОРОДА

А.Д. Кустов, О.Г. Парфенов

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

В процессах переработки сульфидных руд при восстановлении SO_2 природным газом возникает проблема конверсии сероводорода в элементную серу. Традиционно ее решают с использованием каталитического процесса Клауса по реакции (1):



С ростом температуры и повышением производительности процесса выход серы плавно уменьшается до 90%, а выше точки кипения серы резко падает (рис. 1). Без катализатора скорость суммарной реакции (1) чрезвычайно низка и не представляет практического интереса.

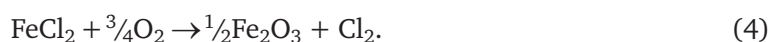
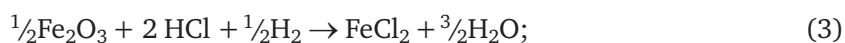
Использование катализатора, однако, не единственный способ ускорения химических превращений. Другой, радикальный способ поднять макрокинетическую скорость химических превращений – повысить скорость элементарных химических реакций увеличением температуры реакционной среды вплоть до тех значений, когда вступают в силу ограничения, вызванные скоростью подвода реагентов в зону их взаимодействия. В свою очередь, эти ограничения можно устранить гомогенизацией исходной реакционной смеси и переходом к высокоскоростным газовым потокам. Тогда предельная скорость химических превращений будет определяться предельно допустимой температурой в реакторе и, соответственно, характеристиками конструкционных материалов, из которых он изготовлен. В идеальном по термо- и коррозионной стойкости реакторе его объемная производительность будет лимитироваться только процессами ввода, смешения исходных реагентов и вывода готового продукта, поскольку ввод и вывод неизбежно должны осуществляться при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и, соответственно, с пониженными транспортными скоростями. Именно они в конце концов и будут лимитировать суммарную производительность высокоскоростного химического реактора.

Проблемы возникают, однако, если с увеличением температуры реакционной среды скорость обратных или нежелательных сопутствующих реакций растет быстрее скорости образования целевых продуктов. Именно это и происходит при окислении сероводорода по реакции (1) (процесс Клауса), хлороводорода (процесс Дикона), синтезе аммиака (процесс Габера-Боша), окисления диоксида серы и в других процессах. Поэтому их проводят в присутствии катализатора при относительно низких температурах ($< 450^\circ\text{C}$), пока, с одной стороны, выход целевого продукта еще достаточно высок, а с другой стороны, скорости образования целевых продуктов уже приемлемы для промышленного производства.

В первых двух процессах целевыми продуктами являются термически стабильные вещества – сера и хлор, и выбор низкотемпературных каталитических режимов их получения представляется нам контрпродуктивным из-за использования, как правило, дорогого, практически расходуемого или периодически требующего регенерации катализатора.

В настоящей работе предложен альтернативный каталитическому способ повышения скорости окисления сероводорода. Как и в [1], он сводится к использованию реакций, которые идут при высоких ($\sim 1000^\circ\text{C}$) температурах с близким к 100% выходом целевых продуктов.

Реакцию (1) можно разбить на три экзотермические реакции, для которых нет жесткого температурного ограничения:



Реакция (2) в отличие от (1) идет необратимо в широком температурном диапазоне (рис. 2). Для конверсии в молекулярный хлор попутно образующегося хлороводорода,

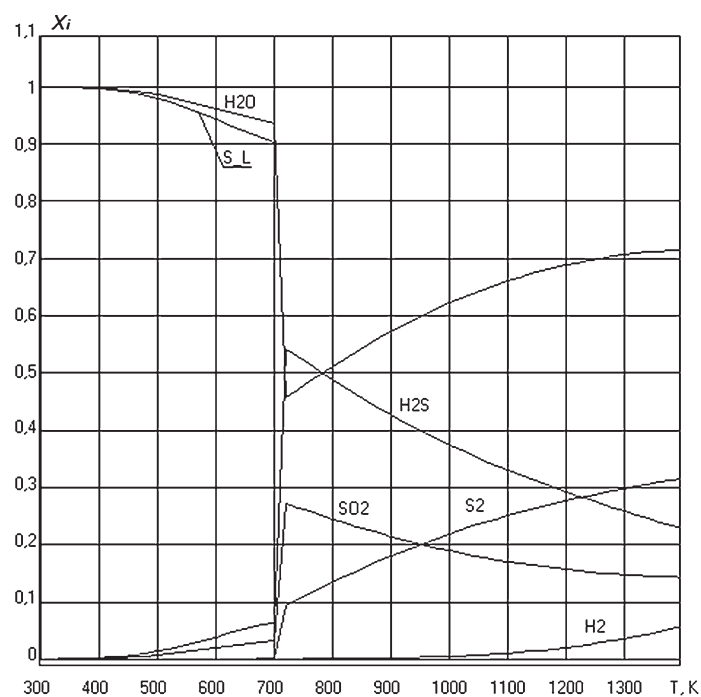


Рис. 1. Мольные содержания X_i продуктов реакции $\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{O}_2$. $P = 0,1$ МПа.
Содержание твердой серы включено в жидкую фазу (S_L),
летучих многомеров серы – в S_2

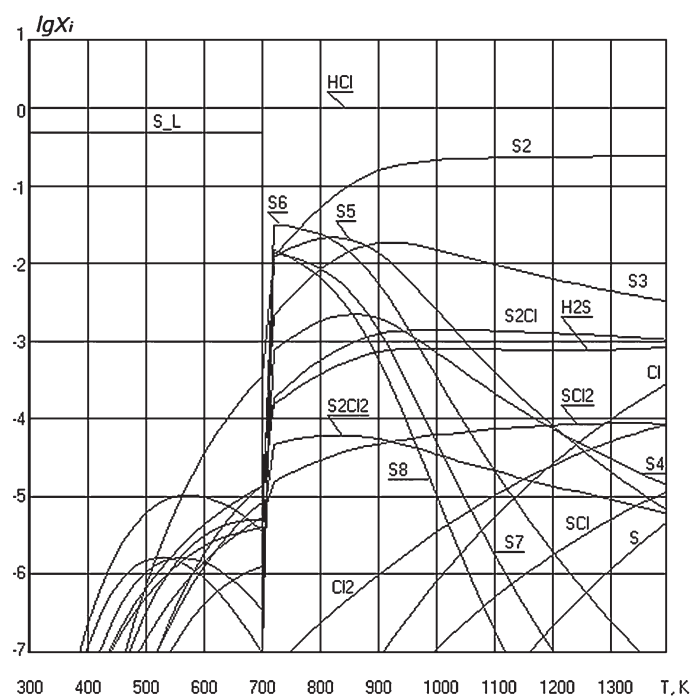


Рис. 2. Мольные содержания продуктов реакции компонентов
исходной смеси $0,5\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{Cl}_2$. $P = 0,1$ МПа.
Содержание твердой серы включено в жидкую фазу (S_L)

который легко отделяется от серы при $T < 444^\circ\text{C}$, используется металлургический цикл (3, 4), предложенный в работе [1]. Равновесное относительное мольное содержание хлоридов серы (S_2Cl , S_2Cl_2 , SCl_2) в отходящем из реактора HCl не превышает 10^{-5} при температуре ниже точки конденсации серы (рис. 2).

Реакция (2) в водных растворах успешно используются на практике для конверсии растворенного сероводорода барботированием хлора через раствор. Реакции в растворе, однако, медленные и малопродуктивные, поскольку температура процесса низкая. При высокой температуре она идет практически мгновенно для данного процесса, а объемная производительность реактора в целом лимитируется скоростью конденсации и вывода серы.

Объемная производительность процесса конверсии хлороводорода по реакциям (3, 4) определяется скоростью нуклеации Fe_2O_3 , которая фактически является лимитирующей стадией двухстадийного процесса конверсии хлороводорода. Как показали эксперименты и расчеты, удельная производительность конверсии HCl в Cl_2 по реакциям (3, 4) как минимум на порядок превышает конверсию с использованием самого производительного катализатора. Теоретически объемные скорости процесса выделения серы могут достигать значений порядка $1 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$. Реакция (3) используется в хлорид-субхлоридной высокоскоростной металлургии для селективного выделения железа из поликомпонентных окисленных руд, например, титаномагнетитов [2].

Резюмируя, можно сделать следующий вывод: радикальным способом повышения удельной производительности термодинамически равновесных химических процессов в производстве термически стабильных продуктов является переход к некаталитическим высокотемпературным химическим превращениям, предпочтительно в газовой фазе и в идеальной смеси исходных реагентов в аппаратном оформлении высокоскоростных металлургических процессов.

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 рециклинге хлора в субхлоридной металлургии // В сб. докладов первого международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009», 8–10 сентября 2009 г., г. Красноярск, С. 306–310.
2. Парфёнов О. Г., Пашков Г. Л. Проблемы современной металлургии титана. – Новосибирск – Издательство СО РАН. 2008, 279 С.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛИЗАЦИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ И НИКЕЛЯ

Э.Д. Кадыров

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

Современное развитие таких областей науки и техники, как теория автоматического управления, математика, информатика и кибернетика, вычислительные и микропроцессорные технологии, нейрофизиология, физика, компьютерные сети передачи данных, наряду с растущим уровнем сложности практических задач и ужесточением требований к качеству их решения, обусловило появление концептуально новых технических и программных средств – интеллектуальных систем, или интеллектуализации АСУТП.

Под интеллектуальной информационной системой можно понимать объединенную информационным процессом совокупность технических и логико-математических средств и программного обеспечения, работающую во взаимодействии с человеком или самостоятельно, способную на основе знаний при наличии мотивации сформулировать цель, выработать решение, при этом находя рациональные способы достижения цели, настраивая свои параметры в зависимости от состояния внешней среды.

Методы искусственного интеллекта, на основе которых строятся интеллектуальные АСУТП, на сегодняшний момент развиваются по двум направлениям. Первое направление основано на методах математической логики, включая исчисление предикатов, нечеткую и интервальную логики (так называемая «практическая логика»). Это направление развития соответствует логическому мышлению человека. Второе важное направление моделирует специфические особенности обработки информации человеком, не используемые пока в современных вычислительных системах и компьютерах. Прежде всего, это экспертные системы, основанные на знаниях специалистов, методы, использующие ассоциативную память, и нейросетевые структуры. Это направление развития соответствует интуитивному мышлению человека. Оба направления органически дополняют друг друга подобно тому, как в мозгу человека совместно используются логическое и интуитивное мышления.

Основная область применения интеллектуального управления – это, прежде всего, сложные и большие объекты и системы, к которым относится и пирометаллургическое производство, для которых не доступно описание на уровне традиционных методов. Но вместе с тем, интеллектуальное управление может требоваться и для достаточно простых объектов, если с их помощью решаются интеллектуальные задачи или если сама задача управления ими требует интеллектуального подхода в силу, например, сложности внешних условий.

Интеллектуализация АСУТП

Для современных предприятий металлургии характерна сложная инфраструктура, связанная с многопрофильностью подразделений, их территориальной удаленностью и различным производственным потенциалом. Эти подразделения имеют тесную взаимосвязь как производственного, так и финансового характера.

При постановке задачи интеллектуальной автоматизированной системы управления технологическими процессами пирометаллургического производства, характеризующегося высокотемпературными, многопараметрическими и нелинейными технологическими процессами непрерывного (плавильные агрегаты) и периодического (конвертеры) действия, необходимо учитывать сложность объектов и недостаточность информации о ходе технологического процесса.

Комплексная система управления подразумевает интеграцию систем управления отдельными технологическими процессами и производствами в одно целое с интеллектуализацией модели. Интеллектуальная система управления призвана сделать производственную картину целостной, структурированной, функционально законченной и адаптировать огромный объем технологической и производственной информации к потребностям каждого конкретного специалиста: диспетчера, инженера, технолога или руководителя.

Структурная схема интеллектуальной АСУТП пирометаллургического производства представлена на рисунке 1.

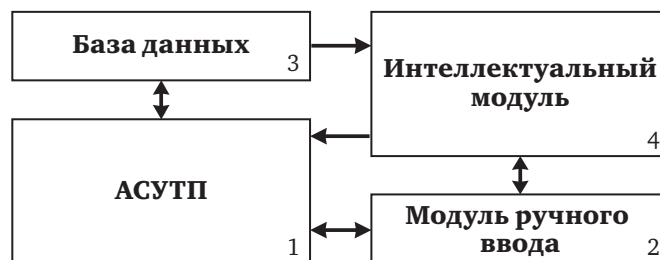


Рис. 1. Структурная схема интеллектуальной АСУТП

Переработка медно-никелевого сырья пирометаллургическим способом – сложный многостадийный процесс с нехваткой информации для управления, включающий в себя как непрерывные процессы, так и периодические. Наиболее распространенная технология предусматривает обязательное использование следующих металлургических процессов, связанных между собой оборотом продуктов: плавка на штейн, конвертирование медного штейна и огневое рафинирование черновой меди. В каждой из последовательно проводимых технологических операций постепенно повышают концентрацию меди в основном металлосодержащем продукте за счет отделения пустой породы и сопутствующих элементов, главным образом, железа и серы. Пирометаллургическое производство образуется последовательностью технологических процессов переработки материалов из одного состояния в другое.

Сбор и обработка информации с технологических процессов с последующей обработкой ее для систем управления и передачи на верхний уровень АСУТП осуществляется в блоке 1. Для определения химического состава и физических свойств пробы материалов и продуктов с технологического процесса поступают в лабораторию для химического анализа с последующим ручным вводом в систему с помощью модуля ручного ввода 2. Это характеризуется недостаточностью и дискретностью информации о ходе реального протекания процесса. Виртуальные данные, такие как задания, уставки на технологический процесс пирометаллургического производства, корректировка коэффициентов устройств управления и др. вводы в систему производятся через блок ручного ввода 2 и в интеллектуальный модуль 4.



Рис. 2. Структурная схема интеллектуального модуля

Интеллектуальный модуль 4 состоит из блока анализа данных, моделей интеллектуальных систем (мультимодельный блок) и блока принятия решений, и обеспечивает интеллектуализацию АСУТП.

Информация из АСУТП поступает на общий сервер баз данных 3, где хранится в виде графиков, таблиц, трендов и др. Там же производится первичная обработка данных, а именно проверка данных на соответствие реальным значениям, отсеив случайных величин, устранение провалов данных и др. ошибок [1]. Созданная база данных направляется для дальнейшей обработки в интеллектуальный блок 4, где ведется статистический анализ данных, формируются основные закономерности между параметрами процесса, выдвигаются предварительные гипотезы по применению одной из математиче-

ских моделей технологического процесса в мультимодельном блоке, который представляет собой параллельно работающие несколько математических моделей объекта, созданные с применением нейронных сетей, нечеткой логики, экспертных моделей и др.

В данной структурной схеме интеллектуальной АСУТП самым важным блоком является интеллектуальный блок 4.

Данная работа посвящена созданию полноценного модуля, обеспечивающего интеллектуализацию АСУТП. Структурная схема интеллектуального модуля представлена на рис. 2.

Применение нейросетевых алгоритмов для разработки АСУТП

Применение нейросетевых технологий для управления технологическими процессами в металлургии имеет множество возможных реализаций. Это обусловлено гибкостью и универсальностью самих нейронных сетей, которые могут быть использованы для локальных систем управления или стабилизации (хотя в данном случае гораздо дешевле использовать традиционные системы локального регулирования) и для оптимизационного многоконтурного управления всем процессом в целом, а также сложностью и непредсказуемостью самого технологического процесса. При этом наиболее оптимальным образом математический аппарат нейросетевого управления будет работать именно с комплексом переменных, описывающих текущее состояние процесса, и базой данных переменных процесса, сформированной именно для нужд управления.

В ходе реализации нейросетевого алгоритма управления необходимо сформировать комплекс переменных о технологическом процессе. Разработка нейросетевого алгоритма управления процессом осуществляется следующим образом. Перед началом разработки нейронной сети необходимо провести анализ объекта управления, а также сбор и подготовку числового материала для синтеза сети. После этого проводится структурный анализ нейронной сети, который подразумевает выбор типа (персептрон, рекуррентная сеть и др.) и архитектуры (структуры связей между нейронами) нейронной сети. Затем проводится обучение сети. Для искусственных нейронных сетей под обучением понимается процесс настройки архитектуры сети и весов синаптических связей (влияющих на сигналы коэффициентов) для эффективного решения поставленной задачи. Обычно обучение нейронной сети осуществляется на некоторой выборке. По мере процесса обучения, который происходит по некоторому алгоритму, сеть должна все лучше и лучше (правильнее) реагировать на входные сигналы. По окончании обучения необходимо оценить адекватность системы.

Хотя нейронные сети получили довольно мощное развитие и нашли свое применение в различных областях науки и техники (в финансовых системах для прогнозирования курсов акций, в программах медицинской диагностики), в отечественной металлургии подобных применений на сегодняшний день не существует, а в мировой – единицы. В свою очередь, металлургия и автоматизация предлагает целый спектр задач, в решении которых могут быть с успехом использованы нейронные сети.

Создание системы управления с применением нейронных сетей требует несколько больших затрат, чем построение системы управления с использованием традиционных методов. Это связано и с высокой стоимостью аппаратного и математического обеспечения системы, и с более высокими затратами на отладку системы. Тем более что адекватного или оптимального управления процессом можно добиться не сразу. Если локальные системы регулирования, построенные на нейросетях, могут удовлетворительно функционировать сразу после создания и запуска процесса, то нейросетевая система оптимизационного управления или система, учитывающая большое количество факторов, должна получить некоторую информацию об объекте. Иными словами, для адекватного функционирования таких систем необходимо создание базы данных процесса.

Создание базы данных – довольно трудоемкая задача, решение которой на начальных этапах отладки процесса осложняется тем, что практически всегда отладка протекает в ручном режиме под управлением опытного оператора-технолога или плавильщика. И насколько точно будет решаться эта задача, т.е. насколько адекватные значения параметров будут помещаться в базу данных, настолько адекватно будет вести себя нейросеть в дальнейшем. Параллельно с созданием базы данных процесса нейросетевая система управления может быть переведена в так называемый режим обучения (обучаемость – одна из отличительных черт нейронных сетей), в котором она будет следить за поведением технологического процесса и реакциями технологического персонала. Эти действия помогут создать нейросетевую модель технологического процесса.

Конечно, ведение технологического процесса оператором скорее всего не всегда оптимально, однако первоначальный этап обучения системы поможет уже на начальной стадии функционирования системы управления вести процесс в рамках технологического регламента. При достижении необходимой степени адекватности нейросетевой модели оператор может принять решение о передаче некоторых функций управления, например управления какими-нибудь каскадными контурами регулирования (подача газа – подача дутья – подача кислорода в дутье), обученной системе. Эти функции могут быть реализованы традиционными методами синтеза систем локального регулирования, но уставки для этих систем будет формировать нейросетевая система управления.

На этом этапе при сформированном критерии оптимальности процесс «обучения» необходимо продолжать, хотя система уже должна функционировать в так называемом экспертном режиме, т.е. предлагая советы оператору-технологу, который может вносить те или иные коррективы в работу системы управления. Эти коррективы будут фиксироваться и в случае достижения критерия оптимальности вноситься в нейронную сеть. Заметим, что процесс поиска оптимального варианта ведения технологического процесса с подбором значений множества параметров может происходить в течение часов, дней и даже месяцев. Для сокращения этого времени и снижения затрат необходим поиск оптимального пути ведения процесса. Можно, например, ослабить некоторые критерии поиска, либо уменьшить число исследуемых параметров, в том числе и за счет самоорганизации самой нейронной сети. Но чем сложнее нейронная сеть, чем больше функций она может выполнять, тем, естественно, дороже обходится как программное, так и аппаратное ее обеспечение.

Используемая нейронная сеть должна отвечать довольно большому количеству критериев. Она должна быть достаточно гибкой в обучении, трансформации, модернизации. Для этого необходимо заранее разработать математический аппарат (и его программную реализацию) для проведения этих операций.

Уменьшить стоимость системы на базе нейронной сети можно за счет разделения функций управления различными подсистемами между меньшими нейронными сетями, например, создав отдельно нейросетевые подсистемы управления газодинамическим, температурным режимами и другими технологическими составляющими.

Рассмотрим построение контура регулирования температуры процесса Ванюкова [2] с использованием нейросетевого регулятора (рис. 3).

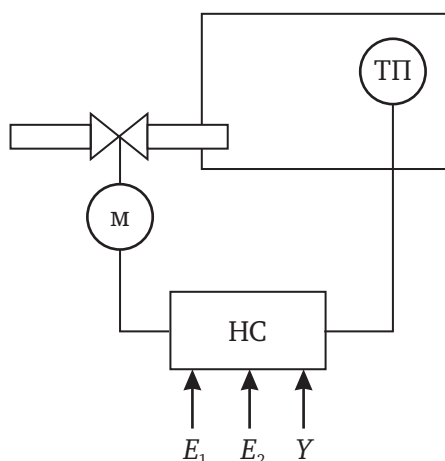


Рис. 3. Контур регулирования температуры с использованием нейросетевого регулятора (пример): М – модель; ТП – технологический параметр; НС – нейронная сеть; E_1 – параметр управления (задание); E_2 – параметр обучения (например, время переходного процесса); Y – сигнал для включения режима обучения

Собственно сигнал с датчика температуры, преобразованный в цифровой, подается непосредственно на вход нейронной сети, которая состоит из трех слоев: входного, выходного и скрытого (рис. 4). Слои, в свою очередь, состоят из нейронов: входной слой обрабатывает один сигнал, поэтому здесь можно ограничиться одним нейроном N_1 ; выходной слой также должен выдавать один сигнал, поэтому здесь тоже только один нейрон N_3 ; скрытый слой может содержать любое количество нейронов, но для нашей задачи можно ограничиться тремя N_{21} , N_{22} , N_{23} .

С увеличением числа нейронов увеличивается точность регулирования, но следует помнить, что большее число нейронов требует больших вычислительных мощностей. Каждый вход каждого нейрона имеет свой весовой коэффициент w , значение которого умножается на значение входа. Нейрон 1-го слоя имеет один вход – текущее значение температуры $T_{вх}$. Нейроны 2-го и 3-го слоев имеют несколько входов и свои весовые коэффициенты. Нейроны внутреннего слоя N_{21}, N_{22}, N_{23} также имеют весовые коэффициенты для сигналов обратной связи ($w_{21o.c}, w_{22o.c}, w_{23o.c}$), которые предназначены для учета скорости изменения сигнала входа. После умножения на весовой коэффициент значения входных сигналов в нейронах суммируются, и результат обрабатывается функцией активации, параметром которой он, собственно говоря, и является. В нашем случае в качестве функции активации выбрана наиболее распространенная сигмоидная функция. Выходом данной функции является величина в диапазоне от нуля до единицы, которую можно отмасштабировать на необходимый рабочий интервал. Этот сигнал и будет управляющим сигналом для исполнительного механизма.

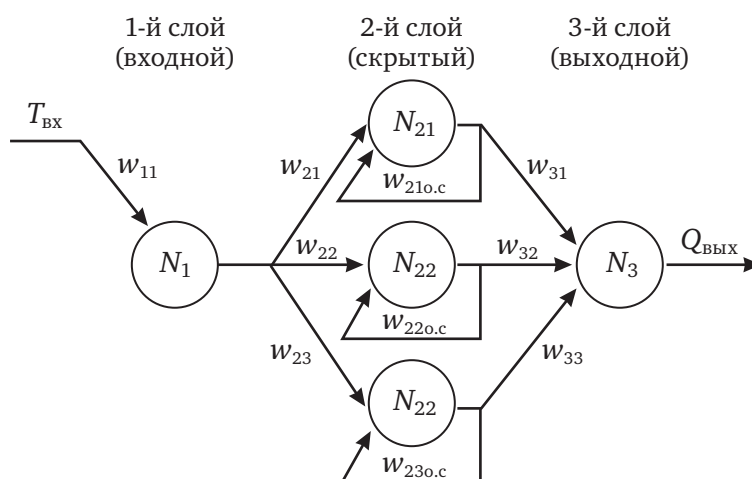


Рис. 4. Топология нейронной сети регулятора
 $Q_{вых}$ – выходной параметр, в данном случае расход сырья

Варьируемыми параметрами нейронной сети являются весовые коэффициенты, значения которых изменяются в процессе так называемого обучения. В зависимости от выбранного алгоритма обучения (в нашем случае это алгоритм обратного распространения ошибки), тем или иным образом будут изменяться значения весовых коэффициентов. Алгоритм обучения работает с известным критерием обучения, т.е. изменение весовых коэффициентов будет происходить до достижения необходимого значения этого критерия. Например, до тех пор, пока ошибка системы (рассогласование температуры) не станет меньше заданного минимума. Как только необходимое значение критерия достигнуто, «обучение» прекращается и дальше нейронная сеть функционирует с полученными весовыми коэффициентами.

Настройка такого регулятора происходит автоматически, оператор задает только критерии настройки и производит включение (выключение) алгоритма «обучения». Адекватность и точность работы такого регулятора зависит, в основном, от выбранного критерия настройки и алгоритма обучения. Но алгоритм обучения в процессе функционирования системы изменить не так-то просто, тем более что сложность математического аппарата системы в большинстве случаев превосходит сложность математического аппарата нейронной сети.

Вариантом создания системы управления может быть и объединенная система, построенная из подсистем управления различными технологическими составляющими процесса и экспертной системы, также созданной на базе нейронной сети. В таком комплексе нейронные сети подсистем реагируют на изменяющуюся ситуацию относительно небольшого набора конкретных параметров, а общая картина технологического процесса передается для рассмотрения экспертной системе. В результате сложные решения принимаются на более высоком уровне с учетом дополнительных данных и привлечением обслуживающего персонала.

Еще одним вопросом функционирования нейросетевой системы управления процессом плавки в печи Ванюкова является надежность такой системы. Некоторые проблемы

с анализом надежности нейросетевых систем управления возникают из-за допущения полной безошибочности компьютеров, тогда как искусственные нейронные сети могут быть неточны даже при их правильном функционировании. На самом же деле компьютеры, как и люди, тоже могут ошибаться. Первые – в силу различных технических проблем или ошибок в программах, вторые – из-за невнимательности, усталости или непрофессионализма персонала. Следовательно, для создания надежной системы управления таким сложным процессом, как плавка в печи Ванюкова, необходимо, чтобы эти системы дублировали и страховали друг друга. Поэтому нейронные сети должны выступать не в качестве единственных средств управления, а в качестве дополнительных, предупреждающих особые ситуации или берущих на себя управление, когда проблема не решается стандартным образом и какие-либо задержки могут привести к материальным и людским потерям.

Другая трудность использования нейронных сетей состоит в том, что традиционные нейронные сети не способны объяснить, каким образом они решают задачу. Внутреннее представление результатов обучения зачастую настолько сложно, что его невозможно проанализировать, за исключением некоторых простейших случаев, к которым процесс плавки с большим количеством учитываемых параметров отнести нельзя.

Применение нечеткой логики для разработки АСУТП

Рассмотрим построение модели объекта управления с применением методов нечеткой логики на примере процесса плавки медно-никелевого сульфидного сырья в печи Ванюкова.

Факторное пространство процесса Ванюкова ограничено тремя переменными из-за технической трудности поиска режимов ведения процесса с требуемыми наборами значений переменных. Предварительные исследования [3, 4] показали, что наибольшее влияние на содержание меди в штейне (Y_1) оказывают следующие факторы: расход шихты, т/ч (x_1); расход кислородо-воздушной смеси (КВС) на печь, $\text{м}^3/\text{ч}$ (x_2); и содержание кислорода в КВС, % (x_3).

Основные входные и выходные переменные процесса приведены в таблице 1.

Таким образом, необходимо увязать влияющие на содержание меди в штейне факторы, то есть расход шихты $G_{\text{ш}}$, расход КВС на печь $V_{\text{КВС}}$ и содержание кислорода в КВС $O_{2\text{КВС}}$ с лингвистическими оценками содержания меди в штейне $C_{\text{Cu}}^{\text{шт}}$.

Таблица 1

Основные параметры процесса

Переменные	Входные переменные			Выходные переменные
	суммарный расход шихты, т/ч	расход КВС, $\text{м}^3/\text{ч}$	содержание кислорода в КВС, %	содержание меди в штейне, %
Обозначение	x_1	x_2	x_3	Y_1
Минимальное значение	30	19000	53	47
Максимальное значение	196	33500	96	67
Среднее значение	112	28240	84,6	58,3
Дисперсия	1381	$4,8 \cdot 10^6$	76,5	11,0
Среднее квадратическое отклонение	37,2	2202	8,7	3,3

Для решения данной задачи введем для всех входных переменных процесса по пять термов (лингвистических переменных), описывающих их различные уровни. Если считать, что желаемое содержание меди в штейне достигается при некоторых значениях расхода шихты, расхода КВС и содержания кислорода в КВС, которые в дальнейшем будем называть оптимальными, то отклонение этих величин от оптимальных значений дает изменение желаемого содержания меди в штейне в ту или иную сторону. Тогда, рассматривая параметры загрузки основных потоков в печь, можем ввести следующие термы (1) параметров:

$$\begin{aligned}
 &OMл — очень мало; \\
 &Mл — мало; \\
 &H — номинальное значение; \\
 &Mн — много; \\
 &OMн — очень много.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Известно, что ограничение на величину отклонения, которое каждому ее значению ставит в соответствие число из интервала $[0;1]$, характеризуется функцией принадлежности, обычно обозначаемой $\mu(x_i)$, где x_i – базовая переменная (в нашем случае – отклонение расхода шихты, расхода КВС либо содержания кислорода в КВС от оптимального значения соответственно).

На практике часто используют линейаризованную функцию принадлежности треугольного вида. Тогда для отклонений расхода шихты, расхода КВС либо содержания кислорода в КВС от оптимального значения можем, используя введенные термы, составить набор линейаризованных функций принадлежности (рис. 5) расхода шихты $\mu(G_{sh})$, расхода КВС $\mu(V_{KBC})$ и содержания кислорода в КВС $\mu(O_{2\ KBC})$, охватывающий весь интервал возможного изменения их отклонений.

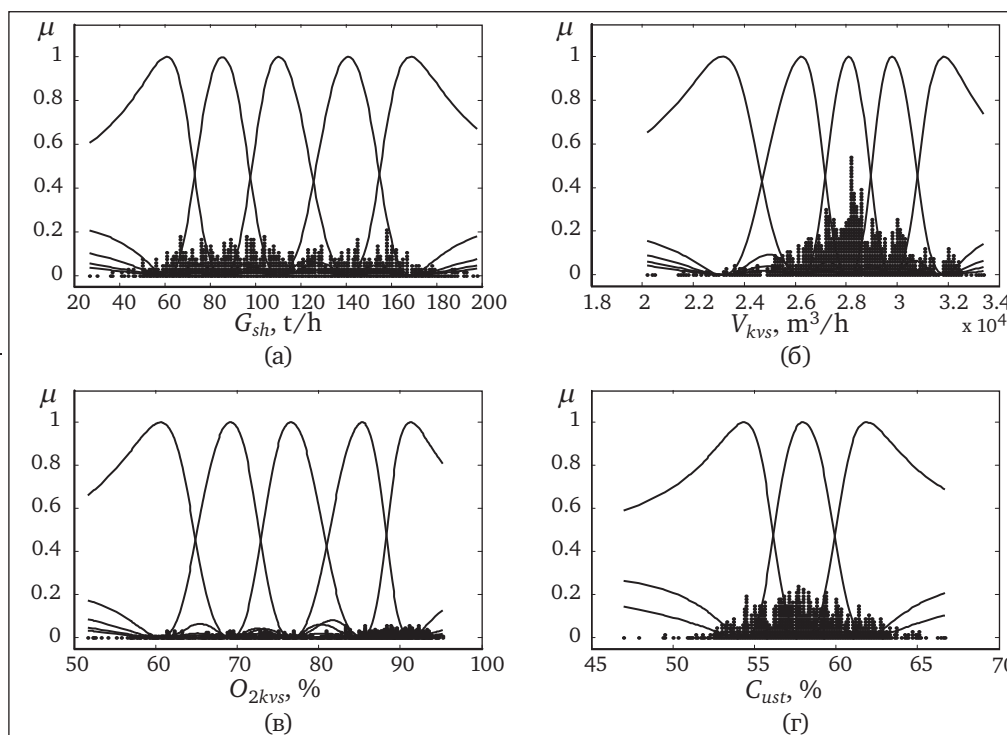


Рис. 5. Функции принадлежности термов отклонения расхода шихты (а), расхода КВС (б), содержания кислорода в КВС (в), содержания меди в штейне (г)

При протекании процесса плавки медного сульфидного сырья в печи Ванюкова может быть получен штейн различного состава. Исходя из данных об объекте управления (процесса Ванюкова) были выбраны следующие термы для описания характера штейна (рис. 5): бедный, оптимальный и богатый по содержанию меди в штейне.

Изложенная методика нормирования всех переменных процесса делает прозрачной процедуру формирования правил оценки содержания меди в штейне и позволяет наметить переход от лингвистических оценок к численным.

Методика разработки базы правил включает в себя анкетирование экспертов (как теоретиков, так и практиков), а также исследование базы исторических данных оперативного контроля печи Ванюкова (примерно 200 000 значений по каждому исследуемому параметру). На основе этих данных определяются режимы работы агрегата и вырабатываются правила по управлению агрегатом.

На основе разработанной базы правил разработан алгоритм управления процессом плавки, который заключается в стабилизации содержания меди в штейне на заданном уровне. Для его реализации в программном пакете MatLab с помощью специального встроенного редактора нечеткого вывода FIS была построена модель процесса Ванюкова. Редактор нечеткого вывода FIS позволяет задавать функции принадлежности, базу правил управления объектом и моделировать различные режимы ведения процесса. Результат работы предложенной модели, приведенной на рис. 6, показывает высокую точность работы разработанной модели.

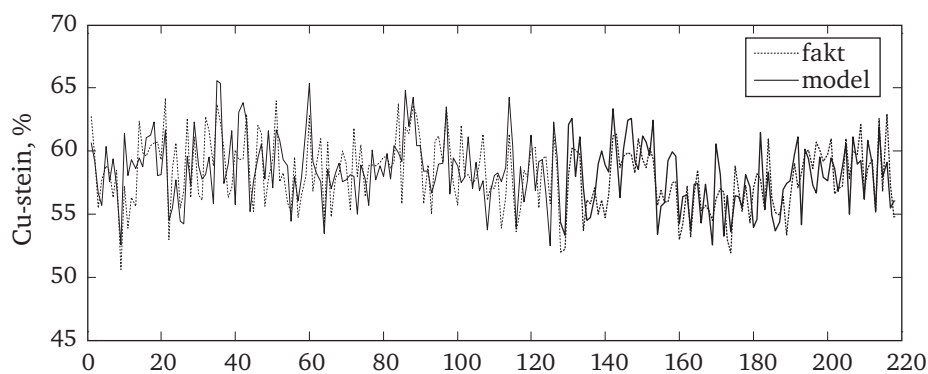


Рис. 6. Результат работы модели

Особенностью построения моделей с применением методов нечеткой логики является использование знаний группы высококвалифицированных специалистов, а также данных оперативного контроля о протекании процесса.

Выводы

Успех создания интеллектуального модуля, с практической точки зрения, заключается в получении с технологического процесса полной и неискаженной информации, а с теоретической точки зрения – в создании нечеткой, нейросетевой или др. модели, максимально соответствующей данному технологическому процессу.

Для решения задач управления и выдачи рекомендаций на основе анализа поступающих данных, могут быть использованы как экспертные (нечеткие) системы, так и нейронные сети. Но основное преимущество нейронных сетей заключается в возможности избежать традиционной процедуры программирования и сбора информации или знаний при помощи экспертов.

При создании экспертных систем требуется проводить «интервью» с экспертами для получения «базы правил» поведения системы при определенных условиях, что требует значительного времени и материальных вложений, и порой не приносит желаемого эффекта.

Дополнительное преимущество нейронных сетей состоит в способности выделять общие принципы при предъявлении некоторого набора обучающих векторов с неполным набором данных (абстрагирование) и получать желаемый результат в случае неполного или нечеткого набора входных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко А. Н., Белоглазов И. Н., Кадыров Э. Д. Оценка погрешности информационных каналов систем управления. // Записки Горного Института, Т. 169, изд. СПГГИ (ТУ), Санкт-Петербург, 2006, стр. 137–139.
2. Кравченко А. Н., Белоглазов И. Н., Кадыров Э. Д. Нейросетевые технологии в системе управления процессом плавки в печи Ванюкова. // Записки Горного Института, Т. 169, изд. СПГГИ (ТУ), Санкт-Петербург, 2006, стр. 140–143.
3. Орешкин С. А., Панченко В. Н. Интеллектуальная мультимедийная АСУ печи Ванюкова на базе системы G2 компании GENSYM // Сб. тезисов докладов. IV Международная конференция «Инновационные технологии автоматизации и диспетчеризации в горнодобывающих и перерабатывающих предприятий». Изд. СПГГИ (ТУ), 2009, стр. 17.
4. Кадыров Э. Д., Данилова Н. В. Оценка технологических параметров автогенных процессов // Автоматизация в промышленности. № 5, 2008, стр. 24–26.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ, ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В.А. Полубояров¹, Е.В. Волоскова¹, Ф.К. Горбунов², А.И. Гончаров³,
З.А. Коротаева¹, Г.Е. Селютин⁴

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

² Новосибирский технологический институт, г. Новосибирск, Россия

³ Московский государственный университета дизайна и технологии (филиал),
г. Новосибирск, Россия

⁴ Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Введение

Полиуретаны относятся к числу тех немногих полимеров, у которых можно направленно регулировать число поперечных связей, гибкость полимерных молекул и характер межмолекулярных взаимодействий. Это дает возможность получать из полиуретанов самые разнообразные материалы – синтетические волокна, термоактивные покрытия и пластмассы, твердые, мягкие эластомеры и главным образом пенополиуретаны, как жесткие, так и мягкие [1–3].

Важным преимуществом пенополиуретанов является то, что они могут имитировать древесину, пробку, резину. Основными потребителями эластичных пенополиуретанов являются мебельная промышленность, транспорт (прежде всего, автомобилестроение), обувная промышленность, медицина, ортопедия, пищевая промышленность, сельское хозяйство, горно-обогатительная промышленность, металлургические производства. Жесткие пенополиуретаны являются одним из наиболее распространенных строительных материалов. Эти легкие, но достаточно прочные пенопласты обладают очень низкой теплопроводностью, малой проницаемостью, высокой адгезией к металлу, штукатурке и древесине. Их так же используют для изоляции холодильных камер, утепления жилых зданий, теплоизоляции трубопроводов, промышленных и административных зданий [1–3].

Целью работы являлось изучение изменения свойств пенополиуретанов (ППУ) в зависимости от наполнения его керамическими частицами: корундом, карбидом кремния, аэросилом. Модифицирование ППУ керамическими частицами позволит регулировать их свойства при одном исходном составе материала.

Экспериментальная часть

Пенополиуретан (ППУ) получали на основе полиола (третичный высокомолекулярный спирт) и диизоцианата, путем вспенивания в закрытой форме.

В качестве модификаторов были выбраны корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), карбид кремния (карборунд, SiC) и аэросил (SiO_2).

Механохимическую обработку (МО) наполнителей для получения ультра- и нанодисперсных порошков производили при нормальных условиях в центробежно-планетарной мельнице АГО–2 [4, 5].

Керамические частицы добавлялись в количестве 1, 2,5 и 10 % по массе.

Удельная поверхность измельченных и исходных керамических нанодисперсных наполнителей определяли методом тепловой десорбции аргона [6].

Микроскопическое исследование пенополиуретана проводили на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM-1000.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре ДРОН-4 при $\text{CuK}\alpha$ -излучение (угол дифракции 2θ от 10 до 70°).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на приборе сканирующего термоанализа STA 499 S «Jupiter» (NETZSCH) при нагреве в среде аргона.

У модифицированных ППУ определяли такие важные свойства, как плотность, твердость по Шору А [7, 8], предел прочности при разрыве и удлинение при разрыве, остаточную деформации при удлинении [9, 10], а также устойчивость к абразивному износу [11].

Результаты и их обсуждение

При механохимической обработке наполнителей (корунд, карбид кремния) были получены следующие закономерности изменения удельной поверхности (рис. 1), а следовательно, и размеров частиц и агрегатов (табл. 1).

Таблица 1

Изменение размеров керамических частиц после МО

Керамические частицы	Время МО, мин	Удельная поверхность частиц, м ² /г	Размер частиц, нм
Корунд, α -Al ₂ O ₃	0	1,720	880,75
	1	19,848	76,34
	3	36,820	41,15
Карбид кремния, SiC	0	0,183	12383,87
	3	7,529	300,62
	5	8,401	269,39
Аэросил, SiO ₂	0	42,704	53,00

Из данных рисунка 1 следует, что в процессе диспергирования порошков корунда и карбида кремния при достижении минимального размера частиц происходит их укрупнение, агрегация в результате слипания частиц и других физико-химических явлений [12]. Для каждого вещества существует соответствующее время механохимической обработки, после которого прекращается процесс диспергирования и наступает процесс агрегации частиц. Поэтому нами было выбрано время МО корунда (1 и 3 мин) и карборунда (3 и 5 мин), которое соответствует наименьшему и среднему размеру их частиц, а также исходный порошок (табл. 1).

Свойства полученных модифицированных ППУ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства модифицированных пенополиуретанов

№	Наполнитель			ρ , г/см ³	Твердость по Шор А	Удлинение при разрыве, %	Предел прочности при разрыве, МПа	Показатель истирания, мм ³ /м
		Время МО, мин	%					
1	ППУ исх.	–	0,0	0,45	30,5	259,2	1,8	0,71
2	Корунд	0	1,0	0,47	27,5	159,2	1,2	1,57
3		0	2,5	0,48	29,5	295,9	1,7	0,25
4		0	10,0	0,53	32,5	155,1	1,3	0,08
5		1	1,0	0,45	26,5	139,6	1,1	0,14
6		1	2,5	0,47	30,0	252,0	2,7	0,04
7		1	10,0	0,53	30,5	289,8	2,9	0,07
8		3	1,0	0,48	26,0	293,7	3,1	0,01
9		3	2,5	0,49	27,0	265,1	2,5	0,06
10		3	10,0	0,54	34,5	110,5	1,2	0,85
11	Карбид кремния	0	1,0	0,47	30,5	167,3	1,5	0,25
12		0	2,5	разрушился при изготовлении				
13		0	10,0	разрушился при изготовлении				
14		3	1,0	0,48	28,0	174,7	1,4	0,41
15		3	2,5	0,49	29,0	270,6	2,9	0,02
16		3	10,0	0,53	32,0	190,0	2,0	0,03
17		5	1,0	0,48	29,0	232,7	2,4	0,03
18		5	2,5					
19		5	10,0	0,52	37,0	190,0	2,3	0,06
20	Аэросил	0	1,0	0,48	27,5	128,0	0,9	0,77
21		0	2,5	разрушился при изготовлении				
22		0	10,0	разрушился при изготовлении				

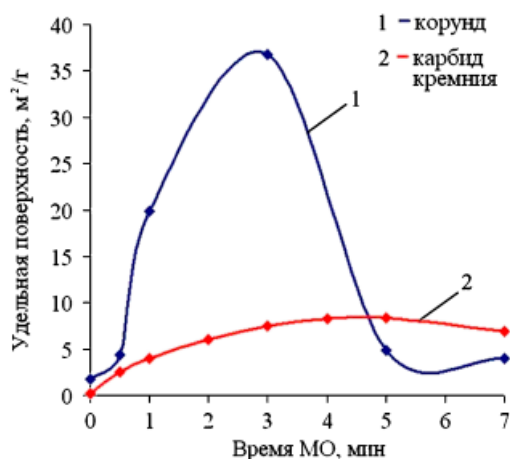


Рис. 1. Изменение удельной поверхности корунда и карбида кремния в зависимости от времени его механообработки

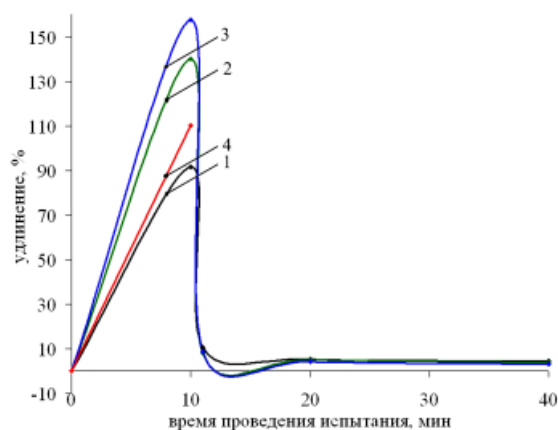


Рис. 2. Изменение остаточной деформации ППУ: 1 – исходный; модифицированные корундом (3 мин МО) ППУ: 2 – 1%; 3 – 2,5%; 4 – 10%

В ходе работы было установлено, что с увеличением содержания наполнителя в пенополиуретане, увеличивается плотность образцов за счет увеличения общей массы ППУ. Т.к. при большем содержании наполнителя в исходные компоненты добавлялось больше модификатора по массе, а процесс изготовления образцов проходит в замкнутой пресс-форме определенного размера и со строгим соотношением компонентов.

Также было отмечено, что наличие большинства наполнителей в структуре пены приводит к снижению предела прочности при разрыве (табл. 2) и даже произошло разрушение пенополиуретана при изготовлении. Это можно объяснить тем, что в полиуретан вводится либо крупные частицы наполнителей, либо большое количество мелкодисперсных частиц. Наличие каких-либо частиц приводит к снижению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера, либо препятствуют образованию связи, поперечных сшивок между ними. Но не все наполнители так воздействуют на свойства пенополиуретана. Например, у образцов ППУ, модифицированных наполнителями: корунд 1 и 3 мин МО с их содержанием 10 % и 1, 2,5 %; карбид кремния 3 и 5 мин МО с их содержанием 2,5, 10 % и 1, 10 % соответственно, наоборот увеличился предел прочности при разрыве.

Если проследить общую тенденцию по изменению удлинения при разрыве (табл. 1), то видно, что большинство исследованного мелкодисперсного керамического наполнителя увеличивают удлинение модифицированного пенополиуретана по сравнению с пенополиуретаном без наполнителей. Увеличение показателя удлинения должно в свою очередь привести к увеличению остаточной деформации и, следовательно, снижению количества циклических нагрузок на изделие из модифицированного ППУ, что приведет к относительно быстрому разрушению материала. Но в ходе исследований было выяснено, что при модифицировании ППУ некоторыми наполнителями, происходит увеличение показателя удлинения и одновременно снижается остаточная деформация в образце (рис. 2).

При модифицировании ППУ керамическими частицами происходит уменьшение показателя истирания, в некоторых случаях более чем в 60 раз. Используемые керамические наполнители (корунд, карбид кремния, аэросил) находят применение в других отраслях в качестве абразивов и поэтому они обладают повышенной прочностью, что сказывается на увеличении прочности модифицированного пенополиуретана.

Изменение свойств ППУ при введении керамических ультра- и наночастиц объясняется тем, что это приводит к уменьшению размера зерен полимера в структуре пены (рис. 3).

На электронной фотографии образца ППУ, модифицированного корундом (3 мин МО) в количестве 1 % (рис. 3, б) структура практически гомогенна, т.е. размер зерен полимера очень мал. Наполнитель выступает в качестве зародышей полимеризации в структуре пены, т.е. в ходе синтеза полиуретана на нанодисперсных частицах начинается образовываться полимер (рис. 4). При увеличении количества наполнителя происходит укрупнение частиц (рис. 3, в), т.к. при излишнем количестве и малых размерах керамических частиц происходит их слипание в массу, что приводит к укрупнению зерен

полимера и ухудшению физико-механических показателей. При изменении размера вводимых частиц также изменяется размер зерна полимера (рис. 3, г). Чем мельче частица, тем их больше содержится в навеске наполнителя, и они могут образовать больше центров полимеризации, что приводит к меньшему размеру зерна полимера.

Нанодисперсные частицы, как уже было сказано ранее, в структуре ППУ играют роль зародышей полимеризации, при этом частицу обволакивает полимер, образуя новую фазу. В качестве доказательства выступают данные РФА (рис. 5) и ДТА (рис. 6) анализа.

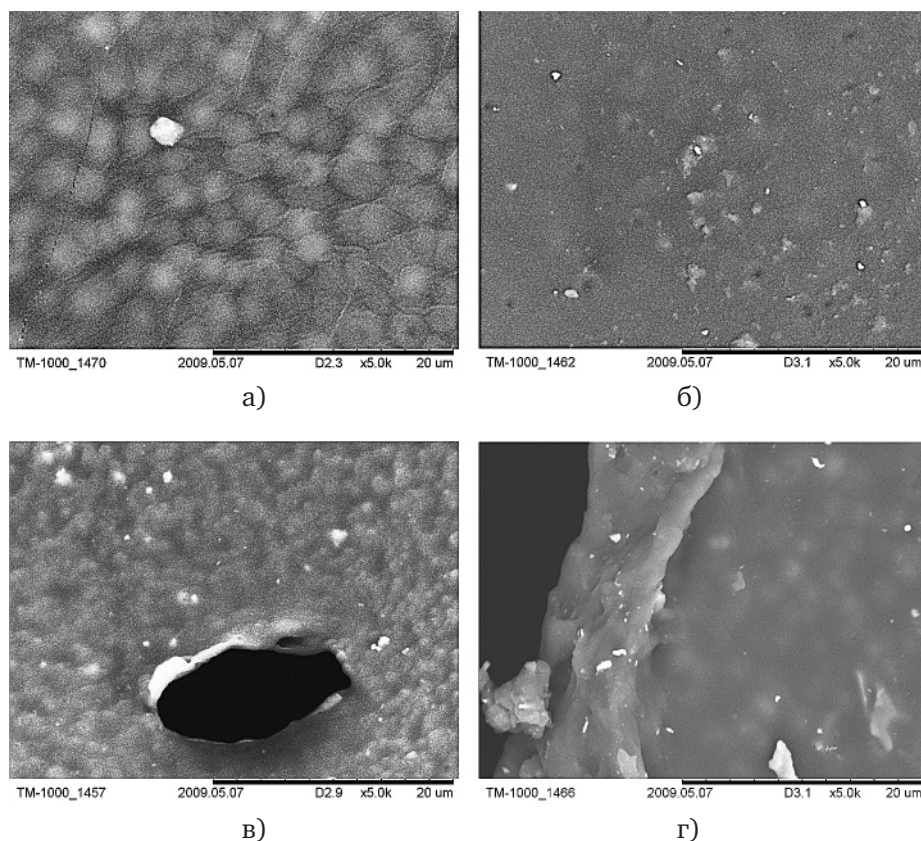


Рис. 3. Электронная фотография ППУ: а – исходного; б – модифицированного 1 % корунда (3 мин МО); в – модифицированного 10 % корунда (3 мин МО); г – модифицированного 10 % корунда (исх.)

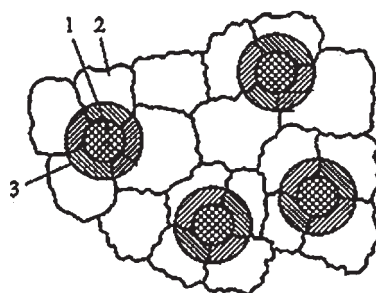


Рис. 4. Схема образования приповерхностной фазы полимера: 1 – частица наполнителя, 2 – аморфный полимер, 3 – приповерхностная фаза

Появление приповерхностной фазы (рис. 4) видно по данным РФА, из которых следует уменьшение интенсивности фазы исходного ППУ. Появление новой фазы в свою очередь способствует увеличению предела прочности при разрыве. Также образовавшуюся приповерхностную фазу хорошо видно и на ДТА. Происходит расширение пика тепловыделения и появление более четких маленьких пиков при температурах около 280 °C и 340 °C и исчезновение основного исходного ППУ (пик при температуре 320 °C).

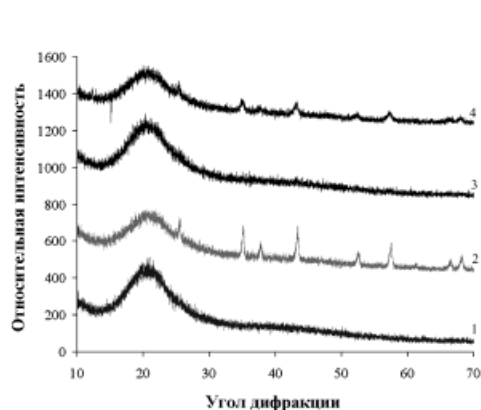


Рис. 5. РФА пенополиуретана:
1 – исходный ППУ; ППУ, модифициро-
ванный: 2 – корунд, исходный, 10 %;
3 – корунд, 3 мин МО, 1 %;
4 – корунд, 3 мин МО, 10 %

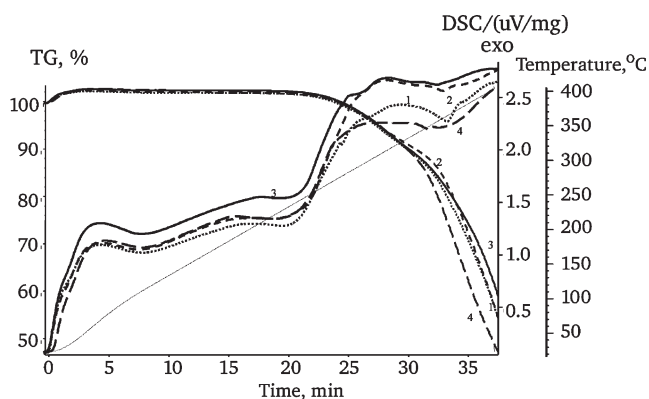


Рис. 6. ДТА пенополиуретана: 1 – исходный ППУ; мо-
дифицированный ППУ: 2 – корунд, исходный, 10 %;
3 – корунд, 3 мин МО, 1 %;
4 – корунд, 3 мин МО, 10 %

Выводы

Модифицирование пенополиуретана ультра- и нанодисперсными керамическими частицами приводит к уменьшению размера зерен полимера в структуре пены, что в свою очередь сказывается на свойствах: повышению стойкости к истиранию, снижению твердости, увеличению прочности при разрыве, снижению остаточной деформации при удлинении.

При увеличенных концентрациях наполнителя в пенополиуретан происходят обратные реакции, приводящие к укрупнению зерен полимера и ухудшению свойств модифицированного пенополиуретана.

Легким, прочным и износостойким можно считать модифицированный пенополиуретан, содержащий в качестве наполнителя 1 % корунда, обработанный в течении 3-х минут на мельнице АГО-2 и размер его частиц при этом соответствует 41 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов В. С. Полиуретановые технологии. – М.: «Полипринт», 2005. – № 2. – 28 с.
2. Антипов В. С. Полиуретановые технологии. – М.: «Полипринт», 2007. – № 2 (9). – 60 с.
3. Антипов В. С. Полиуретановые технологии. – М.: «Полипринт», 2008. – № 1 (14). – 64 с.
4. Аввакумов Е. Г. Патент РФ N975068. Планетарная мельница./Е. Г. Аввакумов, А. Р. Поткин, О. И. Самарин – Б. И., 1982. – № 435.
5. Серкин Ю. С. Техническое описание планетарной мельницы АГО-2. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2005. – 4 с.
6. Буянова Н. Е.. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов./Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Ю. А. Алабужев – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1978. – 74 с.
7. Паспорт Г62.773.080 ПС. Прибор переносной для измерения твердости резины по Шору А 2033 ТИР. – Иваново: ОАО «Точприбор», 2008. – 22 с.
8. ГОСТ 263–75. Резина метод определения твердости по Шору А – М.: Издательство стандартов, 1975. – 6 с.
9. Паспорт Г62.773.072 ПС. Машина для испытания текстильных материалов РТ-250М-2. – Иваново: УУЗ Минэнерго СССР, 1986. – 47 с.
10. ГОСТ 11721–78. Резина пористая. Методы определения упругопрочностных свойств при растяжении. Взамен ГОСТ 11721–66. – М.: Изд. стандартов, 1978.
11. ГОСТ 11012–69. Пластмассы. Методы испытания на абразивный износ. – М.: Издательство стандартов, 1969. – 7 с.
12. Андриюшкова О. В. Механохимия создания материалов с заданными свойствами / О. В. Андриюшкова, В. А. Полубояров, И. А. Паули, З. А. Коротаева. – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2007. – 361 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОДИСПЕРСНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ ПОЛИЭТИЛЕНА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

В.А. Полубояров¹, З.А. Коротаева¹, Т.Б. Белкова², А.И. Гончаров³,
А.С. Трофимова⁴, Г.Е. Селютин⁵

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²ЗАО УРАЛПЛАСТИК, г. Екатеринбург, Россия

³Новокузнецкий филиал-институт Кемеровского государственного университета, Россия

⁴ООО «Нефтехим», г. Томск, Россия

⁵Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Выделим основные факторы, обуславливающие структурирующую активность нанодисперсных порошков (НДП), для установления закономерностей направленного модифицирования материалов.

Присутствие дисперсной фазы в объеме полимера создает условия для его упрочнения, оказывая влияние на динамику дислокаций. В данном случае такой материал можно рассматривать как дисперсно-упрочненный композит. Рассмотрим вначале механизм упрочнения композитов, армированных дисперсными частицами. Под действием приложенного напряжения источники дислокаций образуют дислокационные петли, окружающие частицы. Число петель дислокаций n зависит от расстояния между частицами:

$$n = l_p \sigma / G_m |b^{\rightarrow}|, \quad (1)$$

где l_p – расстояние между частицами; σ – приложенное напряжение; G_m – модуль сдвига материала матрицы; $b^{\rightarrow}$ – вектор Бюргерса дислокации. Напряжение сдвига, действующего на частицу равно:

$$\tau = l_p \sigma^2 / G_m |b^{\rightarrow}|, \quad (2)$$

а предел текучести материала, упрочненного частицами, равен:

$$\sigma_T = (G_p G_m |b^{\rightarrow}| / l_p C)^{0,5}, \quad (3)$$

где G_p – модуль сдвига материала частицы; C – постоянная, характеризующая тип материала [Миркин Л. И. Физические основы прочности и пластичности (Введение в теорию дислокаций). М.: МГУ, 1968. 538 с.].

Итак, при модифицировании дисперсными частицами может быть достигнуто упрочнение композита – повышение предела текучести. Причем модуль сдвига материала частицы G_p должен превосходить модуль сдвига материала матрицы G_m , иначе упрочнения не произойдет. Если частица не смочена материалом, то тогда между материалом и частицей будет пузырь с модулем сдвига равным нулю, поэтому из формулы (3) видно, что предел текучести равен нулю и, следовательно, материал разупрочняется. Следовательно, основным моментом для упрочнения материалов дисперсными частицами является их смачиваемость.

Итак, для того, чтобы частицы модификатора могли изменять свойства материала, они должны смачиваться этим материалом. В противном случае эти частицы выступают в качестве дефектов структуры, ухудшающие свойства материала.

Известно [1], чтобы ультрадисперсные частицы могли изменять свойства материалов, в которые их вводят необходимо, чтобы НДП смачивались этим материалом.

Существуют две модели обуславливающие эффективность смачивания НДП. Первая связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием кривизны (размера наночастицы) [2].

Вторая связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием электрического поля (Тиллер) [3].

Причинами же возникновения поля могут являться т. н. электроконтактное взаимодействие и различные дефекты структуры механохимически обработанных порошков: заряды на поверхности частиц, сквозные нанопоры, которые являются повышенными

каналами проводимости, ион-радикалы и т.д. За основу была взята модель У. Тиллера, в которой анализируются особенности электрического поля, связанные со свойствами частиц. Им были получены оценки электростатического вклада для параметра смачивания подложки расплавом. При тесном контакте двух сред возникает разность потенциалов, равная разности уровней Ферми. При этом формируются два слоя электрических зарядов противоположного знака, расположенных по разным сторонам фазовой границы. Таким образом, граница раздела оказывается помещенной в некоторый эффективный конденсатор. Удельная энергия данного конденсатора рассматривалась У. Тиллером как отрицательный вклад в поверхностное натяжение.

Для смачиваемости вводимых в материал частиц можно также покрыть их поверхность веществами, совместимыми с материалом, в который они вводятся.

Таким образом, чтобы УДП могли модифицировать материалы, в которые они вводятся, они должны быть или очень малы, или должны быть заряжены, или их поверхность должна быть покрыта веществами, совместимыми с материалом, в который они вводятся.

Рассмотрим первую возможность и выясним, какого размера должны быть УДП, чтобы они легко смачивались любым материалом. Для этого рассмотрим работу [4]. Минимальный размер частиц, когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, равна одному нм (оценка Бацанова). Но частицы таких размеров, когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, в изолированном состоянии не могут быть твердыми. Поэтому частицы такого размера, попадая на любой материал, смачиваются с ним и энергия этого взаимодействия, превышает энергию химических связей. Таким образом, этот механизм работает, когда размер УДП находится в пределах 1–3 нм.

Средний размер частиц карборунда на самом деле после механической обработки составляет порядка 50 нм. То есть средний размер частиц больше, а результат модификации не хуже. Это связано с тем, что при механической обработке карборунда происходит разрыв химических связей и в объеме частиц карборунда накапливается заряд. Эти заряженные частицы согласно теории Тиллера хорошо смачиваются полимерами, образуя при этом новую приповерхностную фазу поляризованного полимера.

В случае, когда механической обработкой не удастся стабилизировать заряды в объеме частиц, как это происходит, например, при механообработке карбоната кальция, необходимо использовать метод покрытия их поверхности веществом, совместимым с материалом, в который они вводятся. Так, при совместной механической обработке карбоната кальция с полимером удастся полностью плакировать поверхность частиц карбоната кальция. А уже эти плакированные полимером частицы можно использовать для модификации полимера.

Для сплавов с малым размером частиц расчет по формуле (3) становится неверным. В этом случае напряжение сдвига, действующее на дисперсные частицы сферической формы размером d , определяется соотношением: $\tau = 2nG_m|b^{-1}|/d$, здесь предел текучести сплава обратно пропорционален размеру частиц:

$$\sigma_T = 2G_m|b^{-1}|/d, \quad (4)$$

а частицы действуют как препятствия, задерживающие движение дислокаций, то есть дислокационная петля велика по сравнению с расстоянием между частицами.

Таким образом, теория показывает, что предел текучести дисперсно-упрочненных сплавов, содержащих крупные частицы (размеры частиц более 0,1 мкм (100 нм)), зависит от прочности как матрицы, так и вещества частицы, а при малых размерах частиц прочность сплава прямо пропорциональна модулю сдвига матрицы и обратно пропорциональна размеру частиц (размеры частиц 0,001–0,03 мкм (1–30) нм) и не зависит от материала частиц.

Впервые полимерные нанокомпозиты (ПНК) на основе слоистого силиката – монтмориллонита и нейлона-6 получили в начале 90-х годов исследователи из Японии [5, 6]. Модуль упругости разработанных ПНК в 1,7 раз, а прочность в 1,4 раза превышали характеристики исходного нейлона-6. Такое существенное улучшение механических свойств сопровождалось уменьшением в 1,5 раза коэффициента теплового расширения, повышением температуры размягчения с 65 до 152 °С, что достигалось при содержании всего 4,7 масс. % наполнителя. Полученный материал был значительно легче традиционно используемых композитов с тем же комплексом механических и теплофизических характеристик, в которых содержание неорганической компоненты обычно составляет 20–30 масс. %. Эта же группа авторов обнаружила, что введение глинистых минералов в полимер приводит к значительному уменьшению коэффициента диффузии различных газов в полимерной матрице [7].

Модуль сдвига полимера всегда меньше модуля сдвига керамики, поэтому повышение предела текучести при модифицировании полимеров частицами керамики всегда обеспечено. Однако как видно из формулы (3) предел текучести можно увеличить, уменьшив расстояние между частицами. Это можно сделать, увеличив количество керамических частиц. Количество частиц можно увеличить двумя способами: увеличив количество керамики или уменьшить размеры частиц при той же массе керамики. Так как количество частиц из одного и того объема возрастает в 1000 раз, если размер частиц уменьшить в 10 раз, то расстояние между частицами также уменьшится в 1000 раз. Поэтому, если сейчас используются «мастербатчи» с размером керамических частиц порядка 1 мкм, то переход в нанобласть (размеры частиц меньше 0,1 мкм) должно привести к повышению предела текучести композита при существенно меньшей концентрации керамических частиц.

Механохимический способ получения «мастербатчей» наиболее пригоден для этих целей, так как позволяет одновременно в одной операции получать нанодисперсность керамических порошков, плакировать их для увеличения смачиваемости и в результате диспергирования увеличить смачиваемость частиц за счет появления зарядов на частицах [8].

Обычный ПЭВД отличается от СВМП тем, что ПЭВД имеет температуру плавления порядка 120 °С, а СВМП имеет примерно такую же температуру размягчения. Для исследований применялся ПЭВД базовой марки 15803–020 с плотностью 0,916 г/см³, с $M_w = 5 \cdot 10^4$ и характеристической вязкостью 1,0. Карборунд (SiC) с удельной поверхностью 6,7 м²/г (МЗ) получен с применением центробежно-планетарных мельниц и содержит частицы размером от 2000 до 100 нм.

В таблице приведены данные по влиянию модифицирования на показатель истирания композиций ПЭВД, полученные по ГОСТ 11012–69 Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ.

Из таблицы видно, что в отличие от СВМП количество введенного модификатора приводит к монотонному увеличению износостойкости и даже 20 % количество модификатора приводит к образцам, износостойкость которых в два раза хуже, чем у исходного СВМП.

Таблица 1

Влияние модифицирования на показатель истирания композиций ПЭВД

Образец	Плотность, г/см ³	Показатель истирания, мм ³ /м
ПЭВД 15803–020 (ПЭ)	0,9164	1,12
СВМПЭ	0,936	0,26
ПЭ + 1 % М2	0,926	0,85
ПЭ + 4 % М2	0,939	0,84
ПЭ + 7 % М2	0,964	0,78
ПЭ + 10 % М2	0,985	0,72
ПЭ + 15 % М2	1,017	0,55
ПЭ + 20 % М2	1,064	0,45
ПЭ + 1 % М3	0,924	1,37
ПЭ + 4 % М3	0,935	1,18
ПЭ + 7 % М3	0,966	0,98
ПЭ + 10 % М3	0,987	0,80
ПЭ + 15 % М3	1,019	0,62
ПЭ + 20 % М3	1,065	0,59

Опыты, проведенные с целью изучения влияния УДП на структуру меди показали, что введение УДП (SiC), полученного механической обработкой с веществом–протектором в медь в количестве 0,04 % масс. при температуре +1150 °С, также приводит к уменьшению размеров зерна (рис. 1 б), по сравнению с медью без УДП (рис. 1 а). Уменьшение же количества УДП до 0,004 % масс. приводит к еще большему измельчению зерна (рис. 1 в).

На Опытном заводе цветного литья (г. Новосибирск) проводились опытно-промышленные работы по получению медных наконечников для фурм кислородных конверторов

и электродов для плазмотронов методом литья с кристаллизацией под давлением с применением модификатора SiC, механохимически плакированного цирконием (50 % SiC + 50 % Zr), в количестве 0,05 % SiC по массе.

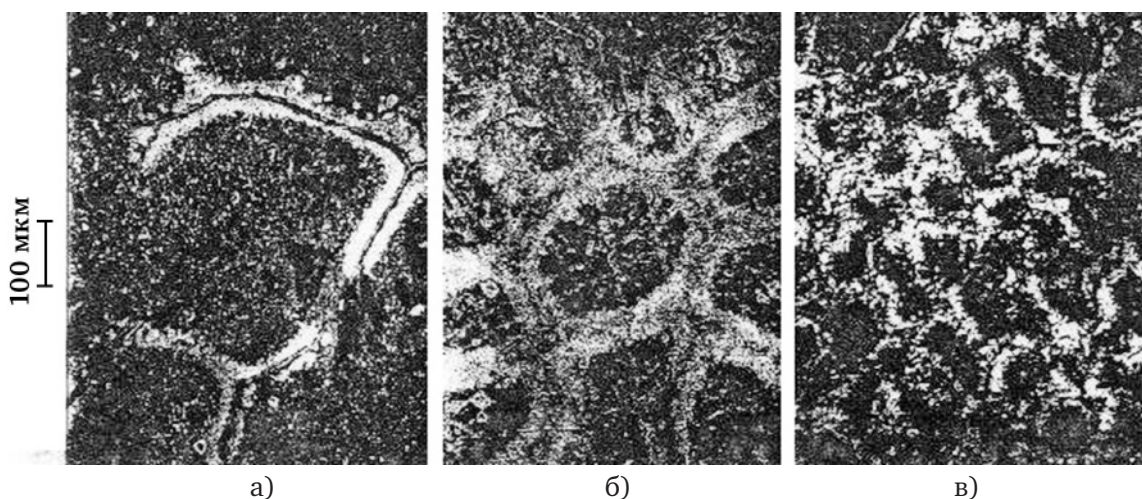


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки: а) немодифицированной меди; б) модифицированной 0,04 % масс. SiC; в) модифицированной 0,004 % масс. SiC

Аналогично меди немодифицированный полиэтилен состоит из крупных зерен (рис. 2 а).

Добавление модификатора в количестве 5 % SiC приводит к измельчению зерна полиэтилена до размеров порядка 0,3 мкм (рис. 2 б). А уменьшение количества модификатора до 0,1 % SiC приводит к измельчению зерна полиэтилена до размеров меньше 0,1 мкм (рис. 2 в).

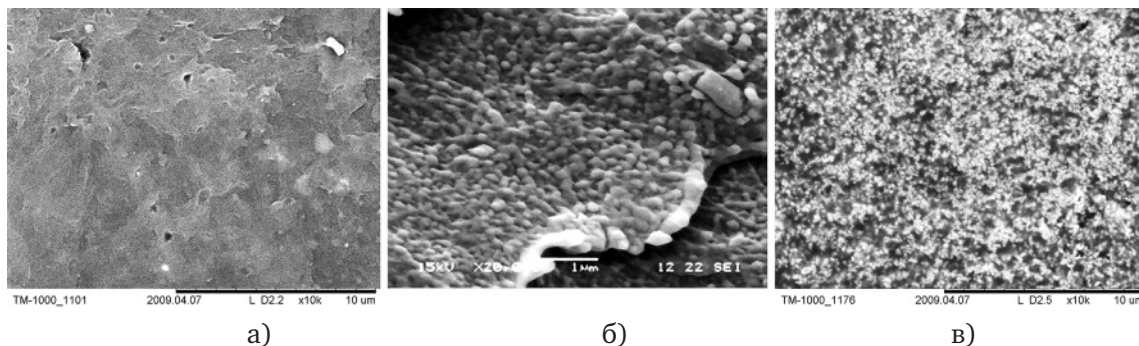


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов исходного (немодифицированного) полиэтилена, полученного экструзией (а), термическим прессованием (б) и термическим прессованием после модификации керамическими нанопорошками (в)

Измельчением зерна полимера можно объяснить увеличение его износостойкости. При этом газопроницаемость полиэтилена падает в 1,5 раза, а паропроницаемость в 1,7 раза.

Измельчением зерна полимера можно объяснить увеличение его плотности при введении в него даже сотых долей процента нанодобавок керамических частиц (табл. 2).

Таблица 2

Плотности образцов полиэтилена при его модификации

Образец	Модификатор	Смеситель	Плотность, г/см ³
Исходный полиэтилен (ПЭ)			0,927
ПЭ –32–20"	25 % TiO ₂	АГО-3	1,05
ПЭ –24–20"	5 % TiO ₂	АГО-3	0,966
ПЭ –61–20"	1 % TiO ₂	АГО-3	0,937
ПЭ –73–20"	0,01 % TiO ₂	АГО-3	0,927
ПЭ –30–20"	10 % SiO ₂	АГО-3	0,980
ПЭ –27–20"	5 % SiO ₂	АГО-3	0,952
ПЭ –65–20"	1 % SiO ₂	АГО-3	0,956
ПЭ –74–20"	0,01 % SiO ₂	АГО-3	0,929
ПЭ –23–20"	5 % CaCO ₃	АГО-3	0,957
ПЭ –289–20"	5 % Na-B	АГО-3	0,950

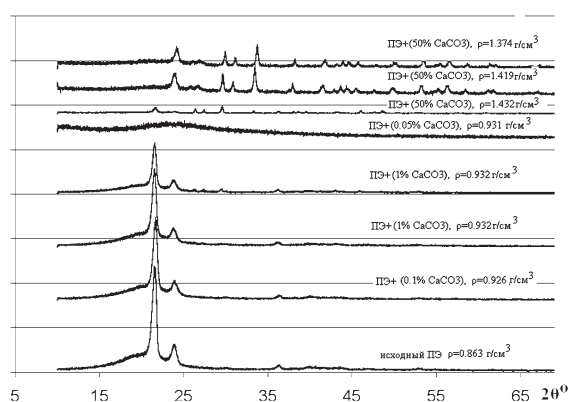


Рис. 3. Данные РФА модифицированных образцов полиэтилена

Из данных РФА следует, что введение керамических нанопорошков в полимер приводит к уменьшению его кристалличности. Если же достаточно гомогенно перемешать нанопорошок с полимером, то даже сотых долей процента нанопорошка достаточно для того, чтобы полностью исчезла кристалличность полимера.

Изменение кристалличности полимера при введении в него керамических частиц связано с появлением приповерхностной фазы вокруг частиц (рис. 4).

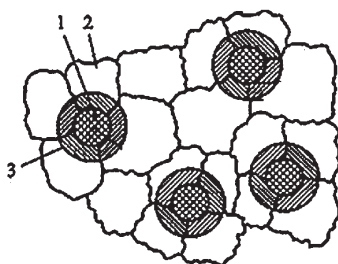


Рис. 4. Схема формирования структуры полимера при его наполнении модифицирующими керамическими частицами

1 – частица модификатора; 2 – частица полимера; 3 – поверхностный слой полимера на границе с модифицирующей частицей

Для доказательства появления новой фазы на рисунках 5 и 6 приведены данные ДТА. По данным ДТА, в исходном образце СВМПЭ наблюдается тепловой эффект при температуре 140 °С (рис. 5). Разложение ПЭ начинается при 460 °С. После введения в СВМПЭ ультрадисперсных порошков неорганических модификаторов наблюдаются дополнительный тепловой эффект в районе 400 °С (рис. 6), что и доказывает появление новой аморфной фазы, обладающей повышенной термической устойчивостью.

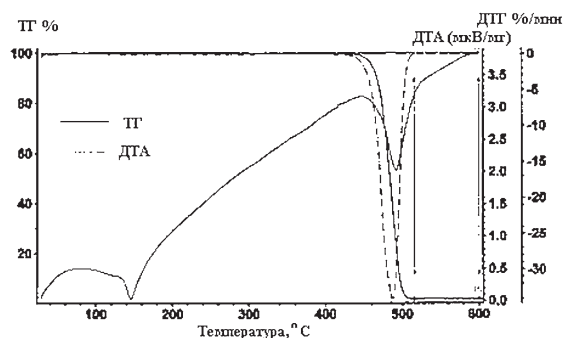


Рис. 5. Данные ДТА исходного полиэтилена

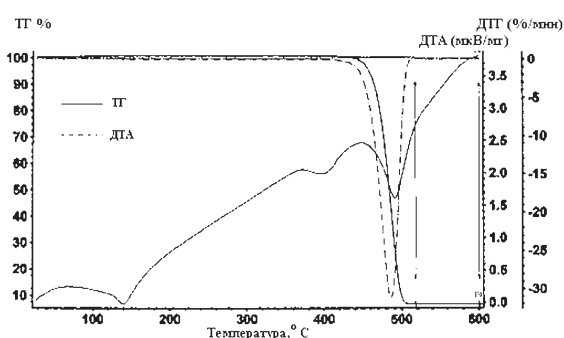


Рис. 6. Данные ДТА полиэтилена с 7% содержанием SiC

Выводы:

Таким образом, анализ влияния модификации твердых тел наночастицами показал, что при малых размерах частиц прочность сплава прямо пропорциональна модулю сдвига матрицы и обратно пропорциональна размеру частиц (размеры частиц 0,001–0,03 мкм (1–30 нм)) и не зависит от материала частиц. Модификация полиэтилена наночастицами приводит к измельчению зерна полимера, также как и модификация металлов. Обнаружено, что при модификации полиэтилена наночастицами образуется новая приповерхностная фаза полимера и разрушается его кристаллическая структура.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сабуров В. П., Черепанов А. Н., Жуков М. Ф., Галевский Г. В., Крушенко Г. Г., Борисов В. Т. Низкотемпературная плазма 12. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. -Новосибирск. – Сибирская издательская фирма РАН. – 1995. – 344 с.
2. Калинина А. П., Черепанов А. Н., Полубояров В. А., Коротаева З. А. Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах//Журнал физической химии. – 2001, Т. 75, № 2, С. 275–281.
3. Tiller W. A., Takanashi T. R. The electrostatic contribution in heterogeneous nucleation theory: pure liquids//Acta metallurgica. 1969, V. 17, № 4.
4. Бацанов С. С., Бокарев В. П. О пределе дробления кристаллов неорганических веществ//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – т. 16, № 9. – С. 1650–1652.
5. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.//Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam. J. Polym. Sci., Part A, 1993, V.31, P.983–986.
6. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.//One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid. J. Polym. Sci., Part A, 1993, V.31, P.1755–1758.
7. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.//Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. J. Polym. Sci., Part A, 1993, V.31, P. 2493–2498.
8. Андриюшкова О. В., Полубояров В. А., Паули И. А., Коротаева З. А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами. Новосибирск: изд-во НГТУ, 2007. 361 с.

МЕТОДОЛОГИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ ДВУХ- И ТРЕХФАЗНЫХ РЕАКТОРОВ С ПЕРЕМЕШИВАЮЩИМИ УСТРОЙСТВАМИ

В. Келлер ¹, Д.С. Москаленко ²

¹ ЕКАТО RMT GmbH, Германия

² ООО «ЭКАТО РУС», г. Москва, Россия

При гидрометаллургической обработке руд используются реакторы с перемешивающими устройствами. Основной задачей этих перемешивающих устройств является эффективное суспендирование твердого для того, чтобы исключить образование донного осадка в ходе продолжительной и непрерывной эксплуатации реактора. Однако перемешивающие устройства применяются не только для простого суспендирования (например, в процессе кристаллизации гидроокиси алюминия), но и аэрации пульп в трехфазных системах.

Суспендирование твердого подчиняется естественным законам. В зависимости от области применения и размеров емкости, под суспендированием может пониматься простое взмучивание или, при более строгих условиях, – гомогенизация состава пульпы в объеме реактора. Мощность перемешивающего устройства выбирается таким образом, чтобы превосходить суммарную мощность осаждения частиц твердого.

Как правило, для суспендирования применяются импеллеры с крыловым профилем лопаток, например, ЕКАТО VISCOPROP, поскольку они потребляют примерно в 2,3 раза меньшую мощность, чем открытые турбинные мешалки с прямыми лопатками. На слайдах сравниваются эпюры потоков, создаваемых различными типами импеллеров.

При суспендировании с аэрацией задача перемешивающего устройства усложняется, поскольку требуется не только поддерживать твердые частицы во взвешенном состоянии, но и распределять газ. Применение одних и тех же методов для расчета перемешивающих устройств в двухфазных и трехфазных реакторов является неверным. Это связано с тем, что при определенном содержании газа в реакторе наступает «захлебывание» импеллера, то есть потеря напорности и, как следствие, неэффективное суспендирование твердого. Показана зависимость потребляемой мощности от расхода подаваемого газа для разных типов импеллеров и даны рекомендации по конструктивному оформлению импеллера, который бы оптимально подходил для трехфазных реакторов.

При повышении температуры пульпы с целью интенсификации процесса, например при атмосферном выщелачивании, необходимо учитывать, что водяные пары насыщают пузырьки подаваемого газа и, тем самым, повышают общее содержание газа в реакторе. Установлено, что в диапазоне температур от +30 °С до +100 °С объем пузырьков подаваемого газа увеличивается на 85 %. Этот эффект оказывает существенное влияние на работу перемешивающего устройства, а также замедляет массопередачу в реакции. Конструкция перемешивающего устройства должна быть рассчитана таким образом, чтобы выдерживать моменты сил, которые начинают действовать на вал при подаче газа.

Предметом рассмотрения является также и конструкции диспергатора. Чтобы избежать заиливания сопел увеличивают скорость истечения газа. С другой стороны, при увеличении скорости истечения ускоряется износ сопел. Известна также проблема засорения сопел под действием статического давления при отключении подачи газа. В докладе рассмотрено несколько конструкций диспергаторов, описаны их преимущества и недостатки.

Задача проектирования перемешивающих устройств для реакторов, применяемых в гидрометаллургии, может быть очень сложной. Выбор импеллеров с учетом реальных условий эксплуатации позволяет оптимизировать капитальные и эксплуатационные затраты, а также повысить надежность установки. В некоторых случаях целесообразно применение пилотных установок, позволяющих разработать оптимальную конструкцию перемешивающего устройства и внутренних элементов емкости, а затем довести разработку до промышленного масштаба. Научно-исследовательский центр ЕКАТО RMT GmbH продолжает свою работу в области изучения сложных процессов, связанных с перемешиванием различных сред.

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ – СПУТНИКИ СВИНЦА, ЦИНКА: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД

Г.Л. Пашков, А.Н. Кокорина

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

В статье обсуждаются некоторые технологические аспекты свинцово-цинкового производства (из серии «не могу молчать») и данные по распределению рассеянных элементов при обогащении полиметаллических руд и металлургической переработке свинцовых и цинковых сульфидных концентратов.

Рассеянные элементы (индий, таллий, селен, теллур, германий, рений, галлий, висмут, кадмий, ванадий) имеют две формы нахождения в природе: концентрация в виде собственных минералов (без рудопроявлений) и рассеяние в чужих минералах. Имеют изоморфизм к свинцу, цинку, никелю, меди и олову.

Современное производство рассеянных элементов – это сложное и при этом удачное сопряжение и сочетание различных процессов пиро-, электро-, и гидрометаллургии. Такую комбинированную технологию называют экстрактивной металлургией. В экстрактивной металлургии каждый процесс решает свои заданные и определенные задачи: основные (извлечение, разделение, обогащение, рафинирование и др.) и вспомогательные (шихтование, рецикл, корректировка физико-механических характеристик и др.).

Для меня сегодня на первом месте не уровень состояния технологии рассеянных элементов (потенциал ее достаточно высокий), а сырьевая проблема. Трехуровневая проблема:

- сокращение объема производства базовых металлов (свинца, цинка, меди) из рудного сырья;
- снижение концентрации рассеянных металлов в концентратах;
- (самое грустное) новые технологические схемы производства цветных металлов вносят «беспрецедентные» волны сокращения сырьевой базы – коллекторов рассеянных элементов.

1. О сырьевой базе производства свинца и цинка (источник рассеянных элементов)

В последние годы состояние сырьевой базы свинца и цинка в России резко ухудшилось. При вполне удовлетворительной обеспеченности действующих предприятий разведанными запасами (20–50 лет) обеспеченность вскрытыми запасами составляет 5–7 лет. Низкая обеспеченность объясняется отсутствием средств на вскрытие нижних перспективных горизонтов и проведение геологоразведочных работ. На обогащательных фабриках получают свинцовые и цинковые концентраты, которые отправляются на переработку: 20% в Казахстан и Узбекистан, 40% – в дальнее зарубежье, 40% концентратов перерабатывают на заводах «Электроцинк» (г. Владикавказ) и Челябинском цинковом заводе.

Укрупненная геолого-экономическая переоценка (ЦНИГРИ) показывает, что в России нерентабельными являются 81,6% запасов свинца и 63,3% цинка, в том числе по разрабатываемым месторождениям – 14,3% запасов свинца и 2,1% – цинка, а по неразрабатываемым – соответственно, 88,2 и 72,5%. Рентабельность запасов месторождений свинца и цинка может быть поднята только при условии строительства крупных горно-металлургических объектов с полным циклом переработки на месте.

Доля России по мировым запасам металлов составляет: свинец – 34,4%, цинк – 48,4%. Уместно отметить, что их содержание в разрабатываемых месторождениях в 2,0–2,5 раза ниже, по сравнению с зарубежными. Доля запасов, приходящихся на эксплуатируемые месторождения довольно низкая: цинк – 16,6%, свинец – 8,8%.

В Сибири числится в госрезерве порядка 75% полиметаллических руд от разведанных запасов на территории Российской Федерации, основные запасы которых сосредоточены в неосвоенных районах с неблагоприятными горнотехническими условиями ведения работ.

Основные запасы руд сосредоточены в рудах Горевского, Озерного и Холодненского месторождений. На долю их приходится 67,1 % от всех запасов свинца категории А + В + С₁.

На Озерном месторождении, после нескольких лет консервации, возобновилось строительство горно-обогатительного комбината. Строительство ведется крайне медленно из-за отсутствия средств. В ближайшие годы не предусмотрено строительство рудника на Холодинском месторождении, так как оно находится в охранной зоне озера Байкал (в 6,5 км от берега озера в северо-восточном направлении).

Месторождения свинцово-цинковых руд, стоящие на учете Роскомметаллургии и Государственном балансе при их вовлечении в отработку позволят увеличить производство этих металлов до масштабов, необходимых для удовлетворения потребности на внутреннем рынке России и частичной их продажи за рубежом. Однако освоение этих запасов потребует больших капитальных вложений как для реконструкции действующих производств, так и для вовлечения новых предприятий в эксплуатацию. Отсутствие госбюджетных вложений в свинцово-цинковую подотрасль в настоящее время еще больше увеличивает разрыв между добычей руды, выпуском свинца и цинка и потребностью России в этих металлах, ставит развитие этой подотрасли в еще большую зависимость от иностранных инвестиций.

К узким местам в развитии свинцово-цинковой подотрасли следует отнести:

- отставание заделного строительства горнорудных и обогатительных мощностей, что в значительной мере ведет к отставанию рудной базы;
- отсутствие централизованных капиталовложений, материальных и трудовых ресурсов приводит к долгострою даже небольших рудников;
- непропорциональным соотношением роста цен на товарную продукцию горно-металлургического производства по сравнению с ценами на топливо, материалы и оборудование, не создавая необходимой величины прибыли для нормальной рентабельности к производственным фондам будущих предприятий.

Повышение эффективности при освоении новых месторождений возможно только при пересмотре кондиций в сторону их ужесточения, снижения капитальных вложений за счет применения в строительстве унифицированных мобильных сборно-разборных зданий и сооружений, а также применением высокопроизводительного горношахтного оборудования.

Вопрос размещения металлургического завода по переработке свинцовых и цинковых концентратов на территориях, расположенных за Уралом, в том числе в Красноярском крае, стоит особо остро и должен решаться на федеральном уровне.

Основные фонды действующих предприятий, которые эксплуатируются десятки лет, морально и физически устарели, требуют больших затрат на поддержание их в рабочем состоянии, что также определяет значительные материальные затраты на производство продукции и невысокую производительность труда.

2. Обогащение руд (начальный этап технологии рассеянных элементов)

Схемы обогащения свинцово-цинковых руд так же различны, как разнообразны они по морфологическим признакам. Практически нет двух обогатительных фабрик с точно идентичной технологической схемой. Но всегда они характеризуются двумя способами обогащения: прямой селективной флотацией или коллективной флотацией с последующей селекцией коллективного концентрата. Схема предусматривает выделение медного, пиритного и баритного концентратов для некоторых полиметаллических руд. Морфология месторождений полиметаллических руд разнообразна и преобладает форма сложных залежей среди порфиров, сланцев и известняков. Первичные колчеданные руды этих месторождений состоят из сфалерита, галенита, пирита, халькопирита и тетраэдрита. Содержание цинковых и свинцовых минералов в верхних и нижних горизонтах месторождений полиметаллических руд обычно неодинаково: верхние – более богаты галенитом, а нижние – цинковой обманкой.

С целью получения кондиционных концентратов промпродукты обогащения подвергают неоднократным переочисткам и доводке, после чего присоединяют к одному из полиметаллических (относительно) концентратов или разассигновывают по нескольким концентратам. При этом часть ценных компонентов теряется с хвостами, а извлечение ценных компонентов из разноименных концентратов почти на всех обогатительных фабриках приводит к значительному удорожанию производства этих компонентов, по сравнению с получением из одноименных концентратов. Так, извлечение свинца из медных концентратов по эксплуатационным затратам выше вдвое, а по капитальным вложениям

в четыре раза, чем из свинцовых; превышение аналогичных затрат на получение свинца из цинковых концентратов составляет, соответственно, 15 и 10%, цинка из свинцовых концентратов дороже в три и в два с половиной раза, чем из цинковых; превышение затрат на извлечение цинка из медных концентратов составляет 4 и 3,5 раза.

Выделение промежуточных продуктов обогащения из цикла флотации и организация отдельной их переработки с более высокими, чем в обогащении показателями, является одним из существенных резервов повышения сквозного извлечения металлов, в том числе, рассеянных элементов и комплексности использования сырья. Селективные концентраты могут быть переработаны по существующим технологиям с минимальным развитием производства попутной продукции, а коллективные промпродукты – гидрометаллургическими или комбинированными методами с максимальным извлечением всех ценных компонентов. В отдельных случаях целесообразно, с целью максимального извлечения ценных компонентов на стадии обогащения, «заглубление» технологии с последующей доводкой некондиционных компонентов гидрометаллургическим методом.

В таблицах 1 и 2 представлены обобщенные данные по распределению свинца, цинка, меди и рассеянных элементов при обогащении полиметаллических (коллективная флотация – селекция коллективного концентрата) и свинцово-цинковых руд (селективная флотация)

Таблица 1

Распределение металлов при обогащении полиметаллических руд

Элемент	Содержание					
	Руда	Концентраты				Хвосты
		свинцовый	цинковый	медный	пиритный	
Свинец, %	1,0–2,5	46–55	1,3–1,8	1,3–1,8	0,2–0,3	0,10–0,12
Цинк, %	4–8	9–12	50–56	9–10	1,0–1,2	0,5–0,6
Медь, %	1,5–2,5	2,0–2,5	1,4–1,6	22–25	0,3–0,4	0,06–0,17
Индий, г/т	1–2	1–2	2–5	1–5	1–2	1–2
Таллий, г/т	2–3	10–30	1–5	1–2	2–5	1–2
Селен, г/т	10–50	75–400	30–70	50–100	30–50	10–60
Теллур, г/т	5–20	20–60	15–30	20–60	10–20	3–5
Галлий, г/т	10–20	1–5	5–60	1–5	1–5	5–15
Германий, г/т	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Рений, г/т	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Кадмий, %	0,02–0,04	0,03–0,07	0,18–0,25	0,03–0,04	0,005–0,01	0,002–0,003
Висмут, г/т	1–10	20–100	2–3	5–10	2–5	50–60
Серебро, г/т	10–40	100–500	50–60	100–250	15–20	3–4
Золото, г/т	0,3–0,5	0,6–0,8	0,5–0,7	0,3–2,0	0,3–0,6	0,1–0,2

Элемент	Извлечение в концентрат, %				Потери с хвостами, %
	свинцовый	цинковый	медный	пиритный	
Свинец	63–85	7–15	5–14	1–2	3,5–6,5
Цинк	2,5–4,5	78–83	6–12	1,1–1,3	5–6
Медь	1,5–5,5	7–12	78–86	1,5–2,0	3,5–5,0
Индий	1–4	20–35	10–20	1–3	40–60
Таллий	15–20	10–20	3–5	10–15	50–70
Селен	20–30	10–15	5–10	5–15	40–60
Теллур	20–35	10–15	15–20	10–15	20–30
Галлий	1–2	5–20	1–5	5–15	55–85
Германий	1,0	2,0	1,0–3,0	1,0	95–98
Рений	2,0	1,0	2,0	1,0	5–10
Кадмий	3–5	75–80	5–10	2–3	5–10
Висмут	50–80	3–5	3–5	1–3	15–25
Серебро	20–50	10–15	20–50	3–5	5–10
Золото	2–10	15–20	40–50	10–15	15–25

Таблица 2

Распределение металлов при обогащении сульфидных свинцово-цинковых руд по схеме селективной флотации (с выделением пиритного концентрата)

Элемент	Содержание				
	Руда	Концентраты			Хвосты
		свинцовый	цинковый	пиритный	
Свинец, %	0,7–3,5	45–76	0,5–2,0	0,2–0,5	0,1–0,3
Цинк, %	1,7–6,5	4–12	45–57	1,9–4,5	0,3–0,9
Медь, %	0,06–1,5	0,1–1,5	0,1–1,1	0,05–0,1	0,05
Индий, г/т	1–50	3–10	50–400	5–8	1–5
Таллий, г/т	2–20	5–70	2–20	3–20	1–20
Селен, г/т	1–30	20–400	5–30	2–10	1–10
Теллур, г/т	1–2	5–25	2–5	1–2	1–2
Галлий, г/т	6–10	1–3	2–60	2–5	6–8
Германий, г/т	5–14	5–10	5–10	5–10	5–10
Рений, г/т	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Кадмий, %	0,006–0,035	0,02–0,07	0,06–0,30	0,01–0,02	0,002–0,006
Висмут, г/т	1–30	50–600	5–20	1–5	1–3
Серебро, г/т	20–100	40–2000	40–1000	20–40	5–10
Золото, г/т	0,1–2	1–20	0,2–2	0,3–10	0,1–0,2

Элемент	Извлечение в концентрат, %			Потери с хвостами, %
	свинцовый	цинковый	пиритный	
Свинец	75–88	3,5–7,0	1–3	6–17
Цинк	4–10	70–85	5–10	8–15
Медь	10–15	2–10	2–10	30–80
Индий	2–3	50–60	3–5	30–45
Таллий	20–25	5–10	10–20	50–75
Селен	30–60	7–15	2–8	30–50
Теллур	10–40	10–20	5–20	30–70
Галлий	1–2	5–40	3–5	50–90
Германий	1–2	5–10	5–10	80–95
Рений	–	–	–	98–100
Кадмий	5–10	65–80	3–5	10–25
Висмут	50–70	3–5	3–5	20–45
Серебро	60–80	10–15	5–10	5–15
Золото	10–60	3–10	15–50	10–60

Следует отметить, что потери редких и рассеянных элементов с хвостами обогащения находятся на уровне, %: индия 30–60, таллия 50–75, селена 30–60, теллура 20–70, несколько ниже для висмута 15–45, кадмия 5–25, но очень значительные для галлия 50–90, германия 80–98 и рения 95–100. Следовательно, для последних трех элементов концентраты, получаемые при обогащении полиметаллических и свинцово-цинковых руд, не могут являться значительными сырьевыми ресурсами их производства. Необходимо отметить, что достижения в совершенствовании технологии флотационного обогащения сульфидных свинцово-цинковых и полиметаллических руд мало отражаются на повышении показателей извлечения редких и рассеянных элементов в концентраты.

Отсутствие на отдельных фабриках пиритной флотации приводит к безвозвратной потере с хвостами серы и почти 90 % содержащегося в рудах железа. Зарубежные предприятия стремятся использовать содержащиеся в полиметаллических рудах пирит и пирротин, из которых утилизируется сера для производства серной кислоты. Не располагая такими богатыми ресурсами железных руд, зарубежные страны рассматривают огарки в качестве ценного сырья для получения черных металлов. В пиритный концентрат переходит 30–40 % индия, 60–80 % таллия, 80–90 % селена, 85–90 % теллура, 25–35 % кадмия. Таким образом, пиритные концентраты, направляемые на производство серной кислоты, являются ценным комплексным сырьем, содержащим наряду с серой и железом, редкие и рассеянные элементы, благородные металлы.

3. Металлургия свинца и цинка (поведение рассеянных элементов)

Металлургический комплекс – это взаимообусловленное сочетание технологических процессов разделения, концентрирования и извлечения цветных, редких и благородных металлов при комплексной переработке минерального и вторичного сырья с утилизацией отходов производства. Металлургический комплекс всегда привлекателен, когда он замкнутый, – все промежуточные продукты производства перерабатываются в своем цикле.

Изучение металлургии можно подразделить на две основные области: изучение физико-химических основ, куда входят термодинамика, химическая кинетика, и диффузия или изучение химико-технологических процессов, то есть, взаимодействие вышеуказанных понятий с физическими явлениями переноса количества массы, тепла и движения в агрегатах, аппаратах и реакторах. В настоящее время все понимают, что металлургические агрегаты поддаются систематическому анализу и моделированию, что позволяет переносить результаты лабораторных и стендовых опытов на промышленные условия. Например, изучение окисления сульфидов должно проводиться в строго определенных условиях потока массы с тем, чтобы можно было осуществить надежную корреляцию и привязать полученные лабораторные результаты к реактору (печи) кипящего слоя или плазменного окисления.

Обычно бывают две стадии при разработке металлургических процессов. Первая стадия «лабораторная (пилотная) опытная установка» определяет техническую возможность осуществления процесса и дает предварительную оценку его экономических возможностей. Вторая стадия «полупромышленная установка» предназначена для того, чтобы подтвердить экономическую целесообразность процесса и выдать «рыночную» продукцию для потребителей.

Рациональная методология металлургического эксперимента – залог успеха в проектных решениях по созданию новых мощностей, сокращения сроков пуско-наладочных работ и освоения производства.

Электротермические процессы пирометаллургии свинца являются сложными, многостадийными и громоздкими процессами, экологически опасными, с тяжелыми условиями труда. К другим технико-экономическим недостаткам следует отнести: необходимость высокого содержания свинца в исходном сырье – концентратах (не менее 30 %), недостаточно высокое извлечение свинца (на передовых компаниях составляет 91–93 %), капиталоемкость систем пылегазоочистки и дополнительные затраты на самостоятельную и сложную переработку и утилизацию сернистых газов и шлаков.

Традиционная схема переработки свинцового рудного и вторичного свинцового сырья – агломерация-плавка в шахтных печах (стандартных или Imperial Smelting). Промышленно реализованы новые технологии:

- КИВЦЭТ: заводы в Portovesme (Италия) и Teck Cominco Metals Ltd s (Канада); (шихта содержит до 30–70 % свинцовых кеков цинковых заводов);
- Kaldor-печь, конвектор с верхним дутьем (TBRC): работают три реактора: на заводе Boliden»s Ronskor (Швеция), конвектор 13 м³ в Иране и печь Калдо в Китае (выплавка 50000 т/год свинца);
- QSL-конвектор: работают две печи QSL – в Stolberg (Германия) и Onsan (Корея);
- TSL-технология: плавка с погружной вертикальной фурмой (top submerged lance), первоначально называлась Sirosmelt.

Гинцветметом предложена двухступенчатая технология переработки сульфидных свинцовых концентратов, получаемых из руд Горевского месторождения (Красноярский край), и батарейной аккумуляторной пасты. В этом проекте на первой стадии проводят плавку в печи Ausmelt, а на второй – обеднение богатых плавильных шлаков в электротермической печи с получением черного свинцово-сурьмянистого сплава и вторичного шлака, содержащего, %: 1,0–1,5 Pb и 7,0–9,0 Zn. В дальнейшем предполагается доизвлечение из этого шлака цинка и свинца фьюмингованием в печи Ausmelt.

Гидрометаллургический метод переработки сульфидных свинцовых руд затрудняется невысокими скоростями разложения галенита и низкой растворимостью сульфата свинца. В настоящее время он не реализован в промышленности; отсутствуют и перспективные разработки, способные составить конкуренцию пирометаллургическим схемам.

Нитратные растворы являются одной из немногих сред, позволяющих получать высокие концентрации свинца в водной фазе, а азотная кислота представляет собой эффективный окислитель сульфидов металлов. Однако, при этом значительная часть серы окисляется до сульфата, что серьезно усложняет технологию, в особенности свинцовых продуктов.

Институтом химии химической технологии СО РАН разработаны рекомендации к технологическому регламенту гидрометаллургической схемы (рисунок) комплексной переработки сульфидных свинцовых концентратов.

Выщелачивание сульфидного свинцового концентрата осуществляется раствором нитрата железа (III) при температуре 15–20°C и концентрации азотной кислоты 2–5 г/л. Количество железа (III) в растворе составляет 100–120% от теоретически необходимого. Для очистки раствора и регенерации солей железа (III) используется способ высокотемпературного разложения нитрата железа. После нагревания в автоклаве при 150°C (без отвода выделяющихся N_xO_y) концентрация железа уменьшается с 40–50 до 0,1–0,2 г/л. Железо осаждается в виде гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в хорошо фильтруемый осадок. При выводе из системы нитрозных газов получают азотную кислоту, которая вместе с гематитом используется для приготовления нитрата железа, возвращаемого на выщелачивание. Из твердого остатка выщелачивания концентрата по известным технологиям (флотация, сорбция) получают элементную серу, цинковый концентрат и металл Доре. После цементационной очистки от примесей (Cu, Bi, Sb и др.), на свинцовых гранулах раствор нитрата свинца поступает на электроэкстракцию и/или на получение различных соединений свинца (кроны, сурик, глет и др.). В нитратный раствор свинца при выщелачивании переходит более 90% висмута, индия, кадмия, таллия.

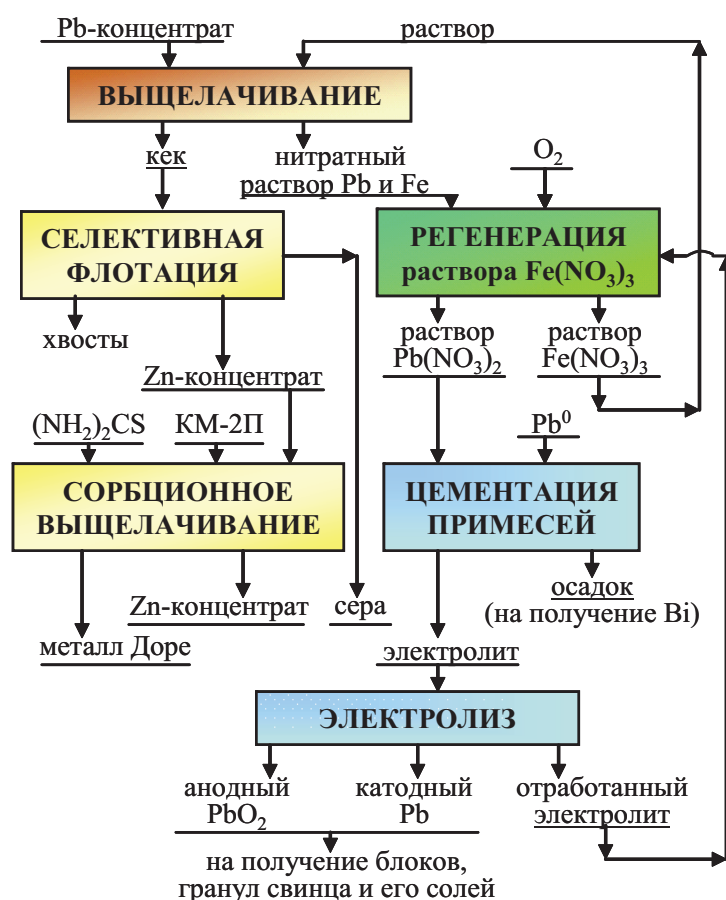


Рис.1. Гидрометаллургическая схема переработки сульфидных свинцовых концентратов

В таблице 3 представлены обобщенные данные по распределению редких металлов в свинцовом производстве. При стандартной схеме – агломерирующем обжиге свинцовой шихты (смеси концентратов, оборотных агломерата и пылей, свинцовых кеков цинкового производства, флюсов др.) в пыли переходит основное количество таллия – 60–70%, значительная часть селена – 30–40%, германия – 35–40%, кадмия – 38–42%. В агломерате практически полностью остаются висмут – 95–97%, галлий – 94–95%, большая доля теллура – 80–90% и индия – 65–70%. Распределение элементов при агломерации во многом определяется содержанием в шихте хлоридов.

Таблица 3

**Распределение редких и рассеянных элементов при переработке
свинцовых концентратов**

Передел	Продукт	Распределение, % (от загруженного на передел)						
		In	Tl	Se	Te	Cd	Bi	Ga/Ge
Агломерирующий обжиг	Агломерат	65–70	30–40	55–65	80–90	58–62	95–97	95/65
	Пыль	30–35	60–70	35–45	10–20	38–42	3–5	5/35
Шахтная плавка агломерата	Свинец черновой	30–35	4–5	25–30	30–35	3–4	78–82	–
	Штейн	25–30	2–3	22–24	25–28	3–5	4–6	–
	Пыль	30–40	80–85	25–50	20–25	82–87	8–10	–/20
	Шлак	10–15	3–7	3–4	20–22	5–10	5–6	100/80
Фьюмингование шлака	Возгоны	40–50	20–25	10–20	10–15	20–30	5–10	20/40
	Шлак	50–60	75–80	80–90	85–90	70–80	90–95	80/60
Конвертирование штейна	Медь черновая	20–30	10–15	55–60	40–45	10–15	40–50	–
	Пыль	30–40	10–15	20–30	15–20	60–65	20–30	–
	Шлак	40–50	75–85	15–25	40–45	20–30	35–40	–
Непрерывное обезмеживание свинца	Свинец	55–60	70–75	60–65	90–92	60–70	90–94	–
	Штейн	30–40	5–7	28–35	5–6	5–6	5–8	–
	Пыль	2–3	15–20	7–10	2–3	10–20	1	–
	Шлак	5–8	5–10	1–2	1–2	–	1–2	–
Рафинирование черного свинца	Шликеры	30–35	80–85	25–30	7–8	–	12–19	–
	Теллуровый плав	–	–	15–20	75–80	–	–	–
	Антимонат натрия	–	–	–	–	–	–	–
	Арсенат кальция	–	15–20	20–30	3–5	–	–	–
	Висмутистый свинец	5–10	–	–	2–3	–	60–70	–
	Серебристая пена	60–70	–	20–40	10–15	–	10–15	–
	Товарный свинец	–	–	–	–	–	–	–

При шахтной плавке агломерата в свинцовую пыль извлекается (от загруженного на передел) до 80–85 % таллия и кадмия, 40–50 % селена и 20–25 % теллура. В черновой свинец переходит 78–82 % висмута, 25–30 % селена, до 30–35 % теллура и индия. Галлий практически полностью остается в шлаке, куда также переходит и до 80 % германия.

Значительный переход в шлак наблюдается и для теллура – 20–22 %. Распределение элементов в полиметаллический штейн составляет %: теллура 25–28, селена 22–24, индия 25–30, а таллия, кадмия, висмута в пределах 2–6.

Значительный переход индия в полиметаллический штейн, а далее в черновую медь и конвертерную пыль объясняется высоким содержанием меди в свинцовой шихте. Влияние на повышение содержания индия в продуктах конвертирования штейна оказало освоение промышленной установки непрерывного обезмеживания черного свинца, что определило сокращение выхода шликеров, поступающих на шахтную плавку, и увеличение выхода штейна, направляемого на конвертирование. Необходимо отметить достаточно высокую степень вывода из свинцового производства селена и теллура с черновой медью. В последующем, при ее переработке на медеплавильном и медеэлектролитном заводах селен и теллур частично возвращаются на комбинат со свинцовой пылью и шламами этих производств.

В процессе рафинирования черного свинца на первой операции – непрерывном обезмеживании, наблюдается следующее распределение элементов по продуктам: теллур и висмут на 90–94 % переходят в свинец, а селен и индий в свинец – 45–55 % и штейн – 30–40 %.

На последующей стадии – ликвационном обезмеживании чернового свинца – большая часть оставшегося индия, селена и теллура переходит в виде интерметаллидов с мышьяком, сурьмой и медью в медные шликеры, являющиеся оборотными полупродуктами свинцового производства. После обезмеживания черновой свинец подвергают обестеллурированию, щелочному рафинированию от мышьяка, сурьмы и олова, обессеребрению, обесвисмучиванию и качественному щелочному рафинированию.

Каждая из перечисленных операций сопровождается образованием съёмов – целевых полупродуктов, которые перерабатываются в отдельном технологическом цикле с возвратом в последующем свинецсодержащих оборотных полупродуктов на переделы свинцового производства. Теллур концентрируется в теллуrowом плаве, содержащем 15–20 % теллура и 1–2 % селена, а висмут в висмутовых дроссах (богатых) – 5–8 % висмута. Извлечение в одноименные продукты при рафинировании свинца от общей загрузки на передел составляет, %: теллура 50–70, а висмута 60–75.

В целом по свинцовому производству редкие и рассеянные элементы распределяются следующим образом: в пыли переходит до 80–85 % кадмия и таллия, 50–60 % селена, 45–50 % индия, 28–30 % теллура, 10–15 % висмута; в отвальный шлак (после фьюмингования) – 40–70 % галлия и германия, 8–12 % индия, селена, таллия, 2–3 % теллура, 1–2 % висмута. В полупродукты переходят: в черновую медь при конвертировании полиметаллического штейна – селена 25–30 %, теллура 17–20 %, индия 10–20 %; висмутистый свинец – висмута 70–80 %, теллуrowый концентрат – теллура 43–46 %. Таким образом, коллекторами редких и рассеянных элементов в свинцовом производстве являются свинцовые пыли, теллуrowый плав и висмутовые дроссы.

Процесс переработки сульфидных цинковых концентратов складывается из следующих основных стадий: обжиг концентратов с утилизацией отходящего сернистого газа в виде серной кислоты, выщелачивание полученного огарка отработанным электролитом, очистка цинковых растворов от примесей и электролитическое осаждение цинка с последующей плавкой катодного цинка. В таблице 4 представлены обобщенные данные по распределению редких и рассеянных элементов по продуктам цинкового производства.

При окислительном обжиге сульфидного концентрата в кипящем слое, в зависимости от гранулометрической характеристики концентрата и газодинамических параметров, выход пылей, улавливаемых вне обжиговой печи, составляет 30–40 %. В электрофильтрах улавливается 45–55 % селена, остальное его количество распределяется между огарком (25–30 %) и шламами системы мокрой пылегазоочистки (20–25 %). Основная часть ин-

Таблица 4

Распределение редких и рассеянных элементов при переработке цинковых концентратов

Передел	Продукт	Распределение, % (от загруженного на передел)							
		In	Tl	Se	Te	Cd	Bi	Ga	Ge
Обжиг концентратов	Огарок	60–65	51–53	25–30	60–65	62–65	96–98	95–97	97–98
	Пыли газоочистки	35–40	47–49	45–55	35–40	35–38	2–3	2–3	1–2
	Шламы мокрой очистки	–	–	20–25	–	–	1–2	1–2	1–2
Выщелачивание огарка и очистка растворов	Цинковый кек	87–90	47–52	75–80	75–80	25–27	80–90	91–94	40–60
	Медный кек	10–13	18–20	20–25	20–25	2–5	10–20	6–9	30–40
	Кадмиевый раствор	–	20–30	–	–	70–72	–	–	5–15
Вельцевание цинкового кека	Вельцокись	71–77	38–90	30–35	80–90	95–97	93–94	5–11	20–40
	Клинкер	19–23	10–12	65–70	10–20	3–5	6–7	89–95	60–80
Выщелачивание вельцокислов и шлаковозгонов	Цинковый раствор	75–85	35–47	–	–	90–92	–	–	–

дия, теллура (60–65 %), кадмия (62–65 %), висмута, галлия, германия (95–98 %) при обжиге остается в огарке.

При переработке цинкового кека вельцеванием многие металлы-спутники доизвлекаются в вельцокись, % (от загрузки с цинковым кеком): индий 77–81, таллий 88–90, теллур 80–90, кадмий 95–97, висмут 93–94. С клинкером от вельцевания, частично перерабатываемом на медеплавильных заводах из цинкового производства, выводится 70 % селена, 80 % германия и до 95 % галлия. Из вельцокиси, перерабатываемой в отдельном гидрометаллургическом цикле совместно со шлаковозгонами, редкие и рассеянные элементы распределяются в свинцовый кек, %: 80–100 селена, теллура, висмута, галлия и германия, 70–80 индия и 35–50 таллия. Значительная часть последнего (20–30 %) переходит в промывные растворы при водно-содовой отмывке возгонов от хлора. Кадмий на 90–95 % извлекается в цинковый раствор, направляемый далее на выщелачивание цинкового огарка.

Результаты исследований, испытаний и освоения технологических решений в производстве рассеянных элементов – спутников свинца и цинка представлены в книгах:

- Альманах. Старая тетрадь. Сборник статей. – Красноярск, 2009. – 647 с. (ISB N° 5-98708-005-3).
- Гидрометаллургические процессы переработки нетрадиционного сырья редких и цветных металлов. – М. – 2010. – 180 с. (ISB N° 978-5-89747-048-8).

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД С ВЫДЕЛЕНИЕМ ЦИНКА И ГЕРМАНИЯ В ОТДЕЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ

А.А. Чистяков, Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Предложен гидрометаллургический способ переработки шлака медно-свинцового производства, основанный на сорбционном извлечении германия и автоклавном выщелачивании цинка. Определены оптимальные условия ведения процессов.

Актуальность

В связи с истощением минеральных сырьевых запасов в настоящее время в производство вовлекаются все более сложные и бедные руды, а также продукты их переработки – шлаки, кеки, пыли и т.д., содержащие тяжелые и редкие металлы. Комплексное использование техногенных отходов в цветной металлургии – это существенный шаг к сохранению естественных источников сырья, а также к снижению нагрузки на природную среду. Применительно к шлакам и пылям от переработки медных и медно-свинцовых концентратов возможно получение цинк- и германийсодержащих продуктов. Используемые в настоящее время пирометаллургические технологии извлечения германия требуют больших объемов инвестиций и энергозатрат и, кроме того, сопровождаются образованием значительного количества отходящих газов и пылей. К тому же, полученные промпродукты далее все равно перерабатываются гидрометаллургическими способами. Применяемые гидрометаллургические технологии, основанные на использовании серно-кислотных растворов, не обладают селективностью к извлечению целевого компонента. При переработке бедного сырья велик расход кислоты на балластные оксиды. А так как шлаки, в основном, высококремнистые, в ходе кислотного вскрытия образуются трудно-фильтруемые гели кремниевой кислоты, сорбирующие германий.

Таким образом, используемые технологии обладают рядом недостатков. Данная работа посвящена решению этих вопросов с учетом требований экологической безопасности и технико-экономической эффективности.

Эксперимент

Исследования были проведены на представительных пробах шлака корпорации «Онгополо» (Намибия), наиболее богатых германием. Химический состав шлака был определен рентгенофлуоресцентным методом и подтвержден масс-спектральным и электронно-микроскопическим методом. Содержание основных компонентов в шлаке (%): Fe_2O_3 24–25, SiO_2 25–26, CaO 18–19, PbO 2,2, Al_2O_3 3,9; ценными компонентами материала являются Zn 10–11 и Ge 0,03–0,07.

С целью извлечения германия в раствор были опробованы различные варианты атмосферного и автоклавного выщелачивания шлака с применением окислителей и комплексообразователей, а также атмосферное выщелачивание с предварительной операцией сплавления шлака со щелочью. Однако выход германия в раствор не превышал 40%. С другой стороны, германий хорошо сорбируется из сильнощелочных растворов на анионите D-403. В связи с этим было предложено ввести в технологическую схему операцию сорбционного выщелачивания германия. Идея процесса основана на совмещении процессов выщелачивания и сорбции извлекаемого элемента на ионите. В результате сорбции концентрация извлекаемого элемента в растворе понижается, что приводит к увеличению градиента концентрации и, соответственно, к увеличению скорости отвода металла от поверхности твердой фазы, а в случае обратимых реакций – к уменьшению скорости обратной реакции.

Экспериментальные исследования по сорбционному выщелачиванию были проведены из растворов с концентрацией по щелочи 5, 10, 15 мас% при отношении фаз жидкость:шлак:анионит равному 100:20:1 и температуре $70 \div 75^\circ\text{C}$. При этом выход германия из шлака на анионит составил соответственно 93, 87 и 77%. Степень извлечения в раствор свинца и цинка при концентрации по щелочи 5 мас% составила менее 10%. При элюировании анионита соляной кислотой преимущественно десорбируется германий и в незначительных количествах свинец и цинк [1, 2].

Попутное извлечение цинка из шлака медно-свинцового производства, содержание которого достигает 10%, предложено проводить щелочными растворами при более высоких температурах. На рисунке 1 представлены кинетические кривые выщелачивания цинка из шлака, а на рисунке 2 зависимость степени извлечения цинка от соотношения ж:т фаз и концентрации гидроксида натрия.

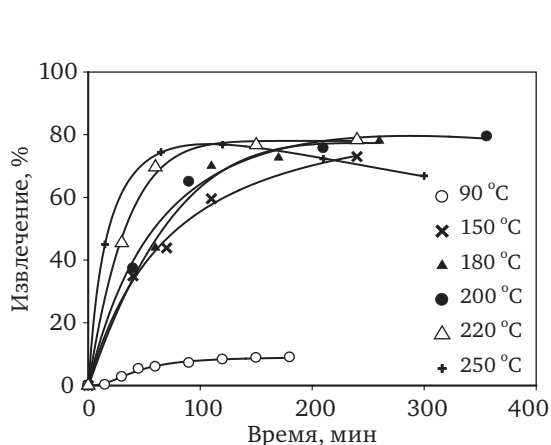


Рис. 1. Кинетика извлечения цинка для температур $90 \div 250^\circ\text{C}$



Рис. 2. Зависимость степени извлечения цинка при температуре 200°C от концентрации щелочи при ж:т = 5 и от соотношения ж:т фаз при концентрации щелочи 20 мас%

Кинетические кривые (рис. 2) были описаны графоаналитическим методом на основе использования интегральных зависимостей, связывающих концентрацию реагирующего вещества с параметрами процесса и временем его протекания и методом нелинейного программирования в комплексе ReactOp. Данный программный комплекс решает задачу минимизации суммы квадратов отклонений найденных экспериментально значений степени выщелачивания при различных условиях от рассчитанных при подстановке определяемых параметров в уравнение, описывающее зависимость степени выщелачивания от продолжительности и условий процесса [3].

Показана сходимость значений энергий активации, полученных указанными методами. По значению энергии активации, равному $\sim 36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, можно заключить, что процесс выщелачивания контролируется как диффузией, так и химическим процессом на границе фаз.

Анализ рис. 1, 2 показывает, что оптимальный температурный диапазон ведения процесса составляет $200 \div 220^\circ\text{C}$, соотношение ж:т фаз оптимально поддерживать равным 5, а концентрацию гидроксида натрия 20 мас%. При данных технологических параметрах степень извлечения цинка в раствор составляет 80%.

Реакция растворения гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ эндотермична, и с увеличением температуры с 25°C до 250°C константа равновесия реакции повышается с 0,019 до 0,055, что приводит к образованию цинкатного раствора. Таким образом, на кривых выщелачивания при $150\text{--}220^\circ\text{C}$ мы видим более высокий выход по цинку по сравнению с 90°C . Низкое извлечение цинка в раствор при температуре 90°C можно объяснить малым значением константы скорости реакции. Уменьшение извлечения цинка в раствор при температуре 250°C происходит за счет протекания вторичных процессов, таких как переход кремния в растворенное состояние и гидролиз цинкатного раствора.

Результаты исследований и испытаний по получению оксидов цинка и германия из шлака в лабораторных условиях позволяют рекомендовать следующую технологическую схему (рис. 3).

Шлак после дробления и измельчения направляется на сорбционное выщелачивание. В реактор с мешалкой загружают измельченный шлак крупностью менее 70 мкм, заливают раствор щелочи с концентрацией 5 мас%, добавляют анионит – D-403, обработанный щелочью, и выщелачивают при соотношении фаз ж:т=5 и температуре процесса 70÷75 °С в течение 4 часов с проведением сорбции германия из пульпы на слабоосновном анионите. Соотношение фаз между раствором и анионитом составляет 100. Степень извлечения германия из шлака на анионит – 90–95 %.

После отделения анионита на сите пульпа поступает на автоклавное извлечение цинка раствором NaOH с концентрацией 20 мас% при 220 °С и соотношении ж:т=5 с добавлением извести для обескремнивания раствора. С целью снижения расхода щелочи при автоклавном выщелачивании предусмотрен противоток твердой и жидкой фаз. По данным лабораторных испытаний извлечение цинка составляет 80 %.

Цинкатный раствор после фильтрации поступает на карбонизацию согласно реакции:



Основной карбонат цинка отделяют от маточного раствора и после промывки прокаливают при температуре 300÷350 °С до получения чистого оксида. Маточный раствор вместе с промывными водами частично подвергают выпариванию для выделения соды, выводимой из процесса в качестве товарного продукта.

Анализ оксида цинка после прокаливания показал следующий состав (%): ZnO – 98,99, SiO₂ – 0,214, Al₂O₃ – 0,756, PbO – 0,032.

Регенерацию анионита проводят соляной кислотой с концентрацией 1–2 н. Тетрахлорид германия возгоняют из 5–6 н. раствора HCl при 90–95 °С. Примесь свинца и цинка отделяют от германия на стадии дистилляции тетрахлорида германия, температура возгонки которого много меньше, чем у хлоридов свинца и цинка. Далее предполагаются гидролиз тетрахлорида германия с переводом его в диоксид и сушка с получением товарного продукта.

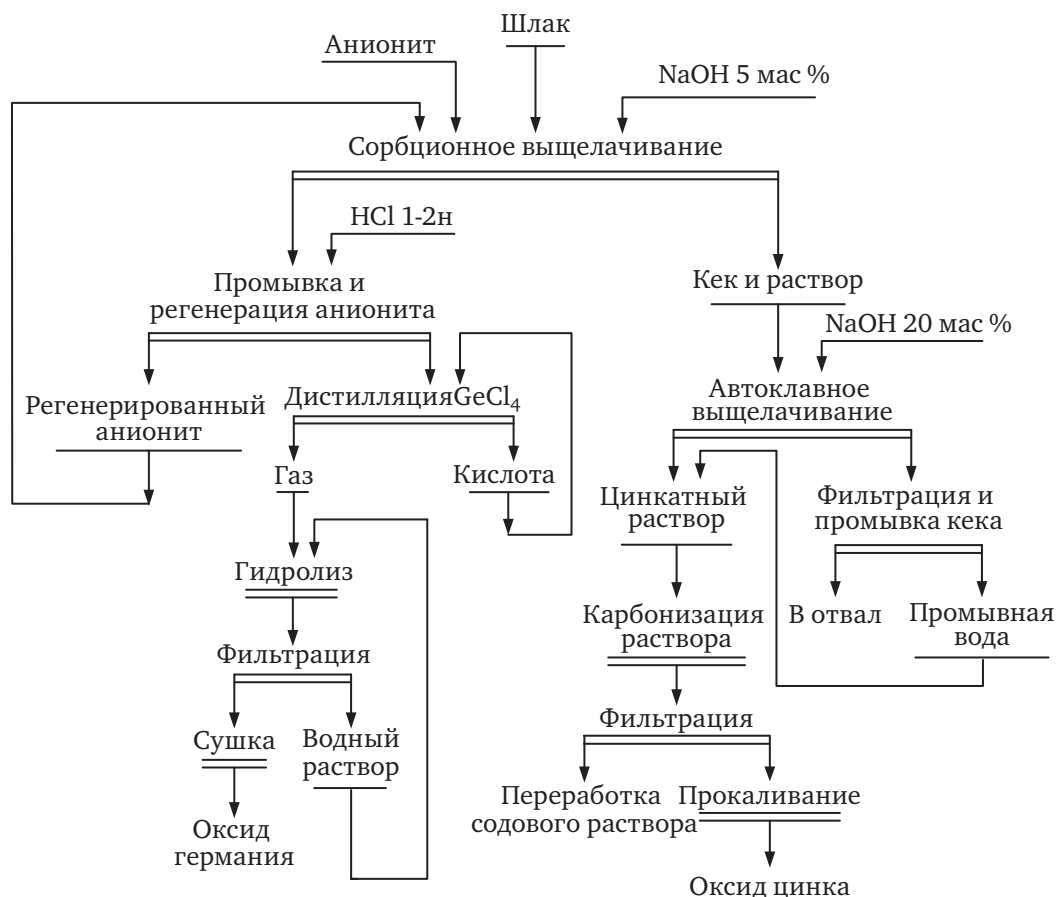


Рис. 3. Технологическая схема переработки шлака медно-свинцового производства

Заключение

На основании выполненных исследований разработан гидрометаллургический щелочной способ переработки шлаков полиметаллических сульфидных руд, обеспечивающий высокое извлечение в товарные продукты цинка и германия. Способ перспективен для отвальных центральных шлаков корпорации «Онгополо» и может представлять интерес при переработке промпродуктов медных и медно-свинцовых концентратов ряда предприятий металлургического комплекса Уральской горно-металлургической компании с получением цинк- и германийсодержащих продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чиркст Д. Э., Чистяков А. А., Черемисина О. В. Гидрометаллургический способ получения чистых оксидов цинка и германия из шлака медно-свинцового производства/Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2008. № 5. С. 37–43.
2. Чистяков А. А., Чиркст Д. Э., Черемисина О. В. Изучение сорбции германия, цинка и свинца на анионите/Цветные металлы. 2009. № 6. С. 93–98.
3. Шариков Ю. В., Данилова Н. В., Зуев В. С. Моделирование процессов и объектов в металлургии/Метод. указания к лабораторным работам/Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)/СПб, 2007. – 81 с.

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПРОМПРОДУКТОВ

С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, В.А. Сергеев, С.В. Карелов

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Переработка свинецсодержащих промпродуктов и техногенных отходов на предприятиях России остается сложной нерешенной проблемой.

На цинковых заводах скопились десятки тысяч тонн техногенного сырья – свинцовых кеков, переработка которых актуальна как по экономическим, так и по природоохранным причинам. Технологические и экологические недостатки пирометаллургической схемы извлечения свинца из свинцовых промпродуктов определяют необходимость изыскания более совершенных путей для переработки комплексного свинецсодержащего сырья. Зарубежные предприятия проводят активный поиск альтернативных технологий получения рафинированного свинца и его сплавов с использованием гидрометаллургических и электрохимических приемов.

Традиционным способом переработки свинецсодержащего сырья на предприятиях цветной металлургии является схема с использованием сернокислотного выщелачивания. Цинк и медь частично переходят в раствор, а свинец и сульфидные фазы, содержащие цветные металлы, концентрируются во вторичном техногенном промпродукте – свинцово-цинковом кеке.

В УГТУ – УПИ разработана и опробована схема его гидрометаллургической переработки с применением комплексобразующего реагента. Растворы Трилона Б (этилендиаминтетраацетат натрия, ЭДТА) обеспечивают селективное извлечение свинца из свинецсодержащих промпродуктов, имеют высокую емкость по свинцу, обеспечивают возможность регенерации. Проведены исследования технологии комплексной переработки свинцовых кеков (%: 18–20 Pb, 20 Zn, 1,5 Cu, 5–6 Fe, 1,0 Cd, 9,8 S_{общ.}) с получением рафинированного свинца, головной операцией которой является выщелачивание в растворе трилона Б.

Анион-этилендиаминтетраацетат (edta^{4-}) образует комплексные соединения с катионами цветных металлов в различных диапазонах pH достаточно избирательно (рис. 1), причем прочность и растворимость этих соединений также зависит от степени протонирования аниона, т. е. от pH раствора.

Из литературных данных следует, что наиболее благоприятные условия для комплексобразования со свинцом определяются $\text{pH}=4-7$. Структурные исследования монокристаллов, выделяющихся из насыщенного раствора, показали, что состав их отвечает формуле $\text{Na}_2\text{Pb edta} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Прочность этого комплексопата существенно больше, чем прочность трилонатов цинка, железа и меди; показатель константы устойчивости $K_{\text{PbL}}=18$.

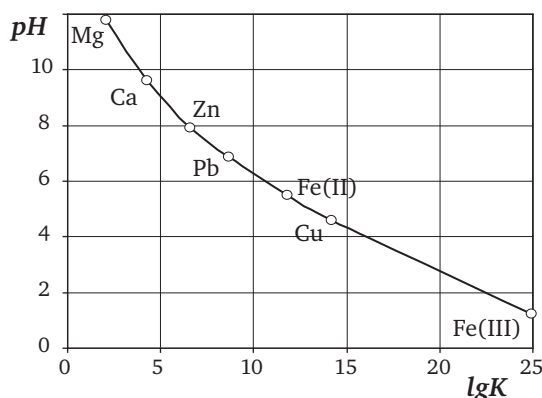
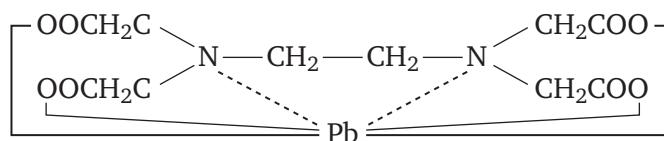


Рис. 1. Зависимость устойчивости ($\lg K$) образуемых комплексов от величины pH раствора

В диапазоне $\text{pH}=4,5-8,0$ анион этилендиаминтетраацетат существует в виде $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ и образует с катионом металла прочный пятичленный цикл в координации с двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп.



Исследования зависимости извлечения металлов в раствор при выщелачивании от температуры, плотности пульпы и pH проводили со свинцовыми кеками, содержащими, %: 16–18 Pb, 16–18 Zn, 12–14 Fe, 1–2 Cu. Анализ растворов и твердых продуктов выполнены методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимости извлечений свинца, цинка меди и железа в раствор при выщелачивании от pH , температуры, Ж:Т

Номер опыта	pH	Ж:Т	Т	ε_{Pb} , %	ε_{Zn} , %	ε_{Cu} , %	ε_{Fe} , %
1	4	3	80	9,8	33,92	15,91	3,63
2	4	10	25	99,64	80,58	76,81	60,53
3	10	3	25	71,88	10,86	11,34	н/о
4	10	10	80	70,26	42,5	26,08	н/о
5	4	3	25	14,37	27,49	12,79	10,88
6	4	10	80	36,67	51,04	32,17	37,57
7	10	3	80	44,4	10,17	11,94	н/о
8	10	10	25	98,8	28,65	18,25	н/о
9	7	3	52,5	12,45	26,61	11,13	8,92
10	7	10	52,5	99,99	36,38	23,15	н/о
11	4	6,5	52,5	23,6	37,45	14,38	16,49
12	10	6,5	52,5	72,43	36,67	21,34	н/о
13	7	6,5	25	95,56	32,16	18,44	н/о
14	7	6,5	80	83,77	38,13	15,97	н/о
15	7	6,5	52,5	86,96	33,91	18,51	н/о
16	7	3	25	21,22	26,79	11,09	н/о
17	7	10	25	99,34	30,62	21,87	н/о
18	4	10	52,5	98,64	40,89	32,16	н/о
19	10	10	52,5	81,75	33,82	25,17	н/о
20	7	3	80	22,51	30,6	21,65	н/о
21	7	10	80	97,93	41,54	32,85	н/о

Для определения степени влияния факторов на извлечение свинца в раствор применяли математическое планирование эксперимента. Изменяющимися параметрами выбраны: температура процесса (X_1), в пределах от 25 до 80 °С; pH раствора (X_2) варьировали от 4 до 10 и отношение жидкого к твёрдому в пульпе (X_3) – от 3 до 10. Параллельно контролировали извлечение в раствор меди и цинка.

С целью оптимизации процесса выщелачивания в программе STATISTICA 6.0 были построены поверхности, характеризующие зависимость извлечения свинца в раствор от температуры (x) и плотности пульпы (y) при постоянных значениях pH . Уравнения регрессии и поверхности отклика (извлечения свинца) показаны на рисунке 2.

Видно, что при $\text{pH}=4$ (рис. 2а) максимальное извлечение свинца наблюдается в разбавленных пульпах с Ж:Т=10 в интервале 25–50 °С; однако подогрев раствора в этом случае технологически нецелесообразен: возникает необходимость в использовании кислотоупорной футеровки и трубопроводов; максимальное извлечение наблюдается при высоких Ж:Т, что приводит к излишним затратам трилона Б и увеличению объема аппаратуры.

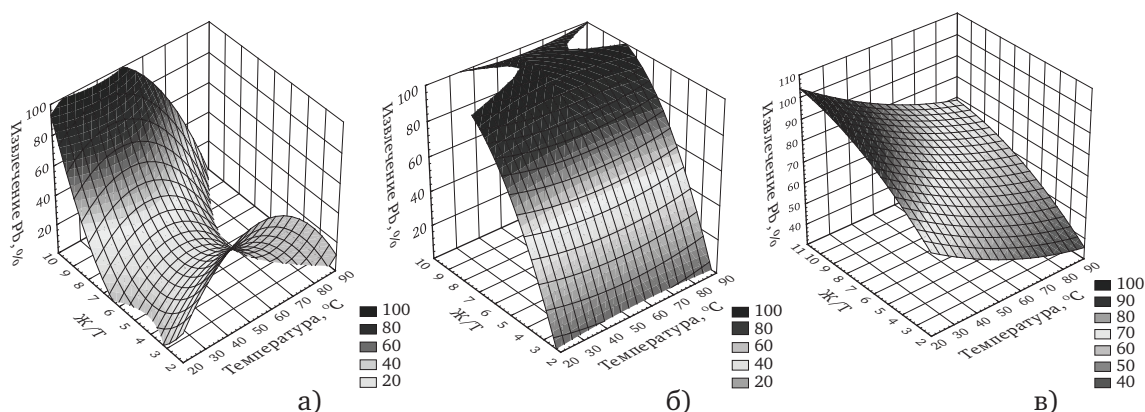


Рис. 2. Зависимость извлечения свинца в раствор от температуры и отношения Ж:Т при pH: 4 (а), 7 (б), 10 (в)

а) $\varepsilon_{\text{Pb}} = 3,0192 + 4,6046 \cdot x - 33,9092 \cdot y - 0,0403 \cdot x^2 - 0,1517 \cdot x \cdot y + 3,8371 \cdot y^2$
 б) $\varepsilon_{\text{Pb}} = -76,7494 - 0,5248 \cdot x + 43,5328 \cdot y + 0,0047 \cdot x^2 - 0,007 \cdot x \cdot y - 2,4373 \cdot y^2$
 в) $\varepsilon_{\text{Pb}} = 70,4895 - 0,8774 \cdot x + 8,0268 \cdot y + 0,0037 \cdot x^2 - 0,3163 \cdot y^2$

Извлечение свинца при pH=7 (рис. 2б) максимально при любых температурах и снижается при переходе в область концентрированных пульп. Для достижения максимального извлечения свинца при pH=10 (рис. 2в) требуется повышенный расход щелочи, который негативно сказывается на последующих операциях.

Таким образом, процесс выщелачивания предпочтительнее проводить при pH=7. Достаточно высокое извлечение свинца (96–98 %) наблюдается при Ж:Т=7–8 при температуре 20–25 °С.

Установлено, что при pH=6–7 извлечение свинца происходит наиболее полно (более 98 %), с высокой селективностью. Увеличение температуры выше 25 °С приводит к увеличению концентраций цинка и меди в растворе, что обуславливает уменьшение извлечения свинца и, следовательно, снижает селективность. Оптимальная плотность пульпы (Ж:Т) ограничена емкостью трилонатных растворов по свинцу (40–45 г/дм³) и составляет 6÷7:1. Остаток от выщелачивания содержит, %: 0,5 Pb, 20 Zn, 2 Cu, 30 Fe и пригоден для вельцевания, а трилонатный раствор, содержащий 40–45 г/дм³ свинца обрабатывают серной кислотой, осаждая сульфат свинца и этилендиаминтетрауксусную кислоту.

Идея очистки раствора после выщелачивания свинцового кека в трилоне Б основана на различной растворимости комплексона (ПР_{ЭДТА}=7,4·10⁻²⁶), сульфата свинца (ПР_{PbSO₄}=1,6·10⁻⁸) в сернокислой среде и сульфатов цветных металлов и железа.

Устойчивость соединений с ЭДТА у катионов цветных металлов, железа и свинца не одинакова, зависит от соотношения металл: лиганд и pH раствора (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительная устойчивость нормальных комплексов

Катион	lg K _{MeL}	Состав аниона
Fe ²⁺	14,32	[Fe(H ₂ O) edta] ²⁻
Zn ²⁺	16,50	[Zn edta] ²⁻
Cu ²⁺	18,10	[Cu edta] ²⁻
Pb ²⁺	18,80	[Pb edta] ²⁻

В диапазоне pH=4–7 наиболее устойчивы комплексы меди и свинца, комплексонаты железа образуются при pH ≤ 4, комплексонаты цинка – при pH ≥ 8. Уменьшение pH вызывает протонирование комплексонатов, что, в свою очередь, провоцирует ослабление взаимодействия металл-лиганд, что приводит к понижению прочности связывания более чем на 15 порядков.

В зависимости от величины pH изменяется и относительное содержание различных равновесных анионных форм комплексона (рис. 3).

Этилендиаминтетрауксусная кислота является четырехосновной H₄ edta, способной присоединять протоны с образованием катионов типа аммония: H₅ edta⁺ и H₆ edta²⁺ в сильно-кислой области.

Из диаграммы равновесия форм этилендиаминтетраацетат – ионов видно, что присутствует в нейтральной области (pH=4–7) растворимый двузамещенный анион – собственно трилон Б, в щелочной области четырехзамещенный (версен) – очень хорошо растворимый.

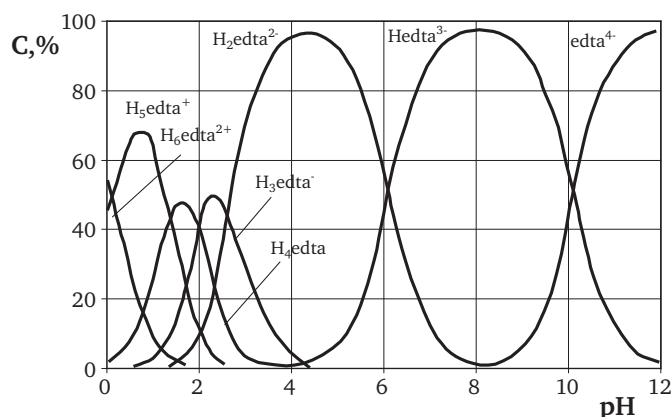


Рис. 3. Диаграмма равновесия различных форм ЭДТА в водном растворе в зависимости от pH при 20 °С и $\mu=0,1$

При уменьшении pH в растворе преобладают кислые малорастворимые формы комплексоната, превращения соответствуют схеме:

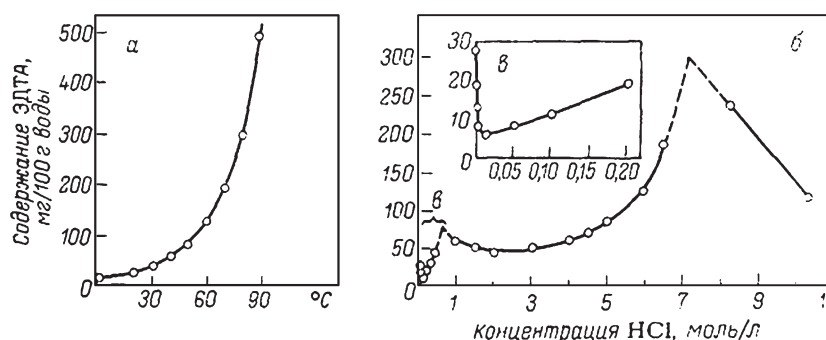
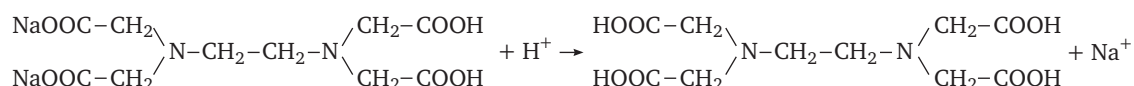


Рис. 4. Зависимость растворимости ЭДТА в воде от температуры (а) и от концентрации соляной кислоты при 20 °С (б и в)

Растворимость ЭДТА минимальна при pH=1,4–1,6 (рис. 4). При повышении концентрации ионов водорода она растет и проходит через максимум при $[\text{H}^+]=2,5$ моль/дм³. Минимум на кривой растворимости объясняется существованием нейтральной формы комплексона, максимум – образованием протонированных катионов: продуктов присоединения ионов водорода к молекуле кислоты.

Таким образом, при понижении кислотности раствора до pH=1,5 комплексонаты разрушаются и в осадок выпадает одновременно H_4edta и свинец в виде сульфата ($\text{IP}_{\text{PbSO}_4}=1,6 \cdot 10^{-8}$).

Железо, медь и цинк остаются в растворе в виде собственных сульфатов.

Условия образования осадков в зависимости от исходной концентрации свинца в растворе определены методом потенциометрического титрования с помощью автоматического титратора «Аквилон АТП-02» с использованием компьютерной программы Titrate-5,0.

Первоначально исследовали индивидуальный раствор комплексона. Кривая титрования H_4edta имеет три буферные области. Первая из них соответствует процессам диссоциации, протекающим практически одновременно. Вторая буферная область соответствует образованию аниона $\text{H}_2\text{edta}^{3-}$, третья – edta^{4-} .

На потенциометрической кривой (рис. 5а) при pH=3,4 наблюдается перегиб, который свидетельствует об образовании молекулярной формы H_4edta . Скачок значения pH

объясняется уменьшением концентрации ионов водорода в растворе за счет присоединения протона к $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$. За счет того, что титрант подается непрерывно, концентрация ионов водорода вновь возрастает и кислотность раствора снижается. Осадок комплексона начинает кристаллизироваться при $\text{pH}=2,5$, что соответствует центральной точке перегиба кривой титрования. От $\text{pH}=2,5$ до 1,5 наблюдается буферная область, характеризующая формирование осадка H_4edta .

Далее исследовали растворы двух типов: модельные (раствор реактивного сульфата свинца в трилоне Б при различных концентрациях свинца) и реальные (после выщелачивание свинцового кека в трилоне Б) при различных условиях.

Модельные растворы представляют собой синтезированный трилонат свинца с различными концентрациями свинца и pH .

На рис. 5 б изображены кривые титрования модельных растворов трилоната свинца. Концентрация свинца в растворах составляет 1 г/дм^3 , начальные pH равны 7 и 10. Титрование проводили до pH 1,5.

Из рисунка видно, что при $\text{pH}=9$, в интервале $\text{pH}=5-7$ и при pH 1,8 наблюдаются перегибы, а при достижении $\text{pH}=3,19$ на кривой появляется скачок. По диаграмме равновесия различных форм edta в водном растворе в зависимости от pH следует, что в щелочной среде из edta^{4-} образуется Hedta^{3-} , на отрезке $\text{pH}=7-5$ в растворе с данной концентрацией свинца происходит присоединение ионов водорода к Hedta^{3-} с образованием $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$. В области $\text{pH}=2$ в растворе появляются катионы свинца в результате разрушения комплексоната и выпадает в осадок сульфата свинца одновременно с edta. Для раствора с концентрацией свинца 1 г/дм^3 и исходным $\text{pH}=7$ образование $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ начинается также при $\text{pH}=3,19$.

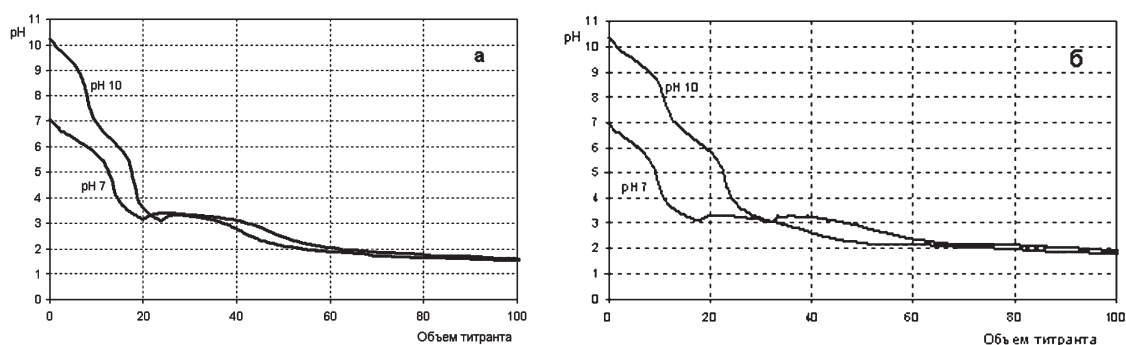


Рис. 5. Кривые титрования модельного раствора трилоната свинца, C_{Pb} , г/дм^3 : а – 1, б – 10

Таким образом, процессы, протекающие в растворах с одинаковой концентрацией свинца, не зависят от исходного pH .

Для растворов с концентрацией свинца 10 г/дм^3 (рис. 5б) образование H_3edta^- происходит при $\text{pH}=3,17$. Осадок edta и сульфата свинца начинает формироваться при $\text{pH}=2,2$.

Исходное значение pH не влияет на превращения, происходящие в растворе.

С увеличением концентрации свинца в модельных растворах происходит сглаживание кривой потенциометрического титрования. pH начала формирования осадка сульфата свинца равно 2,25.

Площадки, соответствующие образованию $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ и Hedta^{3-} , менее заметны. Это связано с уменьшением количества свободного трилона в растворе. Преобладающим процессом является образование осадка сульфата свинца и H_4edta , которое начинается при $\text{pH}=2,13$.

По результатам анализов (рентгенофлуоресцентным методом – VRA 30) составов раствора и осадков, катионы цинка, железа и меди практически полностью остаются в растворе; некоторое уменьшение концентраций их обусловлено разбавлением раствора при титровании. Анализ раствора на остаточный углерод (присутствие H_4edta) оказался отрицательным, т. е. этилендиаминтетрауксусная кислота осаждается при $\text{pH}=1,5$ количественно. Свинец также осаждается практически полностью при $\text{pH}=1,5$.

После кислой промывки свинецсодержащий осадок растворяют в обратном щелочном трилонатном растворе.

Все осадки (смесь этилендиаминтетрауксусной кислоты и сульфата свинца) растворяли в воде с добавлением NaOH до $\text{pH}=10$. В результате получили электролит состава, г/дм^3 : $\text{Pb} - 42$, $\text{Zn} - 0,098$, $\text{Cu} - 0,009$, $\text{Fe} - 0,021$.

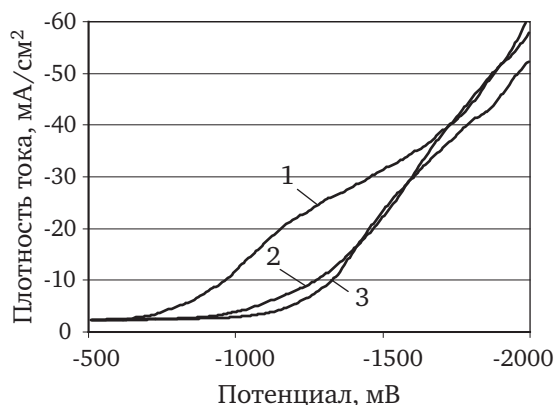


Рис. 6. Влияние pH на скорость электровосстановления свинца,
1 – pH=4; 2 – pH=7; 3 – pH=10

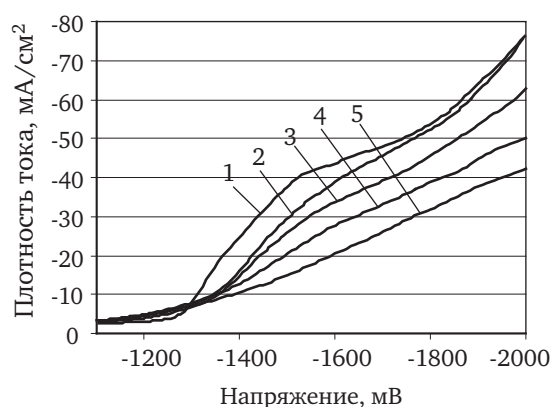


Рис. 7. Влияние состава раствора на скорость электровосстановления свинца.
Концентрация Pb^{2+} , г/дм³:
1 – 40; 2 – 30; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 1

Исследования по электроэкстракции свинца из трилонатных растворов проводили потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала 10 мВ/с растворах с различной кислотностью (pH=4, 7 и 10) (рис. 6).

При pH=4 на стальном рабочем электроде наблюдали обильное выделение водорода от потенциала –600 мВ и выше, а при pH=7 от –900 мВ. При pH электролита 10 наблюдается изменение угла наклона потенциодинамической кривой в области –1500 мВ. При этом до достижения потенциала –1500 мВ выделение газовых пузырей не наблюдали. Область восстановления ионов свинца без параллельного выделения водорода можно считать диапазон потенциалов от –750 до –1500 мВ.

Стационарный потенциал электровосстановления свинца с учетом константы нестойкости комплекса составляет –667 мВ (относительно нормального водородного электрода), т. е. на шкале потенциалов относительно хлорсеребряного электрода это значение определяется как –440 мВ. Смещение потенциала в электроотрицательную область свидетельствует о перенапряжении восстановления свинца, что связано с устойчивостью трилонатных комплексов, а, следовательно, с концентрацией диссоциированных ионов Pb^{2+} ; поляризация является концентрационной. С увеличением pH раствора поляризация возрастает, увеличивается концентрация аниона в прикатодном пространстве, что увеличивает экранирование электрода.

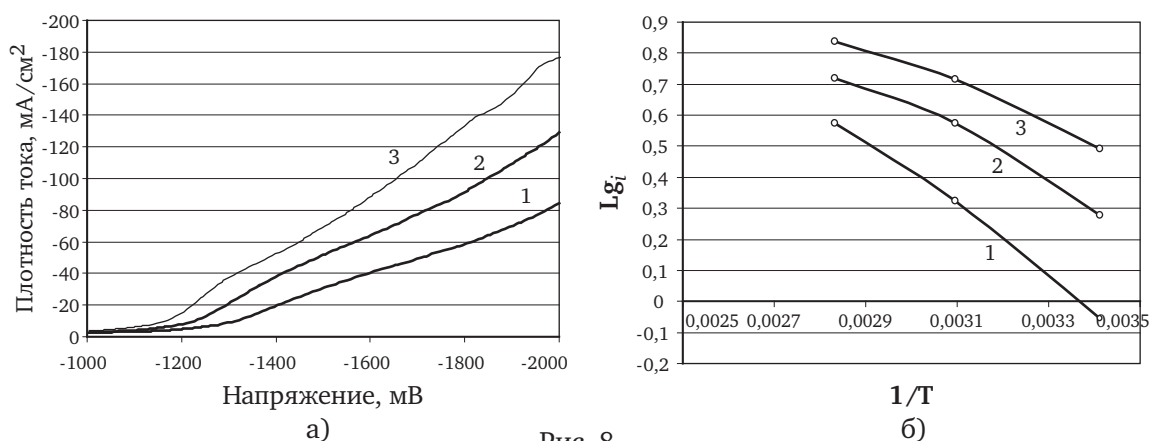
Влияния состава раствора (рис. 7) изучали при скорости развертки потенциала 10 мВ/с, pH 10, температуре 20 °С. Варьировали концентрацию свинца, г/дм³: 1, 5, 10, 20 и 40. В диапазоне потенциалов –1000 ÷ –2000 мВ регистрировали плотность катодного тока на рабочем электроде.

Восстановление свинца реализуется с наименьшим предельным током и при менее электроотрицательном потенциале из растворов с концентрацией металла 40 г/дм³. При уменьшении концентрации свинца возрастает предельная плотность катодного тока и потенциал начала восстановления смещается в электроотрицательную область. На катоде формируются порошкообразные осадки, что также свидетельствует о концентрационной природе поляризации процесса.

Температурные зависимости катодного восстановления свинца исследовали при 20, 50 и 80 °С (рис. 8а). Потенциал начала выделения свинца одинаков для всех температур и лежит в пределе –1200 мВ. При 20 °С восстановление идет при меньших плотностях тока, четко видна область потенциала начала восстановления водорода в районе –1700 мВ. При увеличении температуры значительно повышаются рабочие плотности тока и становится незаметным потенциал начала выделения водорода.

По тангенсам угла наклона прямых зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры при потенциалах –1300, –1400, –1500 мВ (рис. 8б) рассчитана величина энергии активации разряда ионов свинца, которая составила 12,5–20,9 кДж/моль, что характерно для концентрационной поляризации.

Электроэкстракцию проводили в двухкамерном электролизере (рис. 9)



а – Влияние температуры на скорость электровосстановления свинца: 1 – 20 °С; 2 – 50 °С; 3 – 80 °С;
б – Зависимость $\lg i - 1/T$ для раствора трилоната свинца, 20 г/дм³ Pb²⁺ при потенциалах, мВ: 1 – 1300; 2 – 1400; 3 – 1500

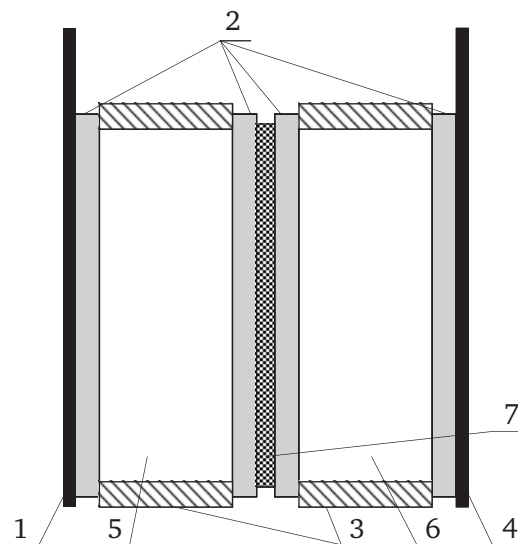


Рис. 9. Схема электролизера для электроэкстракции свинца:
1 – катод; 2 – уплотнитель (резина); 3 – корпус ячейки;
4 – анод; 5 – катод; 6 – анод; 7 – мембрана

Анодная и катодная камеры разделены перегородкой из катионообменной мембраны – МК40. Мембрана в электролизере предназначена для предотвращения попадания солей этилендиаминететраацетата к аноду и окисления их. Анод выполнен из платинированного титана, катод – из нержавеющей стали.

В ходе электроэкстракции катодная плотность тока составила 75 А/м², через ячейку протекал ток 0,45 А, напряжением 10–11 В. В результате получили катодные осадки свинца в виде дендритов и отработанный электролит состава, г/дм³: Pb – 2,3, Zn – 0,068, Cu – 0,003, Fe – 0,001. Выход по току составил 93,38 %, расход электроэнергии – 3112 кВт·ч/т. Анализ свинцового слитка, проведенный в заводской НИЛ, показал, что полученный свинец соответствует марке С1.

Разработанная схема (рис. 10) включает в себя три основных блока: выщелачивание кека, очистку раствора и электроэкстракцию свинца.

В отличие от пирометаллургических методов переработки свинецсодержащего техногенного сырья, предложенная технологическая схема соответствует современным экологическим требованиям, полностью замкнута по стокам и твердым отходам, может быть вписана в производственный цикл свинцово-цинкового предприятия. Преимуществами метода являются: нетоксичность растворителя, проведение технологических процессов при обычной температуре в реакторах без кислотоупорной футеровки.

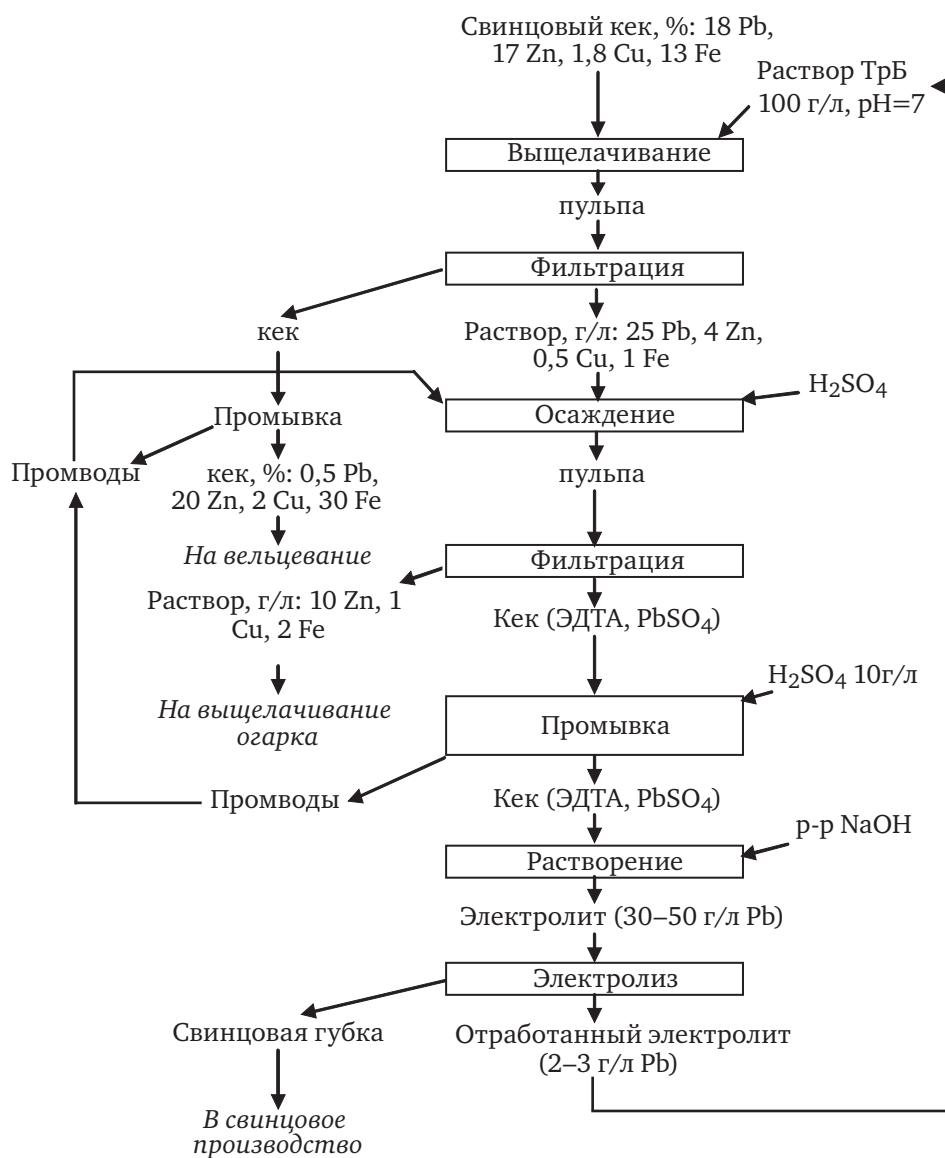


Рис. 10. Технологическая схема переработки свинцовых кеков

НОВАЯ АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КАДМИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРИТЕЛЯ

С.В. Мамяченков, А.Р. Барашев, О.С. Анисимова, С.В. Карелов, Ю.Ф. Антонович

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

В настоящее время наблюдается стремительный рост объемов производства Fe-Cd источников питания, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В свою очередь, с ростом экономики, с каждым годом увеличиваются объемы пылей и других техногенных промпродуктов цветной металлургии, содержащих кадмий. В связи с этим всё острее стоит проблема комплексной переработки отходов содержащих кадмий. Отработанные щелочные аккумуляторы, основными компонентами которых являются весьма ценные, но токсичные соединения железа и кадмия, в полной мере относятся к таким видам техногенных отходов.

Рассматриваемая проблема актуальна для многих стран в связи с широким использованием подобных батарей в электронике, электротехнике и транспорте. Общемировые объемы образующегося скрапа оцениваются на уровне нескольких миллионов тонн.

Наибольшее распространение из пирометаллургических методов, основанных на отгонке газообразных соединений кадмия, получила вакуумная дистилляция. Кадмийсодержащие отходы просеивают, отделяют от металлической составляющей на магнитном сепараторе, затем смешивают отход с восстановителем и нагревают шихту в электропечи без доступа воздуха. Кроме чрезвычайной экологической опасности данного производства, дистилляция характеризуется получением оксида кадмия низкого качества и вторичных отходов, использование которых в других отраслях проблематично.

Мировой опыт переработки кадмийсодержащих промпродуктов показал перспективность гидрометаллургических методов, основанных, в большинстве своем, на использовании растворов серной кислоты, аммиака, солевых композиций.

При проведении сернокислотного выщелачивания получают раствор, содержащий, г/дм³: Cd 39, Ni 15, Fe 33, в который вводят (NH₄)₂SO₄ при нагревании, осадок отфильтровывают и сушат. Он содержит, % : Cd 1,98, Ni 7,03 и Fe 5,02. Для очистки осадка от кадмия и железа его обрабатывают раствором NH₃ + (NH₄)₂SO₄. В первый и второй фильтраты вводят (NH₄)₂CO₃ (второе осаждение). При этом выпадают карбонаты кадмия и железа. После перечистки никелевый осадок содержит, % : Ni 15,3, Cd 0,026, Fe 0,06. Кадмиевый осадок содержит, %: Cd 37,5, Ni 1,2, Fe 9,7. Недостатками сернокислотного способа являются низкая степень извлечения кадмия за счет потерь его с железо- и никельсодержащими промпродуктами, технологические трудности очистки промышленных растворов.

Аммиачное выщелачивание проводят в растворе, содержащем 1–3 моль/дм³ ионов аммония в форме нитрата и ацетата, причем 33–75 % приходится на долю первого. Выщелачивание проводят при кипячении в течении 8 часов, в растворе, содержащем ионы NH₄⁺ 2 моль/дм³ с переменным соотношением ионов NO₃⁻ и CH₃COO⁻. Из фильтрата избытком (NH₄)₂CO₃ осаждают CdCO₃, содержащий 0,11–0,27% Ni. Применение аммиака ограничено его летучестью и проблематичностью регенерации.

Выщелачивание с применением солевых композиций проводят в две стадии. На первой в растворах аммиачных солей (1–6 моль/дм³ NH₄⁺) переводят в раствор основную часть кадмия. На второй в минеральных кислотах (1–4 моль/дм³), выщелачивают никель, остаток кадмия и частично железо. Из первого раствора кадмий осаждают в форме CdCO₃. Из второго раствора кадмий выделяют на анионообменных смолах, а никель осаждают также в виде карбоната. В качестве солей аммония могут использоваться: NH₄Cl, NH₄NO₃, NH₄CH₃-COO, (NH₄)₂SO₄, NH₄SCN, (NH₄)₂CO₃. Выход кадмия при первом выщелачивании составляет 90%. Карбонатный осадок содержит 65% Cd, 0,17% Ni и 0,07% Fe. Многостадийность операций, разнообразие реагентов, невозможность получения чистых продукты не позволяют широко использовать данную технологию.

Недостатки сернокислотного, аммиачного и солевых методов переработки поликомпонентного сырья вызывают необходимость поиска новых эффективных и безопасных растворителей.

Применение гидрометаллургических операций позволит решить как экологические проблемы по утилизации кадмийсодержащих отходов, так и обеспечить потребности промышленности в качественном оксиде кадмия.

На кафедре металлургии тяжелых цветных металлов УГТУ-УПИ создана альтернативная технология переработки кадмийсодержащих отходов, основанная на использовании в качестве выщелачивающего (комплексобразующего) реагента этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА). Этот растворитель отличается высокой селективностью при выщелачивании кадмия из активных масс аккумуляторов, поскольку область комплексообразования с железом и кадмием находятся в разных значениях pH среды: кадмия в щелочной, а железа – в кислой. Следовательно, при применении щелочного раствора этилендиаминтетраацетата обеспечивается избирательное растворение оксида кадмия, а оксиды железа и другие примеси практически в неизменном виде остаются в твердой фазе.

Проведены лабораторные исследования по подбору оптимальных параметров процесса выщелачивания кадмийсодержащего вторичного сырья, в частности, отрицательных ламелей Fe-Cd аккумуляторов в Трилоне Б.

При проведении потенциометрических исследований выщелачивания CdO в 0,1 М растворе Трилона Б установлено, что с понижением уровня pH трилонатного раствора, скорость образования комплекса увеличивается. Для кислой области ($\text{pH} < 3$) становится характерно химическое растворение оксида.

Опыты с выщелачиванием FeO, Fe_{мет} (наличие которых возможно в исходном сырье) показали, что этилендиаминтетраацетат с данными металлами, в диапазоне pH от 3,7 до 10, комплексов не образует. При выщелачивании Fe₂O₃ в 0,1 М растворе Трилона Б, при $\text{pH} < 7$ наблюдался очень слабый «захват» железа в комплекс.

Для определения влияния исходного pH раствора на скорость образования трилонатных комплексов проведены исследования с применением метода потенциометрического титрования 0,01 М раствора сульфата кадмия и 0,01 М раствора сульфата железа с переменным $\text{pH}_{\text{нач}}$ 0,1 М раствором этилендиаминтетраацетата ($\text{pH}=5,36$) (рис. 1). Использовали титратор «Аквион» с компьютерной системой управления, сбора и обработки данных.

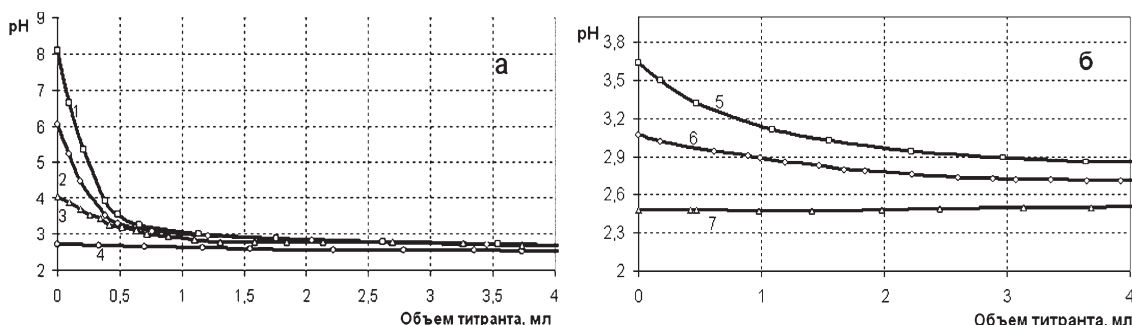


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования:
а – раствора CdSO₄; б – раствора FeSO₄

Образование трилонатных комплексов кадмия сопровождается повышением кислотности раствора вплоть до величин $\text{pH} < 3$, что связано с переходом в раствор ионов H^+ из карбоксильных групп этилендиаминтетраацетата. Существование двузамещенных комплексонатов кадмия наиболее вероятно в диапазоне pH 4–8 (кривые 1–3), что и проявляется в исследованной области. Ход кривой 4 ($\text{pH} < 3$) свидетельствует о низкой вероятности комплексообразования кадмия в этой области. Термодинамическая диаграмма существования ионизированных форм комплексона [1], показывает, что в диапазоне pH 4–8 преобладают $\text{H}_2\text{ЭДТА}^{2-}$ и HЭДТА^{3-} , которые и формируют прочные соединения кадмия в этой области. При $\text{pH} > 5$ (кривые 1–2) происходит диссоциация иона водорода от бетаинового азота, что позволяет организовывать ковалентную координационную связь металл-лиганд. Расход титранта при комплексообразовании в этой области pH свидетельствует о соотношении в соединении металл : лиганд = 1:1.

Снижение pH раствора при титровании раствора сульфата железа (II) имеет менее выраженный характер, однако кривые титрования показывают возможность образования

трилонатных комплексов в диапазоне $pH=2,65-3,65$ (до точки начала гидролитического осаждения основного сульфата и гидроксида железа) (кривые 5,6). При $pH < 2,6$ (кривая 7) не происходит изменения pH при увеличении концентрации лиганда, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования между железом (II) и ЭДТА.

Для устранения влияния случайных факторов на скорость процесса проведена серия опытов по выщелачиванию навески смеси реактивных оксидов кадмия и железа при их соотношении 1:4 в течение 10 мин в растворе, содержащем 100 г/дм^3 ЭДТА при фиксированных значениях pH в диапазоне от 4 до 11. Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют о том, что в области pH раствора выше 7,0 существование растворимых трилонатных комплексов железа невозможно, тогда как скорость выщелачивания кадмия значительно возрастает с увеличением $pH_{нач}$.

Изменение хода кривых « pH -концентрация» в интервале $pH=5-6$ показывает конкурентность ионов кадмия и железа при комплексообразовании: при $pH > 5$ наблюдается явное преобладание (в 10 раз) концентрации кадмия в растворе выщелачивания над концентрацией железа, которое в этой области существует только в форме гидросоединений. Следовательно, проведение процесса в нейтральной и слабощелочной среде позволит селективно переводить кадмий в раствор, количественно оставляя железо в твердой фазе. Подобные результаты получены нами в работе [2] при изучении выщелачивания свинцовых кеков цинкового производства.

Лабораторные исследования выщелачивания активной массы щелочных аккумуляторов проводили в термостатированном ($20-60^\circ\text{C}$) реакционном стакане с мешалкой. Использовали раствор 100 г/дм^3 ЭДТА с начальным $pH=7$; соотношение Ж:Т=7:1, что обеспечивало стехиометрическое соотношение $Cd:ЭДТА=1:1$ и получение растворов с максимальной концентрацией кадмия.

Полученные результаты (рис. 3) подтверждают предположения об особенностях комплексообразования в системе «железо-кадмий-ЭДТА». Присутствие железа в растворе заметно в первые 7–10 мин опыта, что определяется скоростью перехода кадмия в раствор и конкурентным комплексообразованием.

Повышение температуры от 20 до 60°C способствует увеличению скорости и полноты выщелачивания кадмия, а также максимальной скорости гидратообразования железа. Максимальное извлечение кадмия в раствор (99,2%) достигается при 60°C за 60 минут. При этом в растворе содержится около 30 г/дм^3 кадмия и следы железа, что позволяет значительно упростить последующие операции очистки растворов и регенерации растворителя.

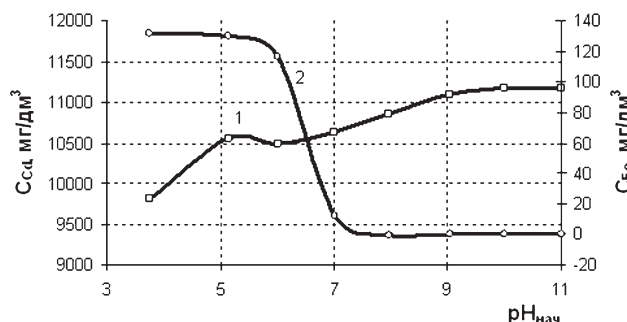


Рис. 2. Зависимость концентрации кадмия (1) и железа (2) в растворе от $pH_{нач}$ при выщелачивании смеси оксидов кадмия и железа

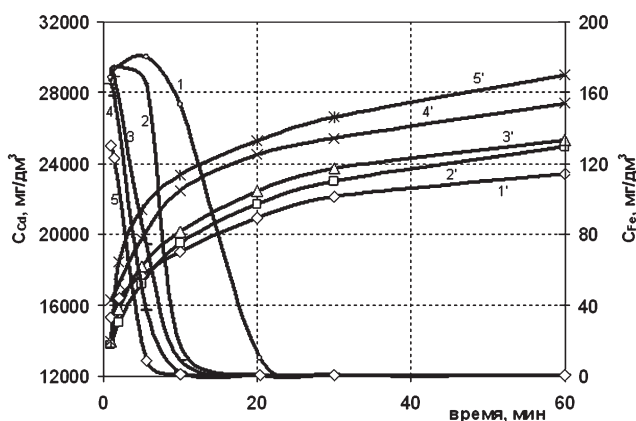


Рис. 3. Изменение концентрации кадмия (1'–5') и железа (1–5) при выщелачивании активной массы щелочных аккумуляторов. Температура, $^\circ\text{C}$: 1,1' – 20; 2,2' – 30; 3,3' – 40; 4,4' – 50; 5,5' – 60

Таким образом, в процессе выщелачивания отработанных ламелей Fe-Cd аккумуляторов раствором Трилона Б достигается высокая степень извлечения кадмия в раствор, и получение качественного железосодержащего продукта.

Метод регенерации растворителя основан на том, что в кислой среде при pH раствора 1,0–1,6 этилендиаминтетраацетат приобретает молекулярную кислотную форму,

практически нерастворимую в воде, что позволяет полностью отделить его от кадмийсодержащего раствора [1].

При нейтрализации раствора до $\text{pH}=9-10$ происходит количественное осаждение кадмия в виде гидроксида, который после промывки и сушки прокаливают, получая оксид кадмия, соответствующий требованиям ГОСТ 11120-75, пригодный для изготовления щелочных аккумуляторных батарей.

Разработанная технология отличается высокой степенью извлечения кадмия в товарный продукт, экологической безопасностью, возможностью полной регенерации растворителя, отсутствием вредных стоков и вторичных отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970.
2. Карелов С.В., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Сергеев В.А. // Цв. металлургия. 2008 № 2. С. 20.

ЭКСТРАКЦИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ С ЦИАНЕКС 301

Г.Л. Пашков¹, Н.А. Григорьева¹, И.Ю. Флейтлих¹, Л.К. Никифорова¹, М.А. Плешков²

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

² ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия

ВВЕДЕНИЕ

Цианекс 301, активным компонентом которого является бис(2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновая кислота (HR), представляет несомненный интерес в гидрометаллургии многих металлов, в том числе и никеля [1]. Этот экстрагент способен достаточно селективно извлекать никель из сложных по своему составу различных технологических растворов [2–4]. Работы по извлечению никеля имели, в основном, технологическую направленность, в то же время, в ряде работ исследования были посвящены изучению химии экстракции никеля, в том числе, определению состава экстрагируемых соединений.

Данные, приведённые различными авторами, крайне противоречивы. Так, при изучении экстракции никеля с Цианекс 301 получены следующие составы экстрагируемых комплексов: $\text{Ni}(\text{HR}_2)_2(\text{HR})_2$ в ксилоле [5], $\text{NiR}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ в Exxsol D-80 (деароматизированный алифатический углеводород) [3], $\text{NiR}_2(\text{HR})_2$ в гексане [6]. Как считают авторы работ [3, 5], комплексы имеют октаэдрическую конфигурацию.

Наряду с работами по экстракции никеля индивидуальной дитиофосфиновой кислотой проводились исследования по экстракционному извлечению никеля смесями Цианекс 301 с другими экстрагентами. Исследования были направлены на поиск новых эффективных экстракционных систем по извлечению никеля из хлоридных [7,8] и сульфатных [9] растворов. Однако количество таких работ невелико, кроме того, по нашему мнению, они не носят систематического характера. Следует добавить, что в них совершенно не рассматривается возможное строение экстрагируемых соединений никеля, что, несомненно, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Так, в [7] показано, что при извлечении никеля из хлоридных растворов добавка длинноцепочечных спиртов (от октанола до додеканола) и триоктилфосфиноксида (ТОФО) к раствору Цианекс 301 в Escaid 110 мало влияет на скорость экстракции и существенно ускоряет скорость реэкстракции никеля концентрированными растворами соляной кислоты. Добавка ТОФО приводит к уменьшению степени экстракции никеля. В работах [8, 9] изучена экстракция никеля бинарными экстрагентами из серноокислых и серноокислых растворов на основе Цианекс 301 и органических аминов различного строения. Основываясь на показателях экстракции и реэкстракции никеля (скорость и эффективность) авторами выбрана экстракционная система Цианекс 301/Aliguat 336 (трикарбамилметиламмоний хлорид). Следует, однако, отметить, что ёмкость органической фазы по никелю в этой смеси невелика и существенно уступает индивидуальному экстрагенту Цианекс 301 [2, 3]. Кроме того, реэкстракция никеля растворами серной кислоты в смеси Цианекс 301/Aliguat 336 затруднена [9].

Учитывая большой интерес к экстракционным системам с Цианекс 301, необходимо, на наш взгляд, продолжение исследований по химии экстракции никеля, и на этой основе поиск новых эффективных экстракционных систем для извлечения никеля из серноокислых растворов.

В настоящей работе приведены результаты исследований по экстракции никеля из серноокислых растворов бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в нонане (керосине) в отсутствии и присутствии добавок, которые применяются в промышленности как экстрагенты или модификаторы: триоктиламин (ТОА), триалкиламин (ТАА), триоктилфосфиноксид (ТОФО, Цианекс 921), триалкилфосфиноксид (ТАФО, Цианекс 923), трибутилфосфат (ТБФ), а также n-октанол.

К сказанному выше следует добавить, что ранее, в работах А. И. Холькина с сотрудниками по экстракции никеля с тиофосфорорганической кислотой несколько иного строения чем Цианекс 301 – бис(2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой было показано, что

при экстракции никеля индивидуальной дитиофосфорной кислотой состав экстрагируемого соединения отвечает формуле NiR_2 с плоскоквадратной конфигурацией [10], которое при введении в эту систему триоктиламина трансформируется в смешанный комплекс с октаэдрической конфигурацией [11].

Результаты и обсуждение

Экстракция никеля растворами бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты замедленна, для достижения равновесия необходимо не менее 20 часов перемешивания фаз. Если время перемешивания менялось, в тексте статьи это отмечено. Методика проведения эксперимента приведена в [12]. Уравнение экстракция никеля мономерной формой экстрагента может быть записано в следующем виде:



с константой экстракции –

$$K_{\text{Ni-H}} = \frac{C_{\text{Ni(o)}} \cdot C_{\text{H}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{э.с.}} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{Ni(в)}} \cdot C_{\text{HR}}^{(2+s)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^q \cdot \gamma_{\pm} \cdot \gamma_{\text{HR}}^{(2+s)}}, \quad (2)$$

где 2 – заряд экстрагируемого катиона (никеля), s – сольватное, а q – гидратное числа. $C_{\text{Ni(o)}}$, $C_{\text{Ni(в)}}$, C_{H^+} , C_{HR} – концентрации никеля в органической и водной фазах, ионов водорода в водной фазе и концентрация мономеров в органической фазе; $\gamma_{\text{э.с.}}$, $\gamma_{\pm}$, γ_{H^+} , γ_{HR} – соответствующие коэффициенты активности, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность воды.

При постоянстве коэффициентов активности в сопряжённых фазах и активности воды после логарифмирования уравнения (2) имеем:

$$\lg D_{\text{Ni}} = \lg K'_{\text{Ni-H}} + (2+s) \lg C_{\text{HR}} - 2 \lg C_{\text{H}^+}, \quad (3)$$

где «D» – коэффициент распределения никеля.

Согласно уравнению (3) тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Ni}} = f(-\lg C_{\text{H}^+})$ должен быть равен «2», а зависимости $\lg D_{\text{Ni}} = f(\lg C_{\text{мон.}}) - 2 + s$. Как видно из рисунка 3, значение $\text{tg} \alpha$ для зависимости $\lg D_{\text{Ni}} = f(\lg C_{\text{мон.}})$ оказалось близко к двум ($2,1 \pm 0,15$). Т.е. сольватное число «s» равно нулю и, соответственно, экстрагент связан только с двумя молекулами дитиофосфиновой кислоты. (Концентрации мономеров дитиофосфиновой кислоты взяты из [13]). Величина $\text{tg} \alpha$ близка к 2, что свидетельствует о мономерной природе экстрагируемого соединения в органической фазе.

На рисунке 4 приведена зависимость экстракции никеля от кислотности исходного водного раствора. Как видно из рисунка, тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Ni}} = f(-\lg C_{\text{H}^+})$ оказался достаточно близок к 2 ($2,5 \pm 0,1$).

ИК-спектры исходного экстрагента и никелевых экстрактов в области поглощения воды ($3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$) оказались практически идентичными, откуда можно сделать вывод, что вода координационно не связана с никелем в составе экстрагируемого комплекса.

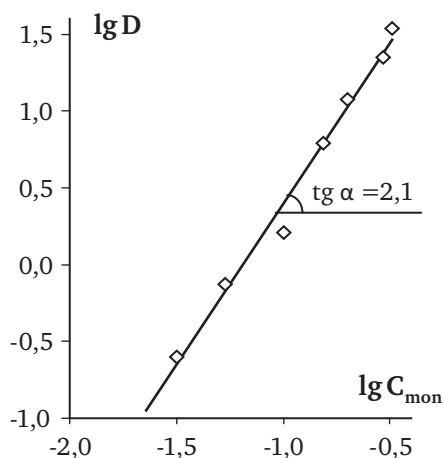


Рис. 1. Зависимость экстракции никеля от концентрации мономерной формы бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты. Водная фаза: Ni – 0,055 М; 1,25 М H_2SO_4 + 1,25 М Li_2SO_4

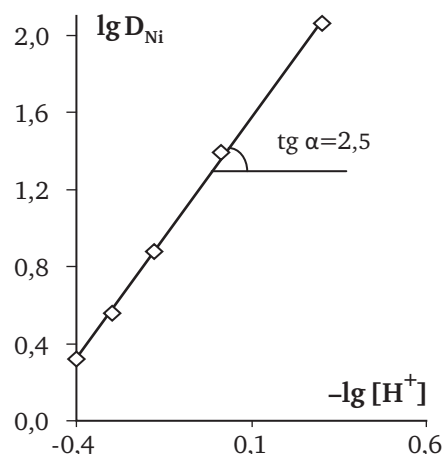


Рис. 2. Зависимость экстракции никеля 0,4 М раствором HR в нонане от кислотности водной фазы. Водная фаза: $\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 = 2,5 \text{ М}$; Ni – 0,055 моль/л

В электронных спектрах никелевых экстрактов (рис. 3) хорошо проявляются четыре полосы с максимумами в области 333 нм, 394 нм, 563 нм и 738 нм. По аналогии с электронными спектрами поглощения ди(2-этилгексил)фосфата никеля первые две полосы отнесены к полосам переноса заряда, а последние – к d-d переходам. Вид спектра соответствует плоско-квадратному строению экстрагируемого комплекса никеля, в котором сам никель и два дитиофосфинат-иона находятся в одной плоскости [10].

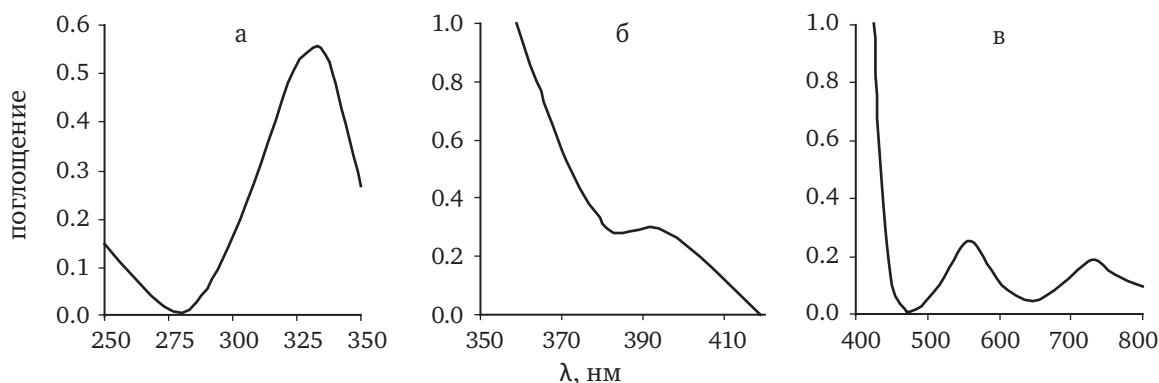


Рис. 3. Электронные спектры поглощения никелевых экстрактов с бис(2,4,4-триметил-пентил)дитиофосфиновой кислотой в нонане.

Содержание никеля в органической фазе:

а) $C_{Ni} = 10^{-4}$ М; б) $C_{Ni} = 10^{-3}$ М; в) $C_{Ni} = 10^{-2}$ М; $l = 0,2$ см

Таким образом, с использованием данных по межфазному распределению никеля и спектральных методов нами показано, что экстрагируемый комплекс никеля с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой отвечает составу NiR_2 , имеет плоско-квадратное строение и гидратирован во внешней сфере.

Введение в органическую фазу с дитиофосфиновой кислотой органических добавок (L) может существенно повлиять на коэффициент распределения никеля (ур. 4).

$$D_{Ni} = K'_{Ni-H} \cdot \frac{C_{HR}^2}{C_{H^+}^2} \cdot \frac{\gamma_{HR}^2}{\gamma_k}, \quad (4)$$

где γ_{HR} и γ_k – коэффициенты активности экстрагента и экстрагируемого комплекса никеля в органической фазе, соответственно.

Из уравнения (4) можно видеть, что взаимодействие L с HR будет приводить к падению активности экстрагента (уменьшение γ_{HR}) и, соответственно, уменьшению коэффициентов распределения никеля. Тогда как при взаимодействии L с экстрагируемым соединением экстракция никеля будет увеличиваться за счёт уменьшения γ_k . Поскольку эти процессы действуют одновременно и в противоположном направлении заранее предсказать конечный результат – ухудшение или улучшение экстракции затруднительно.

Ранее в работе [14] было изучено состояние бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в нонане в присутствии различных добавок. В качестве добавок использовали: n-октанол, ТОА, ТОФО и ТБФ. Показано, что во всех случаях в системе имеет место образование комплексов с водородной связью (H-комплексов) между HR и L. Активность экстрагента и коэффициенты активности (γ_{HR}) существенно зависят от типа добавки и уменьшаются при переходе от n-октанола к ТОА. По силе взаимодействия HR и L добавки располагаются в следующий ряд: ТОА > ТОФО > ТБФ > n-октанол.

Взаимодействие насыщенных никелем экстрактов с добавками изучалось с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП). Рассматривалась область d-d переходов при 450–800 нм (12500–22200 cm^{-1}), как наиболее наглядная при изменении спектров. Введение n-октанола и ТБФ в органическую фазу, содержащую NiR_2 , никак не сказывается на характере спектров – спектры дитиофосфината никеля в отсутствии и присутствии этих добавок оказались одинаковы (рис. 3 в). Отсутствие изменения в спектрах исходного дитиофосфината никеля свидетельствует об отсутствии его (NiR_2) взаимодействия со спиртом и ТБФ.

В отличие от октанола и ТБФ, введение ТОФО, ТОА и ТАА приводит к заметному изменению в спектрах. Изменение просматриваются и визуально, так, например, цвет никелевого экстракта в смеси с ТОФО от сине-фиолетового (цвет индивидуального экстракта NiR_2) меняется на бледно-сиреневый цвет в смеси. Очевидно, что в этих системах име-

ет место взаимодействие между дитиофосфинатом никеля и добавками, с образованием в органической фазе новых экстрагируемых соединений смешанного состава, Ni-HR-L. На рис. 4 приведены электронные спектры поглощения бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфината никеля в нонане в присутствии триалкиламина.

На приведённом рисунке можно видеть появление новой полосы в области 465 нм, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации амина в органической фазе, в то время как интенсивность полосы исходного дитиофосфината никеля при 570 нм уменьшается. Образование тройных комплексов наблюдается и в системах $\text{NiR}_2 + \text{ТОА}$,

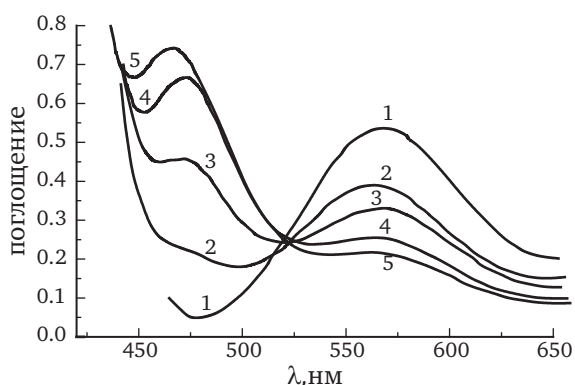


Рис. 4. Электронные спектры поглощения бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфината никеля в нонане в присутствии ТТА. Концентрация никеля в экстрактах = 0,005 М. Концентрации ТТА, М; 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,7; 5 – 2,0

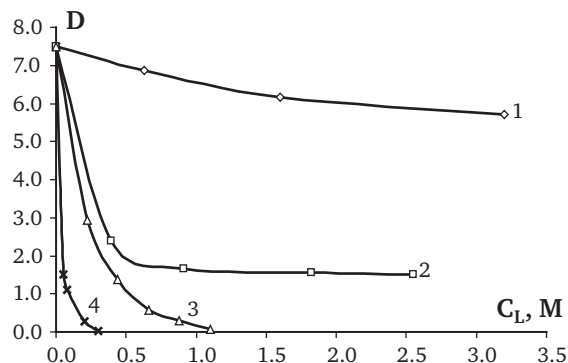


Рис. 5. Зависимость экстракции никеля 0,3 М раствором бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в керосине от типа и концентрации добавок. 1 – н-октанол; 2 – ТБФ; 3 – ТАФО; 4 – ТАА. Водная фаза: 0,054 М Ni; 0,75 М H_2SO_4

что подтверждается появлением новой полосы при 455 нм и уменьшением интенсивности исходных полос при 563 нм и 738 нм. Для обеих систем NiR_2 с аминами наблюдается изобестическая точка, что указывает на наличие только двух комплексов в органической фазе. По-видимому, в смешанном комплексе ТОА, или ТАА, присоединяются к плоско-квадратному комплексу NiR_2 по 5 и 6 координатам с образованием октаэдрического комплекса, типа $[\text{NiR}_2 \cdot 2\text{ТОА}]$. Образование комплексов такого строения показано ранее при взаимодействии ди (2-этилгексил)дитиофосфата никеля с ТОА [11].

На рисунке 5. показано влияние добавок на экстракцию никеля бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в керосине.

Как показано ранее, введение н-октанола в органическую фазу с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой не приводит к заметному взаимодействию этой добавки ни с HR [14], ни с экстрагируемым соединением никеля, NiR_2 (см. выше), и согласно уравнению 4, это не должно приводить к существенному изменению коэффициентов распределения никеля. Как видно из рисунка 5 (кр. 1), это действительно наблюдается – изменения сравнительно невелики даже при высоком содержании октанола. Т. е. спирт незначительно влияет на экстракцию никеля.

Поскольку ТБФ не взаимодействует с экстрагируемым соединением никеля, но заметно реагирует с HR [14], то согласно тому же уравнению, экстракция металла должна ухудшаться за счёт падения активности экстрагента (γ_{HR}), что, как видно из рис. 5 (кр. 2), имеет место.

Гораздо более сложный характер носят взаимодействия в системах с ТОФО (ТАФО) и ТОА (ТАА). Эти добавки, как показано выше, взаимодействуют с NiR_2 , особенно, ТОА и ТАА, что должно было бы улучшать экстракцию никеля (уменьшение $\gamma_{\text{к}}$), однако из эксперимента видно, что экстракция в присутствии этих добавок ухудшается, причём намного больше, чем с ТБФ (рис. 5, кр. 3, 4). Очевидно, это связано с сильными взаимодействиями этих добавок с HR, особенно в системах с триалкиламином. Падение экстракции наблюдается в следующем ряду $\text{ТАА} > \text{ТОФО}, \text{ТАФО} >> \text{ТБФ} >> \text{октанол-1}$. Этот ряд совпадает с рядом падения активности HR в присутствии вышеуказанных добавок [14]. Т. е. определяющим при экстракции никеля бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в присутствии этих добавок является уменьшение активности экстрагента из-за взаимодействия HR и L.

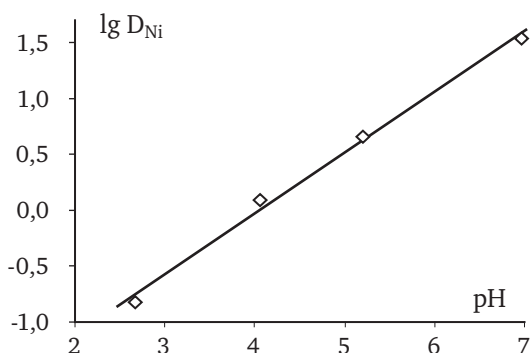


Рис. 6. Зависимость экстракции никеля от pH смеси бис(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфиновой кислоты и ТАА в нонане. Экстрагент: 0,4 М HR+0,4 М ТАА в нонане. Концентрация никеля в исходном водном растворе – 0,052 М

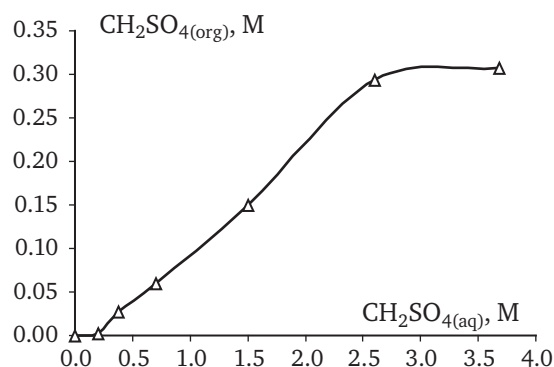


Рис. 7. Экстракция серной кислоты смесью дитиофосфиновой кислоты и ТАА в нонане. Концентрации в органической фазе: HR=0,4 М; ТАА=0,4 М; $\tau=1,0$ час

Поскольку заметной экстракции никеля из кислых растворов смесями HR и ТАА не происходит, его извлечение можно осуществить при повышении pH (рис. 6). Как видно из рисунка, действительно, при $\text{pH} > 4,5$ возможно достижение высоких коэффициентов распределения.

Присутствие в системе с HR триалкиламина приводит к частичной экстракции серной кислоты, однако при умеренном содержании кислоты в водной фазе (до 0,5 моль/л) её извлечение в органическую фазу сравнительно невелико, что также можно объяснить взаимодействием между HR и ТАА (рис. 7).

При $\text{pH} > 3,0$, где серная кислота не извлекается, экстракция никеля может быть описана уравнением (5):



В таблице 1 приведены данные по реэкстракции никеля в смеси HR и ТАА.

Таблица 1

Влияние кислотности на степень реэкстракции никеля в смеси HR и ТАА

Содержание никеля в экстракте – 11,06 г/л; O:B=5:1; $\tau=4$ часа

№	Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Содержание никеля, г/л		Степень реэкстракции, ε , %
		водн. фаза	орг. фаза	
1	0,76	40,5	3,0	72,8
2	1,03	53,41	0,79	92,9
3	1,26	53,41	0,87	92,1
4	1,51	52,82	1,03	90,7
5	1,77	50,47	1,26	88,6
6	2,06	47,71	1,54	86,1
7	2,54	46,07	2,19	80,2
8	3,05	43,43	2,94	73,5

Как видно из таблицы, в смеси HR и ТАА возможно проведение эффективной реэкстракции никеля из органической фазы достаточно разбавленными растворами серной кислоты (№ 2–4). Более того, увеличение концентрации H_2SO_4 в реэкстрагирующем растворе приводит к ухудшению реэкстракции (№ 5–8). При этом можно достичь высокого концентрирования никеля в реэкстракте (5–10 раз).

Очевидно, что данные, приведённые в настоящей работе для системы HR+ТАА, далеки от оптимальных, в другой работе [15] нами, в частности, показано, что для эффективной экстракции и реэкстракции никеля достаточно 5–10 минут времени контакта фаз на одной ступени, причём число ступеней на каждой стадии сравнительно невелико ($n=2-3$).

По-видимому, смеси HR и ТАА являются наиболее эффективными системами для извлечения никеля из различных технологических растворов, в том числе из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд. В них возможна как эффективная экстракция так и реэкстракция никеля растворами серной кислоты, что затруднительно или невозможно с другими смесями HR и L, тем более при использовании индивидуальной дитиофосфиновой кислоты.

ACKNOWLEDGMENTS

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

ЛИТЕРАТУРА

1. CYANEX® Extractant, 2007, Technical Brochure, CYTEC INDUSTRIES INC.
2. P. E. Tsakiridis and S. L. Agatsini. Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301. «Hydrometallurgy», (2004), V.72, № 3–4, 269–278.
3. I. Mihaylov, E. Krause, D. F. Colton, Y. Okita, J.-P. Duterrque 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.
4. R. Singh, A. R. Khwaja, B. Gupta, S. N. Tandon. Extraction and separation of nickel (II) using bis (2,4,4-trimethylpentil)dithiophosphinic acid (Cyanex 301) and its recovery from spent catalyst and electroplating bath residue. Solvent Extraction and Ion Exchange. (1999), Volume 17, Issue 2, 367–390.
5. C. Sole, B. Hyskei. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants//Hydrometallurgy, (1992), V.30, 345–365.
6. I. van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn. Equilibrium Studies of Nickel (II), Copper (II), and Cobalt (II) Extraction with Aloxime 800, D2EHPA, and Cyanex Reagents//Solvent Extraction and Ion Exchange. (2006), 24, 893–914
7. N. M. Rice, R. W. Gibson. Solvent Extraction with Cyanex 302 and 301 for the Upgrading of Chloride Leach Liquors from Lateritic Nickel Ores. Proceedings of the ISEC 96', March 19–23, (1996), Melbourne, Australia, pp. 715–721.
8. B. Jakovlevic, C. Bourget, D. Nucciarone. CYANEX® 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic chloride solutions. Hydrometallurgy, (2004), 75 (3–4), 25–36.
9. C. Bourget, B. Jakovlevic, D. Nucciarone. CYANEX® 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic sulphate solutions. Hydrometallurgy. (2005), 77 (№ 3–4), 203–218.
10. Г. Н. Доленко, А. И. Холькин, А. С. Чернобров, Э. А. Гольцова, Л. М. Гиндин, Л. М. Кузнецова, Н. К. Калиш. Исследование состава и строения экстрагируемых комплексов некоторых металлов в системах с ди (2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой. Известия Сибирского отделения АН СССР, (1979), Серия химических наук, № 2, 32–41.
11. А. И. Холькин, Л. М. Гиндин, Р. И. Новосёлов, Г. Л. Пашков, И. Ю. Флейтлих, Н. В. Чурилова. Очистка кобальтовых растворов от никеля экстракцией диалкилдитиофосфорной кислотой. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии экстракции. – Кемерово, 1981. Ч. II. с. 197.
12. G. L. Pashkov, N. A. Grigorieva, N. I. Pavlenko, I. Yu. Fleitlikh, L. K. Nikiforova. Nickel (II) extraction from sulfate media with bis (2,4,4-trimethylpentil)dithiophosphinic acid dissolved in nonane. Solvent Extraction and Ion Exchange (2008), V.26, Issue 6, 749–763.
13. N. A. Grigorieva, N. I. Pavlenko, M. A. Pleshkov, G. L. Pashkov, I. Yu. Fleitlikh Investigation of the state of bis (4,4-trimethylpentil)dithiophosphinic acid in nonane and toluene solutions // Solvent Extraction and Ion Exchange, (2009) V.27, Issue 5, p. 745–760.
14. N. A. Grigorieva, N. I. Pavlenko, G. L. Pashkov, I. Yu. Fleitlikh, L. K. Nikiforova Investigation of the state of bis (2,4,4-trimethylpentil)dithiophosphinic acid in nonane in the presence of electron donor additives//Solvent Extraction and Ion Exchange. (2010) V.28, Issue 3, 405–422.
15. Г. Л. Пашков, И. Ю. Флейтлих, Н. А. Григорьева, Л. К. Никифорова, Я. М. Шнеерсон, М. А. Плешков Способ коллективного извлечения никеля и кобальта из сульфатных растворов, содержащих кальций, магний и марганец//Патент RU 2359048 C1; опубликовано: 20.06.2009. Бюл. № 17.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ САМАРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ

О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, И.В. Берлинский

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

С усовершенствованием технологий и созданием новых материалов практически во всех отраслях промышленности широко используются редкоземельные металлы (РЗМ). Следовательно, актуальной является задача поиска сырьевых источников (в первую очередь, наиболее рентабельных).

В процессе ионной флотации катионов металлов по данным, имеющимся в литературе [1, 2], степень извлечения резко возрастает в области pH гидратообразования. Предполагается, что ионная флотация цветных металлов протекает с образованием их основных солей с анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) [3]. На основе термодинамического анализа ионно-молекулярных равновесий в работах [4–7] выдвинуто предположение о том, что ионы церия (3+) экстрагируются растворами олеиновой и нафтенных кислот при pH=5 в форме основных олеатов и нафтенатов, а ионы иттрия в форме средних солей. Поэтому, для установления механизма процессов и прогнозирования оптимальных условий извлечения и разделения катионов металлов методами экстракции и ионной флотации необходимо знать pH образования гидроксокомплексов металлов и pH гидратообразования, которые могут быть рассчитаны на основе энергий Гиббса образования гидроксокомплексов и гидроксидов металлов. Значение pH начала образования гидроксокомплексов $\text{Sm}(\text{OH})^{2+}$ может быть вычислено на основе выражения для константы нестойкости:

$$K_n = \frac{[\text{Sm}^{3+}] \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\pm}}{[\text{Sm}(\text{OH})^{2+}]} \quad (1)$$

При соотношении концентраций катионов металла и гидроксокомплексов 10:1, что можно принять за начало комплексообразования, получаем формулу:

$$\text{pH}_{\text{compl}} = 13 + \lg K_n - \lg \gamma_{\pm} \quad (2)$$

Значение pH гидратообразования вычисляется по формуле:

$$\text{pH}_{\text{hydr}} = 14 + \frac{1}{3} (\lg L - \lg C - \lg \gamma_{\pm}), \quad (3)$$

где L – произведение растворимости гидроксида, C – концентрация катиона самария, $\gamma_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности соли.

В справочниках термодинамических величин [8–10] имеются существенные расхождения или отсутствие значения энергии Гиббса образования $\text{Sm}(\text{OH})_3$ и $\text{Sm}(\text{OH})^{2+}$. Вследствии этого было предпринято определение pH комплексообразования и гидратообразования методом кондуктометрического титрования с последующим расчетом термодинамических величин.

Измерения удельной электропроводности проводили с помощью кондуктометра марки «Анион 4100». Стандартный раствор с концентрацией 0,001 моль/кг готовили из гексагидрата нитрата самария марки «х.ч.». Аликвоты по 10 мл раствора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 0,001 моль·кг⁻¹, подкисленные азотной кислотой до pH около 3, титровали 0,002 н. раствором NaOH.

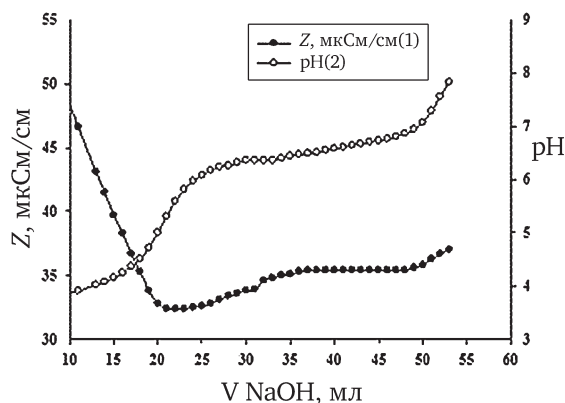


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности раствора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (кривая 1) и pH (кривая 2) от объема раствора NaOH в ходе кондуктометрического титрования

После добавления каждой порции 1–2 мл раствора щелочи раствор перемешивали до установления постоянного значения удельной электропроводности. С помощью иономера «Анион 7010» параллельно измеряли pH раствора. По результатам строили кривую титрования, представленную на рисунке 1. Результаты титрования с целью подтверждения их достоверности были дважды воспроизведены.

На кривой кондуктометрического титрования выделяются 5 участков.

1. Линейное понижение удельной электропроводности, сопровождаемое ростом pH , вследствие нейтрализации азотной кислоты щелочью.
2. При $pH=5,31$ на зависимости удельной электропроводности от объема добавленной щелочи наблюдается резкий излом с переходом к почти горизонтальному участку, что свидетельствует о связывании добавляемых анионов гидроксидов в малодиссоциированное соединение. Так как образования гидроксидов не наблюдали (оптическая плотность растворов не изменялась), этот участок отвечает образованию гидроксокомплексов. По количеству миллиэквивалентов израсходованной на этом участке щелочи можно определить, что процесс протекает до образования моногидроксокомплекса $Sm(OH)^{2+}$. Указанное значение pH принято за pH начала комплексообразования pH_{compl} .
3. По окончании комплексообразования наблюдали близкий к линейному рост электропроводности по мере добавления щелочи.
4. При $pH=6,49$ рост электропроводности прекращается, и происходит переход к горизонтальному участку на зависимости удельной электропроводности от объема добавленной щелочи. Данный участок кривой титрования соответствует осаждению гидроксида. Последнее наблюдали визуально и подтверждали возрастанием оптической плотности растворов. Количество миллиэквивалентов щелочи, израсходованной на этом участке, отвечало протеканию реакции:



Значение pH , соответствующее началу горизонтального участка кривой титрования, принято в качестве pH гидратообразования pH_{hydr} .

5. Далее на кривой титрования наблюдается близкий к линейному рост удельной электропроводности, обусловленный избытком щелочи. Угловой коэффициент зависимости совпадает с таковым на участке 3.

Произведение растворимости $Sm(OH)_3$ рассчитывали по формуле:

$$L = [Sm^{3+}](10^{pH_{hydr}-14})^3 \cdot \gamma_{\pm}, \quad (4)$$

где концентрация катиона $Sm (+3)$ составляла в опытах $0,001 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, среднеионный коэффициент активности $Sm(NO_3)_3$ согласно [11] равен 0,78.

Ионную флотацию самария ($3+$) изучали из водного раствора нитрата с концентрацией $0,001 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ с помощью додецилсульфата натрия ($NaDS$), концентрация которого соответствует стехиометрии реакции:



Флотация проводилась на лабораторной установке механического типа 137 В-ФЛ, с объемом камеры $1,0 \text{ дм}^3$, изображенная на рисунке 2.

В равновесной водной фазе после флотации определяли концентрацию катионов самария фотометрическим методом с арсеназо III [12] и DS^- ($C_{12}H_{25}OSO_3^-$) путем потенциометрического титрования $0,002 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствором хлорида цетилтриметиламмония с ионоселективным электродом, изготовленным на кафедре физической химии СПбГУ [13]. Этими же методами определяли концентрации компонентов в пенном продукте после разрушения пены путем добавления серной кислоты. На рисунке 3 приведена

зависимость коэффициента распределения: $K_p = \frac{[Me^{3+}]_{org}}{[Me^{3+}]_{aq}}$ катионов самария от значения

pH равновесной водной фазы.

В кислой среде извлечение практически не наблюдается, так как согласно определенному нами [14] значению константы диссоциации додецилсерной кислоты, равному $1,7 \cdot 10^{-6}$, при $pH < 3,77$ DS^- ион на 99% находится в растворе в молекулярной форме и не взаимодействует с катионами металлов. При повышении pH начинается флотация. В области значений pH от 3,5 до 6,5 коэффициент распределения равен 13 ± 2 . В этом интер-



Рис. 2. Флотационная машина 137 В-ФЛ

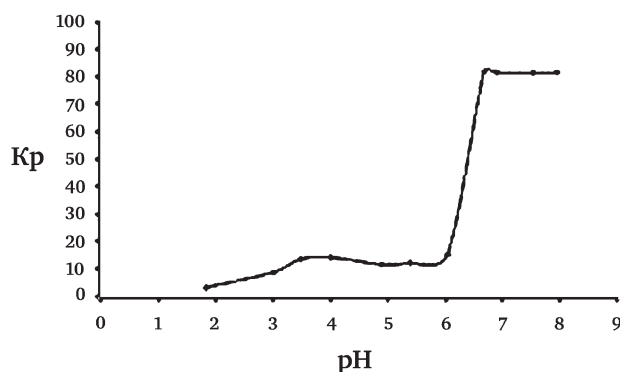


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения Кр ионов Sm^{3+} от pH раствора

вале pH флотируются средний и основной додецилсульфаты самария $\text{Sm}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$ и $\text{Sm}(\text{OH})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_2$. При pH выше 6,5 коэффициент распределения резко возрастает до 82. Таким образом, величина pH извлечения практически совпадает с определенной по результатам кондуктометрического титрования величиной pH гидратообразования $\text{pH}_{\text{hydr}}=6,49$. На этом основании можно заключить, что самарий флотируется преимущественно в форме гидроксида, с которым анионы додецилсульфата образуют водородные связи, с примесью среднего и основного додецилсульфатов.

Работа выполнена согласно проекту № 2.1.1./973 АВИП Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)» и по программе Президента РФ «Ведущие научные школы» ННП- 3020.2008.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Grieves R. B., Charewicz W. R. Ion and colloid flotation of Ni, Co and Pt//Separation Science. 1975. Vol.10. N 1. P.77–92.
2. Gassett B. B., Otis J. S., Peter F. A. The Influence of various parameters on foam separation//J. Water Pollution Control Fed. 1965. V. 37. N 4. p. 460.
3. Воронин Н. Н., Демидов В. В., Черкасов А. В., Антонова И. П. Пенная флотоэкстракция тяжелых металлов из растворов//Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2005–2012.
4. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Кучина В. И. Экстракция церия и иттрия нафтенной кислотой из хлоридных сред//Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 7. С. 1072–1076.
5. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Рошин Г. С. Экстракция церия и иттрия карбоновыми кислотами из нитратных сред//Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 187–190.
6. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Рошин Г. С., Луцкий Д. С. Экстракция церия и иттрия карбоновыми кислотами//Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 196–203.
7. Старшинова В. С. Экстракция церия и иттрия олеиновой кислотой//Записки Горного института. 2007. Т. 170. Ч. 1. С. 172–175.
8. Термические константы веществ. Справочник. Ред. В. П. Глушко//М.: АН СССР. Т. 8. 1978. 358 с.
9. Лидин Р. А., Андреева А. А., Молочко А. В.//Справочник. Константы неорган. в-в. Изд. «Двора», М. 2006.
10. HSC Chemistry Outo Kumpu Research OY (ver. 4.1.), Pori, Finland.
11. Равдель А. А., Пономарева А. М.//Краткий справочник физико-химических величин. 2003. 240 с.
12. Савин С. Б. Арсеназо III.//М.: Атомиздат. 1966. 265 с.
13. Тимофеев С. В., Матерова В. А., Архангельский Л. К. Электродное поведение анион-селективных мембран//Вестник ЛГУ. Серия физика, химия. 1978. № 16. Вып. 3. С. 139–141.
14. Чиркст Д. Э., Лобачева О. Л., Берлинский И. В. Извлечение и разделение ионов церия и иттрия из водных растворов методом ионной флотации//Журн. прикл. химии. 2009. № 8. Т. 82. С. 1273–1276.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРА НА ЭКСТРАКЦИЮ АНИОННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

А.Г. Касиков, А.М. Петрова

Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,
г. Апатиты, Россия

Третичные высокомолекулярные алифатические амины нашли широкое применение в гидрометаллургии. В частности, в промышленных масштабах экстрагенты на их основе применяются для разделения никеля и кобальта в хлоридных растворах («Falconbridge Nikkelwerk», Норвегия; «Sumitomo», Япония; ОАО «Кольская ГМК», Россия), для извлечения рения из промывной серной кислоты медеплавильного производства («Жезказган-редмет», Казахстан). Отечественные и импортные заводы выпускают широкий спектр реагентов класса аминов, среди которых типичными представителями третичных аминов являются три-*n*-октиламин (ТОА, коммерческие марки Alamine 300, N235), три-изо-октиламин (ТиОА, Alamine 308, Hostarex A324, Adogen 381), триалкиламин (ТАА, Alamine 336, Hostarex A327, Adogen 364) – смесь R_3N , где $R = C_8-C_{10}$.

Экстрагенты на основе третичных аминов представляют собой органический раствор амина (до 40 об.%) в алифатическом разбавителе с добавлением модификатора (солюбилизатора) – вещества, способного увеличивать растворимость соли амина в разбавителе за счет сольватации последней.

Обычно в качестве модификатора используют добавку высокомолекулярных алифатических спиртов или ТБФ [1]. Также имеются данные о возможности применения для этих целей метилгексилкетона [2, 3]. Известно, что алифатические спирты преимущественно подавляют экстракцию металлокомплексов третичными аминами из-за образования устойчивых сольватов с солями амина [1, 2]. При этом в [1] показано, что характер влияния сольватирующих разбавителей зависит от их кислотно-основных свойств и добавка растворителя основного характера (кетона) в качестве модификатора может приводить к усилению экстракционных свойств аминов.

В настоящей работе на примере октанона-2 и октанола-2 рассмотрено влияние спирта и кетона на экстракцию третичными алифатическими аминами Fe(III), Cu(II) и Co(II) из хлоридных сред, а также Re(VII) из сернокислых растворов.

Экспериментальная часть

В работе для приготовления экстракционных смесей использовали третичный октиловый амин нормального строения – ТОА квалификации «Ч» отечественного производства (ЗАО «Вектон»), а также амин разветвленного строения – три-изо-октиламин (ТиОА) марки «Hostarex A 324» (Hoechst AG), содержащий не менее 95% основного вещества и до 5% первичных и вторичных аминов. В качестве модификаторов и разбавителей использовали октанон-2, октанола-2 квалификации «Ч» (ЗАО «Вектон»), а также фирменный алифатический разбавитель «Escaid 100» (Exxon). Экстракционные смеси переводили в солевую форму путем встряхивания органической фазы с растворами HCl или H_2SO_4 необходимой концентрации.

Модельные растворы готовили растворением расчетных количеств $FeCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2$ и NH_4ReO_4 квалификации не ниже «Ч.» в дистиллированной воде с добавлением необходимого количества HCl или H_2SO_4 .

Экстракцию проводили в делительных воронках объемом 0,1–0,25 л при комнатной температуре в течение 5 минут, что обеспечивало достижение равновесия в системе. После разделения фаз рафинат анализировали на содержание цветных металлов и железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu ICPE-9000, на содержание рения – спектрофотометрически по интенсивности окраски тиомочевинного комплекса рения(IV), образующегося в присутствии восстановителя Sn(II), измеряя светопоглощение на спектрофотометре UNICO 1200/1201. Равновесную концентрацию металлов в органической фазе рассчитывали по разности между содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Обсуждение результатов

В результате проведенных экспериментов установлено, что использование в качестве модификатора октанона-2 при экстракции всех указанных элементов третичными аминами приводит к заметному увеличению их коэффициентов распределения по сравнению с экстрагентами с октанолом-2 в качестве модификатора. Поскольку, как было показано ранее [4], полная замена инертного разбавителя на сольватирующий реагент (октанол) обеспечивает удовлетворительные экстракционные и гидродинамические свойства системы (рис. 1), упрощая состав экстрагента, изучена экстракция рассмотренных металлов двухкомпонентными смесями «амин-кетон». Как видно из рисунков 1 и 2, при извлечении металлов бинарными экстрагентами коэффициенты распределения во всех случаях остаются более чем на порядок выше для смесей амина с кетоном по сравнению со спиртосодержащими смесями. Более того, на примере экстракции рения(VII) показано, что увеличение концентрации октанона-2 в смеси в отличие от октанола, подавляющего экстракцию ReO_4^- [4], приводит к увеличению экстракционной способности смеси (рис. 2), и для извлечения рения из сернокислых растворов наиболее эффективным экстрагентом является раствор амина в кетоне.

Поскольку чистый 2-октанон экстрагирует перечисленные металлы (за исключением Fe(III)) хуже соответствующего спирта ($D_{\text{Me}} \sim 0,01-0,001$), а коэффициенты распределения при экстракции смесями аминов с 2-октанолом более чем на порядок выше по сравнению с коэффициентами при экстракции смесями со спиртом, в данном случае можно говорить о наличии синергетического эффекта.

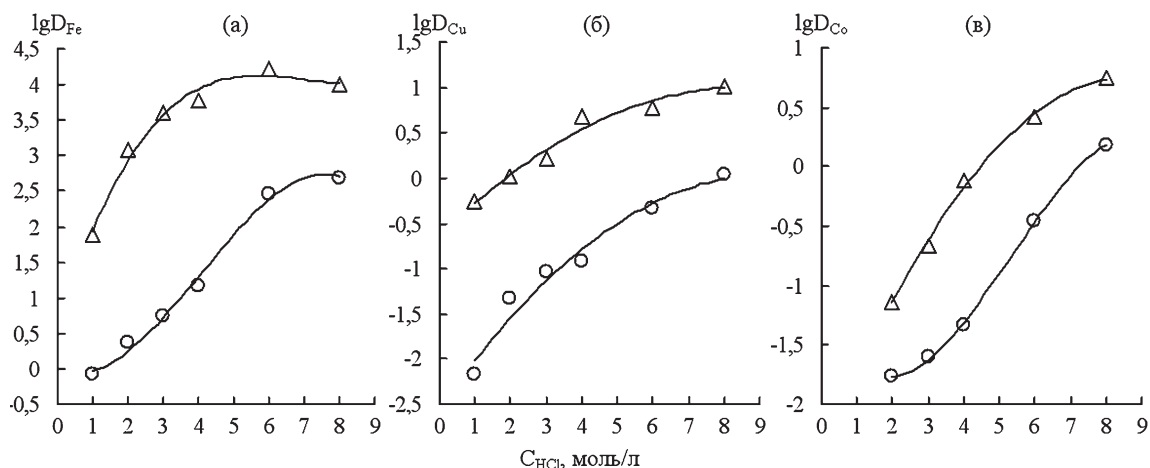


Рис. 1. Влияние концентрации HCl на экстракцию (а) – железа(III), (б) – меди(II) и (в) – кобальта(II) 30 об.% раствором три-н-октиламина в октанол-1 (О) и в октанол-2 (Δ). О:В=1:1, $C(\text{Me})_{\text{исх.}} = 0,3$ моль/л

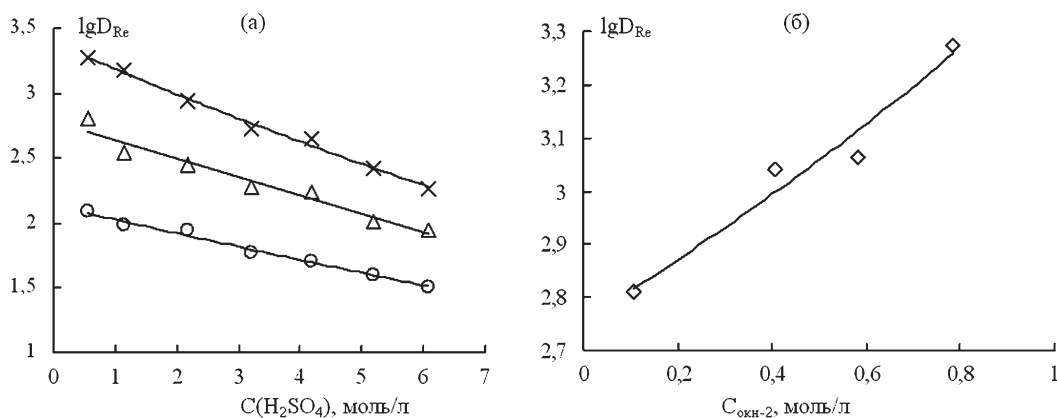


Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 (а) и концентрации октанона-2 в смеси (б) на экстракцию рения(VII) 5 об.% раствором три-изо-октиламина. О:В=1:25, $C(\text{Re})_{\text{исх.}} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; О – 5 об.% ТиОА+20 об.% октанола-2 в керосине; Δ – 5 об.% ТиОА+20 об.% октанона-2 в Escaid 100; × – 5 об.% ТиОА в октанол-2

Различие в действии спирта и кетона на экстракционную силу амина, очевидно, связано с различием в их сольватационных эффектах при взаимодействии с ТиОА. Спирт, являясь электрофильным реагентом, сольватирует анионную часть соли амина [1], что ведет к снижению ее основности и, соответственно, экстракционной способности. В отличие от спирта кетон является нуклеофильным разбавителем, поэтому он взаимодействует с протоном, координированным у атома азота, увеличивая на последнем электронную плотность и общую основность соли амина, что приводит к усилению экстракционных свойств.

Характер влияния кислотности водной фазы при экстракции из хлоридных и сульфатных сред различается, поскольку цветные металлы из HCl извлекаются третичными аминами в виде хлорокомплексов [1], концентрация которых с ростом кислотности, как правило, увеличивается. Соответственно, при этом закономерно возрастают и коэффициенты распределения Fe(III), Cu(II) и Co(II). Следует отметить, что третичный амин в октаноне способен экстрагировать указанные элементы в заметных количествах даже в условиях, когда доля анионных комплексов этих металлов в растворе чрезвычайно мала (при низкой кислотности водной фазы), что объясняется повышенной основностью экстрагента такого состава.

В сернокислых растворах с ростом концентрации H_2SO_4 коэффициенты распределения рения(VII) снижаются, поскольку экстрагируемой формой в этом случае является устойчивый в широком диапазоне кислотности ReO_4^- , и его экстракция с ростом кислотности подавляется конкурирующим процессом – экстракцией H_2SO_4 амином.

Значительное повышение экстракционной способности смесей, содержащих в качестве разбавителя кетон, привело соответственно к существенному снижению степени водной реэкстракции Fe(III), Cu(II) и Co(II). Однако для кобальта и меди степень реэкстракции осталась достаточно высокой и поэтому смеси третичного амина в кетоне могут быть рекомендованы для эффективного извлечения этих двух элементов из хлоридных растворов. С учетом результатов по экстракции и реэкстракции для извлечения железа(III) рекомендована смесь третичного амина в октиловом спирте.

В случае рения(VII) степень водной реэкстракции практически равна нулю, и поэтому ее проводили растворами аммиака или щелочи. Следует отметить, что реэкстракция рения из смеси ТиОА с октаном-2, как и следовало ожидать, менее эффективна, и для полного извлечения рения(VII) из органической фазы необходимо 2–3 ступени реэкстракции.

Таким образом, варьирование природы модификатора оказывает существенное влияние на экстракционную способность смесей, содержащих третичный амин, и в зависимости от природы исходного металлокомплекса для извлечения на практике могут быть рекомендованы смеси третичного амина как в кетоне, так и в алифатическом спирте.

Работа выполнена при поддержке РФФИ Грант №09-03-99009-р_офи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: «Атомиздат», 1970. 312 с.
2. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Шумилина Е.В., Каштаева В.Н. Экстракция индия(III) алифатическими аминами в присутствии метилгексилкетона. // ЖНХ. 1989. Т. 34. Вып. 9. С. 2280-2283.
3. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А. и др. Экстракция металлов алифатическими аминами и трибутилфосфатом в присутствии октилового спирта и метилгексилкетона. // ЖНХ. 1993. Т. 38. №2. С. 382-384.
4. Петрова А.М., Касиков А.Г. Экстракционное извлечение рения из модельных и технологических растворов третичными аминами и спиртами различного строения. // Вестник МИТХТ. 2006. №6. С.60-68.

СОРБЦИЯ НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ ПУЛЬП ХЕЛАТОНОМ PUROLITE S 930

Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин

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

Ранее, в работе [1] рассматривались и анализировались возможности прямой гидрометаллургической переработки кингашских руд методом гидрохлорирования с целью извлечения цветных металлов и металлов платиновой группы. Одной из важных проблем переработки руд этим методом является разделение твердой и жидкой фаз и глубокое извлечение металлов из растворов в условиях больших масштабов переработки. Очевидно, что химическая обработка руд Кингашского месторождения, основу которых составляют силикаты магния, приведет к проблемам фильтруемости пульпы и, соответственно, к росту объемов промывных вод, потерям целевых металлов и другим отрицательным последствиям.

Для решения этой проблемы весьма перспективным представляется сорбция металлов из пульпы, которая достаточно широко используется в гидрометаллургии золота. Наибольший интерес для извлечения никеля и меди представляют хелатоны (амфолиты). Этот класс сорбентов хорошо извлекает медь в области pH растворов выше 2, никель и кобальт – 3–4. Извлечению не мешают большие количества щелочных и щелочноземельных металлов.

Проведены пробные эксперименты по извлечению меди и никеля на одном из первых реагентов этого класса – амфолите АНКБ-1. Катионы сорбировали на ионите в Na^+ -форме при Т:Ж=1:5 из модельного раствора, состава: CaCl_2 – 160 г/л, MgCl_2 – 35 г/л, NaCl – 100 г/л, KCl – 25 г/л, Cu^{2+} – 0,3 г/л, Ni^{2+} – 0,625 г/л. Данные в виде зависимостей концентрации меди и никеля в растворе от времени сорбции приведены на рисунке 1.

Как видно из полученных результатов, большой избыток щелочных и щелочноземельных элементов совершенно не мешает извлечению никеля и меди этим типом сорбентов. Глубина извлечения металлов составляет за 1 час более 98 %. Полная десорбция металлов из ионита достигается контактированием его с 5 М раствором соляной кислоты.

Несмотря на неплохие показатели процессов сорбции-десорбции из растворов, одним из недостатков сорбента АНКБ-1 является то, что он не предназначен для работ с пульпами. В процессе извлечения металлов из пульпы происходит сильное истирание сорбента, что приводит, во-первых, к большим потерям самого сорбента, а во-вторых, к потерям цветных металлов с мелкими фракциями сорбента.

Таким образом, для решения проблемы извлечения цветных металлов из пульпы, необходимыми условиями для выбора сорбента должны быть не только хорошие показатели сорбции и десорбции сорбента, его сорбционная ёмкость, а также достаточная прочность его к истиранию в пульпах.

Для извлечения металлов из пульпы фирмой Purolait разработан крупнозернистый сорбент Purolait S 930, обладающий повышенной механической стойкостью. Сорбент проявляет типичные катионообменные свойства и реагирует с растворами гидроокиси натрия, поглощая до 2,9 моль-экв/л катионов натрия

Ёмкость ионита по никелю и меди с погрешностью около 5 % составила: никель – 0,95 моль/л (56 г/л); медь – 1,05 моль/л (67 г/л).

Никель и медь сорбировали натриевой формой ионита по обменной реакции.

Поскольку размеры зерен сорбента достаточно велики (около 1,5 мм), можно было ожидать, что скорость процесса извлечения меди и никеля из слабокислых растворов будет невысокой. Сорбцию проводили в статических условиях из модельного раствора, близкого по составу к растворам выщелачивания кингашской руды гидрохлорированием: хлорид натрия – 4М, никель – 1,11 г/л, медь – 1,1 г/л; pH=1,69–1,75. Извлечение осуществляли сорбентом S 930 в натриевой форме при ж: $v_{\text{сорб.}}$ = 5:1 и температуре 20 °С.

Результаты показали, что процесс сорбции меди протекает достаточно быстро и 90 % извлечение достигается уже за 30 мин. Скорость и глубина извлечения никеля существенно ниже, чем меди и составила 55 % за то же время (рис. 2).

При повышении температуры до 50 °С скорость процесса сорбции металлов значительно возрастает. За 30 минут извлечение меди составляет около 95 %, а никеля – 75 %.

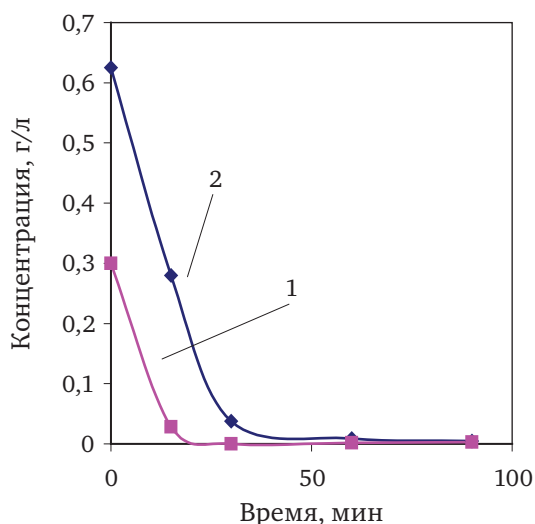


Рис. 1. Зависимость концентрации меди (1) и никеля (2) в растворе от времени сорбции амфолитом АНКБ-1

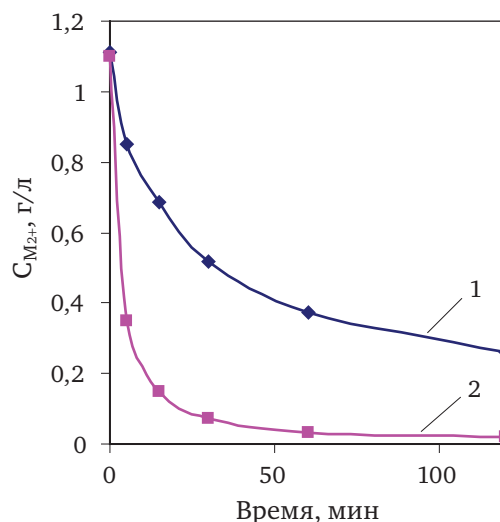


Рис. 2. Извлечение никеля (1) и меди (2) от времени из 4М раствора хлорида натрия: pH = 1,69–1,75; ж: $v_{\text{сorb.}} = 5:1$; $t = 20^\circ\text{C}$

Процесс сорбции никеля и меди протекает по катионообменному механизму. Соответственно при снижении кислотности растворов извлечение металлов возрастает. При pH раствора около 1,8 извлечение меди составляет около 98%, для никеля – около 50%; при достижении pH 2,6, извлечение меди возрастает до 99,7%, а никеля – до 95,5%. Десорбция металлов протекает быстро и достигается при контакте сорбентов с растворами серной или соляной кислот с концентрацией более 1 М.

При исследовании процессов извлечения металлов из пульп после гидрохлорирования сульфидов обнаружено существенное снижение скорости процесса извлечения металлов (рис. 3).

В этом эксперименте кингашскую руду (проба ТПК-19) в 4М растворе хлорида натрия хлорировали, нейтрализовали пульпу до pH=2,6 и проводили сорбцию металлов в статических условиях натриевой формой ионита S 930 при $t:ж:v_{\text{сorb.}} = 1:5:0,3$.

На приведенных кинетических зависимостях (рис. 3) виден перелом при времени сорбции около 20 мин. Постепенно, глубина извлечения металлов возрастает и через несколько дней достигает для никеля 99%, кобальта – 99% и меди – 99,5%. При этом, одновременно с извлечением металлов pH раствора увеличивается до 3. Учитывая особенности состава

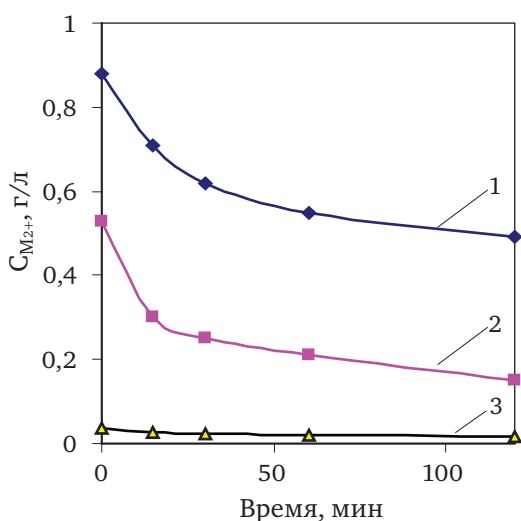


Рис. 3. Изменение концентрации никеля (1), меди (2) и кобальта (3) в растворе от времени при сорбции ионитом S 930 в натриевой форме из пульпы: pH=2,6; $t:ж:v_{\text{сorb.}} = 1:5:0,3$; температура – 20°C

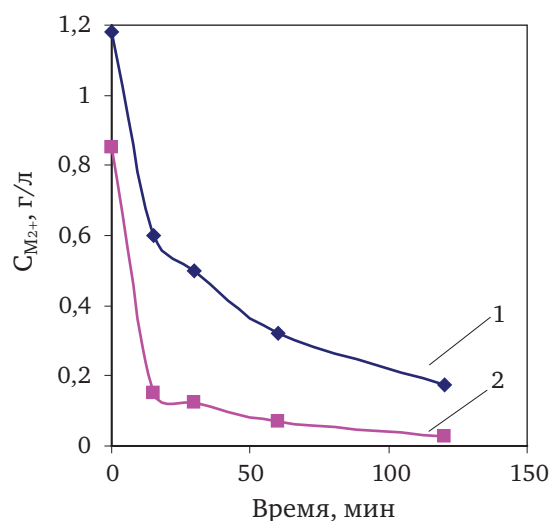


Рис. 4. Изменение концентрации никеля (1), меди (2) в растворе от времени при сорбции ионитом S 930 в натриевой форме из пульпы: pH=2,7–2,8; $t:ж:v_{\text{сorb.}} = 1:5:0,3$; температура – 55°C

пульпы, предполагено, что низкая скорость извлечения катионов связана с блокировкой поверхности сорбента золями и гелями кремневой кислотой.

Для устранения проблемы сорбцию металлов провели при 55 °С, в остальном – условия оставили прежние. Установлено, что при этом скорость извлечения металлов существенно возрастает (рис. 4). Так, если при 55 °С за 2 часа извлечение для никеля составило 85 %, а меди 97 %, то при 20 °С, соответственно, 46 % и 72 %.

Как уже отмечалось выше, потери сорбента за счет истирания являются существенным препятствием применения процесса для извлечения металлов из пульп. Для оценки этого важного параметра пульпу после хлорирования руды ТПК-19 в растворе 4М хлорида натрия перемешивали с ионитом S 930 при отношении $t : ж : v_{\text{сорб.}} = 1 : 5 : 0,3$ в течение 180 часов. pH раствора поддерживали в пределах 2,6–3,5.

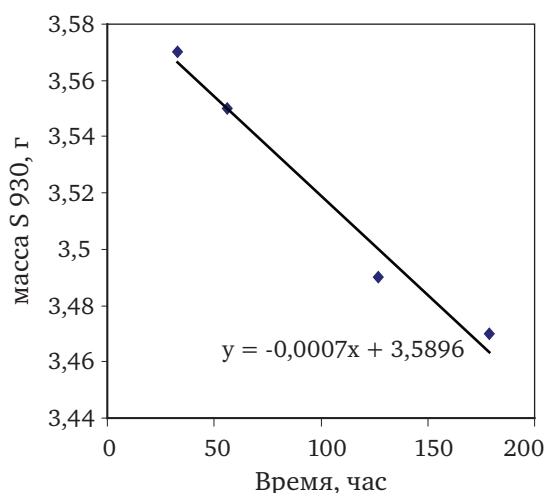


Рис. 5. Изменение массы ионита Purolait S 930 при извлечении металлов из пульп: пульпа после хлорирования кингашской руды (ТПК-19) в растворе 4М хлорида натрия; $t : ж : v_{\text{сорб.}} = 1 : 5 : 0,3$; pH=2,6–3,5

На рисунке 5 приведена зависимость массы сорбента от времени сорбции в пульпе. Относительная убыль массы сорбента за 1 час, оцененная по этим данным, за 180 часов непрерывного процесса составила 0,035 г или в расчете на 1 час контакта сорбента с пульпой – $1,95 \cdot 10^{-4}$ (час⁻¹) (0,019%/час). При предлагаемых условиях сорбции (время контакта ионита с пульпой 2 часа, загрузка – $t : ж : v_{\text{сорб.}} = 1 : 5 : 0,3$) потери сорбента на переработку 1 т руды в пересчете на сухой сорбент составят 46,5 г.

Таким образом, выполненные исследования показали высокую эффективность сорбента Purolait S 930 для извлечения цветных металлов из пульп. При pH раствора 2,7–3,0 извлечение меди, никеля и кобальта при длительном контакте превышает 99 %. В то же время, крупнодисперсность ионита и кремневая кислота в пульпе снижают скорость извлечения металлов. Для обеспечения высоких показателей извлечения процесс сорбции следует проводить при 50–55 °С, возможно, в двухступенчатом противоточном процессе. В этих условиях за 2 часа пребывания ионита при соотношении $t : ж : v_{\text{сорб.}} = 1 : 5 : 0,3$ вполне достижимо увеличение показателей извлечения никеля с 85 % до 90–92 %, меди с 97 % до 98 % и более. Показатели извлечения кобальта в этих условиях близки к никелю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Кузьмин, Г. Л. Пашков, В. Н. Кузьмина, Г. Р. Ломаева. Оценка возможности прямой переработки сульфидных руд методом гидрохлорирования/Сборник докладов I международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009» – Красноярск, 2009. – стр. 366–369.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА CoC_2O_4 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТА АВ-17-8

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

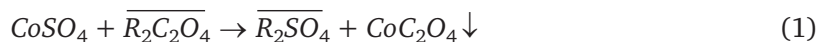
¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

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

Оксалат кобальта широко применяется для получения наночастиц металлического кобальта, для изготовления пигментов, в качестве катализаторов. Немалые требования при этом предъявляются к чистоте прекурсора, а следовательно, актуальным становится поиск путей синтеза оксалата кобальта, не загрязненного примесными ионами.

Одним из путей решения данной проблемы является использование органических ионитов, так называемый ионообменный синтез. В этом случае удается получить продукт, не содержащий примесей исходных реагентов, и, следовательно, избежать многократных операций промывки и очистки осадка.

Анионообменный синтез оксалата кобальта в общем случае может быть представлен уравнением:



(надстрочная черта определяет фазу анионита).

На процесс, прежде всего, влияет природа анионита, а именно тип функциональной группы и величина её основности. Использование сильноосновных анионитов предпочтительнее из-за их высокого доннановского потенциала, препятствующего проникновению катионов в фазу анионита, что повышает выход продукта в виде отдельного осадка. Кроме того, в случае использования слабоосновных ионитов катионы кобальта могут вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с функциональными аминогруппами, что приводит к связыванию кобальта анионитом.

В ходе работы было установлено, что наибольший выход оксалата кобальта в виде отдельной фазы (56 %) наблюдается в случае использования раствора сульфата кобальта, из нитратных растворов выход составляет 35 %. Полученный продукт не содержит примесных анионов и катионов, его состав соответствует формуле $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а структура – орторомбической модификации оксалата кобальта (II).

АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТА АВ-17-8 В ОН-ФОРМЕ

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

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

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

Известно [1], что использование α -модификации гидроксида никеля (II) в производстве щелочных аккумуляторов вместо его β -формы имеет ряд преимуществ. В частности, за счёт разупорядочения структуры и содержания межслоевой воды коэффициент диффузии протонов в α -модификации выше, что ускоряет электрохимические процессы. Кроме того, при зарядке аккумулятора β -Ni(OH)₂ переходит в β -NiOOH, а α -Ni(OH)₂ – в γ -NiOOH_{1-x} (x~0,5), что почти в полтора раза увеличивает электроёмкость аккумулятора.

Однако синтез α -модификации гидроксида никеля (II) традиционным способом (осаждение аммиаком) приводит к значительному загрязнению продукта анионами исходной соли никеля и к тому же не позволяет осаждать никель (II) из маточного раствора достаточно полно.

Мы предположили, что получение α -формы гидроксида никеля (II) осаждением из растворов солей никеля (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме поможет избежать указанных недостатков. Кроме того, как сообщалось ранее [2], использование данного метода при синтезе гидроксида позволяет получить высокодисперсный продукт, что должно способствовать повышению скорости электрохимических процессов на электродах никелевого аккумулятора. Поэтому цель данной работы – исследование зависимости состава и структуры гидроксида никеля (II), а также выхода продукта от условий его осаждения с помощью анионита АВ-17-8.

Экспериментальная часть

При синтезе гидроксида никеля (II) к раствору соли никеля добавляли определённый молярный избыток воздушно-сухого анионита в ОН-форме (СОЕ=1,42 ммоль-экв/г, ошибка определения не превышала 2%) и выдерживали данную систему при комнатной температуре в течение определённого времени, первые три часа перемешивая на шейкере. После чего разделяли фазы, используя сито с диаметром отверстий 0,25 мм для отделения анионита и центрифугирование при разделении маточного раствора и осадка. Затем определяли молярную долю никеля относительно его исходного количества (X_{Ni}) в каждой из фаз: маточного раствора, осадка и ионита (после предварительной элюации 1 М HNO₃).

При исследовании определяли зависимость распределения никеля между указанными фазами от следующих факторов: времени процесса (интервал варьирования 15 мин – 24 час), концентрации исходного раствора никеля (0,05–0,55 моль/л), молярного отношения функциональных групп ионита к исходному количеству никеля (AB/Ni), которое изменяли от 1 до 4 и природы аниона исходной соли никеля (II) – использовали 0,25 М растворы хлорида, нитрата и сульфата никеля.

Изучали также влияние предварительного набухания анионита (в течение часа при обычных условиях) на распределение никеля между фазами в зависимости от времени синтеза. Полученные результаты, как среднее 2–3 параллельных опытов, представлены на рис. 1–2 и в таблице 1. Значения X_{Ni} в фазе анионита независимо от условий синтеза не превышали 2–3%, поэтому на рисунках 1, 2 эти данные не приведены.

Проводили ИК-спектроскопию, седиментационный, термографический и рентгенографический анализы образцов гидроксида никеля (II), полученных с помощью анионита из растворов разных солей, и, для сравнения, образцов, осаждённых 1М КОН из нитратного раствора. Определяли их элементный состав (ошибка определения составляла $\pm 0,1$ (мас. %)). Седиментационный анализ осуществляли по следующей методике: 0,65 г

осадка размешивали в 125 см^3 воды, опускали в суспензию чашечку торсионных весов и проводили измерения массы осевших частиц каждые 30–900 с. Некоторые результаты анализов даны в таблице 2.

Осуществляли очистку указанных образцов гидроксида никеля (II) от анионов исходной соли никеля (II), а также от карбонат-ионов с помощью анионита в OH-форме (при полуторном молярном избытке ионита по отношению к примесным анионам), в качестве контактной жидкости используя воду. Кроме того с целью очистки проводили трёхкратную обработку гидроксида никеля (II) свежеприготовленным раствором KOH (концентрация – 1 моль/л при т : ж = 1 : 2). Время одной обработки – 1 сутки. Результаты элементного анализа образцов после очистки даны в таблице 3.

Анализ полученных результатов показывает, что в течение 3 час происходит практически полное осаждение никеля, возможное в данных условиях (рис. 1а), при повышении молярного отношения АВ/Ni > 2,5 выход гидроксида никеля (II) также далее не увеличивается. Количество продукта синтеза монотонно возрастает при повышении концентрации исходного раствора соли никеля (рис. 1б), что происходит вследствие роста pH в конце синтеза (выше 8) за счёт большей концентрации анионов соли никеля в растворе. Однако повышение концентрации исходного раствора более $0,4 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ не приводит к заметному увеличению количества осадка, зато ведёт к трудностям, связанным с отмыванием осадка от гранул сорбента, поскольку значение т : ж в этом случае вследствие набухания анионита составляет всего 1:1.

Из анализа данных, приведённых в таблице 1, видно, что в пределах ошибки эксперимента природа аниона исходной соли никеля не оказывает заметного влияния на степень осаждения гидроксида никеля.

Таблица 1

Зависимость распределения никеля между фазами при синтезе гидроксида никеля (II) от природы аниона исходной соли. $C^\circ(\text{NiCl}_2) = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; время 3 часа; АВ/Ni = 2,5

Исходная соль	Молярная доля никеля в фазах ¹		
	маточного раствора	осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$	анионита
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$0,10 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,07$	$0,05 \pm 0,01$
NiSO_4	$0,08 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,07$	$0,09 \pm 0,02$
NiCl_2	$0,08 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,07$	$0,04 \pm 0,01$

Предварительное набухание анионита приводит (рис. 2) к небольшому снижению выхода продукта и увеличению доли никеля в фазе анионита, что объясняется снижением плотности смолы в набухом состоянии и, как следствие, уменьшением величины донна-новского потенциала, препятствующего проникновению ионов никеля в фазу анионита.

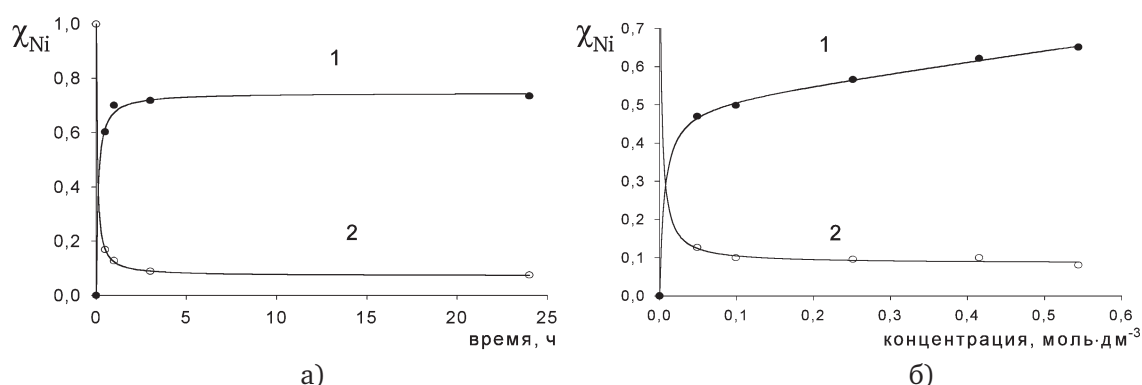


Рис. 1. Зависимость молярной доли никеля в фазе осадка (кривые 1) и маточного раствора (кривые 2) от времени синтеза (а) и от концентрации исходного NiCl_2 (б). АВ/Ni = 3

¹ Остальное количество никеля содержится в промывных водах.

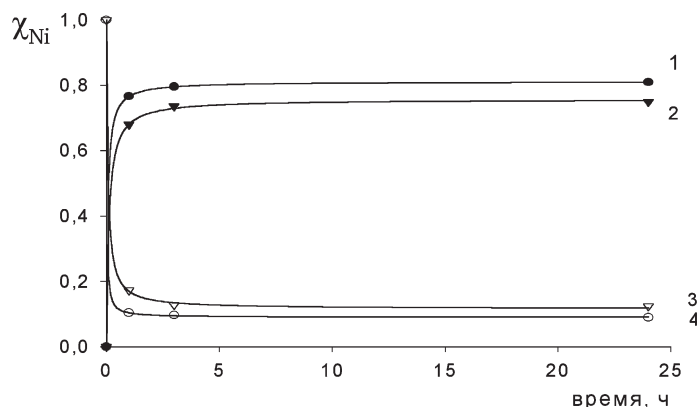


Рис. 2. Зависимость молярной доли никеля в фазах осадка (кривые 1, 2) и маточного раствора (кривая 2) от времени синтеза с помощью воздушно-сухого образца анионита (кривые 1, 4) и набухшего (кривые 2, 3).
 $C^0(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $\text{AB}/\text{Ni} = 2,5$

Данные анализа элементного состава образцов, осаждённых из разных солей никеля (табл. 2), показали что осадки, синтезированные из нитрата и сульфата никеля, содержат в небольшом количестве анионы исходной соли, в отличие от полученных из NiCl_2 . Кроме того, в состав продукта входят молекулы воды, удаление которых (в соответствии с данными проведённого нами термографического анализа) происходит совместно с ОН-группами в интервале температур 50–240 °С.

Также следует отметить довольно высокое содержание карбонат-ионов в осадке, которое объясняется тем, что анионит в результате долгого хранения на воздухе переходит частично в карбонатную и гидрокарбонатную формы.

Таблица 2

Элементный состав образцов гидроксида никеля (II), синтезированных с помощью анионита (ошибка приведённых значений составляет $\pm 0,1 \text{ мас} \%$)

Исходная соль	Содержится в осадке, мас %						Предполагаемая формула
	Ni^{2+}	CO_3^{2-}	OH^-	A^2	H_2O	Ni^{3+}	
NiCl_2	44,2	26,0	10,7	– ³	19,1	– ⁴	$\text{Ni}(\text{OH})_{0,80} (\text{CO}_3)_{0,60} \cdot 1,40\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	43,2	27,9	8,3	4,0	16,6	–	$\text{Ni}(\text{OH})_{0,55} (\text{CO}_3)_{0,68} (\text{NO}_3)_{0,09} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$
NiSO_4	43,1	27,5	10,3	2,4	16,7	–	$\text{Ni}(\text{OH})_{0,64} (\text{CO}_3)_{0,65} (\text{SO}_4)_{0,03} \cdot 1,26\text{H}_2\text{O}$

Данные седиментационного анализа свидетельствуют, что осадки, синтезированные с помощью анионита АВ-17–8 в ОН-форме, однородны по величинам составляющих их частиц – 1–2 мкм. Содержание более крупных частиц невелико. В то время как размеры кристаллов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного с помощью КОН, варьируют в широких пределах (1–30 мкм). Последнее можно объяснить значительным градиентом концентрации осадителя по объёму раствора при осаждении щёлочью.

Рентгенографический анализ образцов, полученных из разных солей никеля (II) с помощью анионита, показал их слабую окристаллизованность, а анализ ИК – спектров позволяет сделать вывод, что с использованием анионита получается осадок, соответствующий структуре типа $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ⁵ с большим количеством CO_3 -ионов и воды, хотя он может содержать и некоторое количество β -формы $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

² Анион исходной соли никеля.

³ Предел обнаружения Cl-ионов 0,003 масс. % (0,01 мол %).

⁴ Предел обнаружения Ni^{3+} – 0,1 масс. %.

⁵ В случае образцов, полученных с помощью анионита, полоса, соответствующая валентным колебаниям ОН – групп, смещается примерно на 100 см^{-1} к 3490 см^{-1} по сравнению с ИК-спектром $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (тип брусита). Кроме того, она размывается, а ее интенсивность резко снижается. Судя по литературным данным [3], подобные изменения происходят при переходе к неупорядоченным структурам.

Таблица 3

Результаты очистки гидроксида никеля (II) от примесных анионов

№ 6 образ- ца	Содержание анионов в образцах, ммоль/г					
	исходного		после очистки с помощью			
			анионита		1М КОН	
	А	CO ₃ ²⁻	А	CO ₃ ²⁻	А	CO ₃ ²⁻
2	0,66	4,96	–	4,96	–	1,77
3	0,22	4,83	–	4,83	–	1,55

При исследовании очистки гидроксида никеля (II) от примесных анионов установили (табл. 3), что удаление из осадка анионов исходной соли никеля и с помощью анионита и действием 1М щёлочи протекает за одну стадию. Однако обменять все карбонат-ионы осадка на OH-группы не удаётся и после трёх контактов с раствором КОН, причём содержание CO₃²⁻ анионов после второго и третьего заливов практически не изменяется и составляет 6–8 (мас.) %.

Следует также отметить, что выдерживание осадка в растворе КОН не изменяет содержание воды в нём. Однако РФА показал, что при этом осадок частично кристаллизуется (доля аморфной фазы уменьшается до ~50–60 %), причём образуется бруситоподобная структура, т. е. β -Ni(OH)₂. Очистка же от анионов исходной соли никеля с использованием анионита в OH-форме не влияет на структуру полученного α -Ni(OH)₂. Удалить CO₃²⁻ анионы из осадка с помощью анионита не удаётся. Это можно объяснить тем, что, как показали специально проведённые опыты, анионит, переведённый в OH-форму, находясь в контакте с воздухом, в значительной степени (до 60 %) переходит в R₂-CO₃ и в R-HCO₃ – формы. Увеличение доли OH-групп в анионите обработкой его свежеприготовленной суспензией извести с последующей отмывкой водой, освобождённой от CO₂, приводит при синтезе гидроксида никеля (II) к практически полному его осаждению. Образующийся продукт содержит 8,3 масс. %

CO₃²⁻ – анионов (т. е. почти в 4 раза меньше, чем обычно). Впрочем, следует отметить, что примеси карбонат-ионов, как правило, не мешают практическому применению гидроксида никеля и не указываются в ГОСТе [4].

Выводы

1. В результате проведённого исследования установлено, что с помощью анионита АВ-17–8 можно синтезировать α -модификацию гидроксида никеля (II) с хорошим выходом (до 73 % при оптимальных условиях осаждения: молярный избыток OH-групп анионита 2,5, концентрация исходной соли никеля 0,25 ÷ 0,4 моль/л, время синтеза – 3 часа).
2. Определено, что при осаждении гидроксида никеля (II) из хлоридных растворов образуется осадок, практически не содержащий примесей анионов исходной соли, а при использовании нитратов и сульфатов никеля примесные анионы легко (за одну стадию) удаляются путём контакта с анионитом в OH-форме.
3. В случае проведения синтеза на воздухе образуются продукты, содержащие около 28 % (мас.) CO₃²⁻ – анионов, причём даже трёхкратная обработка гидроксида никеля (II) 1М щёлочью позволяет снизить их содержание лишь до 6–8 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhu W. H. A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives//W. H. Zhu, J. J. Ke, H. M. Yu и др. – Journal of Power sources. 1995.- № 56.- P. 75–79.
2. Самойлова Е. А., Сайкова С. В. Анионообменный синтез гидроксида никеля (II) Материалы международной научной конференции «Молодежь и химия», КрасГУ, Красноярск, 2002. С. 37–40.
3. Deabate S. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis//Deabate S., Fourgeout F., Henn F. – J. Pow. Sour. 2000.- V. 87.- P. 125–136.
4. ГОСТ 4331–78. Оксид никеля.

⁶ Номера образцов совпадают с их номерами в таблице 2.

СИНТЕЗ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЕМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

В.В. Гостищев¹, Р.И. Хосен², Э.Х. Ру², С.Н. Химухин¹, И.А. Астапов¹

¹ УРАН «Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН», г. Хабаровск, Россия

² ГОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет», г. Хабаровск, Россия

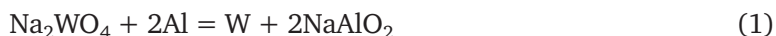
Одним из приоритетных направлений современного материаловедения является разработка научных и технологических основ получения металлических порошков – основного сырья порошковой металлургии. Методы получения металлических порошков, в том числе вольфрама, весьма разнообразны, они отличаются как природой процессов, так и составом исходного сырья. Однако наибольшее распространение в отечественной практике получил метод водородного восстановления оксида вольфрама [1]. В существующей технологии производства вольфрамовых порошков основным сырьем является оксид вольфрама. Восстановление протекает по схеме: $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$. Термодинамические условия образования вольфрама неблагоприятны ($\Delta G = -19$ кДж/моль), что вызывает необходимость ~10 кратного избытка водорода. В целом процесс протекает медленно в несколько стадий, характеризуется низкой производительностью и большими затратами [2]. Недостатки традиционной технологии и растущая потребность вольфрама в специальных отраслях техники привели к интенсивному развитию новых методов получения вольфрама, в том числе с применением ионных расплавов.

Опыт применения ионных расплавов в качестве среды проведения неорганических реакций показывает, что в этих средах могут проходить реакции металлотермического восстановления оксидов металлов [3, 4].

Настоящая работа посвящена изучению условий получения тонкодисперсного порошка вольфрама восстановлением его кислородных соединений алюминием в расплавах карбоната и хлорида натрия.

В нашем случае процесс получения порошка вольфрама состоит из двух ступеней: высокотемпературного растворения оксида вольфрама в расплаве карбоната или хлорида натрия и восстановления соединений вольфрама путем введения порошка алюминия в расплав. В результате образуется тонкий порошок вольфрама, осаждающийся на дно расплава. Продолжительность процесса составляет 15–20 минут. Далее расплав декантируют, осадок вольфрама отмывают водой от остатка солей.

Реакции образования вольфрама из его высшего оксида при восстановлении алюминием в среде расплавов, например карбоната натрия, с определенной долей вероятности описывается уравнением:



Термодинамический анализ реакций показывает, что восстановление сопровождается значительной убылью величины изобарного потенциала и осуществимо в широком температурном интервале. Реакция протекает при весьма больших значениях константы равновесия K_p . Она экзотермична и соответственно абсолютные величины ΔG и K_p уменьшаются с повышением температуры (табл. 1). Тенденции к сдвигу равновесия реакции в сторону исходных веществ практически не наблюдается, так как процесс протекает с высокой скоростью и вольфрам в виде твердой фазы удаляется из среды реакции, что характерно для необратимых реакций, протекающих до полного исчерпания исходных веществ.

Таблица 1

Термодинамические характеристики восстановления вольфрамата натрия алюминием

T, K	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\lg K_p$
298	-797	-756	132
898	-956	-596	34
1098	-1051	-504	32
1273	-1094	-414	17

Металлотермическое восстановление оксида вольфрама на воздухе и в среде расплава охарактеризовано методом дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). Изучены физико-химические превращения в системах $\text{WO}_3\text{-Al}$, $\text{WO}_3\text{-Al-NaCl}$. На кривой ДТА системы $\text{WO}_3\text{-Al}$ отмечается эндотермический эффект при 660°C , отвечающий плавлению алюминия, далее на кривой наблюдается ассиметричный экзотермический эффект при $800\text{--}950^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о интенсивном развитии взаимодействия расплавленного алюминия с оксидом вольфрама. Анализ кривой ТГ показывает, что прирост массы в интервале $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ соответствует полноте окисления алюминия (рис. 1а). Взаимодействие оксида вольфрама с алюминием в среде хлорида натрия протекает менее интенсивно и температура его начала понижена на $\sim 150^\circ\text{C}$ (рис. 1б).

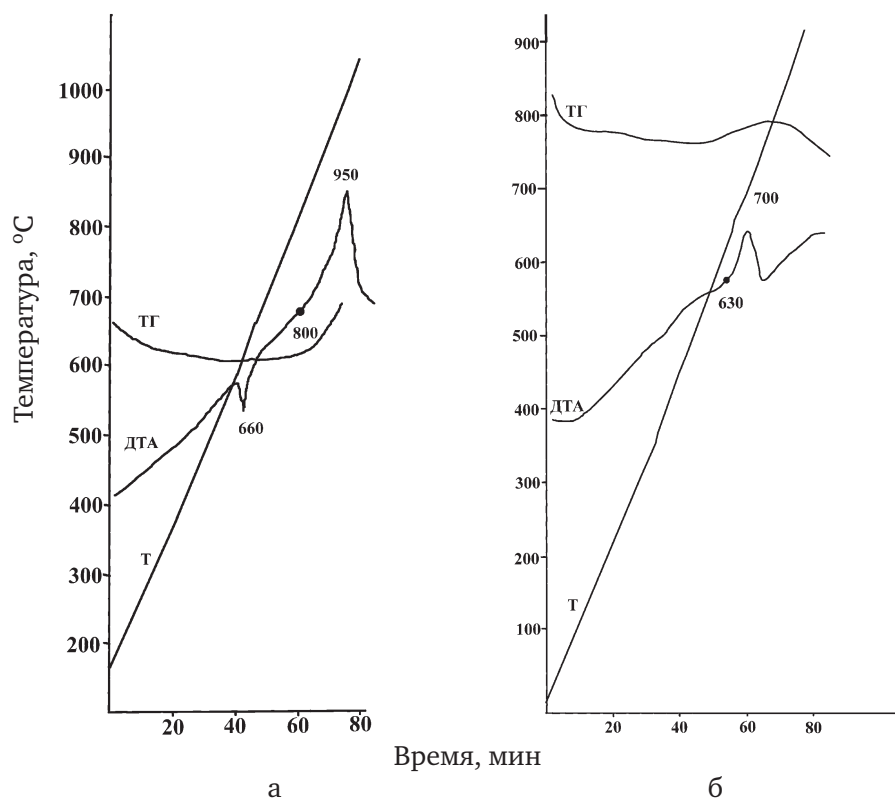


Рис. 1. Термограмма взаимодействия оксида вольфрама с алюминием:
а – $\text{WO}_3\text{-Al}$; б – $\text{WO}_3\text{-Al-NaCl}$

В ходе экспериментального определения параметров получения порошка вольфрама установлено, что восстановление исходных соединений вольфрама в относительно разбавленном растворе ($\text{WO}_3\text{-NaCl}$, $\text{WO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ равно 1:10) по реакции (1) при стехиометрическом соотношении $\text{WO}_3\text{-Al}$ обеспечивает выход 85–87% (мас.) порошка вольфрама. Выход порошка повышается в результате введения в расплав избытка алюминия относительно расчетного и достигает 97% при использовании $\sim 30\%$ избытка восстановителя. Необходимость избытка алюминия вероятно обусловлено прохождением побочных реакций в среде разбавленного раствора. Наряду с этим эксперименты показали, что с увеличением концентрации оксида вольфрама в расплаве за счет изменения соотношения $\text{WO}_3\text{-NaCl}$, $\text{WO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ от 1:10 до 1:4, 1:3 для обеспечения максимального выхода порошка требуется меньший избыток алюминия ($\sim 15\%$) – таблица 2.

Металлический вольфрам в виде тонкодисперсного порошка может быть получен на стадии пирометаллургического передела шеелитового концентрата, имеющего состав, (мас %): WO_3 – 55; Fe_2O_3 – 5; TiO_2 – 0,23; MnO – 0,2; CaO – 19; MgO – 2,4; Al_2O_3 – 0,8; SiO_2 – 8. Процесс получения вольфрама состоит из высокотемпературного разложения концентрата в солевом расплаве и из алюминотермического восстановления кислородного соединения вольфрама в расплаве. Экспериментально установлено, что расплавы отдельных солей (NaCl – 1073 K , Na_2CO_3 – 1123 K , NaF – 1259 K) не обеспечивают полноты извлечения вольфрама из концентрата в расплаве. Применение трехкомпонентных солевых систем,

Таблица 2

Условия получения порошков вольфрама

Состав расплава, г	Температура Т, К	Содержание алюминия		Выход вольфрама, масс. %
		г	масс. % от потраченного	
Na ₂ CO ₃ – 50 WO ₃ – 5	1160	1,20	100	85
Na ₂ CO ₃ – 50 WO ₃ – 5	1160	1,56	130	96
Na ₂ CO ₃ – 20 WO ₃ – 5	1160	1,38	115	95
NaCl – 50 WO ₃ – 5	1160	1,20	100	87
NaCl – 50 WO ₃ – 5	1160	1,56	130	97
NaCl – 20 WO ₃ – 5	1160	1,38	115	98

например NaCl-NaF-Na₂CO₃ обеспечивает 95–97% извлечение вольфрама из концентрата в форме вольфрамата натрия. Сплавление концентрата с тройной солевой системой при 1223–1273 К в течение 1 часа приводит к переводу вольфрама в солевой расплав, при этом часть концентрата (~20%) остается нерастворенной, она содержит главным образом SiO₂, CaO, Fe₂O₃. Верхний солевой вольфраматный расплав сливают с твердого остатка. Вольфрам получают восстановлением вольфрамата натрия алюминием в среде расплава по методике [5]. Следует учитывать, что наряду с восстановлением вольфрама имеется вероятность прохождения побочных реакций восстановления компонентов концентрата (железо и др.). Это может явиться причиной повышенного содержания примесей в конечном продукте. Результаты получения порошка вольфрама приведены в таблице 3.

Таблица 3

Условия получения порошка вольфрама из шеелитового концентрата

Состав расплава		Температура Т, К	Извлечение вольфрама в расплав, % мас.	Содержание алюминия, г	Выход порошка вольфрама, % мас.
компонент	масса, г				
NaCl	50	1170–1273	95–97	2,5	93–95
NaF	25				
Na ₂ CO ₃	25				
концентрат	15				

По результатам рентгенофазового анализа продуктами восстановления являются однофазные порошки вольфрама. Элементный анализ порошков показал, что содержание примесных элементов зависит от используемого исходного сырья. Порошок, полученный из оксида вольфрама, имеет следующий состав, % мас.: W – 98–99; Fe – 0,2–0,3; Cu – 0,3–0,4. Порошок из шеелитового концентрата, % мас.: W – 96–97; Fe – 0,5–0,6; Cu – 0,4–0,5; неметаллические примеси – 1,2–1,5. Экспериментально установлен гранулометрический состав порошков вольфрама, полученного из оксида в расплавах отдельных солей, а также вольфрама, полученного из шеелитового концентрата в расплаве тройной солевой системы (табл. 4). Из данных следует, что порошки вольфрама с наибольшей удельной поверхностью ($29 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$) образуются в расплаве хлорида натрия.

Таблица 4

Гранулометрические характеристики порошков вольфрама

Исходное соединение	Состав расплава	Средний диаметр, мкм	Модальный диаметр, мкм	Медианный диаметр, мкм	Максимальный диаметр, мкм	Удельная поверхность, м ⁻¹
WO ₃	Na ₂ CO ₃	38,5	38,1	32,9	131,0	4,5·10 ⁵
WO ₃	NaCl	5,1	9,3	3,7	16,3	29·10 ⁵
CaWO ₄	NaCl NaF Na ₂ CO ₃	12,7	14,47	9,73	85,97	12,96·10 ⁵

Таким образом, восстановление кислородных соединений вольфрама алюминием в среде расплавов солей щелочных металлов при 1123–1273 К приводит к образованию металлических порошков вольфрама с большой удельной поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС. 2001.
2. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия. 1988.
4. 3. Пат. 2243063 (РФ) Способ получения металлического порошка вольфрама / Ю.И. Мулин, В.В. Гостищев. 2004.
5. Пат. 2285586 (РФ) Способ получения порошка молибдена и его композитов с вольфрамом / В.В. Гостищев, Э.Х. Ри. 2006.
6. Гостищев В.В. Физико-химические аспекты получения порошка вольфрама восстановлением его соединений алюминием в ионных расплавах / Гостищев В.В., Бойко В.Ф., Климова Л.А., Метлицкая Л.П. // Теоретические основы химической технологии. 2006. Т.40. №5. с. 584 – 587.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА ИЗ РУД

А.С. Мукушева

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

Реализованный на месторождениях северного Казахстана способ кучного выщелачивания урана не является оптимальным, с точки зрения его эффективности. Снижение скорости процесса выщелачивания и общего извлечения урана происходит из-за повышенного содержания в руде глинистых минералов и карбонатов, а также образующихся в процессе сульфатов кальция, гидроксидов железа и алюминия, цементирующих рудную массу в нижней части штабеля. Не оптимизированы также технологические параметры сернокислотного выщелачивания [1].

На основе анализа проведенных экспериментальных и технологических исследований кинетики процесса выщелачивания урана разработан ряд рекомендаций по усовершенствованию и оптимизации процесса в условиях рудоуправления № 1 Степногорского горно-химического комбината, которые позволят существенно повысить извлечение урана:

- Выявленные кинетические закономерности выщелачивания позволили рекомендовать применение пауз в орошении штабеля: паузу длительностью 1 сутки устанавливать в тот момент, когда концентрация урана в продуктивном растворе снизится до 50% от максимально достигнутой; паузу длительностью 2 суток устанавливать при снижении концентрации урана до $34 \pm 1\%$ от пиковой; паузу длительностью 3 суток устанавливать при снижении концентрации урана до $27 \pm 4\%$ от пиковой. Рекомендуемый способ привязки момента назначения паузы к концентрации раствора проще и удобнее, чем описанный в литературе способ привязки к достигнутой степени извлечения.

- При вводе в рабочий раствор дополнительного окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ извлечение урана заметно возрастает на первом этапе выщелачивания (во время орошения без пауз), тогда как при наличии пауз в орошении его роль значительно ниже.

- Рассчитаны параметры изменяемой плотности орошения штабеля: в начальный период (без пауз) – 60 л/т за цикл = 60 л/(т·сут); в период с паузами – 120 л/т за цикл, что составляет 60, 40 и 30 л/(т·сут) при длительности паузы 1, 2 и 3 суток соответственно.

- Предотвращение кольтации нижних слоев штабеля может быть осуществлено путем отделения шламовой фракции с последующей переработкой методом агитационного выщелачивания (в пачуках либо в автоклавах) и сорбцией урана из пульпы. В случае, если содержание урана в шламовой фракции сопоставимо с его содержанием в товарной руде, рациональным представляется направлять фракцию на автоклавное выщелачивание.

- Для эффективного проведения процесса рекомендовано во время пауз в орошении применять искусственную аэрацию штабеля в начале каждой паузы, с подачей его в количестве, обеспечивающем полный воздухообмен в штабеле. Затраты на искусственную аэрацию при этом весьма незначительны, тогда как ожидаемый эффект значителен. Установлено, что сочетание оптимального режима орошения и аэрации обеспечивает достаточно высокую степень извлечения урана даже без применения дорогостоящих высокоэффективных окислителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчёт по НИОКР «Оптимизация технологии кучного выщелачивания на РУ-1 с целью увеличения выпуска концентратов урана» (№ 354-СГХК), Институт высоких технологий АО «НАК «Казатомпром», Алматы, 2005, 125 с.

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ КОМБИНАТА «ТУВАКОБАЛЪТ» С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКТОВ МЫШЬЯКА

Р.О. Молдурушку, Ю.Д. Каминский, Н.И. Копылов, А.В. Полугрудов, Т.Е. Шоева

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,
г. Кызыл, Республика Тува, Россия

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

При решении проблемы мышьяксодержащих отходов производства цветных металлов необходимо рассмотреть их в качестве техногенного сырья для получения товарных мышьяксодержащих продуктов с дальнейшей их переработкой с доизвлечением из них ценных компонентов.

Мышьяксодержащие отходы комбината «Тувакобалът» (Хову-Аксынское месторождение арсенидно-арсенатных кобальтовых руд, Тыва), подвергаясь ветровой и водной эрозии, представляют собой серьезную опасность для окружающей среды. В Хову-Аксынском хвостохранилище накоплено не менее 75 тысяч тонн мышьяка с концентрацией 3,5–6,4 %. Исследования показали, что происходит вымывание мышьяка из отходов в водные растворы [1, 2].

В связи с вышесказанным актуальным является вопрос об удалении мышьяка из отходов кобальтового производства. В работах [3–6] были проведены исследования разных вариантов деарсенизации шламов комбината «Тувакобалът». Проведенные исследования показали возможность снижения концентрации мышьяка посредством сульфидизирующего обжига и других способов очистки от мышьяка. В продолжение этих исследований в данной работе была поставлена задача по извлечению мышьяка из шламов кобальтового производства в виде сульфидного продукта для изготовления необрастающих покрытий морских судов и сооружений.

Технология извлечения мышьяка из шламов включала твердофазный обжиг отходов в смеси с содой, последующее водное выщелачивание обожженных шламов, в результате которого мышьяк переходит в раствор и осаждение мышьяка из раствора в виде сульфида мышьяка (рис. 1).

Технологическая схема вывода мышьяка из отходов кобальтового производства состоит из следующих стадий (рис. 1.):

1. Подготовка шламов к обжигу (приготовление шихты):
 - измельчение до порошкообразного состояния в отдельности составляющих шихты; шлама, соды, каменного угля Тувинского месторождения;
 - смешивание тонко измельченных компонентов шихты; шлама, соды, каменного угля с соотношением 1 : 1 : 0,1 соответственно;
 - взвешивание шихты.
2. Обжиг шихты с соотношением шлам/сода/уголь = 1 : 1 : 0,1 в муфельной печи при 850 °С в течение 3 часов:
 - твердофазный обжиг с образованием продукта арсената натрия;
 - взвешивание продукта;
 - растирание продукта.
3. Выщелачивание продукта обжига арсената натрия водой при температуре 70 °С:
 - растворение арсената натрия;
 - фильтрование пульпы на нутч-филт্রে;
 - промывание кека горячей водой;
 - высушивание кека от выщелачивания.
4. Очищенный от мышьяка и высушенный кек собирается и упаковывается в мешки, затем направляется на дальнейшую переработку для получения строительных материалов, цветных металлов.
5. Осаждение мышьяка из щелочного водного раствора выщелачивания сульфидом натрия в кислой среде:
 - нейтрализация раствора до pH=3;
 - образование сульфида мышьяка в кислой среде при pH=3;

- фильтрование пульпы на нутч-фильтре;
- промывка осадка горячей водой;
- высушивание осадка в сушильном шкафу.

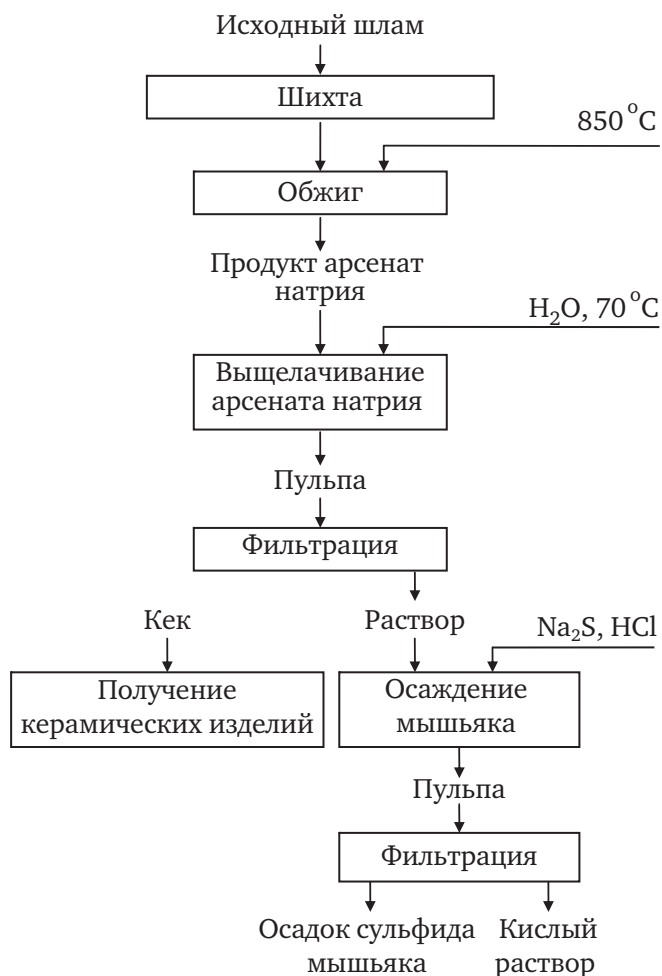
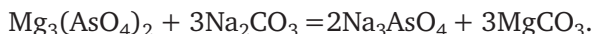


Рис. 1. Технологическая схема вывoda мышьяка из шламов комбината «Тувакобальт»

В процессе обжига при температуре 850 °C происходит перевод малорастворимых соединений мышьяка в водорастворимую форму арсената натрия



Твердофазный обжиг шламов проводился при следующих параметрах: соотношении шихты шлам/сода/уголь = 1 : 1 : 0,1; температуре 850 °C; времени обжига 3 часа. Обожженный шлам (огарок), полученный в результате твердофазного обжига, содержал в среднем 2,64–2,91 % мышьяка. Рентгенофазовым анализом установлено, что минералогический состав обожженных шламов представлен ортоклазом (23,27 %), карборундом (26,32 %), магнезитом (3,83 %), гетитом (3,32 %), доломитом (3,26 %). В обожженных шламах ортоклаз имеет линии с межплоскостными расстояниями (d 4,27; 3,79; 3,16; 2,61; 2,56 Å), доломит (d 2,83; 2,66; 2,17; 1,86; 1,51 Å), магнезит (d 2,73; 2,51; 2,09; 1,70; 1,48 Å), гетит (d 4,20; 2,66; 2,47; 2,26; 2,17 Å) (рис. 2). Идентификация исследуемых образцов по эталону была проведена по рентгенометрическому определителю В.И. Михеева [7].

Для выявления оптимальных условий водного выщелачивания обожженных шламов был применен метод многофакторного планирования эксперимента. В нашей модели изучали влияние 4 факторов (температуры, T : Ж, времени выщелачивания, скорости перемешивания) на степень извлечения мышьяка в раствор. Функциями отклика на изменение переменных факторов были выбраны содержание мышьяка в кеке от выщелачивания и степень извлечения мышьяка в раствор. Факторный эксперимент показал, что наиболее значимыми факторами водного выщелачивания обожженных шламов являются темпера-

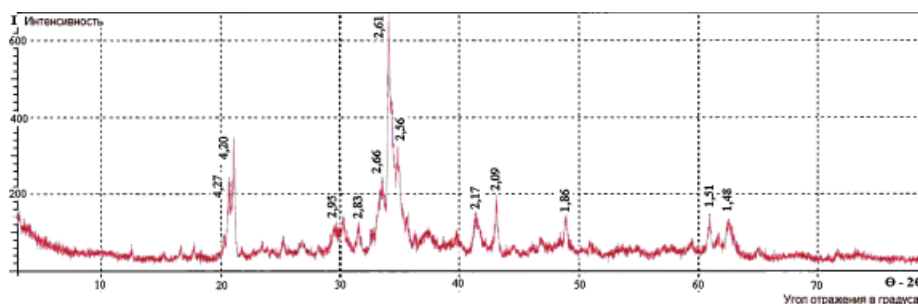


Рис. 2. Дифрактограмма обожженных шламов

Таблица 1

Степень осаждения мышьяка при различной температуре

№ опыта	V раствора, мл	C (As) в растворе, г/л	C (As) в осадке сульфида мышьяка, %	Степень осаждения, %
Исходный водный раствор	200	6,6		
1 (25 °С)	229	0,41	32,08	92,8
2 (25 °С)	222	0,50	33,32	91,6
3 (50 °С)	244	0,023	48,62	99,6
4 (50 °С)	250	0,028	31,48	99,5
5 (70 °С)	250	0,46	39,52	91,5

тура и соотношение твердой и жидкой фаз. Увеличение их значений будет положительно сказываться на степени извлечения мышьяка в раствор. В результате факторного эксперимента выявлены следующие оптимальные условия проведения водного выщелачивания обожженных шламов: температура 70 °С, соотношение твердой и жидкой фаз Т: Ж=1:7, продолжительность выщелачивания 30 мин. Содержание мышьяка в кеке от выщелачивания в среднем составило 0,9%, а степень извлечения мышьяка в раствор 76%. После водного выщелачивания промытый, очищенный от мышьяка высушенный кек направляется на получение строительных керамических материалов, цветных металлов.

При водном выщелачивании арсената натрия мышьяк переходит в раствор. Содержание мышьяка в растворах составило 3–7 грамм на литр. Кобальт (0,57 мг/л), никель (0,88 мг/л), медь (0,35 мг/л) переходят в водный раствор в незначительных количествах.

Из арсенатно-карбонатного раствора мышьяк сульфидом натрия в кислой среде переводится в сульфид мышьяка (рис. 3).

Исходный водный арсенатно-карбонатный раствор, используемый для исследования осаждения мышьяка, был получен при следующих параметрах: температуре 70 °С, соотношении Т:Ж=1:4, времени выщелачивания 30 мин. Концентрация мышьяка в исходном водном растворе составила 6,6 г/л.

В качестве кислотного реагента использовалась соляная кислота 30%. Осаждение сульфида мышьяка происходит при значении pH=3.

Для оптимизации технологических параметров были проведены опыты по осаждению сульфида мышьяка из щелочных водных растворов при комнатной температуре и при температурах 50 °С, 70 °С. Результаты опытов по осаждению мышьяка из растворов приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, наибольшая степень осаждения (99,6%) мышьяка из раствора наблюдается в фильтрах, полученных при температуре 50 °С, в опытах № 3 и № 4. Оптимальным условием осаждения мышьяка из раствора является проведение процесса при нагревании, а именно при температуре 50 °С.

Образующийся желтый осадок сульфида мышьяка является небольшим по объему, компактным малотоксичным и хорошо сохраняющимся продуктом.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность удаления мышьяка из шламов комбината «Тувакобальт» путем твердофазного обжига с последующим водным выщелачиванием и осаждением сульфида мышьяка из раствора. Данная технология позволяет извлечь из отходов кобальтового производства мышьяк в товарные продукты, а также снизить негативное влияние отходов на окружающую среду.

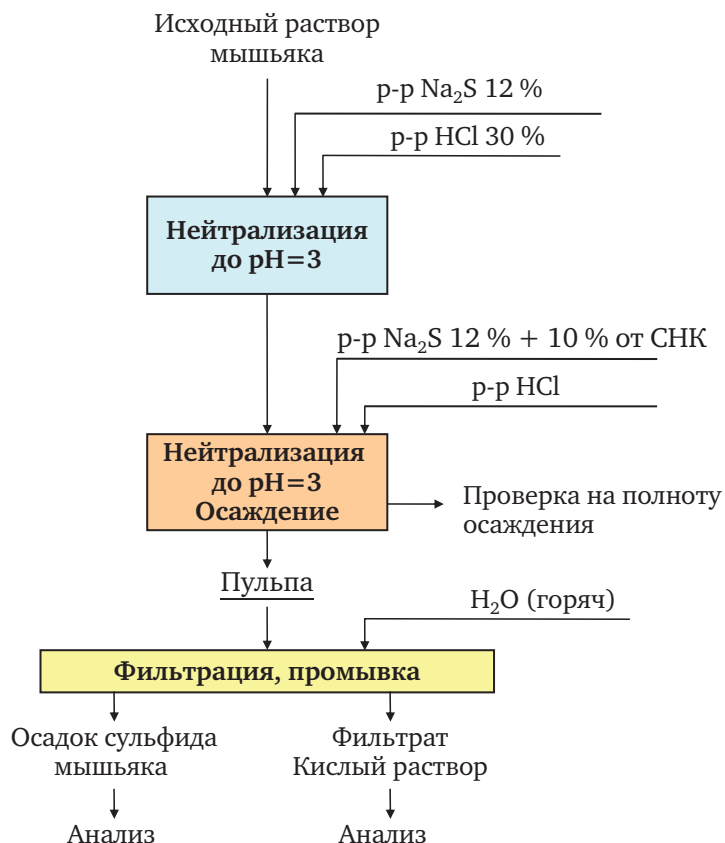


Рис. 3. Технологическая схема осаждения сульфида мышьяка из щелочных водных растворов

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаськова О.Л., Бортникова Е.П., Бортникова С.Б., Андросова Н.В. Экспериментальное моделирование окислительного выщелачивания хвостов передель никель-кобальтовых руд//Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 8. – С. 373–380.
2. Молдурушку Р.О., Каминский Ю.Д., Куликова М.П. Определение химического состава растворов выщелачивания шламов комбината «Тувакобальт»//Вест.КазНУ. Сер. хим. –2007. – № 5 (49). – с. 243–247.
3. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Сульфидизирующий обжиг мышьяксо-держащего кобальтового концентрата//Технология неорганических веществ и материалов. 2007.- том 8. –№ 8. – С. 341–345.
4. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Безотвальная переработка упорного мышьяксо-держащего сырья – технологии XXI века//Первый Международный конгресс «Цветные металлы Сибири – 2009», 8–9 сентября, 2009 г., Красноярск. С. 507–512.
5. Каминский Ю.Д., Копылов Н.И. Вывод мышьяка из отвалов кобальтового производства//Первый Международный конгресс «Цветные металлы Сибири – 2009», 8–9 сентября, 2009 г., Красноярск. С. 513–515
6. Каминский Ю.Д., Копылов Н.И., Молдурушку Р.О. Удаление мышьяка из отвальных кеков комбината «Тувакобальт»//Химическая технология. Том 10. № 11. 2009. – С. 669–673.
7. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов.- М. 1957. – 868 с.

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{PbSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--FeSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--CuSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ В ПОЛИТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Е.А. Сычева

Дочернее государственное предприятие «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов» Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»,
г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Особая значимость в технологической практике придается решению задач коллективного и селективного выделения металлов из сложных водно-солевых систем. При реализации наиболее часто используемых сульфатных схем переработки полиметаллических материалов часто сталкиваются с вопросами о взаимном влиянии компонентов на повышение или снижение их растворимости.

Эффективность гидрометаллургических процессов переработки полиметаллического свинецсодержащего рудного сырья и других одноименных материалов, извлечения металлов из насыщенных солями растворов, работа аппаратов цепи «выщелачивание-переработка растворов» напрямую связаны с характером поведения солевых компонентов.

В литературе имеются сведения о растворимости индивидуальных сульфатов при различной температуре и кислотности [1, 2] и характере растворимости в тройных и четверных водно-сульфатных системах, образованных солевыми парами [3–6]. Исследовалась зависимость растворимости индивидуального сульфата свинца от температуры, концентрации серной кислоты. Было показано, что при 25 °С растворимость сульфата свинца растет с увеличением концентрации серной кислоты [1]. Независимыми исследованиями установлено, что повышение концентрации хлорида трехвалентного железа при высоких температурах ведет к повышению растворимости хлорида свинца, а при низких способствует более эффективному его высаливанию [7, 8]. Более сложные свинецсодержащие сульфатные водно-солевые системы не изучались.

Для понимания происходящих в многокомпонентных сульфатных системах процессов, происходящих при гидрометаллургической переработке полиметаллического сырья, а тем более составления выводов о корректировке их технологических и технических параметров известных в литературе сведений о растворимости недостаточно.

Цель настоящей работы – изучение водно-солевой системы, содержащей сульфаты Pb (II), Fe (III), Fe (II), и сопутствующие – Zn (II) и Cu (II) для получения сведений о взаимной растворимости солей и оценки их поведения в остывающих технологических растворах. Особенно интересно было проследить за характером изменения растворимости сульфата свинца в зависимости от присутствия сопутствующих сульфатов, температуры, концентрации серной кислоты, ионной силы растворов, близких к насыщению.

Для работы были использованы сульфаты меди и цинка марки «чда», сульфаты свинца, железа (II) и железа (III), серная кислота марки «хч».

Анализы на содержание ионов свинца (II) проводили методом атомной адсорбции (спектрометр Analyt-2000, Perkin Elmer, США). Концентрацию в жидких фазах ионов меди, цинка и железа определяли с использованием методов классического объемного анализа – комплексонометрии, хроматометрии, сульфат-иона – весовым методом.

Содержание (растворимость) компонентов исследуемой сульфатной системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--FeSO}_4\text{--PbSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--CuSO}_4\text{--H}_2\text{O}^*$ (* – 50 и 70 г/дм³ H₂SO₄) приводили в г/дм³, как наиболее удобном варианте выражения концентрации в гидрометаллургии.

Растворимость PbSO₄ исследовали при различных температурах (90, 70, 50 и 25 °С). Были выбраны два вида исходных, близких к насыщению растворов, соответствующих полученным при технологических испытаниях по начальным концентрациям компонентов:

- суммарное содержание Fe (II) + Fe (III) = 70 г/дм³, Cu – 30 г/дм³, Zn – 50 г/дм³ – содержания постоянные; содержание свинца соответствовало растворимости его сульфата при 90 °С;

• содержание серной кислоты в первом модельном исходном растворе – 50 г/дм³, а во втором – 70 г/дм³.

В обоих случаях варьировали соотношение ионов Fe (II) и Fe (III) в пределах их суммы (70 г/дм³) следующим образом: 20–50, 30–40, 35–35, 40–30, 50–20 г/дм³. Этим моделировали изменение содержания железа (II) и железа (III) в растворах окислительного выщелачивания сульфидного полиметаллического сырья и в растворах, подвергающихся регенерации окислителя – Fe₂(SO₄)₃, учитывая поведение сульфата свинца в присутствии сульфатов железа (II и III), меди (II) и цинка (II). Максимальная температура соответствовала условиям выщелачивания, минимальная – кристаллизации основной части сульфата свинца.

Исследование гетерогенных равновесий системы PbSO₄–Fe₂(SO₄)₃–FeSO₄–ZnSO₄–CuSO₄–H₂O проводилось с использованием одного из методов физико-химического анализа – снятия кривых растворимости при 90, 70, 50 и 25 °C и построением графических (политерм) и аналитических зависимостей взаимной растворимости солевых пар компонентов системы и ионной силы на основе результатов анализа состава равновесной жидкой фазы остывающих модельных растворов, соответствующих технологическим. Эксперименты проводили при постоянном перемешивании. После достижения равновесия при каждой из заданных температур, системы отстаивались в термостатированных условиях. Пробы жидких фаз отбирались и анализировались на содержание металлов, рассчитывались соответствующие значения ионной силы.

В таблицах 1, 2 и на рисунке приведены данные, полученные о растворимости компонентов при охлаждении модельных растворов системы PbSO₄–Fe₂(SO₄)₃–FeSO₄–CuSO₄–ZnSO₄–H₂O в выбранных условиях эксперимента.

Таблица 1

**Сведения о растворимости в системе
PbSO₄–Fe₂(SO₄)₃–FeSO₄–CuSO₄–ZnSO₄–H₂O (H₂O – 50 г/дм³ H₂SO₄)**

Исходное содержание Fe (II)/Fe (III), г/дм ³	Содержание в равновесной жидкой фазе, г/дм ³					I*
	Pb (II)	Fe (III)	Fe (II)	Cu (II)	Zn (II)	
90 °C						
20/50	0,25	49,43	18,5	29,63	49,5	5,6264
30/40	0,21	39,44	29,25	28,3	49,4	5,5339
35/35	0,17	34,83	34,01	27,36	49,24	5,4795
40/30	0,12	29,27	39,6	27,1	48,1	5,4083
50/20	0,057	19,75	49,21	27,04	47,1	5,3133
70 °C						
20/50	0,2	49,31	19,41	29,44	49,31	5,6258
30/40	0,13	39,41	29,25	27,6	49,21	5,5093
35/35	0,075	34,73	34,26	26,97	49,11	5,4686
40/30	0,07	29,25	39,5	26,9	48,2	5,2585
50/20	0,067	19,43	48,85	26,83	47,11	5,2433
50 °C						
20/50	0,054	48,55	19,59	28,72	48,92	5,5757
30/40	0,049	39,40	29,25	27,5	48,8	5,4953
35/35	0,048	34,73	34,09	26,73	48,67	5,4466
40/30	0,048	29,25	39,4	26,5	48	5,3837
50/20	0,048	19,34	47,48	26,41	47,03	5,2179
25 °C						
20/50	0,036	45,28	19,1	27,76	48,82	5,4215
30/40	0,033	39,40	26,25	26,59	48,55	5,3871
35/35	0,03	34,01	33,18	26,28	48,6	5,3860
40/30	0,026	28,25	39,3	26,2	47,8	5,3355
50/20	0,026	19,34	45,06	26,17	46,93	5,0868

I* – ионная сила раствора

Таблица 2

Сведения о растворимости в системе
 $\text{PbSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O} - 70 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$)

Исходное содержание Fe (II)/Fe (III), г/дм ³	Содержание в равновесной жидкой фазе, г/дм ³					I*
	Pb (II)	Fe (III)	Fe (II)	Cu (II)	Zn (II)	
90 °C						
20/50	0,029	46,11	18,5	29,23	49,19	6,0887
30/40	0,024	38,42	25,00	28,00	48,80	5,9765
35/35	0,021	33,28	32,86	27,12	48,09	5,9740
40/30	0,018	23,00	38,40	27,00	48,00	5,7768
50/20	0,015	18,16	44,73	26,86	47,93	5,7759
70 °C						
20/50	0,019	45,39	18,01	28,88	48,61	6,0389
30/40	0,014	38,00	23,9	27,50	48,40	5,9111
35/35	0,013	32,01	32,1	26,88	48,10	5,9067
40/30	0,012	23,00	38,5	26,8	47,88	5,7709
50/20	0,012	18,19	44,23	26,59	47,78	5,7563
50 °C						
20/50	0,017	45,35	17,7	28,40	48,38	6,0119
30/40	0,013	37,40	23,00	26,70	48,00	5,8379
35/35	0,012	30,80	31,61	26,19	47,60	5,8245
40/30	0,011	22,90	39,4	26,13	47,50	5,7656
50/20	0,01	18,01	44,14	26,11	47,30	5,7242
25 °C						
20/50	0,011	44,69	17,03	27,80	48,12	5,9409
30/40	0,011	36,70	22,9	26,30	47,90	5,7995
35/35	0,01	24,74	31,13	26,01	47,33	5,7656
40/30	0,01	22,70	38,60	25,86	47,30	5,7238
50/20	0,01	17,80	43,74	25,30	47,05	5,6789

I* – ионная сила раствора

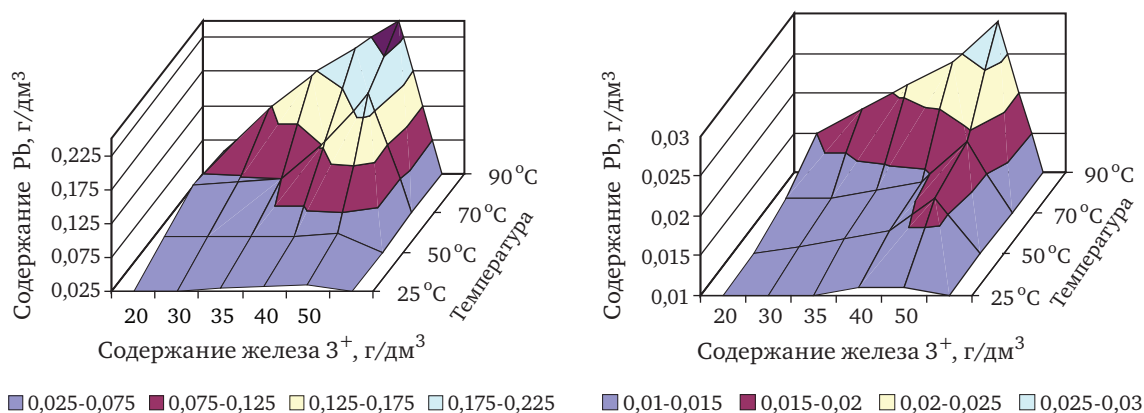


Рис. 1. Зависимость растворимости сульфата свинца от содержания сульфата железа (III) при концентрации серной кислоты 50 г/дм³ (а) 70 г/дм³ и (б) в политермическом режиме

Установлено, что на растворимость сульфата свинца влияют следующие факторы в порядке убывания значимости: кислотность, температура, солевое окружение (ионная сила), особенно присутствие ионов железа (III). Показано взаимное действие на снижение растворимости $PbSO_4$ сульфатов цинка, меди, железа (II) и кислоты (табл. 1 и 2).

Статистическая обработка результатов анализа равновесных жидких фаз остывающих модельных растворов системы $PbSO_4$ - $Fe_2(SO_4)_3$ - $FeSO_4$ - $ZnSO_4$ - $CuSO_4$ - H_2O позволил не только установить разнообразные графические, но и выявить аналитические зависимости растворимости сульфата свинца от присутствия других солевых компонентов. Выявляется характер их поведения, влияние на растворимость сульфата свинца и на взаимную растворимость (табл. 3). Аналитические зависимости, удовлетворительно описывают (коэффициенты регрессии не менее 0,9) и подтверждают функциональную связь между значениями растворимости солевых компонентов с учетом внутрисистемных взаимодействий.

Анализ полученных результатов о растворимости сульфата свинца и *ионной силы* раствора позволил установить между этими факторами функциональную взаимосвязь, особенно при высоких температурах (выше $50^\circ C$). Расчеты показали, что больший вклад в ионную силу раствора в выбранных условиях оказывает серная кислота. По сравнению с насыщенными кислыми растворами сульфата свинца, его растворимость с добавлением сульфата железа (III) и двухзарядных сульфатов в десятки и сотни раз выше [1].

Показано, что максимальное воздействие на растворимость сульфата свинца оказывает *серная кислота*, в меньшей мере – содержание трехвалентного железа и температура. Так, в системе на фоне 50 г/дм^3 серной кислоты наблюдается снижение растворимости свинца в $2,6 \div 7$ раза с понижением температуры от 90 до $25^\circ C$ и в $1,38 \div 3,73$ раза с падением содержания железа (III) от 50 до 20 г/дм^3 в остывающих модельных растворах. Увеличение кислотности в системе до 70 г/дм^3 ведет к снижению растворимости сульфата свинца примерно на порядок, причем, проявляется уменьшение растворимости его в $1,5 \div 2,6$ раза с падением температуры и в $1,1 \div 2,6$ раза при падении содержания трехвалентного железа. Однако, если повышение кислотности и ионной силы для индивидуального сульфата свинца ведет к увеличению его растворимости, то в поликомпонентной водно-сульфатной системе прослеживается обратное несмотря на более высокие значения ионной силы.

В исходных растворах с разной кислотностью *содержание солей с однозарядными катионами* существенно ниже значений растворимости исходных индивидуальных двухвалентных сульфатов, но с повышением кислотности и падением температуры их содержания в равновесных остывающих растворах немного падает, что на фоне общей «засоленности» может стать причиной незначительного выделения в осадок.

Вероятно, это происходит, прежде всего, вследствие аддитивного действия серной кислоты и двухвалентных сульфатов меди, железа, цинка на снижение растворимости каждого из солевых компонентов системы. Однозарядные сульфаты способны уже при 35 г/дм^3 серной кислоты в температурной области 25 – $59^\circ C$ образовать твердые растворы замещения. Об этом может свидетельствовать снижение исходного содержания в растворе двухвалентных ионов (табл. 1 и 2). Известно, что серная кислота не влияет на состав твердых фаз, но снижает растворимость солей, а сульфат цинка подавляет растворимость сульфата двухвалентного железа. Происходит высаливание сульфата свинца и, в незначительной мере, сульфата меди, нескольких видов твердых растворов с различной растворимостью, например, $(Cu, Fe)SO_4 \cdot 5H_2O$, $(Cu, Fe, Zn)SO_4 \cdot 5H_2O$, $(Zn, Fe)SO_4 \cdot 7H_2O$ [3–5, 9, 10], что подтверждается наличием областей преимущественной кристаллизации двухвалентных сульфатов цинка, меди и железа на фоне непрерывного изменения растворимости свинца.

Было показано, что при $25^\circ C$ в водно-солевых системах с введением в кислые растворы двух- и трехвалентного железа рост ионной силы раствора на растворимость сульфата свинца не влияет. Но с повышением температуры от 50 до $90^\circ C$ и кислотности на фоне увеличения ионной силы для каждого значения температуры и концентрации кислоты происходит рост растворимости $PbSO_4$ (растворимость индивидуального сульфата свинца $0,0042$ и $0,00442 \text{ г/дм}^3$ при кислотности раствора 50 и 70 г/дм^3 соответственно).

Накопление в растворе ионов двухвалентного железа и снижение содержания железа трехвалентного (по аналогии с процессом окисления сульфидного сырья сульфатом трехвалентного железа) при относительно низких температурах (25 – $50^\circ C$) на растворимость сульфата свинца практически не влияет, его содержание остается довольно низким. При увеличении температуры до $90^\circ C$ и концентрации железа (II) до 50 г/дм^3 в растворе происходит уменьшение растворимости $PbSO_4$ до $0,067$ и $0,015 \text{ г/дм}^3$ (кислотность 50 и 70 г/дм^3

соответственно). Это можно объяснить существенной разницей не только в массах ионов, но и термодинамических характеристик (энтальпия образования сульфата свинца больше чем сульфата двухвалентного железа).

Напротив, увеличение в растворе концентрации ионов трехвалентного железа с одновременным снижением железа (II) (по аналогии с процессом регенерации железа (III) – окисления растворов, содержащих двухвалентное железо) при температурах выше 50 °C способствует резкому увеличению растворимости свинца. Причем, повышение содержания в модельном растворе трехвалентного железа и понижение концентрации двухвалентного железа способствует увеличению ионной силы раствора и наоборот, падение ионной силы происходит при доминировании двухвалентного железа над трехвалентным. Этот факт может быть связан с активирующим действием воды – при повышенных температурах происходит процесс гидролиза железа (III), в результате чего с повышением содержания железа (III) происходит усиление кислотного фона так, что создаются условия для образования растворимого гидросульфата свинца и повышения ионной силы раствора (табл. 1 и 2).

При температурах более 50 °C (70 ÷ 90 °C) увеличение содержания ионов железа (III) от 20 до 50 г/дм³ приводит к значительному росту концентрации ионов свинца в растворе. (примерно на порядок: от 0,067 г/дм³ до 0,25 г/дм³). Для сравнения растворимость индивидуального PbSO₄ при этих температурных значениях 0,00498 г/дм³ при 70 °C и 0,00556 г/дм³ при 90 °C. На трехмерных политермах (для 50 и 70 г/дм³ серной кислоты), показывающих зависимость растворимости сульфата свинца от содержания сульфата трехвалентного железа, отражена картина взаимной растворимости этих солей в выбранных условиях (рисунок). Верхняя линия на политермах соответствует растворимости сульфата свинца в выбранных условиях, поверхность, прилегающая к этой линии, указывает на высаливание сульфата свинца с охлаждением. Нижняя кривая на политермах соответствует содержанию сульфата железа (III), поверхность, прилегающая к ней, характеризует повышенную (относительно чистой соли) растворимость сульфата свинца.

Максимум растворимости сульфата свинца 0,25 г/дм³ соответствовал 90 °C, 50 г/дм³ серной кислоты и соотношению в равновесном растворе Fe (III)/Fe (II)=2,5. **Минимум** 0,01 г/дм³ наблюдался при 25 °C, 70 г/дм³ серной кислоты и соотношению Fe (III)/Fe (II)=0,4.

Наблюдалось понижение растворимости сульфата цинка с увеличением концентрации железа (II) и снижением температуры. Это связано с взаимным влиянием этих компонентов системы. Двухвалентные кристаллы железа и цинка обладают сходством в основных свойствах ионов металлов – ионных радиусов и атомных масс. Изоморфные сульфаты цинка и железа (II) имеют примерно одинаковую растворимость. Что и приводит к высаливанию в виде твердых растворов замещения.

При невысоких температурах (25 и 50 °C) растворимость свинца от концентрации цинка почти не зависит. При более высоких температурах с дальнейшим нагреванием наблюдается повышение растворимости свинца с ростом концентрации цинка (табл. 3).

Показано, что при температурах 90 и 70 °C наблюдается взаимное влияние свинца и меди – снижение концентраций обоих ионов. Рост температуры и содержания ионов меди ведет к увеличению растворимости сульфата свинца от 0,048 и до 0,25 г/дм³. При понижении температур до 25 °C концентрация свинца снижается, но в пределах 25 ÷ 50 °C содержание в растворе ионов свинца почти не изменяется. Это может быть объяснено тем, что медь, находясь в своей высшей степени окисления, в сернокислой среде способствует окислению ионов железа (II) в железо (III) (каталитическое действие ионов меди на окислительные процессы известно из литературных данных), усилению кислотного фона раствора, что в свою очередь приводит к увеличению растворимости свинца за счет образования растворимого гидросульфата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник/Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. – Изд. Химия, Ленинградское отд., Ленинград, 1972, с. 248.
2. Справочник по растворимости, т. III, книга III. – Ленинград: Изд. Наука, Ленинградское отд., 1970–1218 с..
3. Мазовер Н. Д. Система CuSO₄-FeSO₄-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O/Н. Д. Мазовер//Прикладная химия. – 1953. – 26, № 7, 754 с.

4. Cameron, T.K. Solubility in system $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-FeSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ /T.K. Cameron, H.D. Crockford//Physical Chemistry. – 1929. – 33. – P. 709.
5. Паносян, Г. С. Физико-химическое изучение процессов получения сульфатов меди и железа, селена, теллура из отходов медно-химического производства/Г. С. Паносян//сб. науч. тр./Ереванский ун-т. – Ереван, 1973. – С 122–125.
6. Сычева, Е. А. Изучение взаимной растворимости хлоридов свинца, железа и сопутствующих металлов в водных насыщенных растворах/Е. А. Сычева//«Академик Е. А. Букетов – ученый, педагог, мыслитель». Материалы Международной конференции. Карганда. – 2005. – С. 272–276.
7. Сычева, Е. А. Изучение растворимости в системе $\text{FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ /Е. А. Сычева//Комплексное использование минерального сырья. – 1997. – № 2. – С. 62–67.
8. Патент 3973949 США. МКИ С 22 В 3/00, С 01 G.9/00 (U. S. Cl. 75–112). Извлечение цинка методом хлорирующего выщелачивания/Duane N. Goens and James E. Reynolds – № 549728; заявл. 13.02.75 г.; опубл. 10.08.76, Изобретения стран мира 1976. – 27 с..
9. Goldschmidt, V.M., Geochemische Verteilungsgesetze zu der Elemente.– Skr. Norske Videnska Kad. Oslo. KI, 1926, № 2, 5156 p.
10. Эванс, Р. К. Введение в кристаллохимию. – М. – Л.: Госхимиздат. 1948. С. 194–197.

Таблица 3

**Аналитические зависимости взаимной растворимости сульфатов в исследуемой системе
(r – коэффициент корреляции или регрессии)**

	50 г/дм ³ H ₂ SO ₄	70 г/дм ³ H ₂ SO ₄
	Pb (II) – Fe (III) (Pb=Y; Fe³⁺ = X; в г/дм³)	
90 °C	Y = 0,0064x – 0,06; r = 0,989	Y = 0,0046x – 0,00048; r = 0,991
70 °C	Y = 0,142 – 0,0079x + 0,00018x ² ; r = 0,988	Y = 0,019 – 0,0006x + 1,19e-005x ² ; r = 0,998
50 °C	2 ветви: линия кристаллизации PbSO ₄ от 20 до 35 г/дм ³ Fe(III) с содержанием Pb 0,048 г/дм ³ , повышение содержания Fe(III) до 50 г/дм ³ приводит к повышению содержания в равновесном растворе содержания Pb до 0,054 г/дм ³	Y = 0,00455 + 0,00023x; r = 0,952
25 °C	проявляются 2 ветви: 20 ÷ 30 г/дм ³ Fe(III) с постоянной концентрацией Pb = 0,026 г/дм ³ , с повышением содержания Fe(III) до 50 г/дм ³ содержание свинца растет до 0,035 г/дм ³	ясно выражены 2 ветви с разрывом при содержании Fe(III) от 35 до 40 г/дм ³ ; с содержанием Pb 0,01 г/дм ³ в интервале содержания Fe(III) от 20 до 35 г/дм ³ и с содержанием Pb 0,011 г/дм ³ при росте содержания Fe(III) от 40 до 50 г/дм ³ ;
	Pb (II)-I (Pb=Y; I = X, в г/дм³)	
90 °C	Y = 1,858x – 26,907 – 0,032x ² ; r = 0,944	Y = 0,037 – 0,198x; r = 0,945
70 °C	Y = 43,391 – 16,303x + 1,533x ² ; r = 0,975	Y = 3,896 – 1,341x + 0,116x ² ; r = 0,994
50 °C	2 ветви: прямая со стабильным содержанием свинца 0,048 г/дм ³ при значениях ионной силы 5,2179 ÷ 5,4466; увеличение ионной силы раствора до 5,5757 приводит к увеличению содержания свинца до 0,054 г/дм ³	Y = 0,024x – 0,13; r = 0,996
25 °C	Y = 8,709 – 3,37x + 0,328x ² ; r = 0,971	2 линии с разрывом в области изменения значений ионной силы от 5,7656 до 5,7995; линия с постоянным составом свинца 0,01 г/дм ³ в области ионной силы в 5,7656 ÷ 5,6789 и линия с постоянным составом свинца 0,011 г/дм ³ при ионной силе от 5,7995 до 5,951
	Pb (II) – Cu (II) (Pb=Y; Cu – X; в г/дм³)	
90 °C	Y = 3,779x – 53,634 – 0,066 x ² ; r = 0,948	Y = 0,101x – 1,461 – 0,002x ² ; r = 0,966
70 °C	Y = 1,217x – 17,717 – 0,002x ² ; r = 0,999	Y = 0,003x – 0,07; r = 0,99
50 °C	проявляются 2 ветви: прямая со стабильным содержанием свинца 0,048 г/дм ³ при содержании меди в равновесной жидкой фазе 26,41 ÷ 26,73 г/дм ³ ; увеличение концентрации меди до 28,72 г/дм ³ приводит к увеличению содержания свинца до 0,054 г/дм ³	Y = 0,044x – 0,617 – 0,00075x ² ; r = 0,976
25 °C	Зависимость квадратичная (ближе к параболе) Y = 0,511x – 6,937 – 0,009x ² ; r = 0,978	прослеживаются 2 прямые с разрывом: содержание свинца постоянно и равно 0,01 г/дм ³ в области концентраций меди 25,3 ÷ 26,01 г/дм ³ , далее разрыв при содержании меди от 26,01 до 26,3 г/дм ³ , повышение ее содержания от 26,3 до 27,8 г/дм ³ соответствует постоянному содержанию свинца 0,011 г/дм ³

Продолжение таблицы 3

Pb (II) – Fe (II) (Pb=Y; Fe²⁺ – X; в г/дм³)	
90 °C	Y = 0,387 – 0,006x; r = 0,989
70 °C	Y = 0,484 – 0,018x + 0,00018x ² ; r = 0,988
50 °C	2 ветви: прямая с постоянным составом свинца 0,048 г/дм ³ в области изменения концентраций Fe (II) от 50 до 35 г/дм ³ , в области 35 ÷ 20 г/дм ³ Fe (II) содержание свинца доходит до 0,054 г/дм ³
25 °C	2 линии: прямая с постоянным содержанием свинца 0,026 г/дм ³ при 40 ÷ 50 г/дм ³ двухвалентного железа и при падении его содержания от 40 до 20 г/дм ³ содержание свинца увеличивается до 0,036 г/дм ³
Pb (II) – Zn (II) (Pb=Y; Zn – X; в г/дм³)	
90 °C	Y = 42,183 – 1,806x + 0,019x ² ; r = 0,962 непрерывное изменение свойств
70 °C	2 ветви: снижение концентрации цинка от 49,31 до 49,11 г/дм ³ происходит на фоне падения содержания в растворе свинца от 0,2 до 0,075 г/дм ³ ; дальнейшее падение содержания цинка в равновесных растворах от 49,11 до 47,11 г/дм ³ сопровождается уменьшением содержания свинца от 0,075 до 0,057 г/дм ³
50 °C	2 ветви: можно выделить линии кристаллизации сульфата свинца (содержание свинца в растворе 0,048 г/дм ³ в области содержания сульфата цинка в равновесном растворе 47,03 ÷ 48,67 г/дм ³ , дальнейшее увеличение содержания сульфата цинка до 48,92 г/дм ³ приводит к резкому повышению растворимости сульфата свинца до 0,054 г/дм ³)
25 °C	Зависимость квадратичная (ближе к параболе) Y = 0,511x – 6,937 – 0,009x ² ; r = 0,978
Pb (II) – Fe (II) (Pb=Y; Fe²⁺ – X; в г/дм³)	
90 °C	Y = 0,387 – 0,006x; r = 0,989
70 °C	Y = 0,484 – 0,018x + 0,00018x ² ; r = 0,988
50 °C	2 ветви: прямая с постоянным составом свинца 0,048 г/дм ³ в области изменения концентраций Fe (II) от 50 до 35 г/дм ³ , в области 35 ÷ 20 г/дм ³ Fe (II) содержание свинца доходит до 0,054 г/дм ³

Продолжение таблицы 3

25 °С	2 линии: прямая с постоянным содержанием свинца 0,026 г/дм ³ при 40 ÷ 50 г/дм ³ двухвалентного железа и при падении его содержания от 40 до 20 г/дм ³ содержание свинца увеличивается до 0,036 г/дм ³	2 прямые с разрывом в области 30 ÷ 35 г/дм ³ Fe (II): с постоянным содержанием свинца 0,011 г/дм ³ в области концентрации железа (II) от 20 до 30 г/дм ³ и в области от 35 до 50 г/дм ³ Fe(II) прямая с постоянным содержанием свинца 0,01 г/дм ³
Pb (II) – Zn (II) (Pb=Y; Zn – x; в г/дм³)		
90 °С	Y = 42,183 – 1,806x + 0,019x ² ; r = 0,962 непрерывное изменение свойств	Y = 0,133x – 3,435 – 0,0013x ² ; r = 0,949 непрерывное изменение свойств
70 °С	2 ветви: снижение концентрации цинка от 49,31 до 49,11 г/дм ³ происходит на фоне падения содержания в растворе свинца от 0,2 до 0,075 г/дм ³ ; дальнейшее падение содержания цинка в равновесных растворах от 49,11 до 47,11 г/дм ³ сопровождается уменьшением содержания свинца от 0,075 до 0,057 г/дм ³	Y = 34,756 – 1,449x + 0,015x ² ; r = 0,972
50 °С	2 ветви: можно выделить линии кристаллизации сульфата свинца (содержание свинца в растворе 0,048 г/дм ³ в области содержания сульфата цинка в равновесном растворе 47,03 ÷ 48,67 г/дм ³ , дальнейшее увеличение содержания сульфата цинка до 48,92 г/дм ³ приводит к резкому повышению растворимости сульфата свинца до 0,054 г/дм ³	Y = 0,006x – 0,277; r = 0,971
25 °С	отмечается область постоянства состава свинца 0,026 г/дм ³ (его кристаллизации в твердой фазе в области изменения содержания цинка 47,8 ÷ 46,93 г/дм ³) и область почти неизменяющегося содержания в жидкой фазе сульфата цинка при изменении содержания свинца от 0,03 до 0,036 г/дм ³	2 линии с разрывом при снижении концентрации цинка в растворе от 47,9 до 47,33 г/дм ³ : концентрация в растворе свинца постоянна и равна 0,011 г/дм ³ при падении содержания цинка от 48,12 до 47,9 г/дм ³ ; разрыв и дальнейшее снижение концентрации цинка от 47,9 до 47,05 г/дм ³ происходит при постоянстве состава свинца 0,01 г/дм ³ (его кристаллизации)
Zn (II) – Fe (III) (Zn=Y, Fe³⁺=x; в г/дм³)		
90 °С	Y = 42,407 + 0,288x – 0,0029x ² ; r = 0,978	Y = 47,66 – 0,0035x + 0,0007x ² ; r = 0,97
70 °С	Y = 43,148 + 0,245x – 0,0024x ² ; r = 0,997	Y = 46,986 + 0,0375x; r = 0,946
50 °С	Y = 43,163 + 0,242x – 0,0025x ² ; r = 0,992	Y = 46,965 + 0,0334x; r = 0,937
25 °С	Y = 43,204 + 0,235x – 0,0025x ² ; r = 0,985	Y = 47,49 – 0,011x + 0,00061x ² ; r = 0,971
Cu(II) – Fe (II) (Cu=Y; Fe²⁺ – x; в г/дм³)		
90 °С	Y = 35,156 – 0,347x + 0,0037x ² ; r = 0,99	Y = 37,79 – 0,346x + 0,0038x ² ; r = 0,991
70 °С	Y = 35,875 – 0,418x + 0,0047x ² ; r = 0,997	2 ветви: от 20 до 35 г/дм ³ Fe(II) содержание меди меняется от 28,4 до 26,19 г/дм ³ , в области от 35 до 50 г/дм ³ Fe(II) содержание меди 26,12–26,13 г/дм ³
50 °С	Y = 35,553 – 0,304x + 0,0032x ² ; r = 0,994	2 ветви: 26,19 ÷ 26,13 г/дм ³ меди при Fe(II) от 35 до 50 г/дм ³ и 26,19 ÷ 28,4 г/дм ³ меди в области 35 ÷ 20 г/дм ³ Fe(II)
25 °С	Y = 31,706 – 0,257x + 0,0029x ² ; r = 0,997	Y = 33,09 – 0,329x + 0,0037x ² ; r = 0,996

Продолжение таблицы 3

Zn (II) – Fe (II) (Zn=Y, Fe ²⁺ =x; в г/дм ³)	
90 °C	Y = 48,357 + 0,118x – 0,0029x ² ; r = 0,978
70 °C	Y = 48,44 + 0,093x – 0,0024x ² ; r = 0,997
50 °C	Y = 47,693 + 0,113x – 0,0025x ² ; r = 0,992
25 °C	2 ветки: 20 ÷ 35 г/дм ³ Fe(II) и Zn 48,62 ÷ 48,5 г/дм ³ и 35 ÷ 50 г/дм ³ Fe(II) и Zn 48,62 ÷ 48,5 г/дм ³
Cu (II) – Fe (III) (Cu=Y, Fe ³⁺ =x; в г/дм ³)	
90 °C	Y = 28,877 – 0,167x + 0,0037x ² ; r = 0,99
70 °C	2 ветки: в области 20 ÷ 35 г/дм ³ Fe(III) концентрация меди возрастает от 26,83 до 26,97 г/дм ³ , а в области 35 ÷ 50 г/дм ³ Fe(III) концентрация меди возрастает от 26,97 до 29,44 г/дм ³
50 °C	Y = 28,002 – 0,145x + 0,0032x ² ; r = 0,994
25 °C	Y = 28,094 – 0,154x + 0,0029x ² ; r = 0,997
Fe (III) – Fe (II) (Fe ³⁺ =Y, Fe ²⁺ =x; в г/дм ³)	
90 °C	Y = 68,741 – 1,015x; r = 0,987
70 °C	Y = 66,946 – 0,977x; r = 0,986
50 °C	Y = 65,987 – 0,951x; r = 0,985
25 °C	Y = 64,391 – 0,922x; r = 0,984
Cu (II) – Zn (II) (Cu=Y, Zn=x; в г/дм ³)	
90 °C	Y = 39,58x – 520,23 – 0,687x ² ; r = 0,867
70 °C	Y = 42,224x – 552,18 – 0,74x ² ; r = 0,825
50 °C	Y = 37,906x – 481,14 – 0,677x ² ; r = 0,853
25 °C	ветвь преимущественной кристаллизации ZnSO ₄ и ветвь преимущественной кристаллизации CuSO ₄ непрерывное изменение свойств, просматривается область совместной кристаллизации CuSO ₄ (26,01 ÷ 25,9 г/дм ³) и ZnSO ₄ (47,55 ÷ 47,83 г/дм ³)

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-ИОНА НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ (III) И ИТТРИЯ (III) РАСТВОРОМ НАФТЕНОВОЙ КИСЛО- ТЫ В О-КСИЛОЛЕ

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

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Показана эффективность применения нафтеновой кислоты для разделения лантаноидов на цериевую и иттриевую группы в присутствии солей хлоридов. Извлечение церия и иттрия в диапазоне pH водной фазы 4,5–5 сопоставимо для катионов церия (III) или превышает таковое для катионов иттрия (III) по сравнению с трибутилфосфатом. В присутствии солей хлоридов достигается коэффициент разделения не менее 8.

При переработке бедного и техногенного сырья в процессах выщелачивания более эффективным оказывается использование сернокислотной [1, 2] или солянокислотной [3] схем, как более экономичных и экологически безопасных по сравнению с существующими азотнокислотными методами. Перспективными экстрагентами для извлечения и разделения редкоземельных металлов можно считать карбоновые кислоты, нашедшие широкое применение для экстракционной переработки растворов цветных металлов [4–9]. Исследования, посвященные извлечению и разделению РЗМ карбоновыми кислотами, ограничиваются кислыми растворами с pH менее 3, в которых коэффициенты извлечения и разделения катионов металлов в органическую фазу из нитратных сред невелики по сравнению с ТБФ и ДЭЭГФК.

Целью данной работы было исследование причин, приводящих к эффективному разделению церия (III) и иттрия (III) при их экстракции нафтеновой кислотой в присутствии солей хлоридов [10] в области pH гидратообразования.

Экспериментальная часть исследований проведена с водными растворами, содержащими 0,01 моль/кг иттрия (III) или церия (III), что соответствует содержанию РЗМ в гидрометаллургических растворах, циркулирующих при экстракционном выделении редкоземельных металлов из бедного или техногенного сырья. В качестве экстрагента и пользовался 0,5 М раствор нафтеновой кислоты в о-ксилоле. Нафтеновая кислота получена перегонкой технического асидола-1 в интервале температур 165–190 °С при остаточном давлении 5–7 мм рт. ст. Средняя молярная масса исследованной фракции нафтеновой кислоты составила 226 г/моль. Элементарным анализом установлена средняя формула кислоты $C_{13}H_{27}COOH$. Средняя константа диссоциации характеризовалась величиной $pK_d=5,1$ [11].

Жидкостную экстракцию исследовали при $pH=5 \pm 0,05$ и концентрации нафтеновой кислоты 0,5 н. При данном значении pH наблюдается оптимальное извлечение металла в органический растворитель. При $pH > 5$ процесс экстракции затрудняется резким увеличением вязкости органической фазы. В процессе экспериментальных исследований изучалось влияние содержания хлорид-иона на распределение катионов РЗМ в органическую фазу. Необходимое содержание хлорида задавалось введением в систему рассчитанного количества хлорида калия марки «х.ч.». Анализ содержания хлорид-иона в системе до и после экстракции выполняли при помощи ионоселективного электрода с хлоридной функцией (при содержании Cl^- не более 0,05 М), либо методом меркуриметрического титрования [12]. Определение концентрации РЗМ в исходной и равновесной водной фазах было выполнено фотометрическим методом в присутствии индикатора арсеназо (III) [13].

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

$$C_{\text{org}} = (C_0 - C_{\text{aq}}) \frac{m_{\text{aq}}}{m_{\text{org}}} = (C_0 - C_{\text{aq}}) \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}} d_{\text{org}}}, \quad (1)$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесное содержание РЗМ в органической и водной фазах соответственно, моль/кг; C_0 – исходное содержание РЗМ в водной фазе, моль/кг; $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ – соотношение объемов водной и органической фаз, которое составляло в опытах 40:3 при плотности органической фазы $d_{\text{org}} = 0,86 \pm 0,01$ г/см³.

Коэффициент распределения вычисляли по формуле:

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

Проведенный эксперимент показал W-образную зависимость коэффициента распределения церия (III) и иттрия (III) от содержания Cl^- в равновесной водной фазе (табл. 1, рис. 4).

Таблица 1

Зависимость коэффициента распределения иттрия (III) D_Y и церия D_{Ce} при экстракции раствором нафтенной кислоты в о-ксилоле от концентрации хлорид-иона

C_{KCl}, M	Иттрий			Церий		
	$C_{\text{aq}}, \text{моль/кг}$	$C_{\text{org}}, \text{моль/кг}$	D_Y	$C_{\text{aq}}, \text{моль/кг}$	$C_{\text{org}}, \text{моль/кг}$	D_{Ce}
0	0,0016	0,149	91,41	0,0022	0,1298	59
0,0037	0,0027	0,133	49,08	0,0045	0,0957	21,27
0,00732	0,0033	0,125	38,11	0,0056	0,0791	14,13
0,0143	0,0032	0,129	40,06	0,0051	0,0887	17,39
0,0209	0,0023	0,141	53,01	0,004	0,1088	27,2
0,0391	0,0021	0,156	72,82	0,0039	0,1195	30,64
0,05	0,0022	0,153	74,64	0,0034	0,1334	39,24
0,0732	0,0028	0,143	68,92	0,0073	0,0519	7,12
0,143	0,0033	0,125	51,44	0,0075	0,0504	6,72
0,209	0,00325	0,128	38,11	0,0085	0,0343	4,04
0,273	0,0032	0,142	39,38	0,0089	0,0282	3,17
0,391	0,0028	0,163	45,08	0,0068	0,0669	9,84
0,6	0,0016	0,149	59,27	0,0046	0,1147	24,93

Обладая большим ионным потенциалом катионы иттрия (III), обладают большим по сравнению с церием (III) поляризующим действием. Если рассматривать систему $\text{НОН} \xrightarrow{+I_1} \text{Me}^{3+} \xleftarrow{+I_2} \text{R}^-$, то индуктивный эффект $I_2 > I_1$, за счет π -связи карбоксильной группы с кратностью $1/2$, которая легко поляризуется усиливая индуктивный эффект и иттрий (III) образует более прочные связи с нафтенат-ионами, которые вытесняют воду из первой координационной сферы. Прочность связи Me-Naft у иттрия (III) выше, что приводит к большему значению коэффициента распределения иттрия (III) по сравнению с церием.

Химический анализ (использовался метод меркуриметрического титрования) показал, что содержание хлорид-ионов в исходной и равновесной водной фазах не изменялось в процессе экстракции, что указывает на отсутствие извлечения Cl^- в органическую фазу.

Процесс экстракции, с учетом гидролиза катиона металла (III) и диссоциации нафтенной кислоты в поверхностном слое под действием полярных молекул воды [14–18] можно описать уравнением:



Причем экстракция церия (III) должна происходить преимущественно в виде гидроксонафтената [19], иттрия (III) – в виде среднего нафтената YR_3 [20].

Величина коэффициента распределения зависит от следующих факторов:

- = рН равновесной водной фазы;
- = концентрации MeCl^{2+} в водной фазе;
- = среднеионного коэффициента активности водной фазы;
- = концентрации нафтенат-иона;
- = высаливающего действия хлорида калия.

Для установления взаимосвязи коэффициента распределения от перечисленных факторов был выполнен термодинамический расчет ионного состава равновесных водных фаз. Исходными данными для расчета служили равновесный брутто-состав системы и значения стандартных энергий Гиббса образования рассматриваемых ионов в водных растворах [21].

Ионная сила раствора увеличивалась по мере добавления в систему хлорида калия от 0,1 до 0,4 моль/кг. Величина коэффициента активности изменялась в пределах от 0,8 в отсутствие хлорида до 0,7 при концентрации хлорид-иона 0,6 моль/кг.

Незначительное увеличение степени диссоциации нафтенной кислоты (рис. 4) объясняется ростом ионной силы раствора согласно уравнению:

$$\alpha_{HR} = \frac{1}{\gamma'_{\pm}} \cdot \sqrt{\frac{K_{d(HR)}}{C_{(HR)}}}. \quad (4)$$

Изменение ионного состава и приведено в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Результат расчета равновесного состава водной фазы в системе нитрат церия (III) – хлорид калия – 0,5 М раствор нафтенной кислоты в ксилоле

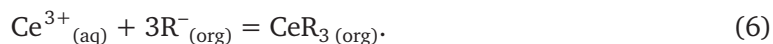
C (KCl)	I·10 ¹	Содержание в водной фазе, моль/кг			
		[Ce ³⁺]·10 ³	[CeOH ²⁺]·10 ⁴	[CeNO ₃ ²⁺]·10 ⁴	[CeCl ²⁺]·10 ⁴
0	1,02	2,05	0,864	0,60	0
0,0037	1,34	4,22	1,66	1,07	0,06
0,0073	1,47	5,27	1,86	1,27	0,14
0,0143	1,48	4,77	1,89	1,15	0,25
0,0209	1,29	3,74	1,30	0,97	0,31
0,0391	1,36	3,61	1,41	0,91	0,54
0,05	1,29	3,14	1,12	0,81	0,62
0,0732	2,07	6,76	2,33	1,38	1,55
0,143	2,38	6,86	2,05	1,32	2,88
0,2093	2,81	7,70	2,03	1,38	4,41
0,273	3,22	7,96	2,20	1,35	5,64
0,3913	3,56	5,91	1,74	0,97	5,81
0,6	4,23	3,84	1,06	0,60	5,51

Церий в растворе преимущественно находится в виде Ce³⁺. Остальные формы нахождения церия находятся в сопоставимых количествах.

В процессе экстракции церия принимают участие обе формы существования церия (III):



и



Иттрий в равновесной водной фазе существует преимущественно в двух формах: в виде Y³⁺ и в виде хлорокомплекса YCl²⁺. Содержание гидроксокомплексов и нитратных комплексов мало.

Процесс экстракции иттрия (III) нафтенной кислотой можно представить уравнением:



Зависимость коэффициента распределения от количества введенного в систему хлорида калия может быть разделена на четыре участка: 0,004 до 0,014; 0,014–0,05; 0,05–0,209 и 0,209–0,6 моль/кг (рис. 4).

Таблица 4

**Результат расчета равновесного состава водной фазы в системе
нитрат иттрия (III) – хлорид калия – 0,5 М раствор нафтенной кислоты в ксилоле**

C (KCl)	I, моль/кг	Содержание в водной фазе, моль/кг			
		$[Y^{3+}] \cdot 10^3$	$[YOH^{2+}] \cdot 10^5$	$[YNO_3^{2+}] \cdot 10^5$	$[YCl^{2+}] \cdot 10^3$
0	0,065	1,55	2,93	4,78	0
0,0037	0,081	2,14	3,93	5,90	0,47
0,00732	0,093	2,25	4,83	5,80	0,92
0,0143	0,092	1,72	3,78	4,45	1,42
0,0209	0,082	1,12	2,26	3,08	1,48
0,0391	0,077	0,60	1,23	1,81	1,57
0,05	0,083	0,49	0,86	1,32	1,58
0,0732	0,097	0,40	0,76	1,02	1,80
0,143	0,140	0,33	0,53	0,70	2,44
0,209	0,182	0,31	0,36	0,58	2,96
0,273	0,214	0,26	0,32	0,45	2,98
0,391	0,266	0,20	0,26	0,31	2,95
0,6	0,3552	0,13	0,17	0,18	2,62

На первом участке наблюдается уменьшение коэффициента распределения. Это объясняется связыванием ионов Y^{3+} в не экстрагируемый комплекс состава YCl^{2+} . Для цериевой системы одновременно с ростом концентрации хлоридного комплекса происходит уменьшение степени гидролиза, что приводит к уменьшению коэффициента распределения церия (III).

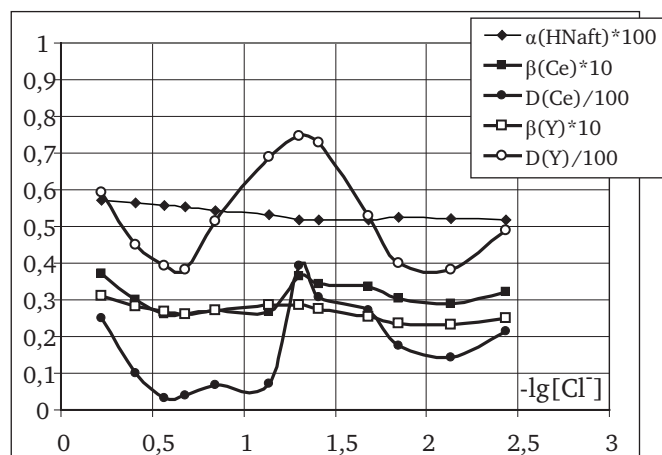


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения церия (III) D (Ce) и иттрия (III) D (Y), степени диссоциации нафтенной кислоты α (HNaft) и степени гидролиза катиона церия (III) β (Ce) и иттрия (III) β (Y) от содержания хлорид-иона в равновесной водной фазе

На втором участке происходит увеличение коэффициента распределения, что можно объяснить ростом ионной силы раствора, что в свою очередь, уменьшает среднеионный коэффициент активности водной фазы. При этом увеличивается степень диссоциации нафтенной кислоты а значит, увеличивается концентрация нафтенат-иона R^- и, следовательно, растет коэффициент распределения.

С другой стороны, в данной области концентраций хлорид-иона происходит увеличение степени гидролиза церия (III) (рис. 4). С учетом того, что церий (III) экстрагируется в виде гидроксокомплексов, увеличение доли гидроксокомплексов церия (III) закономерно приводит к росту его коэффициента распределения.

Очередное уменьшение коэффициента распределения на третьем участке можно объяснить резким увеличением доли РЗМ, связанной в хлоридный комплекс при концентрации $KCl = 0,05-0,3$ М. В этой области равновесная концентрация РЗМ в водной фазе C_{aq} максимальна (минимальное значение коэффициента распределения), а C_{KCl} значительна. Поэтому в уравнении (12) становится решающим произведение $C_{aq}C_{KCl}$, что и приводит к росту концентрации хлорокомплексов, особенно в цериевой системе, где экстрагируемость ниже. Следует отметить, что в этой области концентраций хлорида калия, согласно данным ИК-спектрального анализа, максимальны сольватное число и прочность связей в нафтенатах церия. Т. е. вследствие роста концентрации хлоридных комплексов снижается экстракция гидроксокомплексов.

Дальнейшее повышение ионной силы раствора приводит к росту степени гидролиза (рис. 4):

$$\beta_{Me^{3+}} = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \cdot \sqrt{\frac{K_{h(Me^{3+})}}{C_0}}, \quad (8)$$

что приводит к увеличению доли гидроксокомплексов $[MeOH]^{2+}$. Экстракция РЗМ нафтенной кислотой обусловлена переходом в органическую фазу катионов Me^{3+} и гидроксокомплексов состава $[MeOH]^{2+}$. Увеличением доли гидролизованых форм и, при больших концентрациях хлорида калия, высаливающим действием вводимой в систему соли объясняется рост коэффициента распределения.

Зависимость коэффициента разделения $K_{разд.} = D_Y/D_{Ce}$ от количества вводимого в систему хлорида представлена на рисунке 5. Максимальное разделение церия (III) и иттрия (III) наблюдается при содержании хлорида калия в экстракционной системе 0,07–0,2 моль/л.

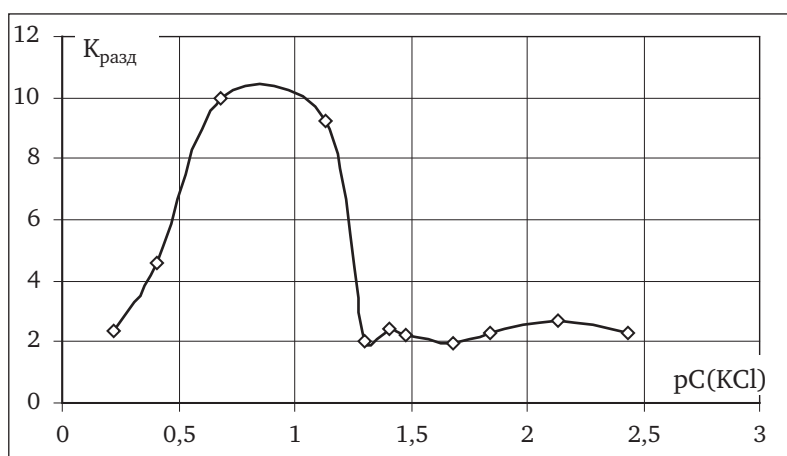


Рис. 5. Зависимость коэффициента разделения иттрия и церия в зависимости от концентрации хлорида в системе

Нами был проведен контрольный эксперимент по экстракции церия (III) и иттрия (III) при совместном их присутствии из хлоридных систем. Были взяты эквимольные количества хлоридов церия (III) и иттрия (III) в 0,143 М растворе хлорида калия и проведена экстракция 0,5 М раствором нафтенной кислоты в о-ксилоле при соотношении объемов фаз $V_{aq}:V_{org} = 42:6$ при $pH=5$. Анализ содержания РЗМ в исходной и равновесной водной фазах был выполнен методом рентгено-флуоресцентного спектрального анализа на приборе «Spectroscan U». Результаты эксперимента представлены в таблице 5.

Таблица 5

Разделение церия (III) и иттрия (III) при их совместном присутствии

$C_{исх.Y}, M$	C_{aqY}, M	C_{orgY}, M	D_Y	$C_{исх.Ce}, M$	C_{aqCe}, M	C_{orgCe}, M	D_{Ce}	$K_{разд.}$
0,011	0,002	0,079	39,3	0,011	0,007	0,033	4,7	8,4

В таблице 6 приводится сравнительная характеристика экстракции церия и иттрия нафтенной кислотой и трибутилфосфатом

Таблица 6

**Коэффициенты распределения и разделения церия (III) и иттрия (III)
при экстракции трибутилфосфатом из нитратных растворов и 0,5 М раствором
нафтенной кислоты в о-ксилоле**

Экстрагент	$D(\text{Ce})$	$D(\text{Y})$	$K = D(\text{Y})/D(\text{Ce})$
ТБФ [22]	9	7,5	0,8
ННафт	4,7	39,3	8,4

Как следует из данных таблицы, экстракционное разделение РЗМ протекает более эффективно при использовании в качестве экстрагента нафтенной кислоты.

Выводы

1. Показана эффективность применения раствора нафтенной кислоты в инертном разбавителе для экстракционного выделения церия (III) и иттрия (III).
2. Добавление небольшого количества солей хлоридов в экстракционную систему увеличивает степень извлечения и коэффициент разделения церия и иттрия.
3. Показана возможность экстракционного разделения цериевых и иттриевых РЗМ в хлоридных средах с использованием нафтенной кислоты в качестве экстрагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслобоев В. А., Лебедев В. Н. Редкоземельное сырьё Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки. Апатиты, изд. КНЦ АН СССР, 1991 г. 152 с.
2. Дибров И. А., Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. Вып. 5. С. 727.
3. Захаров В. И., Воскобойников Н. Б., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Майоров Д. В., Матвеев В. А. // Записки Горного института. Т. 164. С. 102.
4. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука. 1984. 144 с.
5. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987.
6. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет-Инжиниринг. 2003. 464 с.
7. Miller F. // Talanta rev. 1974. V. 2. P. 685.
8. Singh D. K., Singy H., Mathur J. N. // Hydrometallurgy. 2006. V. 81. P. 174.
9. Воропанова Л. А., Яковлева В. Н. // Записки Горного института. 2005. Т. 165. С. 51.
10. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Луцкий Д. С. Патент на изобретение № 2320738. от 27.03.2008.
11. Девяткин П. Н., Дибров И. А., Воронин Н. Н. // Цветные металлы. 2003. № 7. С. 52.
12. ГОСТ 29208.3–91. Хлорат натрия. Меркуриметрическое определение хлорида.
13. Саввин С. Б. Арсеназо III. М.: Атомиздат. 1966. 265 с.
14. Dongbei Wu, Chunji Niu, Deqian Li, Yan Bai // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 374. P. 442–446.
15. S. Inoue // Anal. Sci. 1991. V. 7. P. 125–128.
16. B. K. Tait // Hydrometallurgy 1993. V. 32. P. 365–372.
17. Ying Xiong, Dongbei Wu, Deqian Li // Hydrometallurgy 2006. V. 82. P. 184–189.
18. Wiesław Apostoluk, Bernadeta Gajda, Jan Szymanowski, Micha Mazurkiewicz // Analytica Chimica Acta. 2000. V. 405. P. 321–333.
19. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Кучина В. И. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 7. С. 57.
20. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Старшинова В. С., Рощин Г. С. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 12. С. 1475–1485.
21. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В. П. Глушко. М.: АН СССР. 1978. т. 8. 574 с.
22. Чиркст Д. Э., Чистяков А. А., Ионова М. Ю., Литвинова Т. Е. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 9. С. 1430–1434.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНА В БИСЕЛЕНИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А.А. Чернышев, В.Н. Ковалев, Г.В. Петров

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

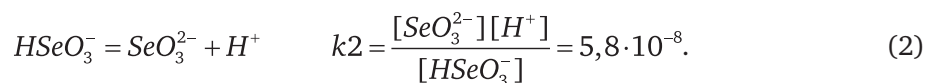
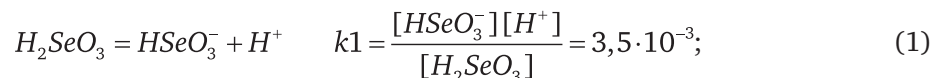
Анодные шламы, образующиеся в процессе электрорафинирования меди при переработке сульфидных медных руд, являются основными концентраторами благородных металлов и редких халькогенов. При этом следует учитывать, что именно поведение халькогенидов благородных металлов (прежде всего, селенида серебра) в значительной степени определяет условия получения золота и серебра при переработке медных шламов.

Обжигово-селенидная технология, до недавнего времени использовавшаяся всеми отечественными производителями селена, в настоящее время сохранена на Норильском горно-металлургическом комбинате, где в качестве основных стадий включает окислительный обжиг шлама, улавливание диоксида селена из печных газов в системе мокрой газоочистки оборотными содо-щелочными растворами, восстановление селенит-иона гидразин-гидратом, аэрационное выделение кристаллического селена из селенидного раствора. При всех очевидных достоинствах она связана с использованием в качестве восстановителя дорогостоящего гидразин-гидрата и сопровождается накоплением в сбросных и оборотных растворах селеносульфата натрия, устойчивого на восстановительных и аэрационных операциях. В связи с этим, одним из направлений совершенствования обжигово-селенидной технологии является разработка безреагентного электрохимического способа извлечения селена из растворов газоулавливания обжигового передела.

В СПбГТИ исследования по совершенствованию технологии переработки селенистых растворов обжигово-селенидной схемы были начаты под руководством проф. Т.Н. Грейвер. Экспериментально было показано, что при электрохимическом выделении селена без разделения электродного пространства из карбонатно-бикарбонатных растворов (pH=7–9) из-за низкой буферной емкости электролита степень извлечения селена за один цикл не превышает 20–30%. Анодный процесс сопровождается образованием значительного количества шестивалентного селена, восстановление которого, в силу его высокой инертности, связано с большими трудностями. При этом было отмечено, что низкие технологические показатели электролиза определяют накопление селена в электролите и рост незавершенного производства [1].

Задачей данной работы является повышение извлечения селена путем использования буферных свойств селенитно-биселенитных растворов, позволяющих работать в большем диапазоне pH [2].

Термодинамический анализ системы «Se-H₂O» показывает, что особенности электрохимического поведения селена зависят от условий равновесия его свободных и протонизированных ионов в электролите. Константы диссоциации селенистой кислоты согласно [3] составляют:



Равновесие может быть представлено в виде системы уравнений:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_2k_1} = \frac{[H_2SeO_3]}{C_{H_2SeO_3}}; \quad (3)$$

$$\alpha_1 = \frac{k_1 \alpha_0}{[H^+]} = \frac{[HSeO_3^-]}{C_{H_2SeO_3}}; \quad (4)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_1 k_2 \alpha_0}{[H^+]^2} = \frac{[SeO_3^{2-}]}{C_{H_2SeO_3}}, \quad (5)$$

где α_n – мольная доля аниона в растворе.

На основании расчета значений термодинамических потенциалов, характеризующих состояние оксианионов селена в водных растворах, построены зависимости концентраций ионов от pH раствора (рис. 1).

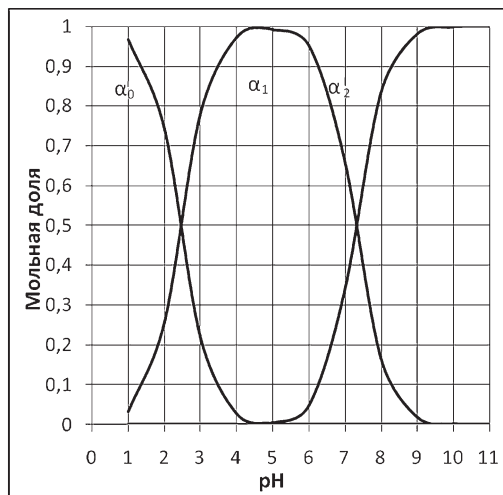
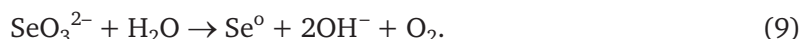


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Se от pH раствора

В зависимости от формы существования селена в растворе катодные реакции могут быть представлены:



Соответственно, суммарные электродные реакции при осуществлении процесса без разделения катодного и анодного пространства в зависимости от исходной формы селена с учетом анодного выделения кислорода:



Следует отметить, что возрастание концентрации гидроксильных ионов в селенитном электролите будет происходить два раза быстрее, чем в биселенитном. Снижение буферной емкости раствора при возрастании начального pH определяет целесообразность выбора при электроэкстракции селена в качестве исходного значения водородного показателя биселенитного электролита pH=2,5–3.

Изучение поведения селена осуществлялось методом снятия поляризационных кривых с использованием потенциостата IPC-Pro и стандартной электрохимической ячейки. В качестве электрода сравнения применялся стандартный хлорсеребряный электрод. В качестве рабочих электродов использовались нержавеющая сталь, титан, рутенированный титан, графит, никель, свинец, платина. Поляризационные кривые снимались при температуре 75 °С в зависимости pH электролита, концентрации селена в растворе и материала электродов. Выбор температуры и концентрации селена определялся возможными их величинами в технологических растворах на различных стадиях протекания электролиза.

На основе анализа катодных поляризационных кривых установлено, что изменение параметров электроэкстракции в диапазоне катодной плотности тока 300–1000 а/м² и pH=3–8 практически не влияет на катодный процесс выделения элементарного селена, достигающий 98%. Увеличение концентрации селена незначительно увеличивает перенапряжение выделения кислорода, а повышение pH растворов вызывает деполаризацию электродов и облегчает выделение кислорода (рис. 2, 3).

Увеличение pH свыше 9 в процессе электролиза резко снижает выход по току селена в связи с уменьшением перенапряжения водорода и сдвигом равновесного потенциала системы Se (IV)/Se в электроотрицательную область.

Пассивация катода осадком селена не наблюдается, так как при плотностях тока 500–1000 А/м² осадок селена получается довольно рыхлый, плохо сцепленный с металлической основой из-за специфики выделения: процесс идет в режиме пробоя, который ввиду низкой электропроводности селена, происходит на отдельных участках электродной поверхности. В этих условиях на поверхности электрода образуется красный аморфный селен, который затем под действием температуры кристаллизуется в виде беспорядочно ориентированных мелкокристаллических агрегатов, плохо связанных между собой. Это определяет образование порошков даже при токах значительно ниже предельных.

Вид поляризационных кривых заметно зависит от материала анода. Основные сложности осуществления электроэкстракции селена из селенистых растворов связаны с выбором устойчивого материала анода и предотвращением анодного окисления Se (IV) до кинетически инертного Se (VI). Результаты экспериментов свидетельствуют, что наибольшее перенапряжение выделения кислорода наблюдается на свинцовом и платиновом анодах, на которых процесс окисления селенит-иона до селената протекает в значительной мере. Нежелательно также использование в качестве материала анодов нержавеющей стали, отличающейся низкой коррозионной устойчивостью, и графита, обладающего невысокой механической прочностью. Наиболее высокими электрохимическими и эксплуатационными свойствами как материала для изготовления анодов при электроэкстракции селена обладает рутенированный титан (рис. 4, 5) [4].

Резюмируя, можно отметить, что особенности электрохимического поведения селена обусловлены условиями равновесия его свободных и протонизированных форм, определяющими буферные характеристики электролитов. Осуществление электроэкстракции селена в биселенитном электролите с высокой буферной емкостью позволяет обеспечить высокие технологические показатели процесса.

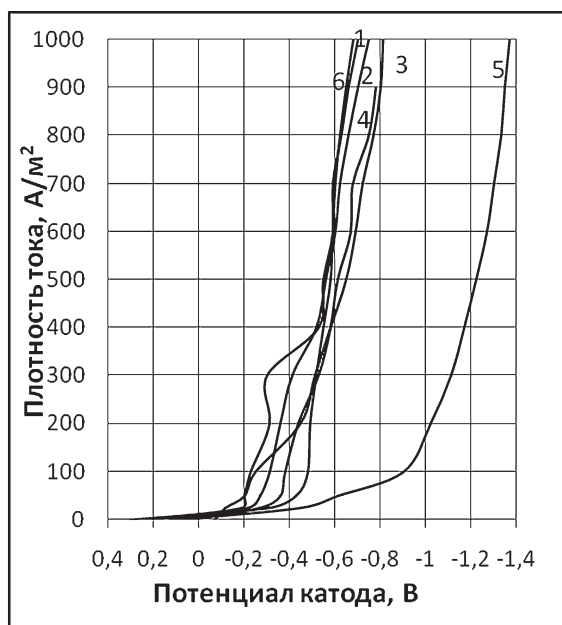


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые. Кривая 1: Se, г/л – 132, pH=4,9, материал анода – нерж. сталь; 2: Se, г/л – 77, pH=4,6, материал анода – нерж. сталь; 3: Se, г/л – 75, pH=4,6, материал анода – никель; 4: Se, г/л – 70, pH=4,6, материал анода – титан; 5: Se, г/л – 0, pH=4,7, материал анода – нерж. сталь; 6: Se, г/л – 77, pH=4,6, материал анода – графит

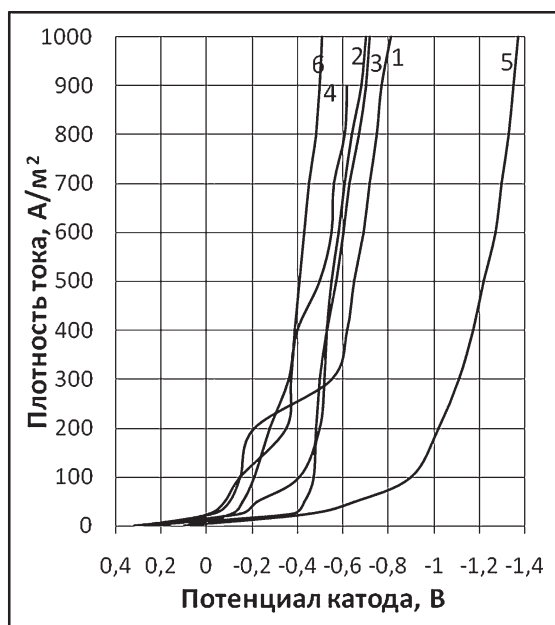


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые. Кривая 1: Se, г/л – 71, pH=7,8, материал анода – нерж. сталь; 2: Se, г/л – 36, pH=7,9, материал анода – нерж. сталь; 3: Se, г/л – 36, pH=7,9, материал анода – никель; 4: Se, г/л – 36, pH=7,9, материал анода – титан; 5: Se, г/л – 0, pH=4,7, материал анода – нерж. сталь; 6: Se, г/л – 37, pH=7,9, материал анода – графит

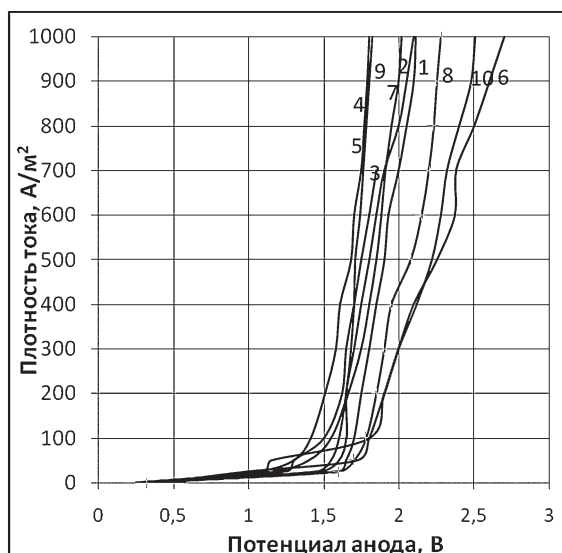


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые. Кривая 1: Se, г/л – 132, pH=4,9, материал анода – нерж. сталь; 2: Se, г/л – 77, pH=4,6, материал анода – нерж. сталь; 3: Se, г/л – 75, pH=4,6, материал анода – никель; 4: Se, г/л – 0, pH=4,6, материал анода – никель; 5: Se, г/л – 77, pH=4,6, материал анода – графит; 6: Se, г/л – 87, pH=3,0, материал анода – свинец; 7: Se, г/л – 87, pH=3,0, материал анода – графит; 8: Se, г/л – 87, pH=3,0, материал анода – нерж. сталь; 9: Se, г/л – 79, pH=3,0, материал анода – свинец; 10: Se, г/л – 80, pH=3,0, материал анода – платина

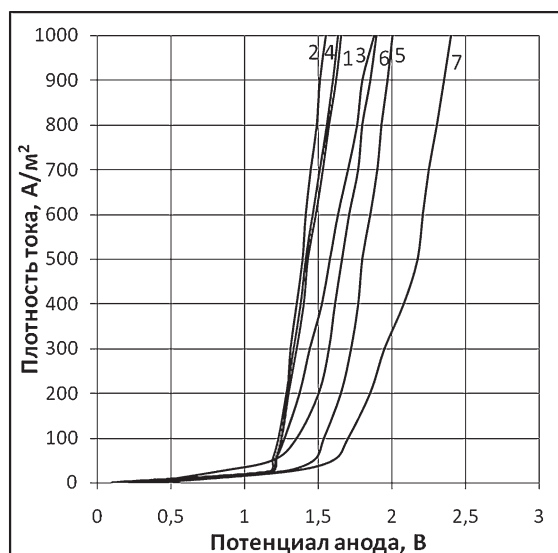


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые. Кривая 1: Se, г/л – 71, pH=7,8, материал анода – нерж. сталь; 2: Se, г/л – 36, pH=7,9, материал анода – нерж. сталь; 3: Se, г/л – 36, pH=7,9, материал анода – никель; 4: Se, г/л – 37, pH=7,9, материал анода – графит; 5: Se, г/л – 29, pH=6,4, материал анода – свинец; 6: Se, г/л – 29, pH=6,4, материал анода – графит; 7: Se, г/л – 29, pH=6,4, материал анода – платина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грейвер Т. Н., Козырева Т. А., Козлова Т. А., Денисенко Т. В. Способ извлечения селена из растворов электролизом. Авт. свид. № 1996944.
2. Чернышев А. А.; Петров Г. В.; Ковалев В. Н. «Разработка электроэкстракционного способа извлечения селена при переработке шламов электролиза меди». I Международный конгресс «Цветные металлы Сибири – 2009». 8–10 сентября 2009 г. Красноярск. Сборник докладов. С. 487–489.
3. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., 1968 г.
4. Петров Г. В., Грейвер Т. Н., Чернышев А. А., Ковалев В. Н. Способ извлечения селена из шламов электролиза меди. Заявка № 2008152289 от 29.12.08. Пол. реш. от 9.02.10 г.

ОСОБЕННОСТИ ИОНООБМЕННОЙ ОЧИСТКИ СЕЛЕНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.В. Петров, А.А. Чернышев., А.Ю. Спыну

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Селенсодержащие растворы, поступающие на электроэкстракцию, содержат тяжелые цветные металлы, железо и теллур. В процессе электролиза эти примеси не удаляются и, при последующем обороте обедненных растворов в цикл газоочистки на абсорбцию селена, накапливаются, вызывая загрязнение товарного селена.

В качестве перспективных методов удаления примесей из растворов изучалась сорбция на ионообменных смолах. Исследования влияния pH растворов и вида сорбента на эффективность очистки растворов от примесей осуществлялись на модельных селенистых растворах. Подготовка смол к сорбции осуществлялась по стандартным методикам. Для изучения различий в поведении при сорбции теллура разной валентности аналогичным образом были приготовлены растворы, содержащие теллур (IV), вводимый в виде теллурита натрия. Корректировка значений pH растворов проводилась до значений 2, 2,5, 3, 4. Сорбция проводилась в статических условиях: навеска сорбента при $j : t = 25$ обрабатывалась в течение 14 суток синтетическим раствором при температуре 18 °С.

Для исследования сорбционных свойств по отношению к примесям были отобраны следующие ионообменные смолы:

- универсальный катионит КУ-2-8 (сильнокислотный сульфокатионит), отличающийся высокой сорбционной способностью к тяжелым цветным металлам и железу в широком диапазоне pH;
- высокоосновный анионит АМП, способный к эффективной сорбции анионов в широком диапазоне pH;
- низкоосновный анионит АН-105-12П (пористая модификация), содержащий в своей структуре первичные и вторичные аминогруппы и отличающийся высокими кинетическими характеристиками. Так, при сорбции на нем микроколичеств иона ReO_4^- из растворов сложного состава в близком диапазоне pH коэффициент распределения при pH=2 составил ~ 1000 , а лимитирующей стадией сорбции являлась внешняя диффузия, что позволяло эффективно повышать скорость подачи раствора до 14 уд.об./час и получать за 1 цикл сорбции – элюирования обогащение растворов по сравнению с исходными в 850–1000 раз [1].
- низкоосновный анионит АН-31П (пористая модификация) синтезированный методом поликонденсации полиэтилена, аммиака и эпихлоргидрина, сшивку матрицы обеспечивает алифатическими радикалами, включающими аминогруппы (вторичные и третичные амины). Известно, что эта смола способна сорбировать медь, никель и железо из растворов сложного состава в близком диапазоне pH за счет образования аминок комплексов этих металлов с хелатной связью азот-металл, которая может быть легко разрушена при элюировании со смолы путем протонизации амина.

Для всех смол наблюдается возрастание коэффициента распределения теллура (IV) с ростом pH раствора, (причем на АН-105-12П монотонно, а на других ионитах имеется минимум при pH=2,5), который достигает максимума (138) при pH=4 на низкоосновном анионите АН-105-12П. Для этой смолы уже при pH=2,5 коэффициент распределения составляет 60. Для других сорбентов наибольшие коэффициенты распределения теллура (IV) находятся в пределах 62–80. Для смол АМП и КУ-2-8 в области pH=2–2,5 значения коэффициентов распределения по теллуру (IV) не превышают 6 (рис. 1).

Теллур (VI) на всех опробованных ионитах не сорбируется, максимальный коэффициент распределения не превышал 5 (pH=2,5 смолы АМП и АН-31П).

Максимальную сорбционную способность по меди проявила низкоосновная смола АН-31П, при использовании которой коэффициент распределения резко возрастает при

pH выше 2,5, а при pH=4 составляет 375 (рис. 2). На других анионитах в области pH=2,5–3 наблюдается максимум коэффициента распределения меди, который не превышает 20. Коэффициент распределения меди на катионите КУ-2-8 с ростом pH растворов убывает, максимальное его значение составляет 8, а при pH более 3,5 приближается к нулю.

Анионит АН-31П так же является лучшим из опробованных смол сорбентом по отношению к железу. Коэффициент распределения на нем в области pH=2–3 практически постоянен, составляя ~ 70, и незначительно снижается при pH=4 (рис. 3).

Зависимость коэффициентов распределения железа от pH на смоле АН-105-12П имеет два явно выраженных прямых участка: при pH=2–2,5 $D=10$ и при pH=3–4 $D=25$. На катионите КУ-2-8 железо ведет себя аналогично меди, но уже при pH=2,5 коэффициент распределения равен нулю.

На всех опробованных смолах никель фактически не сорбировался, коэффициент распределения его был близок к нулю, только при pH=2 на катионите КУ-2-8 он составил 15, резко снижаясь при возрастании pH.

Из вышесказанного следует, что необходимо иметь pH=выводимых растворов больше 2,5, что позволяет иметь достаточную буферную емкость и обеспечить эффективную очистку от примесей.

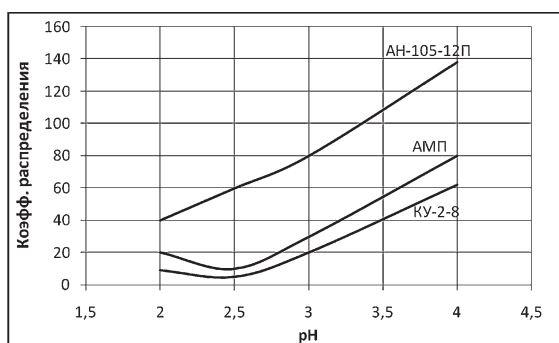


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения Te (IV) от pH раствора

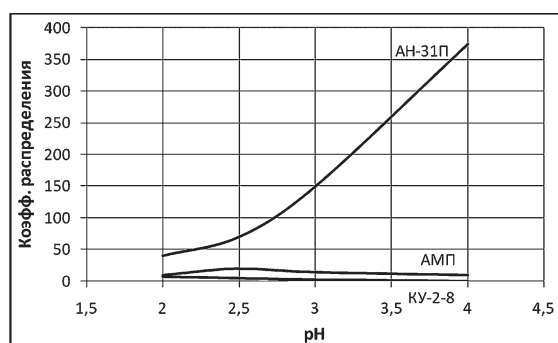


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения меди от pH

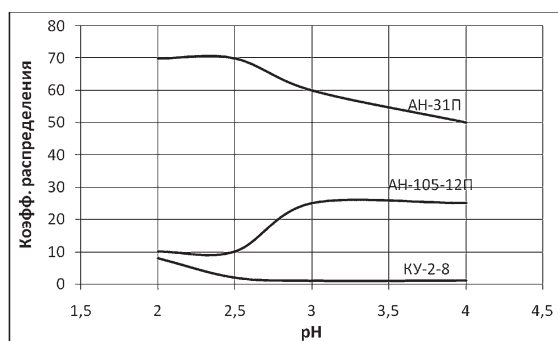


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения железа от pH

Таким образом, резюмируя результаты экспериментов по очистке селенистых растворов от примесей, можно отметить, что лучшими свойствами обладают смолы АН-31П и АН-105-12П, которые дополняют друг друга по ряду элементов. Учитывая, что обе рекомендованные смолы низкоосновные аниониты, элюирование примесей возможно одинаковыми реагентами. Для десорбции меди и железа, сорбированных, по-видимому, за счет образования хелатной связи, необходимо протонизировать аминогруппу, что возможно при использовании в качестве элюирующего слабокислого раствора. Теллур можно десорбировать щелочными растворами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хитев А. В. Извлечение рения и осмия из полупродуктов медно-никелевого производства. Дис. на соиск. ученой степени к. т.н. Л., 1988.

СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ПИРОЛЮЗИТА

А.Т. Шоинбаев, М.А. Найманбаев, А.Э. Пирматов, Р.Р. Исхакова

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,
г. Алматы, Республика Казахстан

В существующих технологиях, в частности, на гидрометаллургическом заводе ТОО «Степногорский горно-химический комбинат» при переработке молибденосодержащих огарков в основном применяется карбонатное выщелачивание окисленных форм молибдена с невысоким извлечением 90–95 % и большим расходом карбоната натрия. В связи с развитием кислотных методов переработки молибденитового сырья и получением дешевой, качественной серной кислоты, большой интерес представляют вопросы окисления молибденитовых концентратов в растворах серной кислоты в присутствии пиролюзита.

Пиролюзит, как окислитель, выбран вследствие того, что в Казахстане имеются месторождения природного пиролюзита и, кроме того, в процессе окисления молибденита получается сернокислый марганец, который может быть полупродуктом, перерабатываемым в электролитический диоксид марганца и в металлический марганец.

С целью повышения извлечения молибдена из руды до товарного продукта и решения комплексности использования сырья целесообразно идти не по пути получения кондиционных концентратов с потерей 50–60 % молибдена, а по пути получения за одну стадию основной флотации низкосортных молибденитовых промпродуктов с максимальным (не менее 90 %) извлечением в них молибдена и других металлов с последующей гидрометаллургической переработкой и селективным выводом металлов.

Определяющее место в ряду гидрометаллургических методов принадлежит кислотному способу, лежащему в основе технологии и являющемуся важным рычагом интенсификации технологических процессов цветной металлургии.

Эта технология позволяет перерабатывать как богатые, так и бедные концентраты и промпродукты, а также вторичное сырье в виде металлического лома, отходов и других продуктов с высоким 94–96 % извлечением молибдена. После выделения всех ценных компонентов при переработке медно-молибденитового сырья сернокислотные растворы поступают на получение минеральных удобрений, которые также можно использовать в гидрометаллургических процессах. Создаются условия точного контроля процесса, организации замкнутых технологических схем, более полного извлечения рения, который концентрируется в сернокислотных маточных растворах, снижения эксплуатационных и капитальных затрат, повышения производительности технологического оборудования и т. д.

Таким образом, сернокислотная технология отвечает всем современным требованиям комплексного использования сырья. Позволяет вовлечь в сферу производства труднообогатимые месторождения Казахстана и значительно повысить выпуск молибденовой продукции. Кроме того, положительно решается вопрос охраны окружающей среды, что важно не только с экологической, но и с социальной точки зрения.

При окислении молибденита пиролюзитом в серной кислоте молибден переходит в раствор, причем реакция идет с образованием молибденовой кислоты, которая растворяется в избытке серной кислоты. Протекание этой реакции зависит от ряда факторов: температуры, концентрации серной кислоты, перемешивания реакционной массы, продолжительности процесса, количества и порядка добавки окислителя.

В результате сернокислотного окисления молибденитового концентрата в присутствии пиролюзита образуются молибденовая кислота и сложные по составу растворы. В зависимости от условий процесса окисленный молибден на 70–80 % переходит в твердую и на 20–30 % – в жидкую фазы. При взаимодействии молибденитового концентрата состава, %: Mo – 38; Cu – 2,55; Fe – 9,8; Re – 0,001, получают растворы, содержащие, г/л: Mo – 12–15; Fe – 9,7; Cu – 2,55; Re – 0,001.

Предлагается способ мембранного электролиза растворов, полученных после серно-кислотного выщелачивания молибденитового концентрата в присутствии пиролюзита, позволяющий регенерировать кислоту, снизить солевой фон, очистить растворы от катионов тяжелых цветных металлов, сульфат-ионов и инициировать осаждение молибдена в виде оксидов.

Эффект электрохимической обработки молибденсодержащих сернокислых растворов аналогичен эффекту реагентного подщелачивания (увеличение величины pH, поликонденсация с образованием полиядерных комплексов), однако в отличие от него сопровождается уменьшением отношения катион: молибдат-ион в растворе и не приводит к уменьшению солевого фона в нем и сокращает количество сульфат-ионов. Это придает обработанным растворам ряд специфических свойств и позволяет упростить последующие операции, повысить их эффективность, исключить применение щелочи.

С целью снижения нагрузки на сорбционный передел, сокращения расхода ионообменной смолы и продолжительности процесса был исследован вариант гидролитического осаждения молибдена из молибденсодержащих сернокислых растворов, полученных после выщелачивания молибденитового концентрата в присутствии пиролюзита.

При исследовании осаждения молибдена из полученных растворов обнаружены некоторые различия в скорости, полноте осаждения и качестве осадков при выщелачивании концентрата серной кислотой. Названные параметры определяют рентабельность и эффективность этого способа выделения молибдена из раствора.

Гидрометаллургическая технология получения триоксида молибдена включает операции, связанные с необходимостью изменений молекулярного и ионного состояния молибдатов для придания им способности к эффективному участию в процессах сорбции, экстракции и кристаллизации. Рассмотрение преобразований молибдатов во взаимосвязи с изменением кислотности растворов и удалением сульфат-ионов позволяет обосновывать необходимые и достаточные параметры технологических операций.

Проведено исследование по сорбционному извлечению молибдена и рения из маточных растворов гидролитического осаждения триоксида молибдена состава, г/дм³: молибдена – 0,1; рения – 0,15; pH – 1,5.

Сорбция рения из маточного раствора проведена на сорбентах ВП-14 КР в сернокислой среде при pH=2,5–3,0.

Подтверждена эффективность выбранной технологии и предложена технологическая схема процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхтанов Д. М., Леонтьев К. Д. Изучение растворимости молибденита в водных растворах окислителей // Цветные металлы. – 1953. – № 3. – С. 43–48.
2. Собинякова Н. М., Иванцова Г. А. Окисление и растворение молибденита в растворах серной кислоты в присутствии окислителей // Сб. «Минеральное сырье». – М.: Недра, 1966. – В. 13. – С. 70–77.
3. Собинякова Н. М., Иванцова Г. А., Белихина С. И. Извлечение молибдена из руд в щелочных растворах с применением катализаторов // Сб. «Минеральное сырье». – М.: Госгеологиздат, 1963. – В. 9. – С. 49–57.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.В. Черемисина, Д.Э. Чиркст, И.Т. Жадовский, А.А. Чистяков

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Неконтролируемый сброс в окружающую среду техногенных загрязнений привел к ряду экологических нарушений и катастроф, значительная доля которых связана с миграцией тяжелых цветных металлов, являющихся сильными биологическими токсикантами [1, 2].

Наиболее экологически опасным путем миграции цветных металлов является их распространение через гидросферу, причем, наиболее масштабный и значимый путь – через сточные воды промышленных предприятий в результате процессов выщелачивания разного рода твердых отходов, в результате технологических процессов химической, металлургической, горнодобывающей промышленности. Источником поступления металлов в окружающую среду являются не столько отрасли промышленности, сколько используемые технологические процессы, характерные для всех отраслей.

Очистка сточных вод методом ионного обмена в последнее время получает все большее распространение, так как этот метод позволяет утилизировать ценные примеси, очищать воду до предельно допустимых концентраций и обеспечивает возможность использования очищенных сточных вод в производственных процессах или в системах оборотного водоснабжения [3].

Для очистки сточных вод применяют искусственные и природные минеральные и органические катиониты. Синтетические иониты дороги, поэтому для очистки больших объемов воды экономически оправдано применение природных сорбентов. Природные ионообменные материалы хорошо поглощают цветные металлы из растворов. Использование неорганических фильтрующих материалов перспективно вследствие их высокой термической и радиационно-химической устойчивости [3].

Предварительное исследование емкости различных неорганических фильтрующих материалов показало, что перспективными фильтрующими материалами могут стать железомарганцевые конкреции (ЖМК) [4]. Они отличаются высокими значениями удельной поверхности и пористостью, по емкости многократно превосходят импортные пиролизитсодержащие фильтрующие материалы [4, 5]. Вещественный состав ЖМК, определенный в работе рентгенофлуоресцентным методом, в сравнении со средним содержанием компонентов, представленных в литературе, приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав конкреций Финского залива

Компонент	Содержание, масс. %, определенное рентгенофлуоресцентным методом	Среднее содержание, мас %, представленных в литературе [6]
Общий Mn в расчете на MnO ₂	35,87	33,80
Fe ₂ O ₃	36,23	20,19
Sr	0,263	0,27
Cu	0,339	0,34
Pb	0,449	0,34
Zn	0,074	0,57
SiO ₂	–	17,87
Al ₂ O ₃	–	4,49
P ₂ O ₅	–	2,70

Для решения задачи очистки сточных вод и извлечения из них цветных металлов необходимы исследования термодинамики ионного обмена на поверхности ЖМК и выявления на основе термодинамических закономерностей сорбционных процессов количественных характеристик вытеснительной способности катионов.

Ионный обмен катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} изучали из модельных водных растворов солей металлов с концентрацией по металлу 0,018–0,022 моль/л при температуре 298 К на ЖМК, переведенных в натриевую форму. Раствор соли металла перемешивали с навеской ЖМК до равновесного состояния при постоянной температуре. Время установления равновесия, отвечающее постоянству концентрации раствора, составляло 5–6 ч, в опытах время контакта фаз устанавливали не менее 10 ч.

Величину сорбции Γ (моль·кг⁻¹) катионов определяли в статических условиях при отношении объема жидкой фазы к массе твердой $V/m = 10 \text{ дм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ и массе навески ЖМК 5 г по разности концентраций исходного C_0 и равновесного C_p растворов по формуле:

$$\Gamma = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V \cdot \rho}{m}, \quad (1)$$

где ρ – плотность раствора в кг·дм⁻³.

После опыта в отделенном через фильтр «синяя лента» растворе определяли равновесные концентрации ионов натрия ионселективным электродом и концентрацию катионов металла с помощью ренгенофлуоресцентного метода, фотометрических методик, по величине э.д.с с помощью ионселективных электродов и комплексонометрическим титрованием.

Полученные изотермы ионного обмена катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} и Na^+ на ЖМК, представленные на рисунок 1.

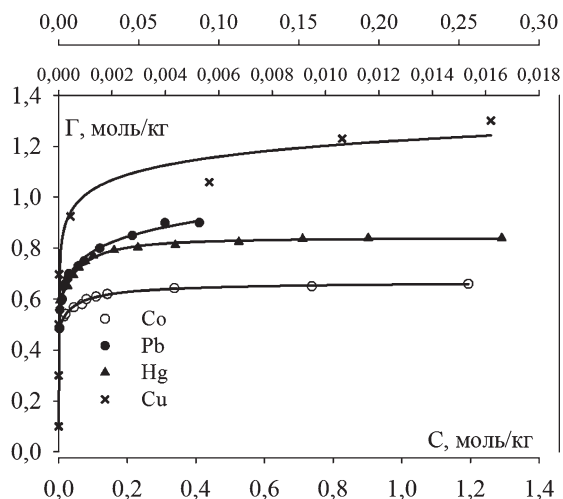
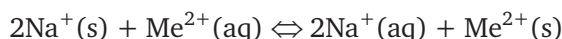


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов металлов на ЖМК.

Концентрационные пределы для катионов Cu^{2+} – (0–0,27 моль/кг), Pb^{2+} – (0,002–0,41 моль/кг), Hg^{2+} – (0,5·10⁻⁴–0,0166 моль/кг), Co^{2+} – (0,019–1,914 моль/кг)

Термодинамическое описание обмена ионов металлов и натрия на поверхности железомарганцевых конкреций было проведено при допущении идеальности твердой фазы, т.е. без учета коэффициентов активности ионов в сорбированном состоянии. Использовали разработанный нами метод линеаризации модифицированного уравнения Лэнгмюра [5].

Уравнение закона действующих масс для реакции ионного обмена



имеет вид:

$$K = \frac{\Gamma_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{Na}^+}^2}{\Gamma_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{Me}^{2+}}}, \quad (2)$$

где K – кажущаяся константа обмена, $\Gamma_{\text{Me}^{2+}}$ и Γ_{Na^+} – величины сорбции ионов (моль·кг⁻¹), a_{Na^+} и $a_{\text{Me}^{2+}}$ – активности ионов в растворе (моль·кг⁻¹), отнесенные к стандартной активности 1 моль·кг⁻¹.

Значение предельной сорбции ионов равно:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{2} \Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{Me}^{2+}}, \quad (3)$$

где Γ_{∞} – величина предельной сорбции катионов, моль·кг⁻¹ (сухих ЖМК).

Уравнение (2) приведено к виду:

$$K = \frac{\Gamma_{Me^{2+}} C_{Na^+}^2 \cdot \gamma_{\pm(Na_yAn)}^2}{\Gamma_{Na^+}^2 C_{Me^{2+}} \cdot \gamma_{\pm(MeAn_x)}} = \frac{\Gamma_{Me^{2+}} \cdot C_{Na^+}^2 \cdot \gamma_{\pm(Na_yAn)}^2}{4(\Gamma_{\infty} - \Gamma_{Me^{2+}})^2 \cdot C_{Me^{2+}} \cdot \gamma_{\pm(MeAn_x)}} \quad (4)$$

и преобразовано в формулу (5), аналогичную уравнению изотермы Лэнгмюра (6):

$$\sqrt{\Gamma_{Me^{2+}}} = 2 \Gamma_{\infty} \cdot \frac{\sqrt{K \cdot C_{Me^{2+}}}}{C_{Na^+} \sqrt{\frac{\gamma_{\pm(Na_yAn)}^2}{\gamma_{\pm(MeAn_x)}}} + 2 \sqrt{\Gamma_{Me^{2+}} \cdot K \cdot C_{Me^{2+}}}}; \quad (5)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot a}{1 + K \cdot a}. \quad (6)$$

Линейная форма уравнения (5) имеет вид:

$$\frac{1}{\Gamma_{Me^{2+}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{C_{Na^+} \cdot \frac{\gamma_{\pm(Na_yAn)}}{\sqrt{\gamma_{\pm(MeAn_x)}}}}{2 \Gamma_{\infty} \sqrt{K \cdot \Gamma_{Me^{2+}} \cdot C_{Me^{2+}}}}, \quad (7)$$

аналогичный линейному уравнению Лэнгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K \cdot a}. \quad (8)$$

Для вычисления значения предельной сорбции ионов построили зависимость

обратной величины сорбции ионов металлов $1/\Gamma$ от аргумента $f(c) = \frac{C_{Na^+} \cdot \frac{\gamma_{\pm(Na_yAn)}}{\sqrt{\gamma_{\pm(MeAn_x)}}}}{2 \sqrt{\Gamma_{Me^{2+}} \cdot C_{Me^{2+}}}}$, представленную на рисунке 2.

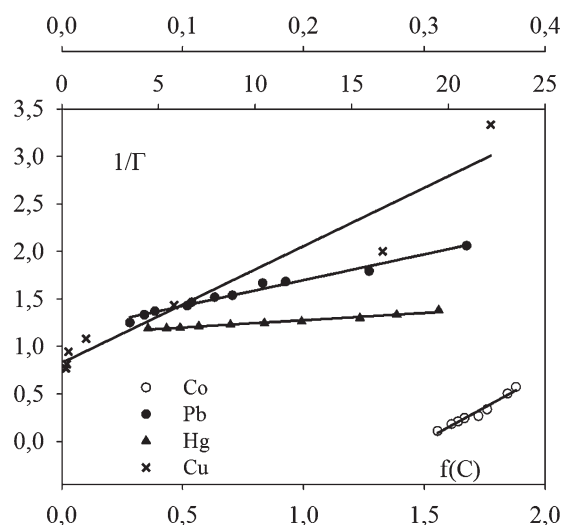


Рис. 2. Линейная форма изотерм металлов на ЖМК.
Величина аргумента для катионов Cu^{2+} – (0,2–2,2),
 Pb^{2+} – (0,28–1,68), Hg^{2+} – (0,07–0,31), Co^{2+} – (1,55–1,88)

Кажущуюся константу ионного обмена вычисляли по формуле:

$$K_{Me^{2+}/Na^+} = \frac{1}{(tg \alpha \cdot \Gamma_{\infty})^2}, \quad (9)$$

где $tg \alpha$ – угловой коэффициент зависимости $1/\Gamma = f(c)$.

Значение Γ_{∞} находили по величине свободного члена этой зависимости.

Энергию Гиббса ионного обмена рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = RT \ln K_{Me^{2+}/Na^+}. \quad (10)$$

По величине удельной поверхности ЖМК $S_{уд} = 43,81 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, определенной нами в рабо-

те [4] и предельной сорбции катионов оценили «посадочную площадку» ионов по формуле:

$$S_M = \frac{S_{y\partial}}{\Gamma_{\infty} N_A} \text{ м}^2 \quad (11)$$

и вычислили радиусы сорбированных катионов.

Полученные значения констант ионного обмена, энергий Гиббса ионного обмена и значений предельной сорбции катионов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Константы ионного обмена, энергии Гиббса ионного обмена, значения предельной сорбции и радиусы сорбированных катионов

Величины	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
Γ_{∞} , моль/кг	0,895	0,866	0,667	1,43
K	2,00 ± 0,21	4,50 ± 0,18	4,64 ± 0,3	43,8 ± 0,5
ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	-1,7 ± 0,24	-3,7 ± 0,26	-3,8 ± 0,32	-9,3 ± 0,48
r_{sorb} , нм	160	163	186	127

В таблице 3 приведены значения кристаллографических радиусов исследуемых катионов по Бокию, значения радиусов гидратированных катионов, вычисленных по уравнению Стокса (12), и полученных радиусов сорбированных катионов.

$$r_{cr} = \frac{zF^2}{6\pi \cdot N_A \eta \lambda_+^0}, \quad (12)$$

где z – заряд катиона металла, F – постоянная Фарадея, η – вязкость воды, λ_+^0 – предельная эквивалентная электропроводность катиона металла.

Таблица 3

Радиусы катионов

Катион	r_{cr} по Бокию, пм	r_{aq} по Стоксу, пм	r_{sorb} (радиус сорб. катиона), пм
Cu ²⁺	80	324	127
Hg ²⁺	112	289	160
Pb ²⁺	125	262	163
Co ²⁺	78	340	186

Полученные значения радиусов катионов, сорбированных на поверхности ЖМК, имеют значения промежуточные между кристаллографическими радиусами катионов по Бокию и радиусами гидратированных катионов по Стоксу, поэтому их можно рассматривать как средние эффективные радиусы частично дегидратированных ионов.

Степень дегидратации оценили по формуле:

$$\alpha = \frac{r_{aq} - r_{sorb}}{r_{aq} - r_{cr}}. \quad (13)$$

Величина степени дегидратации изменяется от 0 при $r_{sorb} = r_{aq}$ до 1 при $r_{sorb} = r_{cr}$. Увеличение степени дегидратации объясняется повышением прочности электростатических взаимодействий катионов, находящихся в слое Штерна – Гельмгольца, с отрицательно заряженными активными центрами поверхности ЖМК. Последние образуются на гидролизованной поверхности пиролюзита вследствие диссоциации групп $\equiv \text{Mn} - \text{OH}$. Согласно литературным данным [6], значения pH изоэлектрического состояния марганцевых минералов в составе ЖМК равны 1,5–2,8. Следовательно, в условиях проведенных опытов поверхность ЖМК была заряжена отрицательно. Прочность кулоновских взаимодействий в двойном электрическом слое должна коррелировать с повышением ионного потенциала катионов в сорбированном состоянии и с понижением энергии Гиббса ионного обмена. Это подтверждается составленным на основе полученных результатов рядом вытеснительной способности катионов, приведенным в таблице 4.

В качестве основного критерия сорбционной способности катионов при составлении лиотропного ряда принято понижение энергии Гиббса ионного обмена.

Вдоль лиотропного ряда катионов с понижением энергии Гиббса ионного обмена растёт вытеснительная способность катионов.

Полученные термодинамические данные свидетельствуют о сорбционной способности ЖМК, которые можно рассматривать в качестве селективного сорбента по отношению к ионам цветных металлов.

Изучение ионного обмена на поверхности модифицированного неорганического сорбента позволит прогнозировать извлечение катионов цветных металлов из сточных и природных вод, а, следовательно, рассчитывать технологические показатели очистки.

Таблица 4

Лиотропный ряд катионов

Величины	$\text{Na}^+ <$	$\text{Sr}^{2+} <$	$\text{Hg}^{2+} <$	$\text{Pb}^{2+} <$	$\text{Co}^{2+} <$	$\text{Ni}^{2+} <$	$\text{Cu}^{2+} <$
ΔG^0_{298} , кДж·моль ⁻¹	0	-1,69	-1,7±0,24	-3,7±0,26	-3,8±0,32	-5,66	-9,3±0,48
Γ_∞ , моль/кг	–	0,480	0,895	0,866	0,667	1,24	1,43
$z/r_{\text{сorb}} \cdot 10^3$, пм ⁻¹	5,46	9,0	12,5	12,3	10,75	13,6	15,7
$r_{\text{сorb}}$, пм	183	219	160	163	186	136	127
α	0	47,6	72,7	72,3	58,1	76,7	80,1

В качестве фильтрующего материала целесообразно использовать мелкую фракцию конкреций с размером гранул 1–3 мм, которая представляет меньшую ценность для металлургии. Применение отечественного минерального сырья в данной области актуально низкой себестоимостью неорганических сорбентов.

Концентрирование цветных металлов путем сорбции на ЖМК предполагает последующее извлечение на стадии вскрытия конкреций или десорбции. Переработка ЖМК может быть проведена по технологии выщелачивания полезных компонентов сернистым ангидридом в растворах серной кислоты или пирометаллургическим способом на металлургических предприятиях по технологии, предусматривающей извлечение цветных и черных металлов: меди, кобальта, никеля, марганца и железа [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Геохимия окружающей среды / Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. / М.: Наука, 1990, 335 с.
2. Димитриев М.П., Казнина Н.И., Пигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия. 1989, 368 с.
3. Блохин А.И. Сорбенты на пути загрязнения водоемов // Экология и промышленность России. 2000, № 2 С. 53–59.
4. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.И., Чистяков А.А. Сорбция железа (2+) железомарганцевыми конкрециями // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 4. С. 599-605.
5. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.В., Чистяков А.А. Изотерма обмена катионов никеля и натрия на ЖМК. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 7. С. 1101 – 1105.
6. Челищев Н.Ф. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992, 315 с.
7. Переработка фосфорсодержащих железомарганцевых конкреций/ Н.М. Теляков, А.А. Дарьин// Металлургические технологии и экология: Тезисы докл. Международной конф. (25 апреля, СПб). СПб., 2003. С.84-86.

ТЕРМОВАКУУМНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОМПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Н.С. Бектурганов, М.А. Найманбаев, А.В. Павлов, С.М. Уласюк

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,
г. Алматы, Республика Казахстан

Проведены теоретические и технологические исследования по термохимическому восстановлению достаточно чистого хлорида магния, производимого на титано-магниевых заводах, карбидом кальция, ввиду сравнительно простой технологии получения последнего, в целях выпуска металлического магния повышенной чистоты и рациональной переработки промпродуктов.

В связи с малой изученностью процессов карбидотермии хлоридов и спорностью имеющихся данных, носящих противоречивый характер, нами с применением программного обеспечения и компьютерной обработки был проведен термодинамический анализ реакции:



Показано, что свободная энергия Гиббса реакции имеет значительную отрицательную величину в интервале температуры 873–2273 К, причем при повышенных температурах она имеет большую отрицательную величину. Поэтому можно говорить о высокой степени вероятности протекания реакции вправо, в сторону образования элементарного магния и сажистого углерода, особенно при удалении конечных продуктов из зоны реакции. Применение вакуума в системе должно способствовать ускорению и повышению глубины протекания реакции за счет интенсивного отвода образовавшегося продукта – паробразного магния.

Эксперименты проводили на электропечи сопротивления, в которую вертикально помещалась кварцевая реторта диаметром 50 мм с конденсатором ($\varnothing$ 100 мм и Н – 100 мм) из кварца. Тигель из железа «армко» с навеской материала устанавливался в реторте на подставку в зоне постоянных температур. Трубу с конденсатором через нижнюю часть вакуумировали форвакуумным насосом. Давление остаточных газов в экспериментах колебалось от 1,33 до 13,3 Па. Для опытов применяли безводный хлористый магний АО «УКТМК», инкорпорирующий около 2 % примесей и технический карбид кальция, содержащий около 75 % основного соединения. Шихту с размером зерен 0,1–0,2 мм, близкую к стехиометрическому составу с соотношением – $\text{MgCl}_2 : \text{CaC}_2 = 5 : 4$ в количестве 90 г помещали в железный тигель, затем в трубу электропечи и создавали в системе вакуум. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой в паре с милливольтметром с погрешностью $\pm 3^\circ\text{C}$.

Предварительными экспериментами было показано, что состояние, близкое к равновесному в системе устанавливается через два часа, поскольку при двух и трехчасовой выдержках при 1000 °С степень возгонки магния в конденсат близка и составила около 94 %.

При определении степени извлечения металлического магния от изменения температуры было показано, что при увеличении температуры с 600 до 1000 °С выход магния возрос с 51,2 до 94,1 % (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на выход магния (выдержка 120 мин)

№ п/п	Температура опыта, °С	Масса шихты, г	Извлечение магния в конденсат	
			г	%
1	600	90	6,5	51,2
2	700	90	7,1	59,9
3	800	90	9,2	72,4
4	900	90	10,9	85,8
5	1000	90	11,95	94,1

Полученные данные показывают, что процессы восстановления хлорида магния карбидом кальция и отгонки магния в вакууме при 900–1000 °С протекают со значительными скоростями и на большую глубину.

При графическом изображении при температуре 1000 °С на первой стадии выход магния возрастает с увеличением продолжительности выдержки, затем образуется перегиб и в дальнейшем степень извлечения изменяется незначительно.

Полученный в процессе карбидотермического восстановления магниевый конденсат содержал 0,001 % железа и незначительные количества других сопутствующих компонентов, что характеризует его как металл повышенной чистоты.

Таким образом, показано, что реакция восстановления хлорида магния карбидом кальция протекает достаточно глубоко, с существенными скоростями при температурах 800–1000 °С и давлении остаточных газов 1,33–13,3 Па с получением конденсированного магния повышенной чистоты. Относительно невысокие температуры процесса упрощают выбор материалов для оборудования и аппаратного оформления с перспективой создания непрерывнодействующей технологии получения магния повышенной чистоты из его хлорида.

Лабораторные исследования по сублимации, дистилляции и конденсации металлического магния из отвальных шламов электропечи непрерывного рафинирования (ПНР) электролитного магния сырца, выщелоченных водой, проводили в герметично закрытой кварцевой трубе диаметром 40 мм.

Трубу горизонтально помещали в электропечь сопротивления с нихромовым нагревателем. С одной стороны кварцевая труба была запаяна, с другой герметично соединена с вакуум-насосом РВН-20 ПС. Перед насосом и манометром стояли очистительные склянки со стекловатой и порошком из периклаза. Навеску шлама в количестве от 13,223 до 19,095 г засыпали в алундовую лодочку и помещали в кварцевую трубу. Опыты провели при температурах 650 и 1030 °С, при давлении остаточных газов 35 Па и выдержке в течение одного часа.

Результаты опытов показали, что при температуре 650 °С ($t_{пл}$ Mg – 651 °С) не достигалась полная отгонка сублимируемого магния. При температуре 1030 °С и выдержке 1 час при навеске 16,662 г были получены: остаток от вакуумирования 10,882 г (выход 65,3 % от исходного) и магниевый конденсат 5,400 г (выход 32,4 %) невязка составила 2,3 %. В таблице 2 представлены химический и спектральный анализы продуктов опытов по сублимации и дистилляции магния из шламов ПНР.

Таблица 2

Химический и спектральный анализы продуктов вакуумирования

Материал	Содержание, %										
	Mg	Fe	Si	Al	Ca	Mn	Na	K	Ti	Ni	Cu
Шлам ПНР	94,1	0,95	0,8	0,001	0,5	0,001	1	1,2	0,1	0,003	0,0003
Конденсат Mg, 650 °С, 1 ч	99,91	0,001	0,002	0,001	0,08	0,001	–	–	0,01	н/о	0,001
Конденсат Mg, 1030 °С, 1 ч	99,87	0,003	0,01	0,001	0,1	0,001	0,001	0,001	0,01	н/о	0,001

На основании положительных результатов лабораторных исследований были проведены укрупненные заводские исследования процесса регенерации магния из солевых отходов, в виде исходного шлама ПНР.

Установка вакуумной сепарации (рис. 1) включала: вертикальную реторту, выполненную из нержавеющей стали, диаметром 219 мм и высотой 700 мм, помещенную в электрическую печь сопротивления шахтного типа диаметром 350 мм, высотой 1000 мм и мощностью 30 кВт; конденсатор, в виде оборотной реторты из нержавеющей стали, диаметром 219 мм и высотой 1000 мм с внутренним нержавеющей стаканом диаметром 200 мм, высотой 700 мм и вакуумную систему с запорной арматурой, вакуумным насосом ВН-6 Г и бустерным вакуумным насосом БН-2000. При испытаниях реторту со шламом вакуумировали при нагреве до 400 °С, при этой температуре была сделана выдержка в течение 60 минут. Затем реторту заполняли аргоном и температуру повышали до 850 °С, снова вакуумировали до давления остаточных газов в реторте равном 60 Па и аппарат

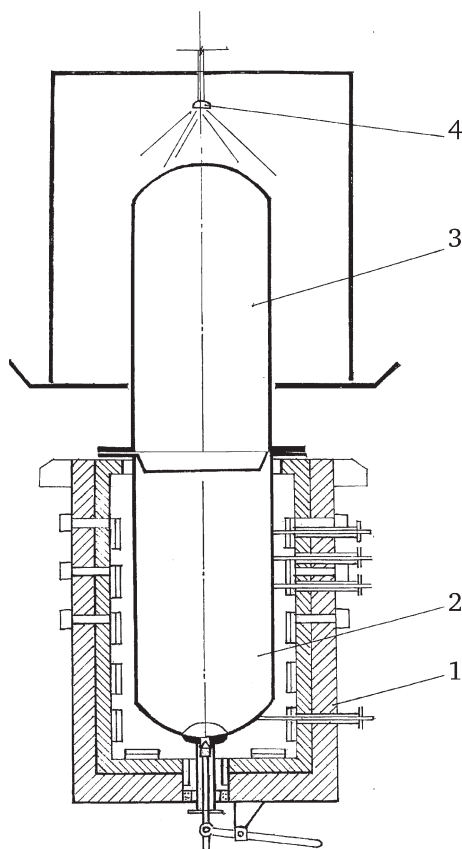


Рис. 1. Установка вакуумной сепарации магния из солевых отходов:

- 1 – электропечь сопротивления; 2 – реторта со шламом;
3 – конденсатор; 4 – душирующее устройство

ставили на выдержку. Во время выдержки вакуум достигал 23–27 Па. По окончании 120-ти минутной выдержки реторту и конденсатор заполняли аргоном, затем аппарат охлаждали с одновременным пассивированием конденсата магния. Продукты разделялись и сдавались на химанализ. Всего перед опытом было загружено в реторту 8,0 кг исходного горячего шлама ПНР с 70% магния. В результате вакуумирования получено: 3,4 кг магния металлического в конденсаторе (выход 42,5%); 3,4 кг солевого деметаллизированного остатка в реторте (выход 42,5%); 0,46 кг магния-конденсата на экране; 0,46 кг соли-конденсата на экране и крышке реторты. Всего получено 7,72 кг продуктов сепарации. Невязка составила 0,28 кг или 3,5% от исходного загруженного материала. Надо отметить, что, судя по показаниям вакуумметра, прибора измерения температуры и окончанию испарения воды, подаваемой на орошение конденсатора, процесс возгонки и конденсации закончился уже через 35 минут после начала 120 минутной выдержки. На укрупненной установке, вероятно, по причине большой длительности опыта и, возможно, из-за наличия окалины и солевых остатков в конденсаторе, был получен менее качественный магниевый конденсат, содержащий большее, по сравнению с лабораторными опытами, количество примесных компонентов, %: 0,1 Fe; 0,1 K; 0,1 Na; 0,1 Ca; 0,01 Si; 0,001 Al; 0,001 Mn; 0,003 Cu; 0,001 Ti; 0,003 Pb; 0,01 Cr.

Таким образом, предложены способы извлечения металлического магния из хлоридных солевых промпродуктов и отходов магниевоего производства.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ МАГНЕЗИТА В ШЭПАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗООБРАЗНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Д.В. Прутков, С.М. Лупинос, А.Н. Петрунько

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

Постановка проблемы

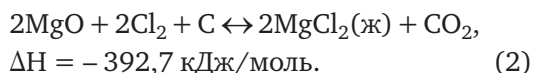
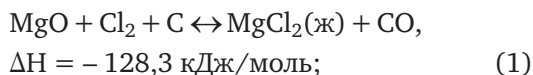
В последние десятилетия в странах СНГ в качестве сырья для электролитического получения магния в основном используется природный карналлит. Технологические схемы его переработки достаточно эффективны, но сопряжены с выделением и использованием анодного хлора. Низкое качество анодного хлоргаза, необходимость его утилизации, становятся существенным препятствием для наращивания мощностей и расширения объема производства. Использование для получения хлормagneзиевых расплавов оксидного сырья, например, магнезита, имеющего богатые разведанные и разрабатывающиеся месторождения, позволяет замкнуть технологический цикл по хлору.

Технология хлорирования брикетов из магнезиальной шихты в шахтных электропечах (ШЭП), применявшаяся еще в 60-х годах, потеряла свою актуальность из-за целого ряда существенных недостатков. Целью настоящей работы являлся анализ недостатков технологии и поиск путей ее интенсификации.

Анализ уровня технологии и направлений интенсификации

Быстрое внедрение схем переработки карналлита было связано с разработкой Верхнекамского месторождения, а также с относительно невысокими технико-экономическими показателями процесса хлорирования в ШЭПах. Их производительность по $MgCl_2$ не превышала 15–20 т/сутки, степень полезного использования хлора – 85%, а извлечение магния в готовый расплав составляло не более 90% в связи с потерями в виде шлака и пыли [1].

Основу процесса хлорирования брикетов из магнезиальной шихты составляет гетерогенный процесс взаимодействия оксида магния с хлором в присутствии твердого восстановителя, описываемый реакциями:



Механизма процесса глубоко и однозначно не был изучен, поскольку в указанной системе наряду с процессами химического взаимодействия существенную роль играют процессы хемосорбции хлора на поверхности углерода и оксида магния, десорбции оксидов углерода, а также диффузии газов в образующемся хлоридном расплаве [2].

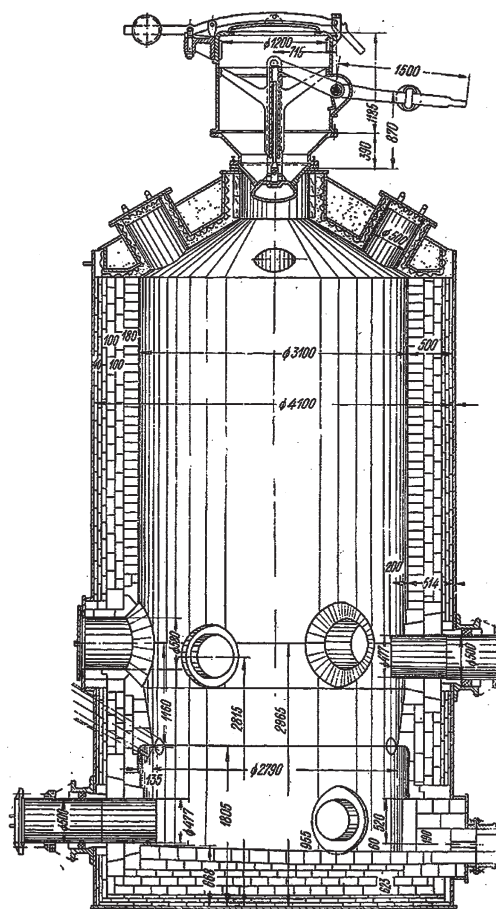


Рис. 1. Шахтная электропечь
(вертикальный разрез)

Вследствие многосторонности процессов, протекающих в промышленных ШЭПах (рис. 1), и отсутствия реальных возможностей контроля и управления ими, работа печей характеризовалась относительной нестабильностью. Наблюдалось горение шихты и, как следствие, потери восстановителя и проскоки хлора. Несоблюдение постоянства соотношения компонентов в шихте ($\text{MgO}:\text{MgCl}_2:\text{C}$), активности MgO , состава хлоргаза и равномерности его подачи приводили к дестабилизации процесса в зоне реакции, периодическому заплавлению печи и затуханию процесса хлорирования.

Процесс накопления непрохлорированного остатка также являлся одним из негативных факторов в организации производства безводного хлорида магния в ШЭПах. Он приводил к затруднению технологического режима процесса хлорирования и в конечном итоге определял продолжительность кампании эксплуатации аппарата.

К недостаткам технологии следует отнести и наличие значительного количества подготовительных операций и переделов – размола магнезита и восстановителя, дозирования и смешения компонентов шихты, ее брикетирования, сушки и прокалики брикетов. Это существенно повышало трудоемкость и энергоемкость технологии, усложняло аппаратно-технологическую схему.

Анализ затруднений и недостатков технологии хлорирования брикетированной шихты показал, что технология может быть существенно упрощена и модернизирована путем отказа от твердого восстановителя и разделения процесса на две стадии:

- газификацию твердого восстановителя и получение газообразного восстановителя – оксида углерода (CO);
- хлорирование дробленного природного магнезита газовой смесью хлора и оксида углерода.

Первая стадия процесса – механизм и кинетика горения твердого углерода достаточно глубоко исследованы [3]. Объектом нашего внимания и разработки явилась вторая стадия – процесс хлорирования магнезита в противоточном вертикальном реакторе с использованием оксида углерода в качестве акцептора кислорода.

Цель и методика экспериментальных исследований

Целью исследований являлось изучение механизма и кинетики взаимодействия смеси хлора и оксида углерода с магнезитом, поскольку систематические исследования по этому вопросу не проводились.

Объектом исследования являлся магнезит Киргитейского месторождения (Северо-Ангарский рудник) фракции 1,6...2,5 мм химического состава, %: MgO – 45,6; CaO – 0,5; SiO_2 – 0,05; Al_2O_3 – 0,02; SO_4 – 0,05; Fe – 0,05; п.п.п – 53,6. Оксид углерода получали в шахтном кварцевом конвертере взаимодействием диоксида углерода с древесным углём при температуре 1273 К.

Объёмная доля CO в отходящих из конвертера газах составляла не менее 98,5...99,0%. Хлор использовали жидкий по ГОСТ 6718–86. Дозировку и контроль расхода газов производили реометрическим методом.

Термографические исследования производили методом дифференциально-термического анализа при продолжительности нагревания 60...120 минут в интервале температур 293...1293 К. Эталонном являлся прокаленный оксид алюминия. Квазистационарный тепловой режим достигался по методу Берга [4]. Для термографического изучения взаимодействия магнезита с хлором и оксидом углерода была использована методика анализа системы твёрдое вещество–газ, фильтрующийся через слой исследуемого материала [5].

Результаты экспериментальных исследований

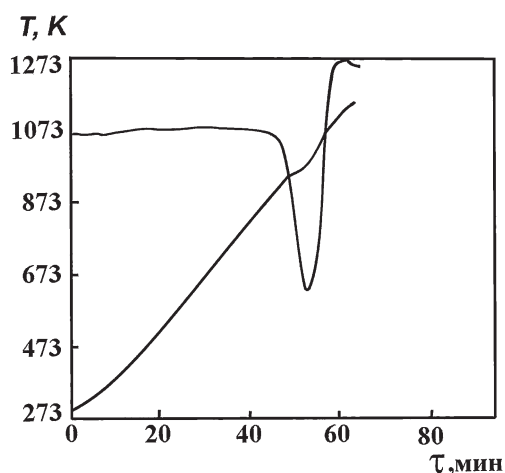
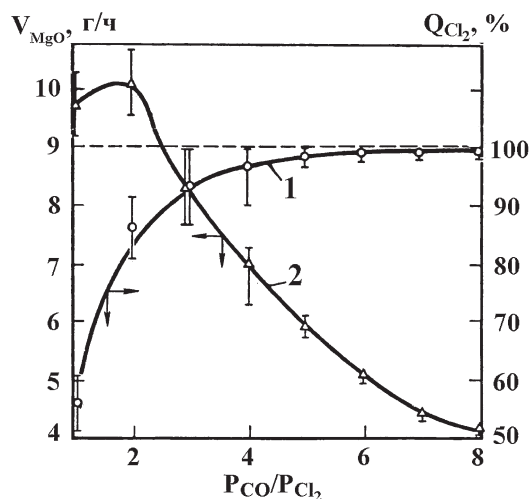
Нами установлено, что взаимодействие хлора с карбонатом магния начинается после термической диссоциации последнего



с последующим хлорированием образовавшегося оксида магния



На полученных термограммах сразу же после разложения карбоната наблюдался резкий температурный скачок, а на более показательной кривой дифференциальной записи – экзоэффект с размытым максимумом, причём температура в зоне реакции превышала 1100 К (рис. 2).

Рис. 2. Дифференциальная кривая нагрева магнетита в токе ($\text{Cl}_2 + \text{CO}$)Рис. 3. Зависимость степени использования хлора Q_{Cl_2} (1) и скорости хлорирования магнетита V_{MgO} (2) от соотношения парциальных давлений Cl_2 и CO в реакционных газах

Эндотермический эффект плавления образующегося хлорида магния $\Delta H = 43,16 \text{ кДж/моль}$ компенсируется теплом реакции (4), и поверхность каустического магнетита обволакивается пленкой расплавленного хлорида магния, минуя стадию твердофазного хлорирования.

Изучение кинетики процесса хлорирования в кварцевом сосуде диаметром 40 мм ($T = 1253 \text{ K}$) показало, что при эквимольном соотношении оксида углерода и хлора, подаваемых в реакционную зону, степень использования хлора невелика. Резкий рост степени использования хлора (рис. 3, кривая 1) достигается увеличением содержания оксида углерода в газовой фазе и в интервале соотношений $P_{\text{CO}}/P_{\text{Cl}_2} = 3 \div 4$ этот параметр достигает величины 95...98%. Скорость хлорирования оксида магния (V_{MgO}), по мере увеличения содержания оксида углерода в исходной смеси, возрастает и имеет максимум при соотношении $P_{\text{CO}}/P_{\text{Cl}_2} = 2$ (рис. 3, кривая 2).

Процессы хлорирования оксидов, протекающие в хлоридных расплавах, как правило, лимитируются стадией массопереноса реагентов [6]. В пределах пограничного слоя скорость стефановского потока не зависит от гидродинамических условий и всецело определяется условиями диффузии и стехиометрией потоков реагентов [7]. Можно допустить, что установленное низкое использование хлора связано с закономерностями совместной диффузии хлора и оксида углерода через плёнку жидкого хлорида магния к поверхности оксида магния. Очевидно, в случае использования эквимольной смеси ($\text{Cl}_2 + \text{CO}$), диффузионный поток хлора через плёнку расплавленного хлорида магния превышает таковой для оксида углерода, что обуславливает неполное использование хлора.

Опираясь на уравнения законов Фика и Генри, нами получено уравнение для расчёта парциальных давлений хлора и оксида углерода в газовой фазе, обеспечивающих равномолекулярную доставку реагентов к межфазной границе:

$$\frac{D_{\text{Cl}_2} \cdot K_{P_{\text{Cl}_2}} \cdot (1-x) \cdot (1-P_{\text{CO}_2})}{\delta} = \frac{D_{\text{CO}} \cdot K_{P_{\text{CO}}} \cdot x \cdot (1-P_{\text{CO}_2})}{\delta}. \quad (5)$$

или
$$D_{\text{Cl}_2} \cdot K_{P_{\text{Cl}_2}} \cdot (1-x) = D_{\text{CO}} \cdot K_{P_{\text{CO}}} \cdot x, \quad (6)$$

где
$$x = \frac{P_{\text{CO}}}{1-P_{\text{CO}_2}}, \quad 1-x = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{1-P_{\text{CO}_2}}.$$

Используя экспериментально измеренные константы растворимости и коэффициенты диффузии газов [8–10], а также расчетные величины, полученные по уравнению Стокса – Эйнштейна,

$$D_i = \frac{K \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}, \quad (7)$$

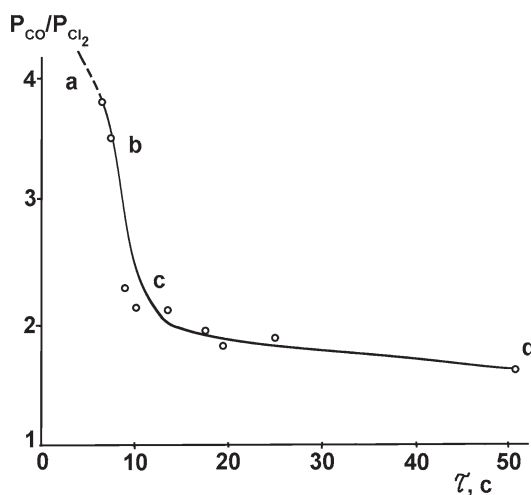


Рис. 4. Зависимость отношения P_{CO}/P_{Cl_2} максимального поглощения хлора от времени контакта газов со слоем магнетита

после соответствующей подстановки в (6), было установлено соотношение хлора и оксида углерода в газовой фазе, обеспечивающее равенство их диффузионных потоков через плёнку жидкого хлорида к поверхности оксида магния: $P_{CO}/P_{Cl_2} = 3,35$. Полученное соотношение хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью (рис. 3), что свидетельствует о корректности предложенной нами диффузионной модели процесса.

В ходе дальнейшего исследования процесса, осуществлявшегося на экспериментальном реакторе с внутренним диаметром 0,1 м, обнаружено, что с увеличением времени контакта газов и слоя хлорируемого материала, отношение парциальных давлений P_{CO}/P_{Cl_2} в исходной смеси, при котором наступает максимальное для заданных условий использование хлора, уменьшается.

Значения P_{CO}/P_{Cl_2} максимального использования хлора представлены на рисунке 4 в координатах $P_{CO}/P_{Cl_2} - \tau$, где τ – время контакта газов и слоя магнетита, рассчитанное из условий опыта.

Полученная зависимость имеет сложный вид, что, по-видимому, связано с изменением особенностей массопереноса в изучаемой системе. При малом времени взаимодействия газов со слоем материала (< 8 с) максимальное использование хлора наблюдается при $P_{CO}/P_{Cl_2} > 3 \div 4$ (участок ab), когда выполняется условие диффузионной стехиометрии (рис. 5, а). В интервале времени контакта $8 \div 13$ с происходит резкое снижение оптимального отношения P_{CO}/P_{Cl_2} до $2,1 \div 2,3$ (участок bc). На участке cd диффузионный поток хлора к поверхности каустического магнетита превышает поток оксида углерода, что, вследствие обратимости реакции хлорирования:



приводит к достижению на поверхности оксида равновесных концентраций хлора и кислорода [11], отвечающих уравнению:

$$Kp = \frac{\sqrt{C_{O_2}^s}}{C_{Cl_2}^s} = 0,0144. \quad (9)$$

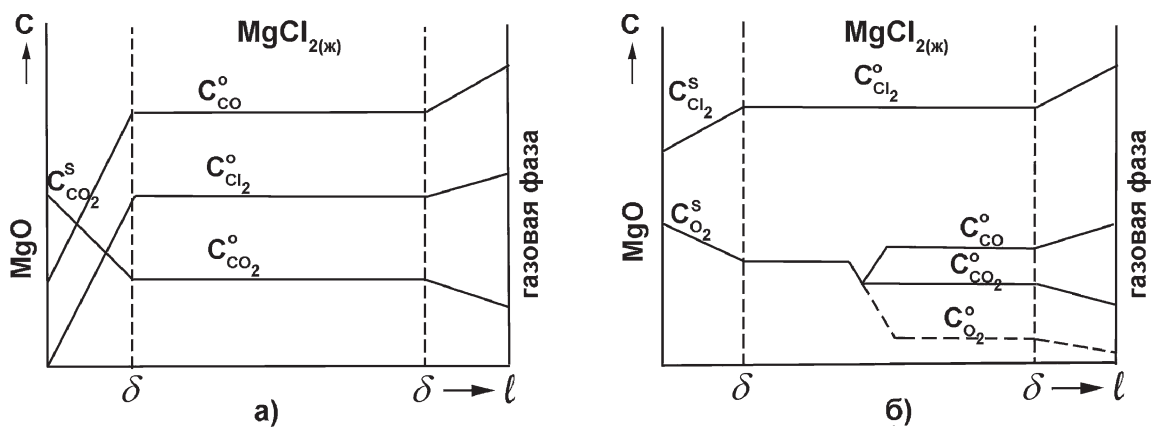


Рис. 5. Схемы изменения концентраций растворенных газов в жидком $MgCl_2$ и приконтактных пленках при различных механизмах процесса хлорирования: а) диффузионно-стехиометрический механизм; б) диффузионно-гомогенный механизм

Скорость процесса, а, следовательно, и степень использования хлора в этом случае определяются диффузией кислорода в объёме расплава и последующей гомогенной реакцией взаимодействия его с растворённым оксидом углерода



Исходя из этого, можно предположить, что в экспериментальных условиях, соответствующих участку cd , процесс хлорирования магнезита контролируется стадией гомогенной реакции (10), протекающей в пленке жидкого MgCl_2 (рис. 5, б), и для увеличения скорости реакции в соответствии с законом действующих масс необходим некоторый избыток оксида углерода.

Исследование процесса на пилотной установке

Разработка и испытание основных аппаратов и технологических режимов процесса в приближенном к промышленному масштабе осуществлены на базе пилотной установки.

Основными аппаратами установки являлись реактор для хлорирования магнезита газовой смесью хлора и оксида углерода и газогенератор, в котором из кислорода и восстановителя синтезировался оксид углерода. Установка также включала пылевую камеру и рукавный фильтр для очистки отходящих из реактора технологических газов и аппарат их дожигания, пылевую камеру и теплообменник для очистки и охлаждения оксида углерода (генераторного газа). В состав установки входили вентиляторы высокого давления, обеспечивавшие движение техно-

логических газов, газовые коммуникации, связывавшие аппараты установки, контрольно-измерительная, регулирующая и запорная арматура для управления технологическим процессом, система промышленного и сантехнического отсосов и установка газоочистки.

Реактор хлорирования магнезита (рис. 6) представляет собой стальной цилиндрический аппарат, футерованный внутри шамотом. В вертикальной шахте (1), с внутренним диаметром 0,3 м и высотой 2,0 м протекают основные физико-химические процессы хлорирования. На шахту установлен загрузочный бункер магнезита (3), а сама шахта установлена на цилиндрический копильник расплава (4). Рабочее пространство шахты от копильника отделено решёткой (5), через которую подаются реакционные газы. Шахта оборудована газоотводным патрубком (6) и взрывным клапаном (7). Для выпуска расплава копильник оборудован леткой (13). Нагрев расплава в копильнике осуществляется двумя водоохлаждаемыми электродами (14). Хлор и оксид углерода подаются в реактор через фурменный патрубок (15), расположенный в верхней части копильника. Для очистки реактора в шахте и копильнике имеются люки. Контроль температуры осуществляется с помощью термопар (12), располагаемых по высоте шахты и в объёме копильника. Для замера и сигнализации уровня расплава копильник оборудован уровнемерами верхнего и нижнего уровня расплава (16).

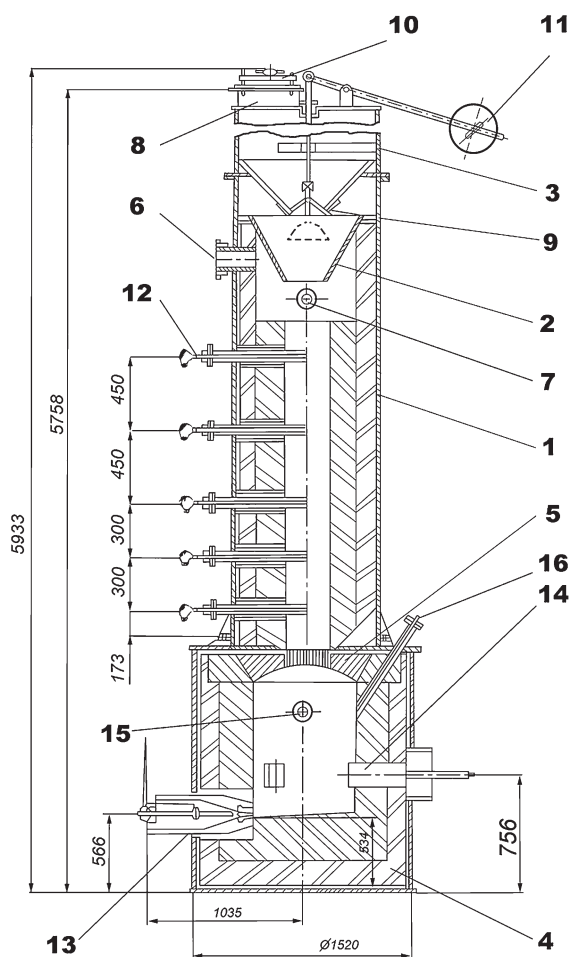


Рис. 6. Реактор хлорирования магнезита:
1 – шахта; 2 – конус; 3 – загрузочный бункер;
4 – копильник; 5 – решетка; 6 – газоотводный патрубок; 7 – взрывной клапан; 8 – люк;
9 – клапан; 10 – крышка; 11 – противовес;
12 – термопара; 13 – летка; 14 – электрод;
15 – фурма; 16 – уровнемер

После изготовления, монтажа и испытания аппаратов и трубопроводов установки был осуществлён её поэтапный запуск, сопровождавшийся сушкой футеровки, загрузкой и разогревом аппаратов и выводом их на паспортный технологический режим.

Для испытаний была поставлена партия природного магнезита Саткинского месторождения, массовая доля компонентов в котором составляла, %: MgO – 46,7; CaO – 0,5; SiO_2 – 0,3; Al_2O_3 – 0,06; Fe_2O_3 – 0,22. Магнезит предварительно был продроблен до фракции 20...30 мм и просушен. Для получения оксида углерода в газогенераторе использован пековый кокс (ГОСТ 3213–71), содержание золы и летучих в котором не превышало 1 %.

В освоенном стабильном режиме работы реактора в нижней зоне, над газораспределительной решёткой, температура поддерживалась в пределах 1153...1293 К (880...1020 °С). Эта зона являлась зоной реакции, в которой протекали экзотермические процессы хлорирования обожженного магнезита, высота её составляла около 0,5...0,6 м. Над реакционной зоной располагался слой магнезита, температура которого достигала 773–873 К (500...600 °С). В этой зоне осуществлялся процесс термического разложения магнезита с использованием тепла отходящих из зоны реакции газов. В верхней зоне происходил нагрев магнезита и удаление влаги, температура в ней составляла 403...773 К (130...500 °С).

С целью обоснования оптимального технологического режима работы реактора были проведены эксперименты, результаты которых подтвердили кинетические зависимости, полученные ранее на экспериментальной установке.

Для устойчивого ведения на установке процесса хлорирования при соотношении в реакционных газах при $P_{\text{CO}}/P_{\text{Cl}_2} = 2,3$ и высоте реакционной зоны ~0,55...0,60 м была принята скорость подачи хлора 5 $\text{нм}^3/\text{ч}$ ($6,78 \cdot 10^{-2}$ м/с). При этом достигались практически полное усвоение хлора и соответствующая ему удельная производительность аппарата равная 6,92 т $\text{MgCl}_2/\text{м}^2$ в сутки.

Достигнутая удельная производительность при переходе на промышленный аппарат с внутренним диаметром 3 м и сохранением высоты зоны реакции позволит получать 69,2 т расплава MgCl_2 в сутки. Увеличение высоты реакционной зоны приведёт к пропорциональному росту производительности аппарата и при высоте реакционной зоны 1,0 м (при соответствующем повышении газовой нагрузки), производительность промышленного аппарата составит 115,3 т дихлорида магния в сутки.

Качество получаемого расплава хлорида магния является одним из важнейших показателей, определяющих эффективность разрабатываемой технологии. Массовая доля компонентов получаемого в реакторе расплава дихлорида магния за период испытаний составляла, %: MgCl_2 – 97,0...98,8; CaCl_2 – 0,7...1,2; MgO – 0,3...0,6; SiO_2 – 0,008...0,04; $\text{Fe}_{\text{об}}$ – 0,001...0,006; Al – 0,001...0,004; SO_4^{2-} < 0,02. По содержанию основных примесей получаемый продукт полностью удовлетворял требованиям электролитического передела.

В ходе испытаний исследован состав, процесс накопления и удаления из реактора непрохлорированного остатка. Изучены состав выходящих из реактора газов, пыли и возгонов, зависимость их выхода при увеличении газовой нагрузки.

Таблица 1

**Основные технико-экономические показатели процесса хлорирования магнезита
(на 1 т расплава 100 % MgCl_2)**

Наименование	Хлорирование в присутствии оксида углерода	Хлорирование в ШЭП по старой технологии
1. Степень использования хлора, %	97...99	70...85
2. Степень извлечения магния в готовый продукт, %	94...96	75...90
3. Удельная производительность, т/м ² ·сутки	6,5...7,0	2,1...2,3
4. Удельный выход:		
– шлака, кг/т	10...14	30...50
– пыли и возгонов, кг/т	28...32	50...70
5. Удельные нормы расхода:		
– природного магнезита, т/т	0,94...0,96	(шихта сложного состава)
– хлора (100 % Cl_2), т/т	0,77...0,80	0,95...1,2
– оксида углерода, т/т	0,71...0,73	–
– электроэнергии, кВт·ч/т	350...400	400...500

На основании снятого материального баланса были рассчитаны основные технико-экономические показатели процесса, приведённые в таблице 1. Анализ результатов баланса и технико-экономических показателей процесса показывает, что, несмотря на высокую степень извлечения магния в готовый продукт и использования хлора на хлорирование оксида магния, всё же около 5 % указанных компонентов теряется с побочными продуктами (отходами) процесса. При более строгой организации технологического процесса возможно некоторое снижение потерь магния и хлора с возгонами. Для повышения эффективности использования хлора существуют и другие резервы: повышение степени усвоения хлора в реакторе, переработка более чистого по содержанию примесей сырья, более эффективное просушивание поступающего в процесс магнезита и восстановителя.

Тем не менее, опробованная технология, в сравнении с ранее существовавшей технологией хлорирования магнезита в ШЭПах (таблица 1), обладает существенными преимуществами.

Выводы

Таким образом, результаты испытания пилотной установки по хлорированию магнезита газовой смесью хлора и оксида углерода продемонстрировали высокую эффективность разработанной технологии. Использование в процессе газообразного восстановителя, получаемого в специальном аппарате, позволяет повысить не только скорость процесса хлорирования и его удельную производительность в 3 раза, но и степень использования сырья и реагентов, обуславливая более высокую экономичность технологии.

Технико-экономическая оценка производства магния из расплава, получаемого по интенсифицированной технологии, выполненная в сравнении с карналлитовой схемой для варианта строительства новых мощностей показала, что себестоимость и приведенные затраты для разработанной технологии соответственно на 8 % и 7 % ниже, чем для карналлитовой схемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрелец Х. Л. Металлургия магния/Стрелец Х. Л., Тайц А. Ю., Гуляницкий Б. С. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 480 с.
2. Васютинский Н. А. О взаимодействии фаз в процессе хлорирования окислов/Васютинский Н. А. // Металлургия и химия титана. Сб. трудов Института титана. – 1970. – Т. IV. – С. 64–72.
3. Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1/Есин О. А., Гельд П. В. – Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – 672 с.
4. Берг Л. Г. Введение в термографию/Берг Л. Г. – М.: Наука, 1969. – С. 54.
5. Печковский В. В., Исследование восстановления сульфата бария окисью углерода при высоких температурах/Печковский В. В., Кетов А. Н. // Журн. прикл. химии. – 1960. – т. 33 – С. 1719–1723.
6. Безворитный В. А. Хлорирование окиси магния в хлоридах щелочных металлов/Безворитный В. А., Безукладников А. Б., Ступина А. М. // Цветные металлы. – 1972. – № 10. – С. 44–46.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике/Франк-Каменецкий Д. А. – М. Наука, 1987. – 494 с.
8. Ивановский Л. Е. Газы и ионные расплавы/Ивановский Л. Е., Некрасов В. М. – М.: Наука, 1979. – 184 с.
9. Рябухин Ю. М. Коэффициенты диффузии хлора, растворённого в расплавленных хлоридах/Рябухин Ю. М. // Журн. физич. химии. – 1965. – т. 39. – вып. 12. – С. 2927–2931.
10. Укше Е. А. Газы в расплавленных солях/Укше Е. А., Леонова Л. С., Букун Н. Г. // Ионные расплавы. Вып. 1-Киев: Наукова думка, 1974, С. 21–42.
11. Резников И. А. Термодинамика хлорирования окиси магния в расплавах/Резников И. А. – М: ЦНИИцветмет, 1958. – 84 с.