

О.Ф. ПЕТУХОВ, К. САНАКУЛОВ,
А.С. ХАСАНОВ, О.М. МУСТАКИМОВ

ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ



**О.Ф. Петухов, К. Санакулов,
А.С. Хасанов, О.М. Мустакимов**

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ**

Ташкент

Издательство «ФАН» Академии наук

Республики Узбекистан

2013

Петухов О.Ф., Санакулов К., Хасанов А.С., Мустакимов О.М.

Окислительно-восстановительные процессы в металлургии

Ташкент: Фан, 2013.

В книге изложены теоретические основы окислительно-восстановительных процессов в металлургии.

Подробно и доступно освещены теоретические основы процесса обжига сульфидных минералов. Представлено аппаратное оформление процессов обжига. Особое внимание уделено заводской практике обжига золотосодержащих пиритных и арсенопиритных концентратов, молибденита, халькопирита и сфалерита.

Приведены многочисленные экспериментальные и промышленные данные по выщелачиванию металлов из руд и концентратов с применением окислительно-восстановительных процессов. На примере выщелачивания урана, меди, молибдена, цинка, никеля, марганца, железа, золота и серебра из руд и концентратов с применением различных растворителей показано влияние окислительно-восстановительных процессов на эффективность извлечения металлов в раствор. В отдельной главе подробно изложено аппаратное оформление процессов выщелачивания.

Изложены теоретические основы, приведены конкретные примеры по выделению металлов и окислов металлов из растворов методом восстановления.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами металлургии.

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор А.А. Юсупходжаев

Доктор химических наук, профессор Х.Т. Шарипов

Доктор химических наук, профессор Мухиддинов М.А.

«Окислительно-восстановительные процессы в металлургии»

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Раздел I. Теоретические основы окислительно-восстановительных процессов

- 1.1. Реакции окисления - восстановления
- 1.2. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал
- 1.3. Влияние основных факторов на величину окислительно-восстановительного потенциала
- 1.4. Влияние комплексообразования и образования осадков на окислительно – восстановительные потенциал
- 1.5. Константы равновесия реакций окисления – восстановления
- 1.6. Окислительно - восстановительные процессы с участием твёрдой фазы
- 1.7. Некоторые свойства важнейших окислителей
- 1.8. Некоторые свойства важнейших восстановителей

Список использованной литературы

Раздел II. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге сульфидных концентратов

- 2.1. Общие положения
- 2.2. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге пирита
- 2.3. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге арсенопирита
- 2.4. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге халькопирита
- 2.5. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге сфалерита
- 2.6. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге молибденита
- 2.7. Аппаратурное оформление процессов обжига
 - 2.7.1. Трубчатые вращающиеся печи
 - 2.7.2. Механические подовые печи
 - 2.7.3. Печи кипящего слоя (КС)
 - 2.7.4. Устройства для удаления огарка
- 2.8. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке сульфидных руд и концентратов
 - 2.8.1. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке золотосодержащих пиритно - арсенопиритных концентратов
 - 2.8.2. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке флотационного колчедана
 - 2.8.3. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке медных сульфидных концентратов
 - 2.8.4. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке сфалерита
 - 2.8.5. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке молибденита

Список использованной литературы

Раздел III. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании

- 3.1. Общие положения
- 3.2. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании урана
 - 3.2.1. Основные минералы урана
 - 3.2.2. Выщелачивание трёхокси урана
 - 3.2.3. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии кислорода
 - 3.2.4. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии MnO_2 (пирролюзита) и ионов трехвалентного железа (Fe^{+3})
 - 3.2.5. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии хлората натрия
 - 3.2.6. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии катализаторов окисления

3.2.7. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии катализаторов окисления

3.2.8. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии гипохлорита натрия

3.2.9. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии перекиси водорода

Список использованной литературы

3.3. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании меди

3.3.1. Серноокислотное выщелачивание меди

3.3.2 Аммиачное выщелачивание меди

3.3.3. Цианидное выщелачивание меди

3.3.4. Солевое выщелачивание меди

3.3.5. Другие растворители меди

Список использованной литературы

3.4. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании молибдена

3.4.1. Азотнокислое выщелачивание молибдена

3.4.2. Выщелачивание молибдена гипохлоритом натрия

3.4.3. Щелочное и содовое выщелачивание молибдена

Список использованной литературы

3.5. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании цинка

3.5.1. Выщелачивание цинка из полуфабрикатов, содержащих Zn и ZnO

3.5.2. Выщелачивание цинка из сфалерита

Список использованной литературы

3.6. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании никеля

3.6.1. Аммиачное выщелачивание никеля

3.6.2. Выщелачивание никеля из сульфидных руд

3.6.3. Выщелачивание никеля из железистых окисленных руд

Список использованной литературы

3.7. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании железа

3.7.1. Выщелачивание железа серной кислотой

3.7.2. Выщелачивание железа соляной кислотой

3.7.3. Автоклавное выщелачивание железа

3.7.4. Азотнокислое выщелачивание железа

3.7.5. Солевое выщелачивание железа

Список использованной литературы

3.8. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании марганца

3.8.1. Выщелачивание марганца из пиролюзита

3.8.2. Выщелачивание марганца из манганитных руд

3.8.3. Выщелачивание марганца из карбонатных руд

Список использованной литературы

3.9. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании золота и серебра

3.9.1. Цианидное выщелачивание золота и серебра

3.9.2. Тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра

3.9.3. Хлоридное выщелачивание золота и серебра (хлоринация)

3.9.4. Йодное выщелачивание золота

3.9.5. Тиосульфатное выщелачивание золота

3.9.6. Бромидное выщелачивание золота

Список использованной литературы

3.10. Аппаратурное оформление процессов выщелачивания

3.10.1. Реакторы с механическим перемешиванием

3.10.2. Реакторы с воздушным перемешиванием (пачуки)

3.10.3. Реакторы с пневмомеханическим перемешиванием

3.10.4. Аппараты- перколяторы

3.10.5. Автоклавы

Список использованной литературы

Раздел IV. Окислительно-восстановительные процессы при осаждении металлов и окислов из растворов

4.1. Термодинамика восстановления металлов водородом

4.2. Механизм и кинетика восстановления металлов водородом

4.2.1. Осаждение меди

4.2.2. Осаждение никеля и кобальта

4.2.3. Осаждение урана, ванадия и молибдена

4.3. Восстановление металлов другими газами

Список использованной литературы

Раздел V. Окислительно-восстановительные процессы при цементации

5.1. Общие положения

5.2. Термодинамика цементации

5.3. Кинетика цементации

5.4. Цементация золота

5.5. Цементация меди

Список использованной литературы

Раздел VI. Окислительно-восстановительные процессы при бактериальном выщелачивании

6.1. Основные типы бактерий, применяемых при биовыщелачивании

6.2. Механизм бактериального выщелачивания

6.3. Кинетика бактериального выщелачивания

6.4. Аппаратурное оформление процесса бактериального выщелачивания

6.5. Заводы и технологии бактериального выщелачивания

Список использованной литературы

Раздел VII. Металлотермия

7.1. Общие положения

7.2. Производство металлического урана металлотермией

7.3. Производство металлических редкоземельных элементов металлотермией

Список использованной литературы

ВВЕДЕНИЕ

Металлургические процессы подразделяются на *пирометаллургические, гидromеталлургические и биогидromеталлургические*.

Пирометаллургия – это металлургические процессы, проводимые при высоких температурах. Пирометаллургические процессы подразделяются на следующие типы: обжиг, плавка, дистилляция. В настоящей книге авторы подробно остановятся на окислительном обжиге сульфидов некоторых металлов по следующим причинам. Во – первых, окислительный обжиг сульфидов – это наиболее характерный окислительно - восстановительный пирометаллургический процесс. Во - вторых, окислительный обжиг – это процесс, предшествующий гидromеталлургической переработке образующихся огарков, и сильно влияющий на показатели извлечения из них металлов и качество товарной продукции.

Гидromеталлургия – раздел металлургии, охватывающий, так называемые, мокрые способы извлечения металлов и их соединений из руд и рудных концентратов, в которых они содержатся. Гидromеталлургические процессы заключаются в извлечении (выщелачивании) металлов из руд, концентратов, производственных полупродуктов (огарков) и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его химических соединений.

Основными процессами гидromеталлургии являются выщелачивание металла и выделение его из раствора. Выщелачивание – это перевод в раствор одного или нескольких компонентов соответствующим техническим растворителем (водой, раствором кислоты или щелочи) под воздействием физико-химических факторов (температуры, давления, pH и Eh). Основная цель выщелачивания – наиболее полное и селективное извлечение металла (металлов) в раствор.

Надо иметь ввиду, что выщелачивание металлов – это основная технологическая операция в гидromеталлургии, лимитирующая как извлечение металла, так и общезаводские затраты. На показатели выщелачивания оказывают влияние многие факторы: температура, время, давление, концентрация реагентов и т.д. В настоящей книге мы подробно остановимся на окислительно-восстановительных процессах, протекающих при выщелачивании руд, осветив методы управления этими процессами.

Поскольку окислительно-восстановительные реакции, протекающие при выщелачивании, часто сопровождаются образованием комплексных соединений или осадков, мы, напомним основные понятия и определения, будем обращаться к физико-химическим константам, которые характеризуют свойства этих соединений.

Учитывая, что окислительно – восстановительные процессы также лежат в основе выделения некоторых металлов из растворов, мы подробно остановимся на теории и практике этих процессов в отдельном разделе.

Биогидromеталлургия – раздел металлургии, основанный на бактериальном окислении сульфидов. За последние 20 лет этот раздел металлургии достаточно хорошо разработан для переработки сульфидных мышьяксодержащих флотоконцентратов, полученных из золотоносных руд. В основе процесса биовыщелачивания также лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием микроорганизмов. В настоящей книге мы подробно остановимся на механизме бактериального выщелачивания, рассмотрим влияние основных факторов, влияющих на полноту и кинетику процесса, и приведём конкретные примеры его промышленного использования.

РАЗДЕЛ I. Теоретические основы окислительно-восстановительных процессов

1.1. Реакции окисления - восстановления

Реакции окисления и восстановления взаимно обусловлены, неразрывно связаны между собой, и не могут рассматриваться отдельно друг от друга. Вот почему их называют реакциями окисления-восстановления (ред-окс-реакциями).

Окислением называют реакцию, связанную с потерей частицей (атомом, ионом или молекулой) электронов, а восстановлением – приобретение электронов.

Вещество, получающее электроны от окисляемого вещества, называют окислителем, а отдающее электроны другому веществу, - восстановителем. Реакции окисления-восстановления всегда связаны с переходом (отдачей или присоединением) электронов и сопровождаются изменением (увеличением или уменьшением) степени окисления элементов.

Простейшей окислительно – восстановительной системой является установка для электролиза (рис. 1.1).

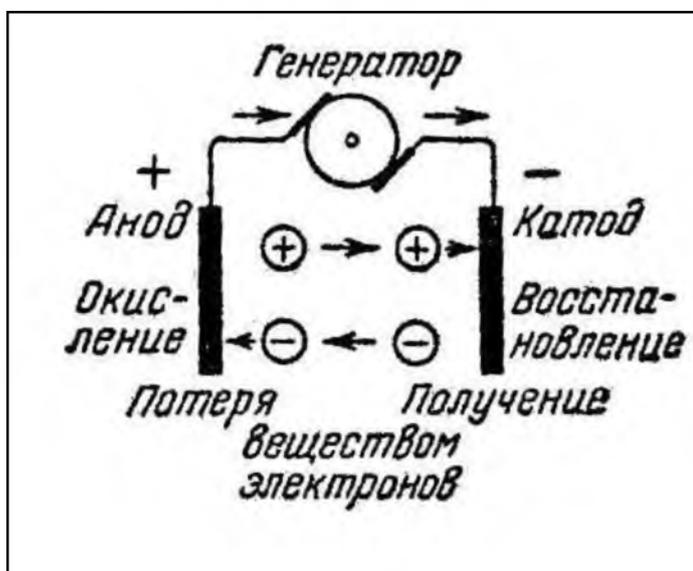
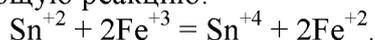


Рис.1.1. Схема электролитического окисления и восстановления

В ней катод всё время отдаёт ионам электроны, т.е. служит восстановителем, а анод их всё время с ионов снимает, т.е. является окислителем.

С точки зрения электронной теории под реакциями окисления – восстановления понимают все химические процессы, при которых наблюдается переход электронов от одних атомов или ионов к другим.

Рассмотрим для примера следующую реакцию:



При протекании этой реакции ионы Sn^{+2} теряют два электрона, превращаясь в ионы Sn^{+4} по схеме:



Потерянные ионами Sn^{+2} электроны переходят к двум ионам Fe^{+3} , уменьшая их положительный заряд по схеме:



Это можно доказать опытным путём, поместив 0,1 М растворы FeCl_3 и SnCl_2 в отдельные

стаканы 1 и 2, как это показано на рис.1.2.

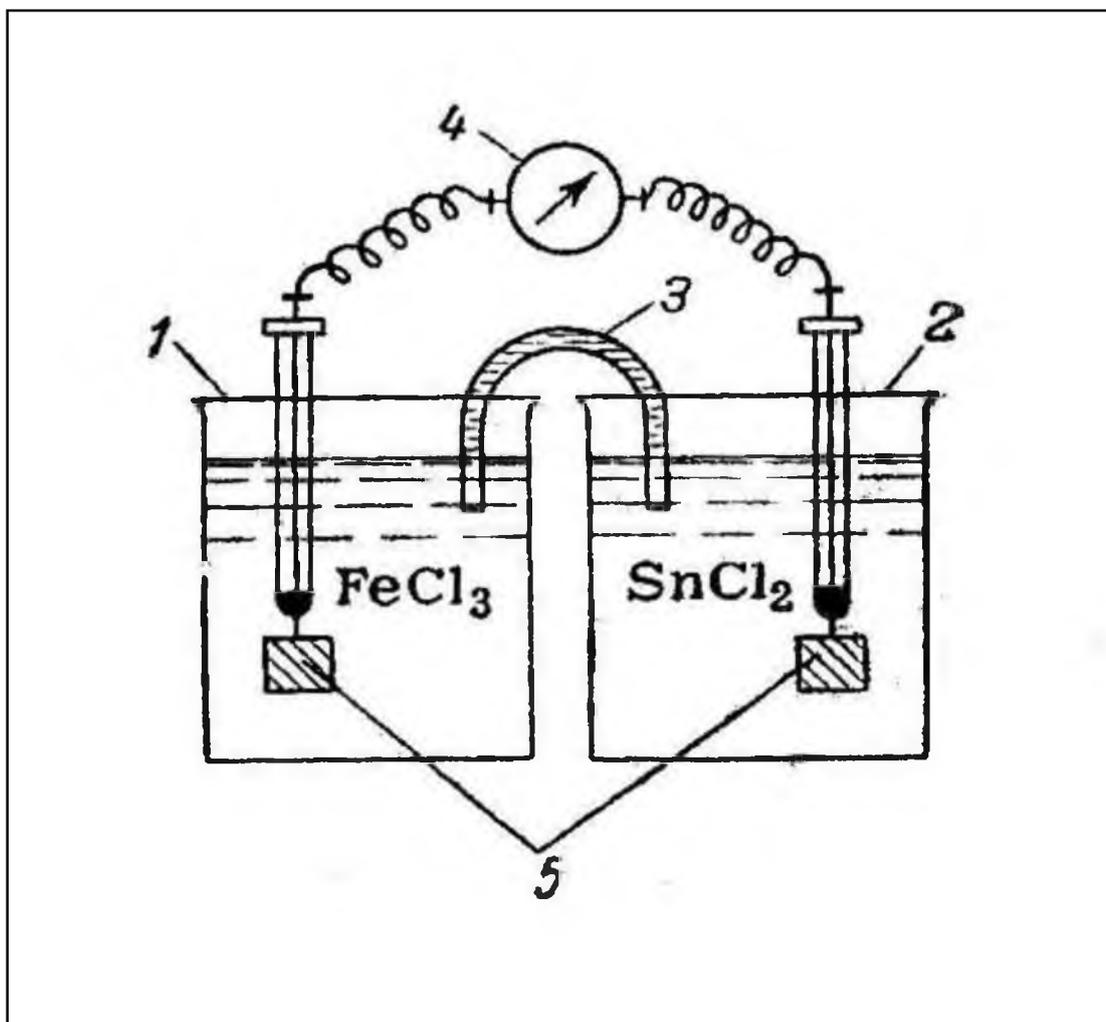


Рис.1.2 Гальванический элемент:

1,2 – стаканы; 3 – «электролитический ключ»; 4 – вольтметр; 5 – платиновые электроды.

Стаканы соединяют так называемым «электролитическим ключом», представляющим из себя U – образную трубку (3), заполненную раствором KCl, через которую ионы могли бы диффундировать из одного стакана в другой. В каждый из растворов погружают платиновые электроды и соединяют их между собой медной проволокой, включив в цепь чувствительный вольтметр (4). Отклонение стрелки вольтметра покажет, что во внешней цепи полученного гальванического элемента возник электрический ток, и позволит установить его направление. В данном случае электроны перемещаются из сосуда (2) с раствором SnCl₂ в сосуд (1) с раствором FeCl₃. Если через некоторое время проанализировать эти растворы, то окажется, что в растворе SnCl₂ появились ионы Sn⁺⁴, а в растворе FeCl₃ – ионы Fe⁺². Это свидетельствует о том, что в сосудах (1) и (2) происходят процессы, описанные вышеприведёнными уравнениями.

Ионы Cl⁻ при работе гальванического элемента не претерпевают изменений, а лишь перемещаются из сосуда (1) в сосуд (2) через трубку (3), осуществляя перенос тока во внутренней цепи.

Так как электроны не остаются свободными, число электронов, отданных восстановителем должно равняться числу электронов, полученных окислителем. Это обстоятельство может быть использовано для нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. О числе потерянных или присоединённых электронов судят по изменению степени окисления их можно обычно установить, исходя из следующих положений.

1. Водород и металлы при окислительно-восстановительных реакциях почти всегда теряют электроны. Степень окисления водорода обычно равна единице, и его ион имеет один положительный заряд.
2. Кислород обычно приобретает два электрона, т.е. степень восстановления его равна двум (исключения из этого правила встречаются крайне редко).
3. Остальные элементы могут иметь как положительные, так и отрицательные заряды в зависимости от того какие ионы данный элемент образует.
4. Сумма зарядов элементарных частиц, составляющих молекулу, равна нулю, т.е. молекула электронейтральна. Заряд атомов также равен нулю.

В качестве примера найдем степень окисления азота в молекуле HNO_3 . Степень окисления одного атома водорода равна единице, т.е. им потерян один электрон; степень восстановления каждого атома кислорода равна двум; значит тремя атомами кислорода приобретено шесть электронов.

Поскольку молекулы электронейтральны, одним атомом азота должно быть отдано пять электронов.

5. Разность между количествами потерянных и приобретенных электронов различными видами атомов в сложном ионе определяют его валентность и число зарядов.

Например, в сложном ионе SO_4^{2-} одним атомом серы потеряно 6 электронов, а каждым атомом кислорода приобретено 2 электрона, следовательно, четырьмя его атомами - 8 электронов. Разность составляет 2 электрона, отсюда сульфат – ион двухвалентен с двумя отрицательными зарядами.

При составлении уравнений окислительно - восстановительных реакций следует пользоваться полными электронно – ионными схемами. Преимущественно этих схем в том, что они показывают не только изменения степени окисления участвующих в реакции атомов элементов, но и изменение состава участвующих в реакции ионов и молекул. Выше указывалось, что всякий окислительно – восстановительный процесс может служить источником электрического тока, если этот процесс будет протекать в гальваническом элементе.

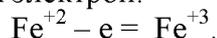
Для этого необходимо, чтобы восстановитель и окислитель были отделены друг от друга, т.е. находились в различных сосудах, но могли обмениваться электронами. В одном сосуде происходит реакция окисления восстановителя, в другом – реакция восстановления окислителя (получающего от данные восстановителем электроны через электрод). Если написать отдельно уравнения реакции, протекающих в обоих сосудах, и уравнив число отдаваемых электронов, суммировать уравнения почленно, то получится общее уравнение окислительно – восстановительного процесса, протекающего при работе гальванического элемента.

Именно так и выводят уравнения реакции окисления – восстановления при электронно - ионном методе.

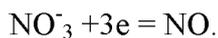
Рассмотрим несколько примеров.

1. Выведем электронно – ионное уравнение для реакции окисления Fe^{+2} , т.е. нитрат – ионом.

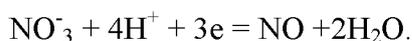
Ион Fe^{+2} , окисляясь до Fe^{+3} , отдаёт один электрон:



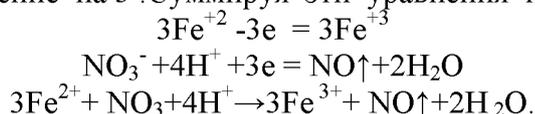
Ион NO_3^- , являющийся окислителем, в умеренно кислой среде восстанавливается до NO , т.е. принимает три электрона:



Однако это уравнение составлено неправильно, так как в левой части его на два атома кислорода больше, чем в правой. Чтобы связать эти атомы кислорода, нужны четыре иона водорода:



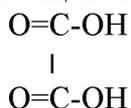
Для того, чтобы уравнивать число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, умножим уравнение на 3. Суммируя эти уравнения почленно, получим:



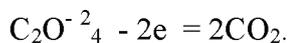
По числу атомов кислорода в левой и правой части уравнения видно, что оно составлено правильно. Кроме того, оно получено непосредственно в виде ионного уравнения. Это является преимуществом электро-ионного метода, поскольку ионные уравнения более правильно отражают процессы, реально протекающие в растворах.

Особенно удобен этот метод в тех случаях, когда обычно способ вычисления степени окисления элементов привел бы к неправильным результатам. С такими случаями мы встречаемся при реакциях, в которых участвует перекись водорода или другие перекисные соединения например персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также при реакциях с органическими веществами, в которых имеются связанные между собой атомы углерода (например, в щавельной кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

2. Рассмотрим реакцию окисления оксалат – ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионами MnO_4^- в кислой среде. Структурная формула щавелевой кислоты:

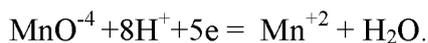


Углерод в ней имеет степень окисления четыре. Щавелевая кислота окисляется MnO_4^- до CO_2 , т.е. степень окисления углерода при этом остается прежней. Отдача электронов происходит за счет разрыва ковалентной связи между атомами углерода. Эти электроны отдает ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

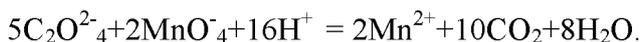


Ион MnO_4^- восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} , т.е. получает 5 электронов.

Для связывания кислорода, входящего в состав перманганат – иона, требуется 8 ионов водорода, следовательно



В итоге получим

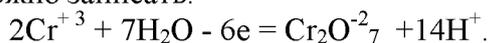


3. Выведем уравнение реакции окисления Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ персульфат - ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Когда окислитель содержит в своем составе кислород (как например NO_3^- и MnO_4^-) для связывания этого кислорода необходимы ионы водорода.

Поэтому, как правило, реакция с участием таких окислителей проходит в кислой среде.

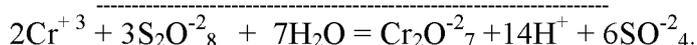
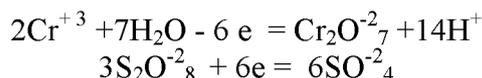
В данном примере обратный случай: в результате окисления простого Cr^{3+} - иона происходит образование кислородсодержащего $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - иона. Этот кислород может быть получен из молекул воды, поэтому в левой части уравнение приходится брать столько молекул воды сколько атомов кислорода требуется для образования данного кислородсодержащего иона: процесс окисления ионов Cr^{3+} можно записать:



Окислителем является анион надсерной кислоты. Атомы серы в ней имеют степень окисления шесть. Продуктом восстановления надсерной кислоты является SO_4^{2-} , в котором атомы серы имеют также степень окисления шесть. Поэтому электроны, которые производят восстановительное действие, получают за счет разрыва координационной связи между атомами кислорода перекисной группы:

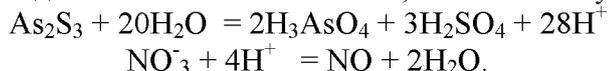


Итак, каждый Cr^{3+} – ион отдаёт три электрона, каждый $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ - ион получает 2 электрона, отсюда

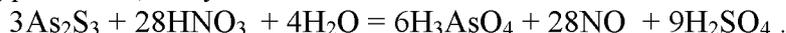


4. Окисление As_2S_3 действием концентрированной азотной кислоты. Это наиболее сложный случай окислительно – восстановительной реакции, так как в молекуле As_2S_3 подвергаются окислению оба элемента. Мышьяк имеет здесь степень восстановления +3, а переходит в мышьяковую кислоту, где он имеет степень окисления +5, таким образом два атома мышьяка теряют четыре электрона.

Сера в As_2S_3 имеет степень восстановления -2. В результате реакции получается серная кислота, в которой степень окисления серы +6. Таким образом, каждый атом серы теряет 8 электронов, а три атома теряют 24 электрона. Всего при окислении концентрированной азотной кислотой каждая молекула As_2S_3 теряет 28 электронов. Такое же количество электронов должен, следовательно, приобрести окислитель, т.е. азотная кислота. Концентрированная азотная кислота восстанавливается до NO . Учитывая все это, составляем уравнения:



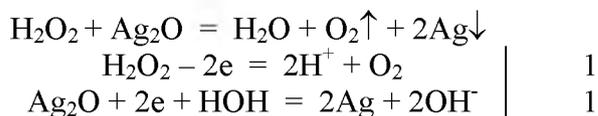
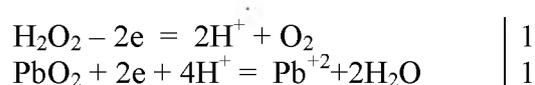
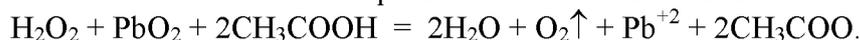
Просуммировав эти уравнения, получим



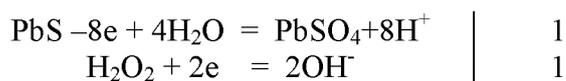
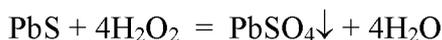
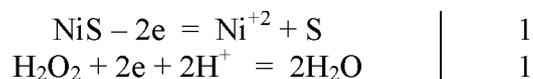
Одно и то же вещество в зависимости от условий реакции может быть и окислителем и восстановителем. К таким веществам относятся H_2O_2 ; H_2SO_3 ; HNO_2 ; S и др.

Перекись водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства в различных средах. Все зависит от свойств вещества, с которым она вступает в реакцию

Под действием многих окислителей она проявляет восстановительные свойства:



При взаимодействии с сильными восстановителями H_2O_2 проявляет окислительные свойства. Например:



Как правило, окислительно – восстановительные процессы протекают в водных растворах. Однако достаточно энергичными восстановителями (например, Na^0) сама вода может быть восстановлена до свободного водорода, а достаточно сильными окислителями (например, F_2) – окислена до свободного кислорода. Поэтому устойчивыми в водных растворах будут не всякие окислители и восстановители, а лишь такие, потенциалы которых лежат в определённых пределах. Из рис.1.3 видно, что к области полной устойчивости примыкают довольно широкие (и резко не ограниченные) зоны, в которых восстановители и окислители практически устойчивы из-за медленности их взаимодействия с водой.

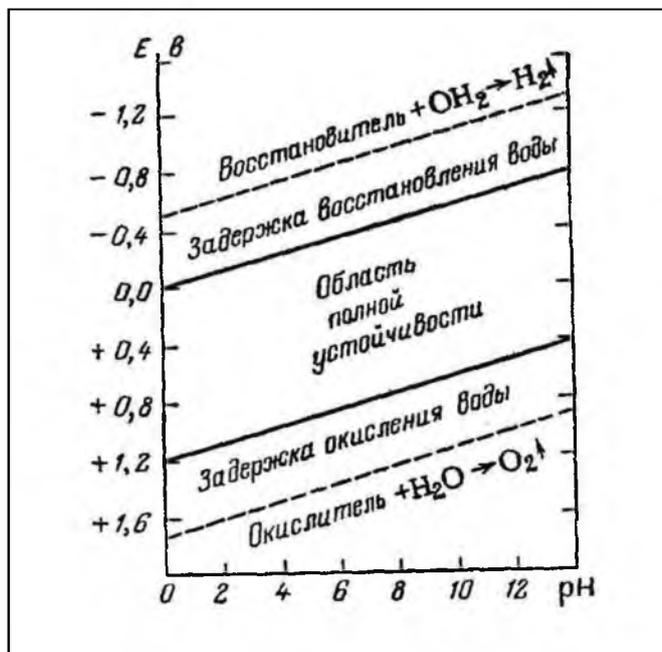


Рис. 1.3. Области устойчивости окислительно – восстановительных систем.

1.2. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал (E^0) – важная характеристика атомов и ионов, используемая для сравнения их окислительно-восстановительных способностей.

Непосредственно измерить разность потенциалов между металлом и раствором очень трудно, но легко измерить разность потенциалов между двумя такими системами, соединив их в гальванический элемент (рис.1.4). Любой гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, каждый из которых представляет собой окислительно – восстановительную пару, т.е. систему, состоящую из окислительной и восстановительной формы данного химического элемента или иона.

При экспериментальном определении окислительных пар приходится учитывать, что величина их зависит не только от силы входящий в состав данной пары окислителя и восстановителя, но и от отношения их концентрации (точнее, активностей). Для получения сравнимых результатов необходимо сделать концентрации одинаковыми, в общем случае равными единице. Получающиеся при этом окислительные потенциалы называются стандартными (нормальными) окислительно – восстановительными потенциалами и обозначаются через E^0 .

Для получения сравнимых результатов необходимо при определении стандартных потенциалов разные окислительно – восстановительные пары комбинировать всегда с одной и той же стандартной парой. Для этого используют так называемый нормальный водородный электрод, представляющий собой пару $2H^+/H_2$ при концентрации (точнее, активности) H^+ , равной 1 г-ион/л и давлении газообразного водорода, равном 1 атм.

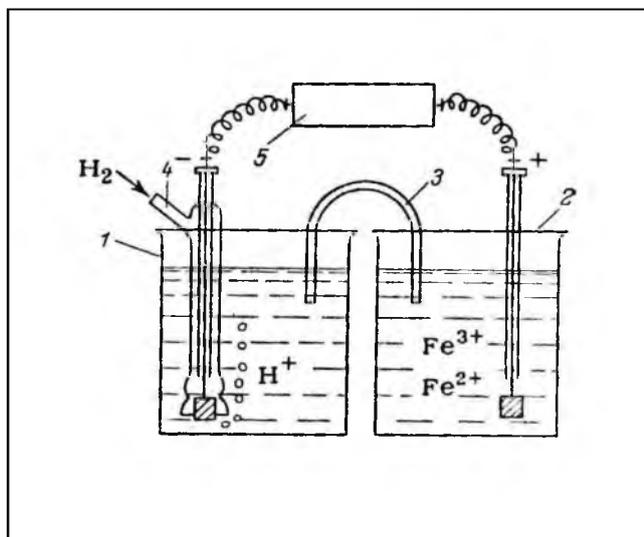


Рис.1.4. Схема прибора для определения стандартного и окислительного потенциала пары $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$:

1,2, стеклянные сосуды; 3 – электролитический ключ; 4 – трубка для пропускания водорода; 5 – потенциометр.

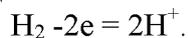
Устройство нормального водородного электрода показано на рис. 1.4 (слева). В сосуд (1) помещают раствор H_2SO_4 , требуемой концентрации и погружают в него платиновый электрод, покрытый слоем мелкодисперсной платины. В раствор по трубке (4) пропускают химически чистый водород, который, соприкасаясь с платиновым электродом, адсорбируется мелкодисперсной платиной. Поэтому электрод действует так, как если бы он был сделан из водорода.

Величина потенциала нормального водородного электрода условно приравняется нулю.

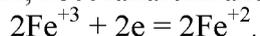
При определении стандартного потенциала какой – либо данной пары, например $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, её комбинируют со стандартным водородным электродом в гальванический элемент, как показано на рис.1.4.

В сосуд (2) помещают смесь равных объёмов растворов FeCl_3 и FeCl_2 одинаковых молярных концентраций и погружают в неё платиновый электрод. Оба электрода соединяют проводником, включив в цепь прибор (5 - потенциометр) для измерения электродвижущей силы (ЭДС). Растворы соединяют U- образной трубкой (3) с раствором электролита (KCl). По трубке (3) ионы диффундируют из одного сосуда в другой (при этом замыкается внутренняя цепь).

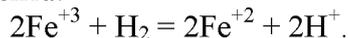
Отрицательным полюсом такого элемента является стандартный водородный электрод, положительным полюсом – платиновый электрод; на первом происходит процесс отдачи электронов молекулами H_2 платине, т.е. реакция окисления их до H^+ :



Освобождающиеся при этом электроны перетекают по проводнику к платиновому электроду, где их присоединяют Fe^{+3} – ионы, восстанавливаясь при этом до Fe^{+2} :



Сложив почленно оба написанных уравнения, получим общее уравнение реакции, происходящей при работе данного элемента:



Измеренная потенциометром (5) ЭДС этого элемента оказывается равной 0,77 В.

Поскольку же она представляет собой разность стандартных потенциалов обеих пар, можно написать:

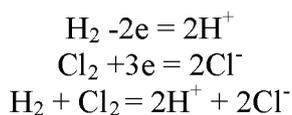
$$\text{ЭДС} = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,77 \text{ В.}$$

Но величина $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ условно принята за нуль. Следовательно

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 = 0,77 \text{ В}$$

Знак плюс показывает, что данная пара играет при комбинировании её со стандартным водородным электродом роль положительного полюса. Наоборот, если она является отрицательным полюсом (т.е. при работе элемента отдаёт электроны H^+ - ионам, восстанавливая

их до H₂), то потенциал её считается отрицательным. Если вместо пары Fe⁺³/Fe⁺² скомбинировать стандартный водородный электрод с парой Cl₂/2Cl⁻, то получится элемент, работу которого можно изобразить схемой:



Величина стандартного потенциала пары Cl₂/2Cl⁻ оказывается значительно большей, чем пары Fe⁺³/Fe⁺², и составляет +1,36 В. Следовательно, сродство к электронам (т.е. окислительная активность) у Cl₂ значительно больше, чем у Fe⁺³. Соответственно, Cl⁻ является более слабым восстановителем, чем Fe⁺². Таким образом, чем больше стандартный потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является её окисленная форма и тем более слабым восстановителем – восстановленная форма.

Потенциалы, измеренные в паре с нормальным водородным электродом при концентрации (активности) ионов, равной 1, и температуре 25°C, называются нормальными (E⁰). В табл.1.1 приведены численные значения некоторых нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

Таблица 1.1.

Нормальные окислительно – восстановительные потенциалы (E⁰)

Окислитель	+ n e	Восстановитель	E ⁰ , В
K ⁺	+ e	K	- 2,922
Ca ⁺²	+ 2e	Ca	-2,87
H ₂	+ 2e	2H ⁻	- 2,33
[AlF ₆] ⁻³	+ 3e	Al + 6F ⁻	- 2,13
Al ⁺³	+ 3e	Al	- 1,67
Cr ⁺²	+ 2e	Cr	- 0,86
Zn ⁺²	+ 2e	Zn	- 0,762
Cr ⁺³	+ 3e	Cr	- 0,71
S	+ 2e	S ⁻²	- 0,508
Fe ⁺²	+ 2e	Fe	- 0,44
Cr ⁺³	+ e	Cr ⁺²	- 0,41
[Ag(CN) ₂] ⁻	+ e	Ag + 2CN ⁻	- 0,29
Sn ⁺²	+ 2e	Sn	- 0,136
Fe ⁺³	+ 3e	Fe	- 0,036
2H⁺	+ 2e	H₂	0,000
Sn ⁺⁴	+ 4e	Sn	+ 0,01
S + 2H ⁺	+ 2e	H ₂ S	+ 0,141
Sn ⁺⁴	+ 2e	Sn ⁺²	+ 0,15
S ₄ O ₆ ⁻²	+ 2e	2S ₂ O ₃ ⁻²	+ 0,15
SO ₄ ⁻² + 4H ⁺	+ 2e	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+ 0,20
IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+ 6e	I ⁻ + 6OH ⁻	+ 0,26
Hg ₂ Cl ₂	+ 2e	2Hg + 2Cl ⁻	+ 0,2675
Cu ⁺²	+ 2e	Cu	+ 0,3448
[Fe(CN) ₆] ⁻³	+ e	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	+ 0,36
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	+ e	Ag + 2NH ₃	+ 0,37
[FeF ₆] ⁻³	+ e	Fe ⁺² + 6F ⁻	+ 0,4
I ₂	+ 2e	2I ⁻	+ 0,5345
H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺	+ 2e	HAsO ₂ + 2H ₂ O	+ 0,559
MnO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O	+ 3e	MnO ₂ + 4OH ⁻	+ 0,57
BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+ 6e	Br ⁻ + 6OH ⁻	+ 0,60
ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+ 6e	Cl ⁻ + 6OH ⁻	+ 0,62
O ₂ + 2H ⁺	+ 2e	H ₂ O ₂	+ 0,682

Fe^{+3}	+ e	Fe^{+2}	+ 0,77
Ag^+	+ e	Ag	+ 0,7995
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+ e	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,81
Hg^{+2}	+ 2e	Hg	+ 0,854
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	+ 8e	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,87
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 2e	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+ 0,94
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2e	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+ 3e	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,96
Br_2	+ 2e	2Br^-	+ 1,065
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6e	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,085
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10e	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,195
Cl_2	+ 2e	2Cl^-	+ 1,3583
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+ 6e	$2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6e	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,44
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6e	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,456
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 5e	$\text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,63
Au^+	+ e	Au	+ 1,68
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,77
Co^{+3}	+ e	Co^{+2}	+ 1,842
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+ 2e	2SO_4^{2-}	+ 2,05
F_2	+ 2e	2F^-	+ 2,85
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2e	2HF	+ 3,03

Из табл.1.1 видно, что сильнейшим из всех окислителей является фтор в кислой среде, которому соответствует наибольшая величина $E^0 = +3,03\text{В}$. Напротив, ионы F^- практически совсем не обладают восстановительными свойствами, так как нет такого окислителя, который бы мог отнять у них электроны. Отнять электроны у F^- можно только путём электролиза.

Пользуясь таблицей стандартных окислительно – восстановительных потенциалов, полезно запомнить следующее правило: окислители, принадлежащие к окислительно – восстановительным системам с большими стандартными потенциалами, способны окислять любые восстановители, являющиеся компонентами систем с меньшими стандартными потенциалами.

Для определения направления той или иной реакции окисления-восстановления необходимо найти экстродвижущую силу реакции (ЭДС). Для нахождения ЭДС нужно из величины нормального потенциала окислителя вычесть величину нормального потенциала восстановителя.

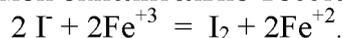
$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}$$

Потенциальное значение ЭДС указывает на то, что реакция будет протекать.

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Пройдет ли реакция между I^- и Fe^{+3} с образованием свободного йода (I_2).

Напишем уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции:



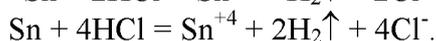
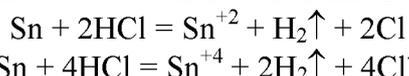
В этой реакции окислителем является Fe^{+3} , а восстановителем I^- . В табл.1.1 находим:

$$E^0_{\text{окисл.}} (E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}) = + 0,77 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{восст.}} = +0,5345 \text{ В}$$

$\text{ЭДС} = 0,771 - 0,5345 = + 0,2365$ – величина положительная, следовательно реакция будет протекать.

Пример 2. Протекает ли реакция окисления-восстановления между HCl и металлическим оловом? Возможно окисление олова до 2-х и 4 -х валентного состояния по реакциям:



В этих реакциях восстановителем является Sn .

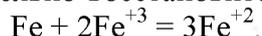
Из табл. 1.1 находим

$$\begin{aligned}E_{\text{восст.}}^0 (E_{\text{Sn/Sn}^{+2}}^0) &= -0,136 \text{ В} \\E_{\text{восст.}}^0 (E_{\text{Sn/Sn}^{+4}}^0) &= +0,01 \text{ В} \\E_{\text{окисл.}}^0 (2\text{H}^+/\text{H}_2) &= 0 \\ЭДС_1 &= 0 - (-0,136) = +0,136 \text{ В} \\ЭДС_2 &= 0 - (+0,011) = -0,011 \text{ В}.\end{aligned}$$

Таким образом, олово будет окисляться до 2^x валентного состояния. Поскольку значение ЭДС положительно только для первой реакции.

Пример 3. Произойдет ли химическая реакция, если в раствор сульфата железа (+3) добавить железных стружек.

Уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции



Здесь восстановителем является железо, а окислителем ионы Fe^{+3} . В табл. 1.1 находим

$$\begin{aligned}E_{\text{окисл.}}^0 (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) &= +0,771 \text{ В} \\E_{\text{восст.}}^0 (\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}) &= +0,440 \text{ В} \\ЭДС &= +0,771 - (+0,440) = +0,331 \text{ В}.\end{aligned}$$

Следовательно, протекание реакции возможно.

Важно и то обстоятельство, что возможные по значениям потенциалов процессы далеко не всегда протекают с заметной скоростью. Например, HIO_3 окисляет HI уже в слабоокислых средах, тогда как окислительное действие обладающей более высоким потенциалом HClO_3 начинается лишь в сильноокислых средах. Таким образом окислительно – восстановительные потенциалы позволяют устанавливать лишь принципиальную возможность самопроизвольного протекания рассматриваемого процесса. Поэтому практическая окислительно – восстановительная характеристика веществ может существенно отличаться от даваемой значениями потенциалов теоретической. Например, в водных растворах I_2 легко окисляет H_2S , SO_2 и т.д., тогда как HClO_4 с ними не реагирует.

Обратная задача – установление невозможности самопроизвольного протекания тех или иных процессов в заданных условиях – может быть решена с помощью окислительно – восстановительных потенциалов вполне определенно. Этим и обусловлено их основное практическое значение.

1.3. Влияние основных факторов на величину окислительно-восстановительного потенциала

Окислительно-восстановительные потенциалы зависят от температуры, концентрации окислителя, восстановителя и pH среды.

Количественно эта зависимость выражена уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{восст.}]^b}$$

E – окислительно-восстановительный потенциал, В;

E^0 – нормальный окислительно-восстановительный потенциал, В ;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град.;

T – абсолютная температура раствора, $^{\circ}\text{K}$;

n - число теряемых или приобретенных электронов;

F – число Фарадея, равное 96500 Кулонов;

[окисл.] – концентрация окислителя, г-ион/л;

[восст.] – концентрация восстановителя, г-ион/л;

$[\text{H}^+]$ - концентрация ионов водорода, г-ион/л;

a, b, m – выражают численные значения коэффициентов при окислителе, восстановителе и ионах водорода.

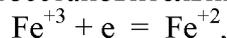
Если в реакции окисления-восстановления ионы H^+ участия не принимают, то при расчетах $[\text{H}^+]^m$ из формулы исключается.

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, при $T=298^{\circ}\text{K}$ ($+25^{\circ}\text{C}$) уравнение примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{восст.}]^b}$$

Рассмотрим на конкретных примерах вычисление окислительно-восстановительных потенциалов реакций с использованием формулы (1.3)

Пример 1. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал реакции:



если $[\text{Fe}^{+3}] = 0,005$ г-ион/л; $[\text{Fe}^{+2}] = 0,1$ г-ион/л, и как изменится E при изменении соотношений

$$\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = \frac{1}{10} = 10^{-1} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = \frac{100}{0,1} = 10^3$$

Из табл.1.1 находим $E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77$ В.

Пользуясь формулой, рассчитываем:

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,005}{0,1} = 0,695 \text{ В}$$

$$E_1 = 0,771 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,771 - 0,059 = 0,712 \text{ В}$$

$$E_2 = 0,771 + 0,059 \lg 10^3 = 0,771 + 0,059 \cdot 3 = 0,948 \text{ В}$$

Пример 2. Вычислить E системы, выражаемой уравнением



Если pH=1, а $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{+2}] = 1$ г-ион/л

$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

Из табл.1.1 $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = 1,52$ В; напомним, что pH=1 соответствует $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ г-ион/л.

$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,43 \text{ В}$$

Нетрудно подсчитать, что увеличение pH системы до pH = 2 и pH = 3, приведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала до E=1,33 В и E=0,954 В соответственно.

На этом примере видно, что, изменяя pH системы, можно уменьшать или увеличивать E, что дает возможность проводить желаемые реакции окисления-восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

В качестве примера приведём нормальные окислительно – восстановительные потенциалы для элементов подгруппы меди в зависимости от среды (первая цифра отвечает кислой среде, вторая – щелочной): $\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}^0$ (+0,34 и – 0,22 В); $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$ (+ 0,8 и +0,34В); $\text{Au}^{+3} + 3e = \text{Au}^0$ (+1,45 и +0,7В).

Значения E^0 некоторых важных кислородсодержащих окислителей в зависимости от pH приведены в табл.1.2.

Таблица 1.2.

Значение E^0 некоторых важных кислородсодержащих окислителей от pH среды

№ п/п	Окислитель	E^0 , мВ	
		pH=0	pH = 14
1	О (атомарный)	2,42	1,59
2	O ₃	2,07	1,24
3	H ₂ O ₂	1,77	0,88
4	O ₂	1,23	0,40
5	MnO ₂	1,67	0,57
6	NaClO ₃	1,45	0,62
7	NaClO	1,72	1,58

Из данных табл.1.2 видно, что наиболее отчётливо окислительная тенденция выражена у атомарного кислорода. Хотя окислительный потенциал H_2O_2 в кислой среде значительно выше, чем в щелочной, её окислительная активность имеет обратный характер: реакции окисления – восстановления в кислой среде обычно протекают медленно, а в щелочной быстро. Восстановительная тенденция H_2O_2 характеризуется потенциалами +0,69В (кислая среда) и -0,05В (щелочная среда).

Отметим, что для более точных вычислений E равновесные концентрации необходимо заменять на активности. Напомним, что активность $a=f \cdot [c]$,

где f - коэффициент активности;

c – концентрация иона.

Так, для примера 1, с учетом коэффициентов активности $f_{Fe^{+3}} = 0,08$; $f_{Fe^{+2}} = 0,33$

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,005 \cdot 0,08}{0,1 \cdot 0,33} = 1,409$$

Значения коэффициентов активности некоторых ионов приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3.

Приближенные значения f_{cp} от ионной силы раствора

Заряд иона	Ионная сила раствора						
	0	0,001	0,005	0,010	0,05	0,1	0,2
1	1	0,97	0,93	0,90	0,81	1,76	0,7
2	1	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
3	1	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
4	1	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003
H^+	1	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84	0,83
OH^-	1	0,98	0,95	0,92	0,85	0,81	0,80

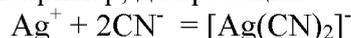
Что касается влияния температуры, то оно обычно сказывается лишь на скорости протекающего в растворе окислительно – восстановительного процесса, но не меняет направления реакции. Интересным исключением является взаимодействие теллура со щёлочью



При нагревании эта реакция идёт слева направо, при охлаждении – справа налево.

1.4. Влияние комплексообразования и образования осадков на окислительно – восстановительные потенциал

Основной характеристикой комплексных соединений в растворах является константа устойчивости ($K_{уст}$). $K_{уст}$ представляет собой отношение концентрации комплексного соединения к концентрации ионов его образующих. Например, для реакции



$$K_{уст} = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 7,14 \cdot 10^{21} \cdot (\lg K_{уст} = 21,1)$$

Чем выше $K_{уст}$, тем прочнее комплекс, тем сильнее сдвинуто равновесие реакции вправо.

В зависимости от условий протекания реакции ион металла может образовывать с лигандами несколько комплексов, которых характеризуются своими $K_{уст}$:



Значения $K_{уст}$ комплексных соединений металлов, рассматриваемых в данной книге, можно найти в справочной литературе.

Если металлы, участвующие в окислительно – восстановительных процессах склонны к комплексообразованию, то следует помнить, что их окислительно – восстановительные потенциалы сильно зависят от природы одновременно присутствующих анионов.

Например, для перехода $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}^0$ в кислой среде имеем:

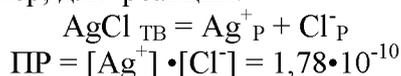
Анион	ClO_4^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	CN^-	S^{2-}
$E^0, \text{В}$	+0,52	+0,14	+0,03	-0,18	-0,27	-0,43	-0,93

Подобным же образом для $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$

Анион	SO_4^{2-}	Cl^-	SCN^-	Br^-	CN^-	I^-	S^{2-}
$E^0, \text{В}$	+0,65	+0,22	+0,09	-0,07	-0,02	-0,15	-0,71

В качестве примера влияния комплексообразования металла на окислительно – восстановительный потенциал рассмотрим также систему $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$. Стандартный потенциал этой системы $E^0 = +0,77 \text{ В}$, однако в 1М растворах HClO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 при равенстве начальных концентраций Fe^{+3} и Fe^{+2} 0,1М соответствующие потенциалы равны 0,70; 0,65 и 0,61 В. Причиной этого является различная степень связывания Fe^{+3} и Fe^{+2} в комплексы в перечисленных средах. Подобные примеры можно привести и для других окислительно – восстановительных систем. Так, для пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ $E^0 = +0,366 \text{ В}$, между тем как в 1М растворах HClO_4 или HCl $E^0 = +0,71 \text{ В}$.

Для рассмотрения влияния образования осадков на окислительно – восстановительный потенциал, напомним, что основной характеристикой осадков является произведение растворимости (ПР), равное произведению активностей ионов малорастворимого соединения в его насыщенном водном растворе. Например, для реакции:



ПР – величина постоянная при неизменной температуре.

В табл. 1.4. приведены величины рН осаждения, растворимости и ПР гидроокисей металлов, а в табл. 1.5 представлены ПР и растворимости сульфидов металлов.

Таблица 1.4

Растворимость в воде, ПР гидроокисей металлов и рН осаждения

Гидро-окись	ПР $t=25^0\text{C}$	рН	Растворимость , г в 100 мл H_2O	Гидроокись	ПР $t=25^0\text{C}$	рН
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	2,0	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$2,0 \cdot 10^{-50}$	3,5
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	5,5	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	$1,6 \cdot 10^{-48}$	2,7
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-34}$	4,1	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ce}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-20}$	7,4
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	10,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	5,3
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	10,5	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	2,0
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	8,5	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	6,7
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	6,0	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	2,0
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$	6,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-23}$	4,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	5,3				

**Произведения растворимости и растворимость в воде
некоторых сульфидов при $t=25^{\circ}\text{C}$**

Сульфид	ПР	Растворимость, г/л
Cu_2S	$2 \cdot 10^{-47}$	$1 \cdot 10^{-12}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	$2 \cdot 10^{-3}$
PbS	$3,4 \cdot 10^{-28} - 1,1 \cdot 10^{-29}$	$3 \cdot 10^{-9}$
$\gamma\text{-NiS}$	$2 \cdot 10^{-28}$	-
γCoS	$3 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-6}$
ZnS	$4,5 \cdot 10^{-24}$	$3 \cdot 10^{-5}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-4}$
FeS_2	-	$2 \cdot 10^{-8}$
MnS	$7,6 \cdot 10^{-16}$	-

При повышении температуры значение ПР сульфидов заметно увеличиваются (табл. 1.6.)

**Влияние температуры на величины ПР некоторых
сульфидов**

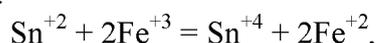
Температура $^{\circ}\text{C}$	CuS	FeS	MnS	ZnS
25	$3,98 \cdot 10^{-38}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$7,6 \cdot 10^{-16}$	$4,5 \cdot 10^{-24}$
100	$6,61 \cdot 10^{-31}$	$1,28 \cdot 10^{-16}$	$1,08 \cdot 10^{-12}$	$1,20 \cdot 10^{-21}$
200	$1,51 \cdot 10^{-26}$	$2,00 \cdot 10^{-15}$	$1,55 \cdot 10^{-11}$	$3,31 \cdot 10^{-19}$

Образование в ходе окислительно – восстановительных реакций осадков существенно отражается на величине E^0 . Например, нормальный потенциал системы $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$ равен + 0,80 В. В случае образования в ходе реакции труднорастворимого AgCl ($\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$) E^0 снижается до +0,22В.

1.5. Константы равновесия реакций окисления – восстановления

Возможность изменения направления реакций окисления – восстановления на прямо противоположное является, очевидно, следствием обратимости этих реакций. Обратимые реакции, как известно, приводят к установлению химического равновесия. Константу равновесия нетрудно рассчитать, зная стандартные потенциалы обеих окислительно – восстановительных пар.

Сделаем такой расчет для реакции:



константа равновесия которой равна:

$$K = [\text{Sn}^{+4}] [\text{Fe}^{+2}]^2 / [\text{Sn}^{+2}] [\text{Fe}^{+3}]^2.$$

Напишем прежде всего выражения для окислительно – восстановительных потенциалов пар $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$ и $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$:

$$E(\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}) = 0,15 + 0,058/2 \lg [\text{Sn}^{+4}] / [\text{Sn}^{+2}];$$

$$E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 0,77 + 0,058 \lg [\text{Fe}^{+3}]^2 / [\text{Fe}^{+2}]^2.$$

Из этих уравнений видно, что по мере увеличения концентраций Sn^{+4} и Fe^{2+} ионов и уменьшения концентраций Sn^{+2} и 2Fe^{+3} ионов в результате течения реакции потенциал первой пары, который был первоначально меньше, должен постепенно увеличиваться а потенциал второй пары - уменьшаться. В конце концов эти потенциалы сравниваются.

Но, как известно, переход электронов возможен только при наличии разности потенциалов и должен прекратиться при её исчезновении. Следовательно, при

$$E(\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}) = E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})$$

установится равновесие. Подставляя в это равенство значения E , получим:

$$0,15 + 0,058/2 \lg [\text{Sn}^{+4}] / [\text{Sn}^{+2}] = 0,77 + 0,058 \lg [\text{Fe}^{+3}]^2 / [\text{Fe}^{+2}]^2.$$

После несложных преобразований получим

$$\lg \{ [\text{Sn}^{+4}] [\text{Fe}^{+2}]^2 / [\text{Sn}^{+2}] [\text{Fe}^{+3}]^2 \} = (0,77 - 0,15)^2 / 0,058$$

Так как выражение, стоящее под знаком логарифма, - это константа равновесия рассматриваемой реакции, то:

$$\lg K = 21, \text{ откуда } K = 10^{21}.$$

Найденный результат показывает, что в состоянии равновесия произведение концентраций Sn^{+4} и Fe^{+2} в 10^{21} раз превышает произведение концентраций Sn^{+2} и Fe^{+3} .

Большое числовое значение константы равновесия показывает, что соответствующая реакция протекает практически до конца.

Используя приведённое вычисление константы равновесия K , получим для любого обратимого окислительно - восстановительного процесса (при 20°C) следующее уравнение:

$$\lg K = (E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}})^n / 0,058,$$

где $E^0_{\text{ок}}$ и $E^0_{\text{вос}}$ - стандартные потенциалы пар соответствующих взятым окислителю E^0_1 и восстановителю E^0_2 ; n - число электронов.

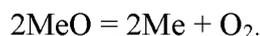
Из формулы видно, что константа равновесия должна быть тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов обеих пар.

Если эта разность велика, реакция идет практически до конца. Наоборот, при малой разности потенциалов химическое превращение взятых веществ до конца не дойдет.

1.6. Окислительно - восстановительные процессы с участием твёрдой фазы

Окислительно - восстановительные процессы с участием твёрдой фазы широко распространены в пиromеталлургии.

Общие закономерности термодинамического поведения металлов в процессах окисления - восстановления, протекающих в пиromеталлургии, начнём рассматривать с процесса диссоциации оксида двухвалентного металла:



Константа равновесия этой реакции описывается уравнением

$$K_p = a_{\text{Me}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} / a_{\text{MeO}},$$

где K_p - константа равновесия;

a_{Me} - активность металла;

p_{O_2} - парциальное давление кислорода (упругость диссоциации);

a_{MeO} - активность оксида металла.

С учётом того, что активности твёрдой фазы равны единице

$$a_{\text{Me}} = a_{\text{MeO}} = 1,$$

константа равновесия равна

$$K_p = p_{\text{O}_2}.$$

В свою очередь константа равновесия в соответствии с законом Аррениуса является функцией температуры $K_p = f(T)$, тогда

$$K_p = p_{\text{O}_2} = f(T).$$

Из физической химии известно, что нормальный изобарно - изотермический потенциал реакции (энергия Гиббса), ΔG^0 связан с константой равновесия соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

тогда

$$\Delta G^0 = -RT \ln p_{\text{O}_2}.$$

Отсюда следует, что величину упругости диссоциации (p_{O_2}) можно использовать для сравнительной оценки прочности оксидов металлов: чем меньше упругость диссоциации, тем больше ΔG^0 , а это значит, что тем выше нормальное сродство металла к кислороду (тем прочнее оксид).

Практическое значение упругостей диссоциаций (p_0) состоит в том, что их можно экспериментально измерить.

Экспериментальные зависимости $p_0 = f(T)$ для различных оксидов металлов приведены на рис.1.5.

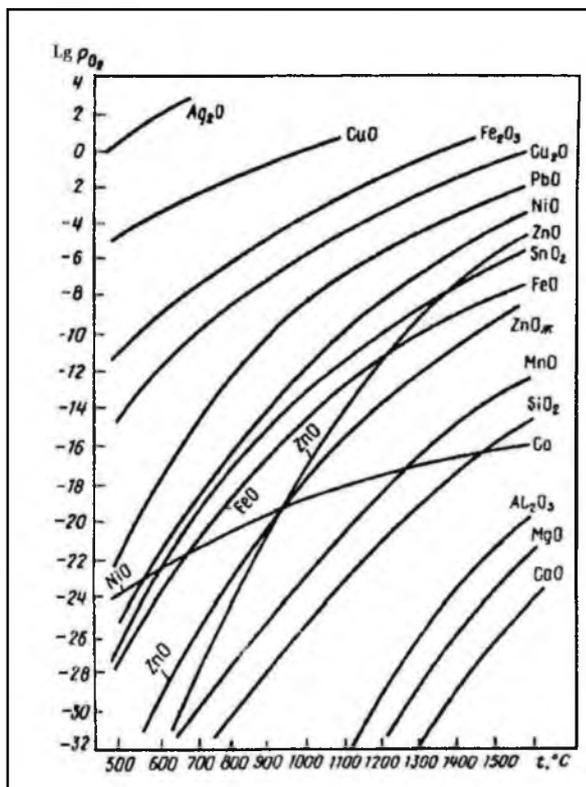


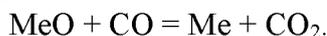
Рис.1.5. Зависимость равновесных упругостей диссоциаций оксидов металлов от температуры.

Как видно из приведённых зависимостей, упругость диссоциаций оксидов металлов увеличивается с ростом температуры, а это означает, что с ростом температуры прочность оксидов уменьшается.

Металлы, оксиды которых отличаются высокой упругостью диссоциации, на воздухе практически не окисляются и называются благородными (серебро, золото, платина и др.) Другие металлы отличаются более повышенной активностью к кислороду. Их оксиды имеют низкую упругость диссоциации (кальций, магний и др.)

Далее рассмотрим реакции восстановления окислов металлов. В металлургии большую роль при восстановлении оксидов металлов играет оксид углерода CO.

Восстановление протекает по реакции



Эта реакция обратима. В зависимости от условий происходит либо восстановление металла из оксида, либо его окисление двуокисью углерода.

Константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K_p = (a_{\text{Me}} / a_{\text{MeO}}) \cdot (p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}),$$

где K_p – константа равновесия;

a_{Me} – активность металла;

a_{MeO} – активность оксида металла;

p_{CO_2} – парциальное давление CO_2 в газовой фазе;

p_{CO} – парциальное давление CO в газовой фазе.

С учётом того, что активности твёрдой фазы равны единице

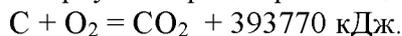
$$a_{\text{Me}} = a_{\text{MeO}} = 1,$$

константа равновесия равна

$$K_p = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}.$$

Восстановление оксида металла или его окисление зависит от состава газовой фазы в печи. Если $p_{CO_2}/p_{CO} < 1$, то происходит восстановление металла, если $p_{CO_2}/p_{CO} > 1$, то происходит его окисление.

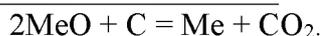
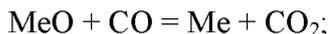
Состав газовой фазы в металлургических печах формируется в результате горения углеродистого сырья. За счёт кислородного дутья в первую очередь происходит окисление углерода по реакции



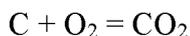
Выделяющаяся при этом теплота обеспечивает нагрев и расплавление перерабатываемых при плавке материалов и тепловой режим процесса. При относительном избытке углерода в печи кислород дутья быстро расходуется и в условиях высоких температур диоксид углерода вступает во взаимодействие с углеродом, окисляя его по реакции



Реакция окисления твёрдого углерода диоксидом углерода называется реакцией газификации углерода или реакцией Будуара. В целом процесс восстановления оксидов металлов можно представить следующей схемой уравнений



Равновесие реакции



при постоянном давлении определяется только температурой. Согласно равновесной кривой этой реакции, приведённой на рис.1.6, любой заданной температуре соответствует строгое соотношение концентраций CO и CO₂ и, наоборот, любой заданной концентрации восстановителя (CO) в равновесных условиях отвечает строго определённая температура.

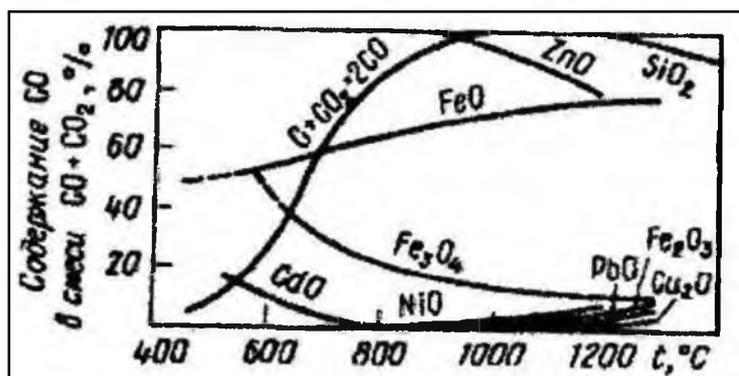
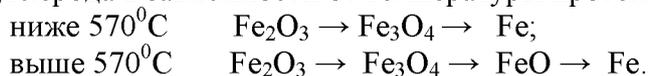


Рис.1.6. Температурная зависимость равновесия реакции $C + CO_2 = 2CO$ и реакций восстановления некоторых оксидов.

На этом же рисунке приведены также равновесные составы газовой фазы для реакций восстановления ряда оксидов в зависимости от температуры. В нижней части диаграммы располагаются кривые равновесного состава газовой фазы для легко восстанавливаемых оксидов. К ним, из числа приведённых на рис. 1.6, относятся следующие оксиды металлов: CdO, NiO, Fe₂O₃, PbO, CuO. В верхней части диаграммы расположены кривые трудновосстанавливаемых оксидов (ZnO, SiO₂).

Для восстановления непрочных оксидов равновесное содержание CO в газовой фазе может не превышать нескольких процентов, тогда как восстановление трудновосстанавливаемых оксидов возможно только газовой фазой, почти полностью состоящей из CO. При этом для их восстановления одновременно требуется и высокая температура.

Восстановление оксидов металлов, имеющих несколько ступеней окисления, носит сложный характер. Рассмотрим этот случай на примере оксидов железа. Их восстановление оксидом углерода в зависимости от температуры протекает по следующим схемам:



При этом, как видно из приведённых схем, в первую очередь восстанавливается наименее прочный оксид Fe_2O_3 с наибольшим относительным содержанием кислорода.

Другой важнейший тип химических соединений, применяемый в качестве исходного сырья в пирометаллургии, - это сульфиды металлов. Их относительная прочность определяется сродством металлов к сере. Мерой такого сродства также является упругость диссоциации сульфидов (рис.1.7.). Из рис.1.7 видно, что максимальным сродством к сере при температурах большинства пирометаллургических процессов (около 1200°C) обладает кальций, марганец, цинк и медь.

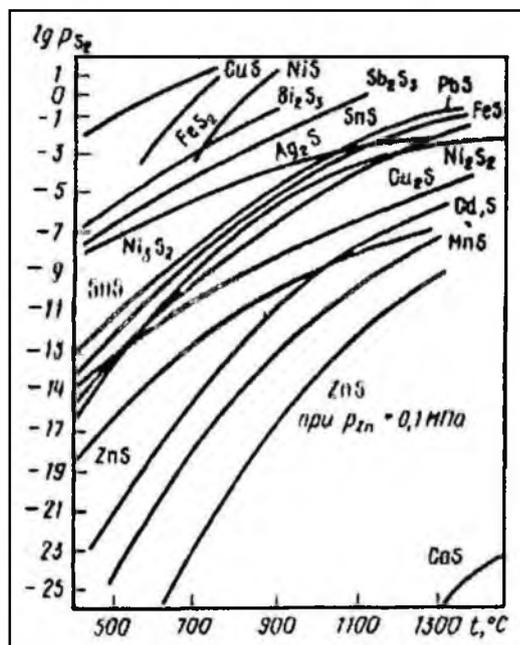
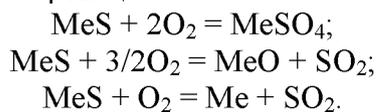


Рис.1.7. Зависимость равновесных упругостей диссоциаций сульфидов от температуры.

Во многих пирометаллургических процессах, используемых в цветной металлургии, имеют место многочисленные химические взаимодействия с участием сульфидов. Основными видами таких взаимодействий являются окисление сульфидов кислородом и обменные реакции между сульфидами и оксидами. Окисление сульфидов кислородом газовой фазы осуществляется по одной из следующих экзотермических реакций:



При этом также возможна реакция

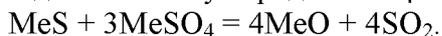


В зависимости от условий проведения процесса конечными продуктами окисления сульфидов могут быть сульфаты, оксиды и металл, а газовая фаза будет состоять из SO_2 , SO_3 и O_2 . равновесие в таких системах будет определяться двумя переменными параметрами: температурой и парциальным давлением одного из компонентов газовой фазы – обычно SO_2 .

Образование сульфатов большинства металлов имеет место при сравнительно низких температурах – не выше 600°C . При дальнейшем повышении температуры сульфаты разлагаются по реакции

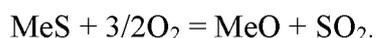


или переходят в оксиды при взаимодействии с сульфидами по реакции



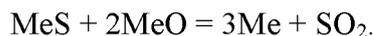
Исключение представляют лишь сульфаты натрия и калия, а также некоторых щелочноземельных металлов, являющиеся очень стойкими химическими соединениями даже при высоких температурах.

Наиболее распространённым в металлургической практике является вариант окисления сульфидов до оксидов по реакции



Примером тому могут служить процессы окислительного обжига, подробно изложенные в разделе III.

При повышенных температурах окисление сульфидов может приводить к прямому получению металлов в основном по реакции



По этой реакции получается металлическая медь при конвертировании медных штейнов (1200 – 1220⁰С), свинец при проведении реакционных плавков (800 – 850⁰С) и улетучивается цинк во многих пирометаллургических процессах (выше 950 – 1000⁰С).

В случае одновременного присутствия сульфидов нескольких металлов в первую очередь и преимущественно будет окисляться тот сульфид, при окислении которого образуется наиболее прочный оксид. Этими же причинами объясняется характер обменного взаимодействия между сульфидами и оксидами по реакции



И в этом случае решающее значение в направлении взаимодействия оказывает разность в величинах сродства Me_1 и Me_2 к кислороду, а не к сере. Различия в сродстве к сере лежат в основе избирательного сульфидирования некоторых металлов или их оксидов, например при плавке окисленных никелевых руд на штейн или при рафинировании черного свинца от меди с помощью серы.

Получение некоторых цветных металлов основано на различии в сродстве компонентов перерабатываемого сырья к галогенам – главным образом к хлору, фтору и йоду. Это специфическое термодинамическое свойство металлов используется при производстве урана (разделение изотопов U^{238} и U^{235}), магния и кальция, золота (хлоридвозгонка) и ряда редких и рассеянных элементов.

Разновидностью восстановительных процессов в металлургии является металлотермическое восстановление. Металлотермия – процесс восстановления металлов из их соединений (оксидов, сульфидов, галогенидов) другим более активным металлом, обладающим большим сродством к данному металлу.

Металлотермическое восстановление применяют в тех случаях, когда восстановление обычными восстановителями оказывается недостаточно эффективным вследствие термодинамических особенностей системы. Необходимость использования металлов вместо СО вызвано тем, что некоторые восстанавливаемые углеродом металлы могут образовывать нежелательные карбиды. Общая схема металлотермического восстановления описывается следующим уравнением



Необходимым условием процесса металлотермического восстановления является отрицательное значение изобарно – изотермического потенциала реакции ($\Delta G < 1$). Другим технологическим требованием является высокое значение теплового эффекта металлотермической реакции. В противном случае недостаточную теплоту необходимо подводить извне. Наиболее эффективным процессом металлотермии следует считать автогенный процесс. По виду применяемого металла – восстановителя различают натрие -, кальцие -, магние -, алюмо – и силикотермию. Металлотермические процессы используют при производстве ряда ферросплавов, титана, магния, циркония, гафния, урана и некоторых других металлов.

1.7. Некоторые свойства важнейших окислителей

Кислород является важнейшим окислителем, применяемым в практике выщелачивания металлов из руд.

Кислород отличается высоким электроположительным потенциалом:

в кислой среде



в щелочной среде



Скорость протекающих при участии кислорода реакций пропорциональна концентрации растворенного кислорода. С повышением температуры – фактора, приводящего к увеличению скорости реакции, растворимость кислорода заметно снижается. В табл. 1.7 приведены данные по

растворимости кислорода в воде при общем давлении газовой фазы, включая давление водяных паров, равном 0,101 МПа (1 атм.).

Таблица 1.7

Растворимость кислорода в воде

Температура, °С	Растворимость кислорода, мг/л	
	Кислород (100% O ₂)	Воздух (21% O ₂)
0	69,5	14,6
5	60,8	12,8
10	53,6	11,3
20	43,3	9,1
30	35,8	7,5
40	30,6	6,4
50	26,2	5,5
60	22,4	4,7
80	13,4	2,8
100	0	0

В промышленной практике для повышения концентрации растворенного кислорода используют автоклавы. Как известно, растворимость газа в жидкости (Г) связано с парциальным давлением газа (р) уравнением Генри:

$$Г = К \cdot p, \text{ где}$$

К – коэффициент пропорциональности.

Автоклавные процессы осуществляются при относительно невысоких давлениях, и уравнение Генри не имеет существенных погрешностей. Однако, величина К значительно меняется с изменением температуры и состава растворов. На рис. 1.8 показана теоретическая, а на рис. 1.9 – экспериментальная зависимость растворимости кислорода в воде от температуры и давления. Как видно из рис.1.9, зависимость растворимости кислорода от температуры при различных давлениях имеет сложный характер. Повышение температуры до 100-200°С сопровождается падением растворимости кислорода, а при дальнейшем увеличении температуры растворимость газа растет. Поэтому окислительно-восстановительные реакции выщелачивания в автоклавах целесообразно проводить при температуре 200°С и выше, когда обеспечивается одновременно и высокая растворимость газа и большая скорость реакции.

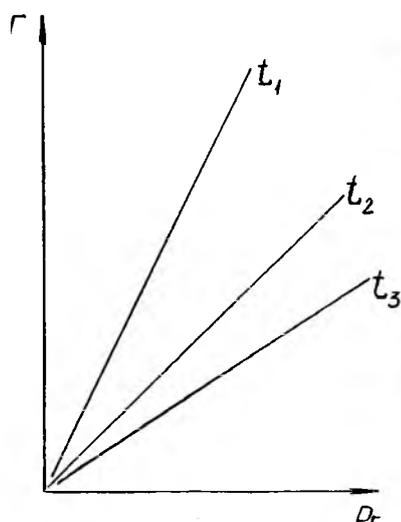


Рис. 1.8. Влияние парциального давления (р) на растворимость газа (Г) при различных температурах по закону Генри ($t_1 < t_2 < t_3$)

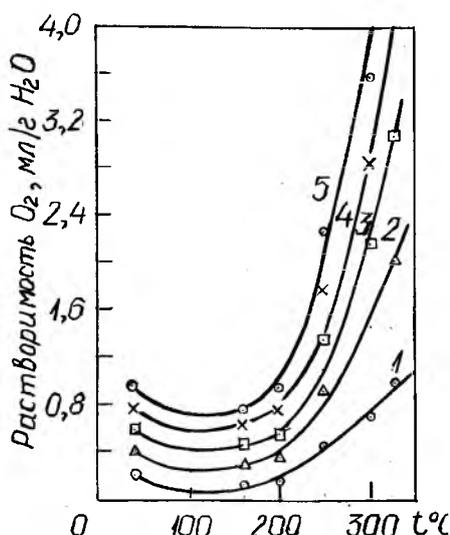


Рис. 1.9. Зависимость растворимости кислорода в воде от температуры при давлениях, МПа: 1-0,69; 2-1,38; 3-2,67; 4-2,86; 5-3,45.

Растворимость кислорода также зависит от концентрации растворенных веществ в соответствии с соотношением Сеченова:

$$\lg \frac{\Gamma_0}{\Gamma} = K \cdot C, \text{ где}$$

Γ_0 и Γ – растворимости газа в чистом растворителе и растворе соли;
 C – концентрация соли;
 K – константа.

Это уравнение справедливо лишь для растворов сильных электролитов, а для слабых электролитов эта зависимость может иметь обратный характер (рис. 1.10).

Так, растворимость кислорода с увеличением концентрации аммиака растет, а с повышением концентрации сульфата аммония падает (рис.1.10,а). Что же касается зависимостей растворимости кислорода от его парциального давления в растворах аммиака и сульфата аммония, то они носят прямопропорциональный характер в соответствии с законом Генри (рис.1.10,б).

В смешанных растворах, с которыми постоянно приходится иметь дело в производственных процессах, величина растворимости кислорода принимает самые разнообразные значения.

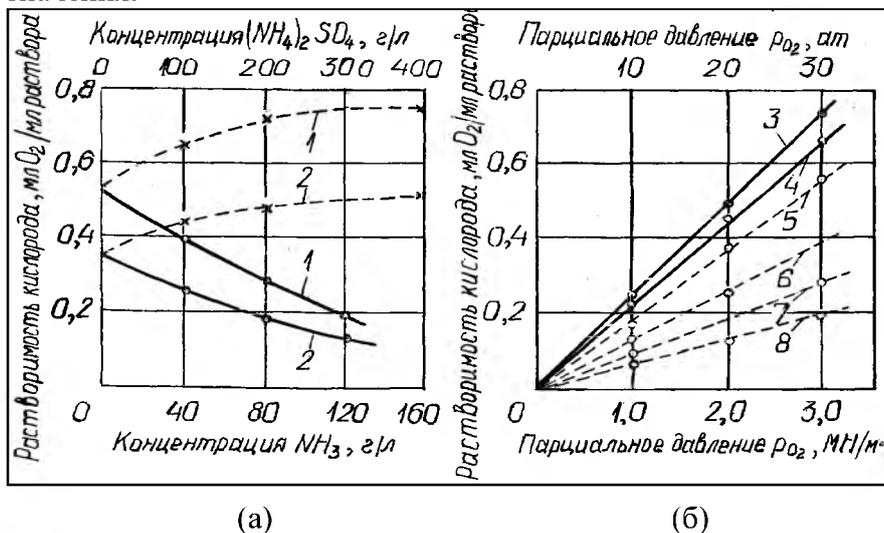


Рис.1.10. Растворимость кислорода в водных растворах аммиака и сульфата аммония в зависимости от их концентраций (а) и парциального давления кислорода (б) при 130^oС.

_____ растворы NH₃; _____ растворы (NH₄)₂SO₄;
 Давление кислорода, МПа: 1-3,0; 2-2,0;
 3-83г/л NH₃; 4- 38г/л NH₃; 5-вода; 6- 100г/л (NH₄)₂SO₄;
 7-200г/л (NH₄)₂SO₄; 8- 300г/л (NH₄)₂SO₄.

Растворимость кислорода от давления и температуры можно рассчитать с использованием эмпирической формулы:

$$\Gamma_0 = \frac{0,064 \cdot P}{33,5 + t} (1,107 - 0,07 \lg P), \text{ где}$$

Γ_0 – растворимость кислорода, г/л;
 P – абсолютное давление в футах столба воды, (1 фут = 0,305 м);
 t – температура, ^oС.

Пиролюзит - MnO₂. Название минерала происходит от греческих слов «пирос», означающего огонь, и «люзиос» - уничтожающий (используется в стекловарении для уничтожения зелёного оттенка). Содержание марганца в пиролюзите составляет 63,2%. В тонкозернистых и скрытокристаллических массах присутствуют в виде механических примесей Fe₂O₃, SiO₂, H₂O и т.д. Сингония тетрагональная, в кристаллах встречается редко. Цвет пиролюзита чёрный, с синеватым отливом, непрозрачен. Твёрдость у кристаллических индивидов 5-6; в агрегатах снижается до 2. Теплота образования составляет 129,6 кДж/г-экв (31 ккал/г-экв).

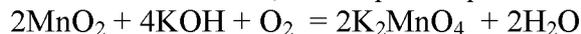
В HCl пиролюзит растворяется с выделением хлора по реакции



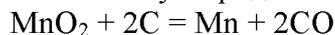
При взаимодействии с кипящей концентрированной серной кислотой выделяется кислород по реакции



При сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей (например, кислорода воздуха) образуются соли марганцовистой кислоты, в которой марганец шестивалентен



Из пиролюзита марганец восстанавливается углеродом по реакции



Пиролюзит известен человечеству с давних времён. Он находит разнообразные технические применения помимо окислителя. При нагревании выше 500°C пиролюзит начинает отщеплять кислород и переходить в Mn_2O_3 с промежуточным образованием окисла типа $x\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MnO}_2$. На этом основано использование пиролюзита в стекольной промышленности для окисления сернистых соединений и производных железа, придающих стеклу тёмную окраску. Примешанная к льняному маслу, двуокись марганца каталитически ускоряет его окисление на воздухе, обуславливающие высыхание масла. Поэтому MnO_2 часто вводят в состав олифы, на которой готовят масляные краски. На каталитическом действии MnO_2 основано также её применение в специальных противогазах для защиты от окиси углерода. Значительное количество MnO_2 используется в спичечном производстве.

Перекись водорода - H_2O_2 . Чистая перекись водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость с плотностью $1,5 \text{ кг/дм}^3$. Замерзание перекиси водорода сопровождается сжатием в отличие от воды.

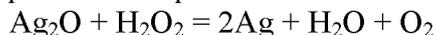
Структурная формула перекиси водорода H-O-O-H показывает, что два атома кислорода непосредственно соединены друг с другом. Связь эта непрочна и обуславливает неустойчивость молекулы. В разбавленных растворах перекись водорода значительно устойчивее, чем в концентрированном виде (30%). Практическое применение перекиси водорода основано главным образом на её окисляющем действии. Основное преимущество перекиси водорода как окислителя состоит в том, что продукты её распада нетоксичны.

Для хранения и перевозки больших количеств перекиси водорода наиболее пригодны ёмкости из алюминия не ниже 99,6%-ной чистоты.

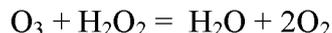
Чем чище перекись водорода, тем медленнее она разлагается при хранении, особенно активными катализаторами при разложении H_2O_2 являются соединения некоторых металлов: Cu , Fe , Mn и др. Для связывания этих металлов к перекиси водорода в качестве «стабилизатора» добавляют немного (порядка 1: 10000) пиррофосфата натрия.

Щелочная среда не вызывает разложения перекиси водорода, но сильно способствует её каталитическому распаду. Напротив, кислая среда этот распад затрудняет. Поэтому раствор H_2O_2 часто подкисляют серной или фосфорной кислотой. Разложение перекиси водорода идёт быстрее при нагревании на свету, поэтому хранить её следует в тёмном прохладном месте.

Восстановительный распад перекиси водорода имеет место в присутствии закиси серебра:



Аналогично протекает её взаимодействие с озоном



и с перманганатом калия в кислой среде



Последняя реакция применяется для количественного определения перекиси водорода.

Хлор и его водные соединения. Ниже (табл.1.8) приведены значения изобарно-изотермических потенциалов образования хлорсодержащих соединений в воде.

Значения изобарно-изотермических потенциалов образования хлорсодержащих соединений в воде

Ион, соединение	ΔG , кДж/моль	Ион, соединение	ΔG , кДж/моль
Cl^-	-131,06	ClO_4^-	-8,62
Cl_2	7,2	HCl	-131,06
Cl_3	-120,08	HClO	-79,32
ClO^-	-36,8	HClO_2	5,9
ClO_2^-	17,2	HClO_3	-3,3
ClO_3^-	-3,3	HClO_4	-8,62

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2$ характеризуется метастабильной диаграммой Eh-pH, представленной на рис.1.11.

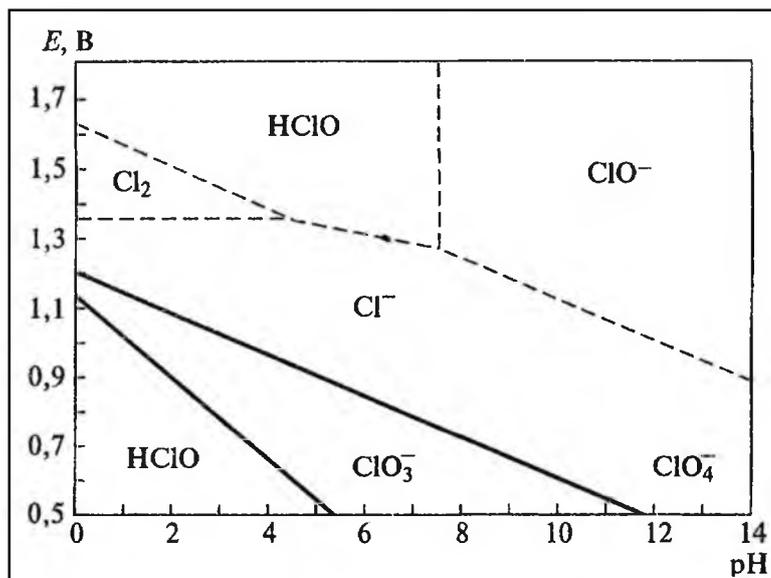


Рис.1.11. Диаграмма Eh-pH для метастабильной системы хлор – вода.

Газообразный хлор хорошо растворим в воде, образуя хлороводородную и хлорноватистую кислоты



На рис.1.12 приведена диаграмма, характеризующая распределение хлора (α) и его производных в воде при 25°C в зависимости от pH.

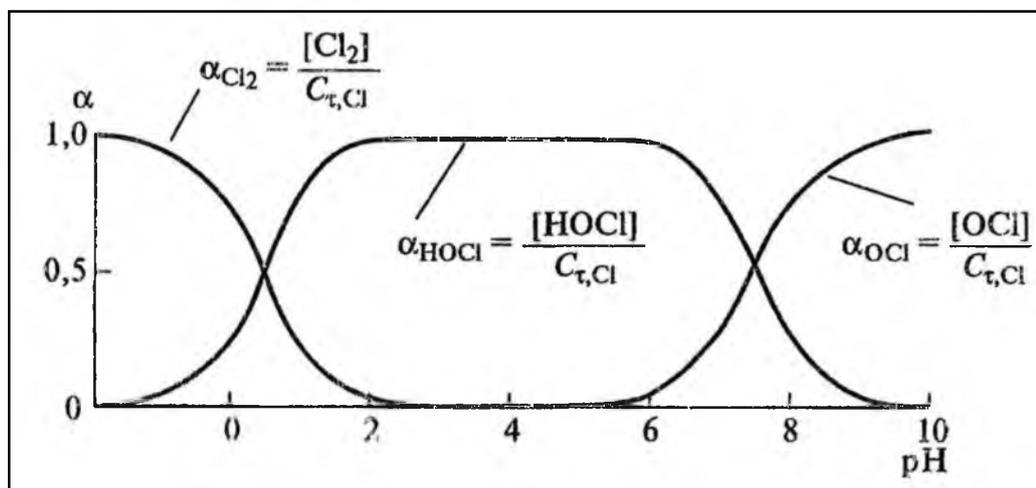


Рис.1.12. Диаграмма, характеризующая распределение хлора (α) и его производных в воде при 25⁰С в зависимости от рН.

На рис.1.13 приведены значения коэффициентов диффузии (D) в воде гипохлорита, хлорноватистой кислоты и газообразного хлора в зависимости от температуры.

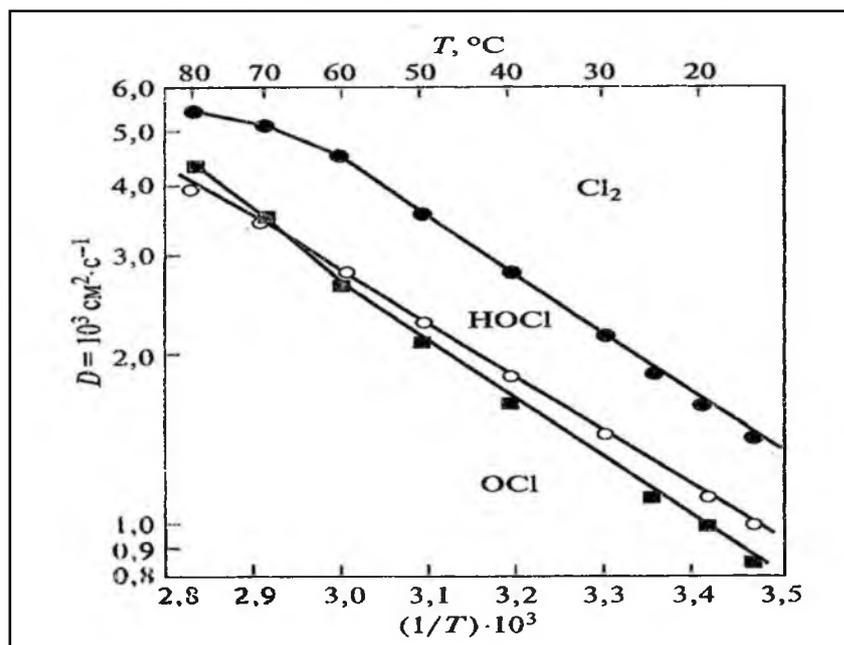
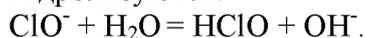


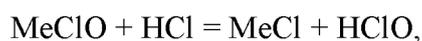
Рис.1.13. Значения коэффициентов диффузии (D) в воде гипохлорита, хлорноватистой кислоты и газообразного хлора в зависимости от температуры.

Гипохлориты – это соединения типа MeClO , где Me – катион щелочного или щелочноземельного элемента. В промышленности в качестве окислителей в основном используют гипохлорит натрия (NaClO) и гипохлорит кальция - $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

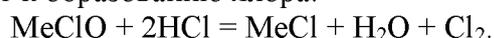
В водном растворе гипохлориты гидролизуются:



Константа гидролиза при 10⁰С составляет $0,98 \cdot 10^{-7}$, при 30⁰С $3,18 \cdot 10^{-7}$. В кислых растворах гипохлориты неустойчивы. При взаимодействии с кислотами гипохлориты образуют хлорноватистую кислоту:



а избыток кислоты приводит к образованию хлора:



При взаимодействии гипохлоритов с кислотами при рН=4-5 образуется HOCl и Cl_2O , по мере понижения рН начинается выделение Cl_2 , а при рН менее 1 образуется только Cl_2 . При избытке кислоты процесс протекает в две стадии: сначала образуется хлорноватистая кислота, которая затем реагирует с избытком соляной кислоты с выделением хлора. Таким образом, гипохлориты могут служить источником получения генерированного хлора при определённых условиях.

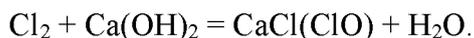
Сумму свободного ($\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$) хлора принято называть активным хлором.

Весьма важной характеристикой гипохлоритов является их устойчивость в процессе транспортировки и хранения, так как от этого зависит возможность их практического использования. Разложению гипохлоритов способствует наличие в них вредных примесей (ионов тяжёлых металлов), влаги и неблагоприятные факторы окружающей среды – повышенная температура, солнечный свет, контакт с углекислым газом, влагой воздуха и органическими веществами.

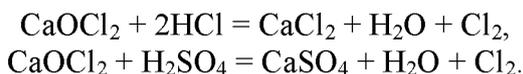
Растворы гипохлоритов натрия и кальция, выпускаемые химической промышленностью в массовых количествах, неустойчивы. Уже по истечении 10-15 суток потери ими активного хлора

достигают 30-40% к первоначальному содержанию. Использование их целесообразно только вблизи их места производства и без длительного хранения.

Наиболее стабильным продуктом является хлорная известь. Её получают при пропускании Cl_2 над гашёной известью, при этом образуется двойная кальциевая соль хлорноватистой и хлористоводородной кислот, которая и является главной составной частью хлорной извести



Хлорная известь представляет собой белый зернистый порошок, обладающий своеобразным запахом, который приписывают хлорноватистой кислоте, освобождающейся благодаря действию CO_2 , содержащейся в воздухе. Хлорная известь легко отделяет кислород и действует поэтому сильно окисляющим образом. Например, она окисляет закись свинца и марганца в щелочных растворах до PbO_2 и MnO_2 . При действии на хлорную известь соляной или серной кислотой выделяется хлор



На прямом солнечном свете на воздухе (в присутствии CO_2) хлорная известь отщепляет кислород. Такое же разложение происходит, когда растворы хлорной извести нагревают в присутствии некоторых окислов и гидроокисей, действующих в качестве катализатора, например, окиси меди, окиси железа, гидроокиси никеля, гидроокиси кобальта.

Наряду с устойчивостью, этот продукт удобен в обращении, доступен по цене и приемлем для промышленного использования в процессе хлорирования.

Гипохлорит натрия возможно получить непосредственно на месте его использования путём электролиза водных растворов хлорида натрия. Выделяющийся на аноде хлор гидролизуется в растворе с образованием хлорноватистой кислоты



При отсутствии в электролизе диафрагмы HClO взаимодействует с NaOH с образованием гипохлорита натрия.

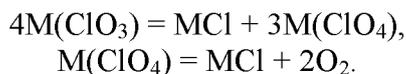
Хлораты – соли хлорноватой кислоты – $\text{M}(\text{ClO}_3)$ – образуются при разложении гипохлоритов в водном растворе при нагревании



Поэтому они образуются с большим количеством хлорида, если пропускать хлор в тёплые растворы гидроокисей щелочных или щелочноземельных металлов, или если подвергать электролизу без диафрагмы и при нагревании растворы хлоридов щелочных металлов



Хлораты – бесцветные вещества, в твёрдом состоянии при обычной температуре совершенно устойчивы, в воде легко растворимы. Их растворы обладают сильным окислительным действием в кислой среде. При нагревании хлораты отщепляют кислород. Реакция идёт через образование перхлората:



В настоящее время хлорат натрия готовят в значительно больших количествах, чем хлорат калия, и притом почти исключительно электролитическим путём.

Хлорат натрия легко растворяется в воде (101 г на 100 г воды при 20°C), он также как и хлорат калия на воздухе расплывается.

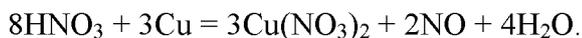
Азотная кислота (HNO_3) – представляет собой в чистом состоянии бесцветную жидкость с удельным весом $1,522 \text{ г/см}^3$, которая при $-41,15^\circ\text{C}$ затвердевает и кипит при 84°C на свету, разложение азотной кислоты происходит при обычной температуре. Выделяющаяся при разложении двуокись азота растворяется в азотной кислоте и окрашивает её в жёлтый цвет.

С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях. Удельные веса и температуры кипения её в водных растворах приведены ниже.

Удельный вес, г/см^3	1,150	1,200	1,300	1,400	1,410	1,420	1,480	1,500
Содержание HNO_3 , %	25,5	32,9	48,4	67,0	69,2	71,6	89,0	98,2
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	106,8	108,8	115,5	121,7	121,8	121,2	100,6	86,0

Растворы, называемые «концентрированной» азотной кислотой обычно имеют концентрацию 69,2% HNO₃.

Азотная кислота, особенно концентрированная, сильный окислитель. Она окисляет серу до серной кислоты, а фосфор – до фосфорной кислоты, особенно энергично она взаимодействует с металлами (кроме золота и платины). Большинство реакций с металлами сопровождаются выделением NO, например:



Примечательно, что некоторые металлы, на которые энергично действует разбавленная азотная кислота, устойчивы по отношению к концентрированной HNO₃. К таким металлам относятся железо, хром, алюминий, кальций и др. Это объясняется явлением пассивирования.

На свойствах азотной кислоты – её окислительной способности и нитрирующем действии – главным образом и основано её широкое применение в технике.

1.8. Некоторые свойства важнейших восстановителей

Водород. Обычный двухатомный водород (H₂) – бесцветный газ без вкуса и запаха. Зажжённый на воздухе, он горит голубоватым, очень горячим пламенем. Водород в 14,38 раза легче воздуха и проводит тепло в семь раз лучше последнего.

В воде и других растворителях водород очень мало растворим. Один литр водорода при 0⁰С весит 0,08987 г. Плотность по отношению к воздуху, принятому за 1, составляет 0,06952.

Вследствие сильного сродства водорода к кислороду он очень легко отнимает кислород у других соединений, являясь, таким образом, сильным восстановителем. Окислы многих тяжёлых металлов при нагревании в струе водорода переходят в соответствующие металлы.

Некоторые вещества восстанавливаются газообразным водородом уже при обычной температуре. Особенно легко восстанавливается водородом в водном растворе хлорид палладия (II), наиболее сложно – азотнокислое серебро. Очень многие соединения восстанавливаются водородом при обычной температуре в присутствии веществ, «активирующих» водород. К таким веществам относится платиновая чернь и палладий.

Водород особенно активен в момент выделения из своих соединений. Это объясняется тем, что в первый момент водород (например, когда он выделяется из серной кислоты при действии цинка) находится в атомарном состоянии, в то время как в обычном состоянии атома углерода соединены попарно в молекулы H₂. Большой реакционной способностью водорода в момент выделения часто пользуются для восстановления различных веществ. Для этого его получают, растворяя цинк в серной кислоте или в едкой щёлочи. Особенно эффективно как восстановитель действует атомарный водород полученный электролизом, если катод изготовлен из свинца, на котором водород обнаруживает значительное перенапряжение.

Водород при высоком давлении (100-200 атм) и при нагревании (200⁰С) а также в присутствии активирующих веществ может выделять металлы из растворов их солей, и тем легче, чем более благородным является металл. Даже такой неблагородный металл, как цинк, может быть вытеснен таким образом из его солей.

В промышленных условиях водород получают электролизом воды. В виду того что чистая вода практически не проводит тока, к ней добавляют электролиты (обычно KOH). При электролизе водород выделяется на катоде. На аноде выделяется эквивалентное количество кислорода. Получающийся при электролизе водород очень чист, если не считать примеси небольших количеств кислорода, который можно легко удалить пропусканием газа над подходящим катализатором, например над слегка нагретым палладированным асбестом. На рис. 1.14 представлен поперечный разрез электролизёра для производства водорода.

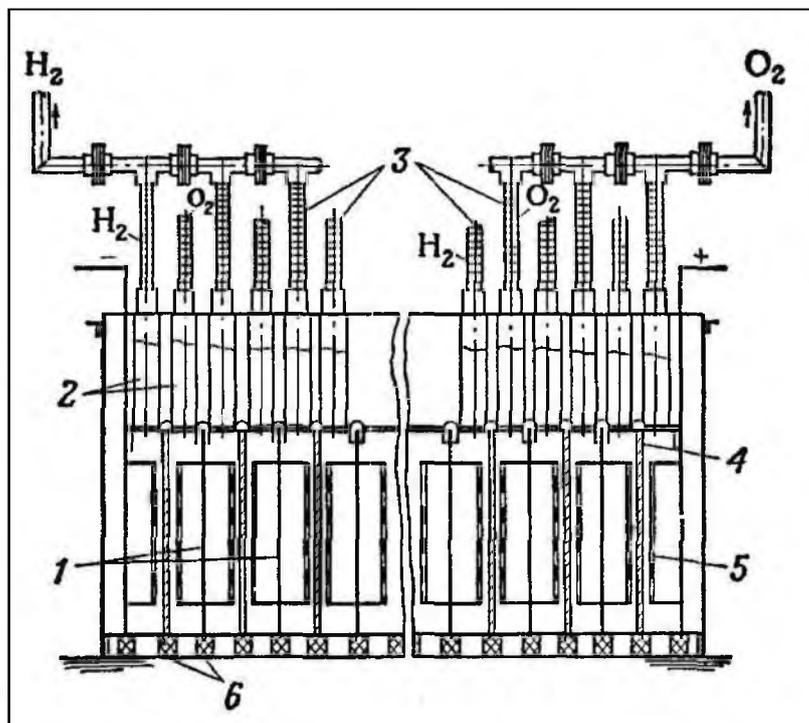
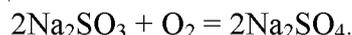


Рис. 1. 14. Промышленный электролизёр для получения водорода в биполярных ячейках: 1 – электроды; 2 – колокол для сбора газа; 3 – гибкие присоединения; 4 – диафрагма; 5 – окантовка пластины; 6 – изоляция и уплотнение.

Баллоны для хранения водорода рассчитаны на давление 150 атм. Они окрашены в тёмно-зелёный цвет и снабжаются красной надписью «Водород».

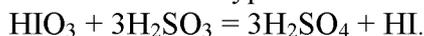
Двуокись серы (SO₂, иначе - сернистый газ или сернистый ангидрид). Двуокись серы представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Растворимость её в воде составляет 40 объёмов на 1 объём воды. Двуокись серы химически весьма активна. При взаимодействии с водой образует сернистую кислоту (H₂SO₃). Сама сернистая кислота и её соли являются сильными восстановителями. Растворы их уже при стоянии на воздухе постепенно и очень медленно присоединяют кислород:



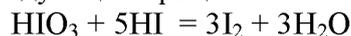
Окисление растворов сернистой кислоты и её солей кислородом воздуха сопровождается ультрафиолетовым излучением с длиной волны около 2200 Å⁰. Данный процесс является цепной реакцией, причём возникновение цепей связано с каталитическим влиянием примесей.

Практически моментально протекает окисление сернистой кислоты и сульфитов при действии таких окислителей, как KMnO₄, Br₂, I₂ и др.

Из отдельных процессов восстановления химических соединений сернистой кислотой заслуживает упоминания её реакция с HIO₃, в которой йодистая кислота играет роль окислителя. Суммарно взаимодействие этих веществ описывается уравнением



На самом деле реакция идёт этим прямым путём лишь в первый момент, а после появления в растворе HI параллельно протекают следующие процессы:

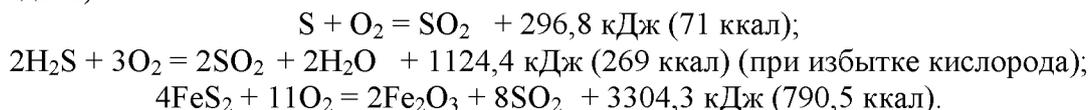


Из этих процессов второй протекает быстрее первого. Поэтому йод может появиться в растворе лишь после окисления сернистой кислоты. момент этот определяется по синему окрашиванию прибавляемого к смеси крахмала.

Рассматриваемая реакция интересна во многих отношениях. Прежде всего она даёт пример протекающей в растворе цепной реакции. Она также может служить примером аутокаталитической реакции, так как образующийся при её протекании иодит – ион (I) ускоряет процесс. Это легко установить, добавив к исходной смеси немного KI. И, наконец, на примере этой реакции удобно проследить действие так называемых отрицательных катализаторов –

веществ, добавка которых в небольших количествах существенно уменьшает скорость реакции. Таким веществом в данном случае может явиться HgCl_2 .

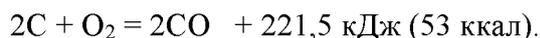
Получают двуокись серы сжиганием элементарной серы, сероводорода или пирита (серного колчедана):



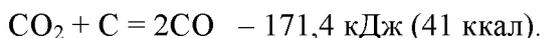
Баллоны для хранения двуокиси серы окрашены в чёрный цвет и снабжаются белой надписью «Сернистый ангидрид».

Оксид углерода (CO). Молекула CO характеризуется ядерным расстоянием $1,13\text{Å}$, дипольным моментом $\mu = 0,11$ и ионизационным потенциалом 14 В . Энергия диссоциации молекулы CO равна $1070,1 \text{ кДж/моль (256 ккал/моль)}$ – больше, чем у всех других двухатомных молекул.

Оксид углерода образуется в тех случаях, когда сгорание углерода или его соединений идёт при недостатке кислорода.



Чаще всего она получается в результате взаимодействия углекислого газа с раскалённым углём:



Реакция эта обратима, причём равновесие её ниже 400°C практически нацело смещено влево, выше 1000°C – вправо (рис.1.15).

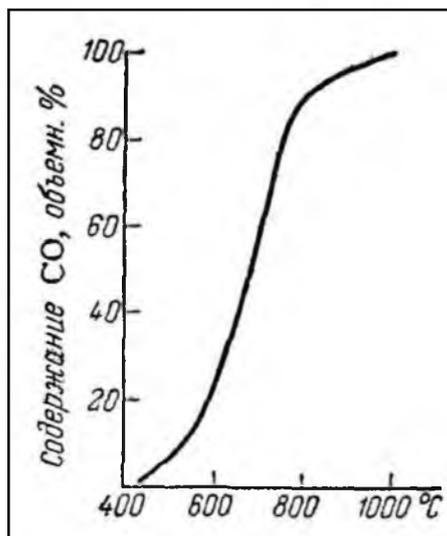


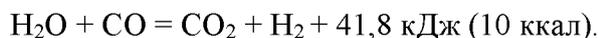
Рис.1.15. Равновесие реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

Однако с заметной скоростью равновесие реакции устанавливается лишь при высоких температурах. Поэтому при обычных условиях оксид углерода вполне устойчив.

Оксид углерода представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ. Растворимость окиси углерода в воде составляет около 1:40 по объёму. Оксид углерода не взаимодействует с водой, щелочами и кислотами.

Оксид углерода является сильным восстановителем при повышенных температурах. Оксид углерода при нагревании восстанавливает до металлов многие окислы, что весьма важно в металлургии. Наряду с нагреванием повышение химической активности окиси углерода часто вызывается её растворением. Так, в растворе она способна восстанавливать соли Au, Pt и некоторых других элементов до свободных металлов уже при обычной температуре.

Сравнительную активность CO и H_2 как восстановителей можно оценить путём изучения обратимой реакции



Для константы равновесия этой реакции

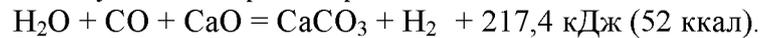
$$K = [\text{CO}_2][\text{H}_2] / [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]$$

были получены следующие значения:

Температура, °С	700	800	830	1000	1200	1400
Константа, К	0,6	0,9	1,0	1,7	2,6	3,45

Из приведённых данных видно, что при температуре 830⁰С в равновесной смеси находятся равные количества СО и Н₂, т.е. сродство обоих газов к кислороду одинаково. Ниже 830⁰С более сильным восстановителем является СО, выше - Н₂.

Связывание одного из продуктов рассмотренной реакции в соответствии с законом действия масс смещает её равновесие. Поэтому, пропуская смесь окиси углерода и водяного пара над окисью кальция, можно получить водород по реакции



Реакция идёт уже при 500⁰С.

Окись углерода («угарный газ») чрезвычайно ядовита. Первыми признаками острого отравления окисью углерода являются головная боль и головокружение, в дальнейшем наступает потеря сознания. На рис.1.16 показана зависимость физиологического действия СО от её процентного содержания в воздухе и времени вдыхания.

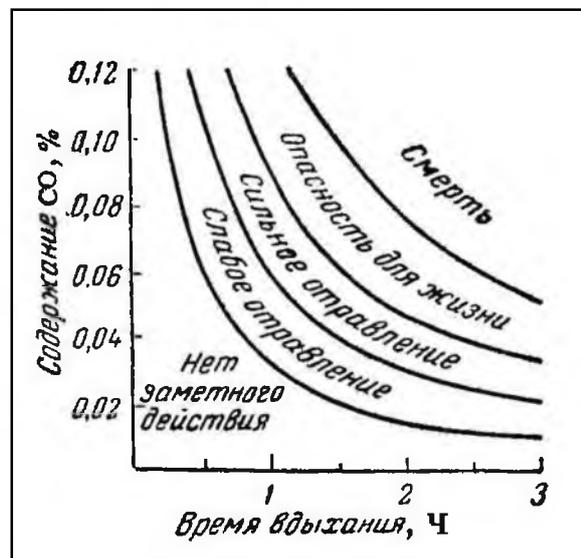
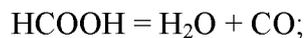


Рис.1.16. Действие окиси углерода на человека.

Предельно допустимой концентрацией СО в воздухе промышленных предприятий считается 0,02 мг/л. Основным противоядием при отравлениях окисью углерода служит свежий воздух. Полезно также кратковременное вдыхание паров нашатырного спирта.

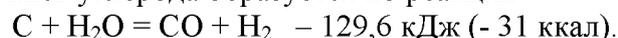
Небольшие количества окиси углерода удобно получать разложением муравьиной или щавелевой кислоты:



Реакции легко протекают при взаимодействии с горячей крепкой серной кислотой. В случае использования щавелевой кислоты выделяется также углекислота, которая может быть задержана пропусканием газовой смеси через раствор гидроксида бария.

Большие количества окиси углерода могут быть получены путём неполного сжигания каменного угля в специальных печах – газогенераторах. Обычный «воздушный» генераторный газ содержит в среднем, % об.: СО – 25; N₂ – 70; СО₂ – 4.

Можно также получать СО путём пропускания водяного пара через слой раскалённого угля (температура около 1000⁰С). Окись углерода образуется по реакции



Полученный по этому способу «водяной» газ содержит в среднем, % об.: СО – 44; Н₂ – 45; СО₂ – 5 и N₂ – 6.

«Смешанный» газ получают комбинированием первых двух способов: через слой раскалённого угля пропускают смесь воздуха и пара. В среднем этот газ содержит, % об.: CO – 30; H₂ – 15; CO₂ – 5 и N₂ – 50.

Список использованной литературы

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Москва: Химия, 1970.
2. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – Москва: Химия, 1973.
3. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – Москва: Химия, 1972.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. - Москва: Химия, 1973.
5. Терни Т. Механизмы реакций окисления-восстановления. - Москва: Мир, 1968.
6. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. - Москва: Издательство ИЛ, 1954.
7. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. - Москва: Химия, 1989.
8. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. - Ташкент: Фан, 2005.
9. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1972.- Т. I.
10. Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1997.

Раздел II. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге сульфидных концентратов

2.1. Общие положения

Под процессом обжига понимают нагревание руд или концентратов до температуры, при которой ещё не наблюдается плавление исходного материала, но происходит весьма интенсивное изменение химического состава рудной массы за счёт протекания окислительно-восстановительных реакций в желательном для технолога направлении.

Если обжиг осуществляют в атмосфере воздуха или кислорода, он носит название *окислительный обжиг*.

Окислительный обжиг находит широкое применение в цветной металлургии, где он используется в качестве подготовительного процесса перед плавкой или гидрометаллургической переработкой руд и концентратов, содержащих медь, цинк, молибден, никель, свинец и другие металлы.

К числу объектов применения окислительного обжига относятся и упорные золотосодержащие руды и концентраты с сульфидной минерализацией. Основной задачей обжига в этом случае является термохимическое вскрытие дисперсного золота, ассоциированного с сульфидами, прежде всего с пиритом и арсенопиритом.

Окислительный обжиг сульфидных концентратов (особенно пирита) широко используется как процесс получения двуокиси серы для производства серной кислоты.

Окислительный обжиг арсенопирита используется как подготовительный процесс получения соединений мышьяка.

Кратко остановимся на механизме окисления твёрдых сульфидных частиц при обжиге. При взаимодействии кислорода с любым сульфидом на поверхности его зерна образуется оксидная плёнка (рис.2.1).

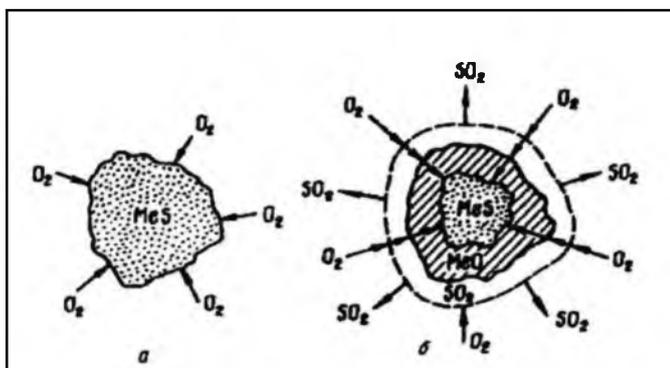


Рис.2.1. Схема механизма окисления сульфидной частицы в твёрдом состоянии:
а – начальный момент; б – промежуточная стадия.

Скорость роста плёнки будет зависеть от количества подводимого к реакционной поверхности кислорода и скорости его диффузионного проникновения внутрь окисляемой частицы. Для ускорения процесса окисления нужен интенсивный массообмен в газовой фазе, обеспечивающий удаление от поверхности окисляемых частиц продуктов реакции (оксидов металлов и SO_2), и следовательно, облегчённый подвод к зёрнам окислителя. Вполне естественно, что более крупные частицы будут окисляться медленнее и, например, из-за недостатка времени обжига внутри окисляемых частиц может сохраниться сульфидное ядро. Учитывая небольшие размеры частиц исходного флотационного концентрата (- 0,074 мм), можно мысленно представить размер сульфидного остающегося ядра. Размеры его будут ничтожно малы.

Обжиг сульфидных минералов – гетерогенный процесс, скорость которого выражается уравнением:

$$v = K \cdot S \cdot C$$

где v – скорость процесса;

S – поверхность соприкосновения фаз;

C – концентрация кислорода;

K – константа скорости, зависящая от температуры процесса в соответствии с соотношением:

$$K = A \cdot \exp(-E/RT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации;

R – газовая постоянная;

T – температура.

Как видно из уравнения скорости важную роль при обжиге играет гранулометрический состав концентрата в целом и размер зёрен в отдельности (S – в уравнении).

Подвижность атомов в поверхностном слое зерна больше. Чем больше общая поверхность концентрата и отдельных его фазовых составляющих, тем больше их химическая активность. Соотношение размеров зёрен исходных составляющих концентрата и продуктов обжига сказывается на преимущественном направлении отдельных элементарных процессов протекающих при обжиге. Размер зёрен веществ, способных испаряться, возгоняться или плавиться в процессе обжига, сказывается и на потерях с возгоном и пылью, влияет на кинетику реакций. Упругость пара вещества связана с радиусом кривизны поверхности его частиц уравнением

$$\ln(P_r / P_{пл}) = 2 \cdot \sigma M / \rho R T,$$

где P_r – давление пара над поверхностью с радиусом кривизны r;

$P_{пл}$ – давление пара над плоской поверхностью;

σ – поверхностное (межфазовое) натяжение;

M – молекулярный вес;

ρ – плотность;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Скорость реакции приближённо выражается зависимостью

$$dq/dt = \text{const} / r,$$

где q – количество прореагировавшего вещества;

τ – время;

r – радиус частицы.

Представленные зависимости определяют лишь направление процесса.

Обжигаются сульфидные концентраты всегда при температуре выше температуры воспламенения сульфидов (табл.2.1).

Таблица 2.1

Температуры воспламенения сульфидов

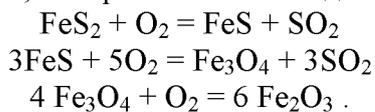
Сульфид	Размер зёрен, мм		
	0,063	0,1 – 0,15	0,2 – 0,3
Пирит FeS ₂	360	422	424
Халькопирит CuFeS ₂	-	364	380
Сфалерит ZnS	615	637	646
Галенит PbS	-	720	730
Молибденит MoS ₂	365	465	510

Для воспламенения последних необходимо, чтобы в единицу времени количество выделяемого тепла было выше количества тепла, отводимого при данных скорости газа, условиях перемешивания, размерах частиц и составе концентрата. Температура воспламенения и интенсивность окисления зависят от теплоёмкости, плотности зёрен сульфидов, влажности воздуха и состава обжиговых газов. Во влажном воздухе температура воспламенения снижается. Повышение содержания SO₂ в газах повышает её и снижает скорость окисления сульфидов.

Основная проблема при обжиге концентратов – это большой пылеунос, достигающий в отдельных случаях 40 – 50 % от массы загружаемого материала. Для уменьшения количества пыли применяется грануляция концентратов. Гранулируют концентраты в чашевых грануляторах или во вращающихся сушильных печах. Для получения более прочных гранул добавляют вяжущие – известь, бентонит и др.

2.2. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге пирита

Окисление пирита начинается при 450-500⁰С. Процесс протекает с образованием в качестве промежуточного продукта пирротина, который окисляется до магнетита и далее до гематита:



При температурах выше 600⁰С окислению пирита предшествует его диссоциация с образованием пирротина:



который затем окисляется до гематита:



В соответствии с установленными зависимостями процесс обжига ускоряется при повышении температуры, увеличении концентрации кислорода, уменьшении размера частиц пирита и увеличении интенсивности перемешивания пирита с кислородом.

Из перечисленных параметров наибольшее значение имеет температура.

При недостаточно высокой температуре обжига (ниже 500⁰С) скорость окислительно – восстановительных реакций невелика, и в огарке остаётся заметное количество не полностью окисленных частиц пирита. С повышением температуры обжига окисление пирита протекает быстрее и полнее. Однако при температурах, превышающих 900 – 950⁰С возможно частичное оплавление огарка вследствие образования относительно легкоплавких эвтектических смесей.

На рис.2.2 показано влияние температуры на процесс диссоциации пирита с образованием пирротина, проходящий по реакции

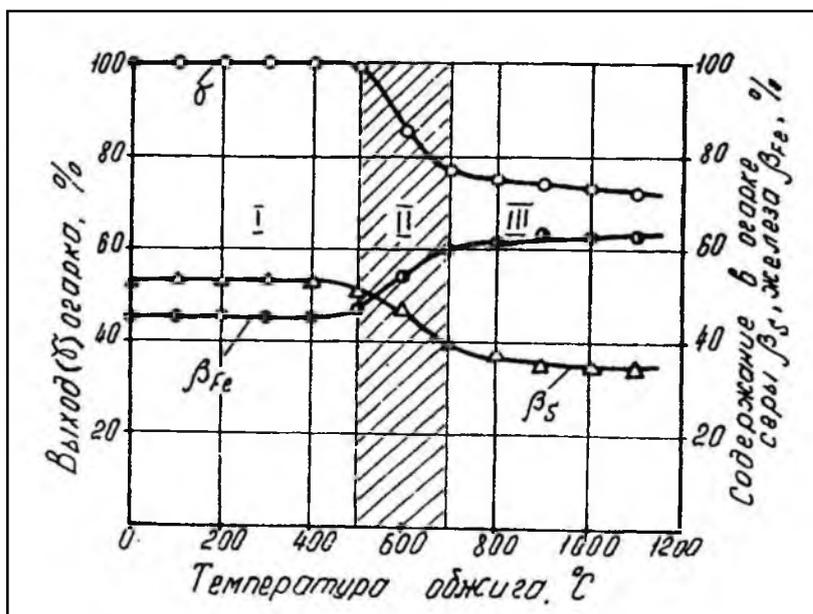
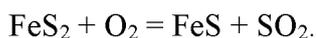
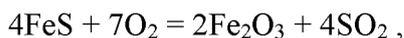


Рис.2.2. Температурные зоны диссоциации пирита:
I – зона пиррита; II – переходная зона; III- зона пирротина.

Полученный в интервале температур 500 – 600⁰С (переходная зона) огарок представляет собой двухфазную систему, состоящую из плотных кристаллов исходного пирита и вновь образованных зёрен пирротина с пористой структурой. При температуре 700⁰С остатки пирита в обожжённом продукте исчезают. Огарок представлен пирротинном, сохраняющим свою пористую структуру.

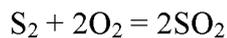
Скорость процесса обжига пирита при температурах выше 600⁰С лимитируется скоростью реакции окисления пирротина:



так как разложение пирита по реакции



и окисление серы по реакции



протекают со значительно большей скоростью.

На рис.2.3 представлены зависимости степени выгорания серы (десульфуризации) от времени горения пирротина FeS (фракция – 0,25 + 0,18мм) при различной температуре. Под временем τ подразумевается суммарное время контакта частиц с кислородом в зоне горения (в кипящем слое и надслойном пространстве).

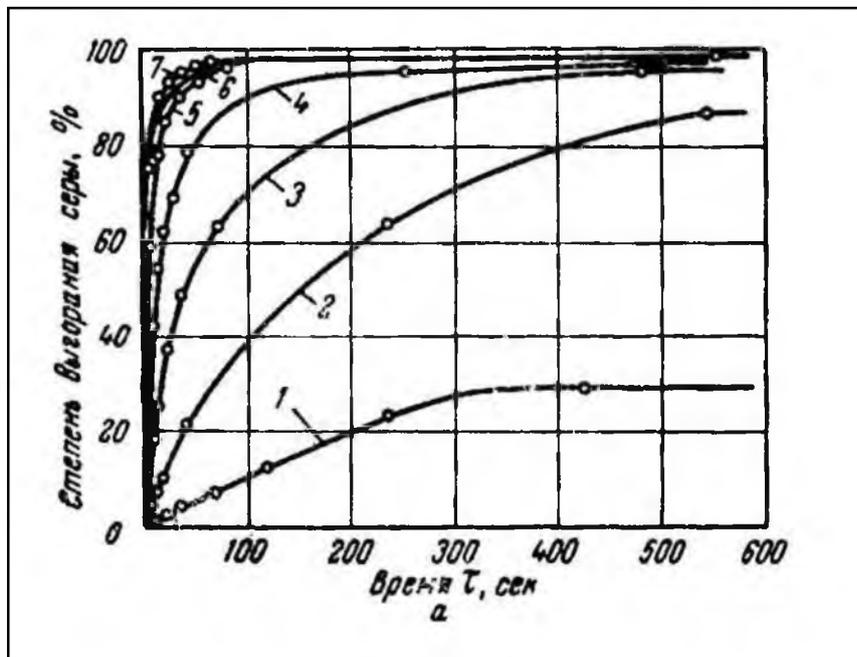


Рис.2.3. Зависимость степени выгорания серы (десульфуризации) от времени горения пирротина FeS при температуре:

1 – 470⁰С; 2 – 490⁰С; 3 – 520⁰С; 4 – 600⁰С; 6 – 631⁰С; 6 – 652⁰С; 7 – 700-810⁰С.

Из рис.2.4 следует, что энергия активации процесса окисления пирротина составляет: в кинетической области $E = 295$, в переходной области 152, и в диффузионной области $E_D = 17,5$ кДж/моль.

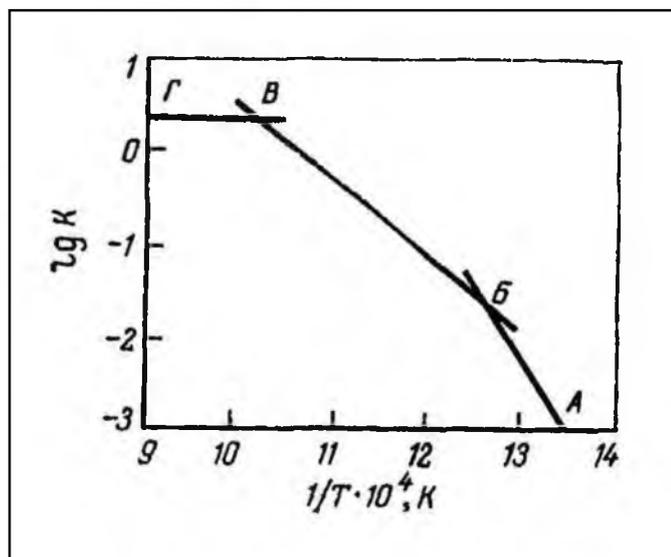


Рис.2.4. Зависимость константы скорости реакции ($\lg K$) от температуры ($1/T$) для процесса окисления пирротина в кипящем слое:

АБ – кинетическая область; БВ – переходная область; ВГ – диффузионная область.

Процесс обжига флотационного колчедана, содержащего 40-45% сульфидной серы, ведут при температуре 600 - 900⁰С. В соответствии с данными рис. 2.4 процесс обжига флотационного колчедана протекает в диффузионной области. Следовательно, для интенсификации процесса целесообразно повышать интенсивность перемешивания фаз. Во вращающихся печах это достигается путём увеличения скорости вращения печей, установления различных порогов и цепей. В печах КС для интенсификации процесса целесообразно повышать скорость газового потока в кипящем слое. Однако возможности для использования этого мощного фактора интенсификации ограничены тем, что в печи КС поддерживается такая скорость газа, при которой частицы находятся во взвешенном состоянии. Увеличение скорости потока приводит к выносу частиц из печи. Условия уноса частиц пиритного огарка из кипящего слоя определяются в основном его гранулометрическим составом и линейной скоростью газа.

Интенсивность обжига зависит также от размера частиц пирита. При уменьшении размера частиц скорость процесса обжига возрастает, но увеличивается пылевынос. С другой стороны, чем больше размер частиц пирита, тем большую скорость газового потока можно допустить в печи и тем интенсивнее будет процесс обжига. Поэтому эти два фактора – скорость воздуха (кислорода) и крупность частиц пирита следует учитывать при расчёте и проектировании печей КС.

На показатели обжига пирита существенно влияет концентрация кислорода в газовой фазе. При низкой концентрации кислорода скорость окисления пирита снижается, что может привести к высоким остаточным содержаниям пирита в огарке. В то же время при чрезмерно высокой концентрации кислорода скорость в условиях теплообмена, температура обжигаемых зёрен может превысить опасный предел (900 – 950⁰С). В результате этого огарок оплавляється. Для снижения температуры иногда в печах КС размещают охлаждающие элементы, в которые либо подаётся вода и при этом образуется пар, либо подаётся пар и образуется перегретый пар. Коэффициент теплоотдачи к поверхности охлаждающих элементов велик и составляет 800 – 900 кДж•м⁻²•ч⁻¹•К⁻¹.

Вследствие большого количества тепла, выделяемого на поверхности частиц сульфидов при обжиге, температура огарка в момент окисления существенно превышает температуру окружающей среды в зоне обжига. В зависимости от скорости протекания реакций окисления и условий теплообмена между частицами огарка и газовой фазой, величина «перегрева» огарка может колебаться в широких пределах. На диаграмме, изображённой на рис.2.5, представлены зависимости, характеризующие распределение тепла экзотермических реакций окисления пирита.

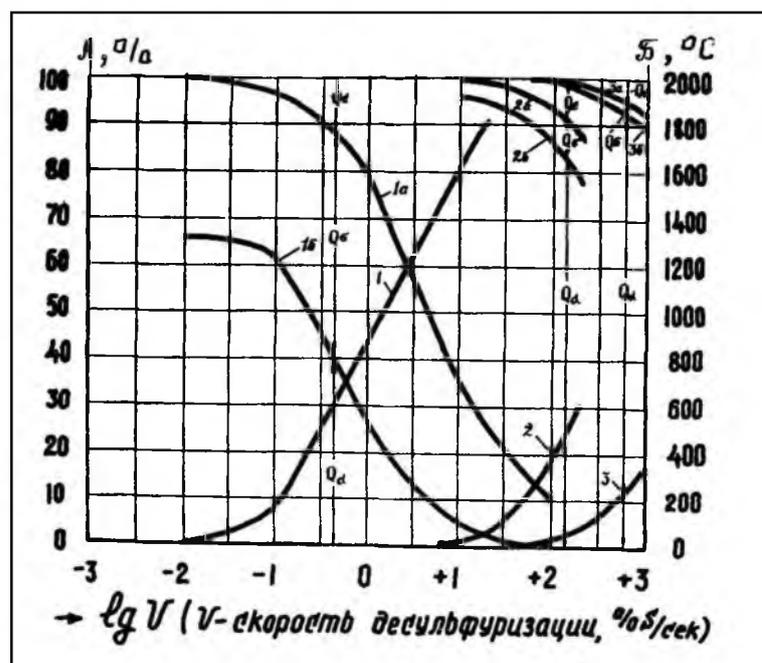


Рис.2.5. Распределение тепла экзотермической реакции окисления пирита Q (А) и величины перегрева зёрен ΔT (Б) в зависимости от скорости десульфуризации (V) и условий теплообмена:

1-2 – изменение ΔT в зависимости от скорости окислительного процесса при обжиге пирита во взвешенном состоянии (крупность зёрен соответственно $7,2 \cdot 10^{-1}$ и 10^{-2} см); 3 – то же для случая обжига пирита в кипящем слое (крупность зёрен 10^{-2} см); 1а, 1б, 2а, 2б, 3а, 3б – кривые, характеризующие распределение тепла экзотермической реакции окисления пирита.

Наблюдениями установлено, что обжиг флотационного колчедана крупностью 0,12 мм во взвешенном состоянии при температуре $550-600^{\circ}\text{C}$ обеспечивает скорость выгорания сульфидной серы 190% за секунду. Результаты микроскопических исследований показали, что огарки, полученные в этих условиях, характеризуются заметно оплавленной структурой. Это является доказательством того, что максимальная температура зёрен при обжиге могла превысить температуру, замеряемую в печи, на $350 - 400^{\circ}\text{C}$. Это соответствует величине местного перегрева, вычисленной аналитически по зависимостям, приведённым на рис. 3.4.

В табл.2.2 приведены данные по количеству тепла, выделяющегося при обжиге пирита и пирротина.

Таблица 2.2

Количество тепла, выделяющееся при обжиге пирита и пирротина

Реакция	Тепловой эффект реакции, ккал	Количество выделяющегося тепла, ккал/кг		
		Чистого вещества, поступающего в реакцию	Сгорающей серы	Получаемой SO_2
$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	790,52	1644	3080	1540
$3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$	566	1575	2940	1470
$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	591,41	1680	4640	2320
$3\text{FeS} + 5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	416,65	1575	4340	2170

В целом можно утверждать, что окислительный обжиг пирита протекает по схеме: $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Это подтверждается зависимостями, представленными на рис. 2.6.

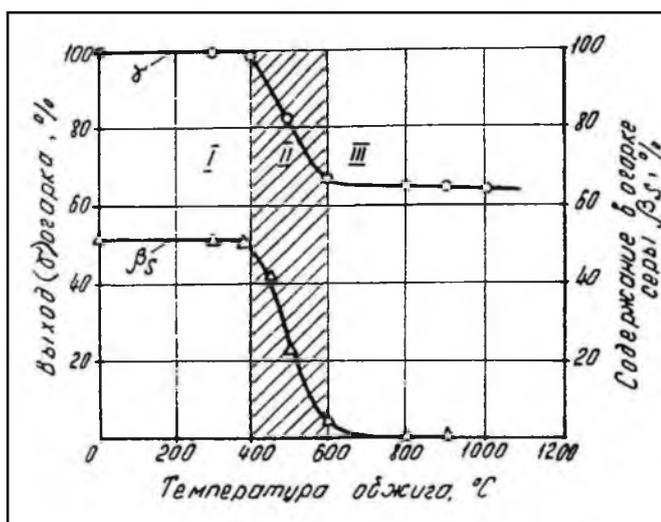


Рис.2.6. Температурные зоны окисления пирита:
I – зона пирита; II – переходная зона; III- зона гематита.

Зависимости получены при исходной крупности пирита $-0,15+0,1$ мм. Процесс окисления пирита начинается при температурах $450-500^{\circ}\text{C}$. Процесс сопровождается образованием на поверхности

обжигаемых зёрен пористых минеральных корочек, состоящих из оксидов железа, главным образом, гематита Fe_2O_3 . Определённая часть пирита в этих условиях остаётся незатронутой окислительным процессом и сохраняется в огарке в виде плотных реликтовых остатков FeS_2 во

вновь образованном пористом гематите. Характерно, что получаемый при данной температуре огарок обладает, как правило, ярко выраженными ферромагнитными свойствами. Это указывает на присутствие в нём, помимо основных компонентов (FeS_2 , Fe_2O_3), некоторых количеств магнитных соединений железа - пирротина FeS и магнетита Fe_3O_4 .

Представленные выше положения о влиянии основных факторов на скорость обжига флотационного колчедана в полной мере относятся и к обжигу золотосодержащих пиритных флотоконцентратов и руд. Вместе с тем окислительный обжиг золотосодержащих пиритных флотоконцентратов и руд имеет ряд особенностей.

Во – первых, главной целью окислительного обжига золотосодержащих пиритных флотоконцентратов и руд является получение огарков, из которых достигается максимальное извлечение золота цианированием. При обжиге флотационного колчедана основная цель – получение двуокиси серы для производства серной кислоты.

Во – вторых, золотосодержащие пиритные флотоконцентраты отличаются широким разнообразием вещественного и минерального состава.

В качестве примера в табл.2.3 представлены данные по содержанию основных компонентов в некоторых флотационных концентратах.

Таблица 2.3

Состав некоторых золотосодержащих флотоконцентратов

Концентраты	Содержание, %				Содержание Au, г/т
	Fe	S _s	As	Sb	
1	9,4	11,6	0,9	0,8	35,2
2	38,2	39,2	1,7	0,3	118,3
3	23,3	32,6	9,6	-	27,1
4	18,2	18,1	0,9	2,2	15,6
5	7,5	14,3	0,8	15,6	30,2

На рис.2.7 приведены зависимости по влиянию температуры на степень десульфуризации флотоконцентратов при их окислительном обжиге.

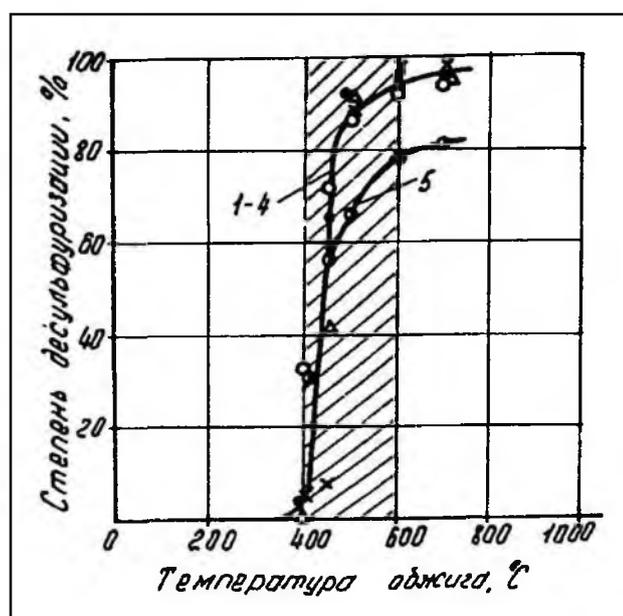


Рис.2.7. Влияние температуры на степень десульфуризации концентратов при обжиге:

1 – 5 номера концентратов по табл.2.3.

На рис.2.8 представлены зависимости по влиянию температуры обжига на извлечение золота из огарков методом цианирования.

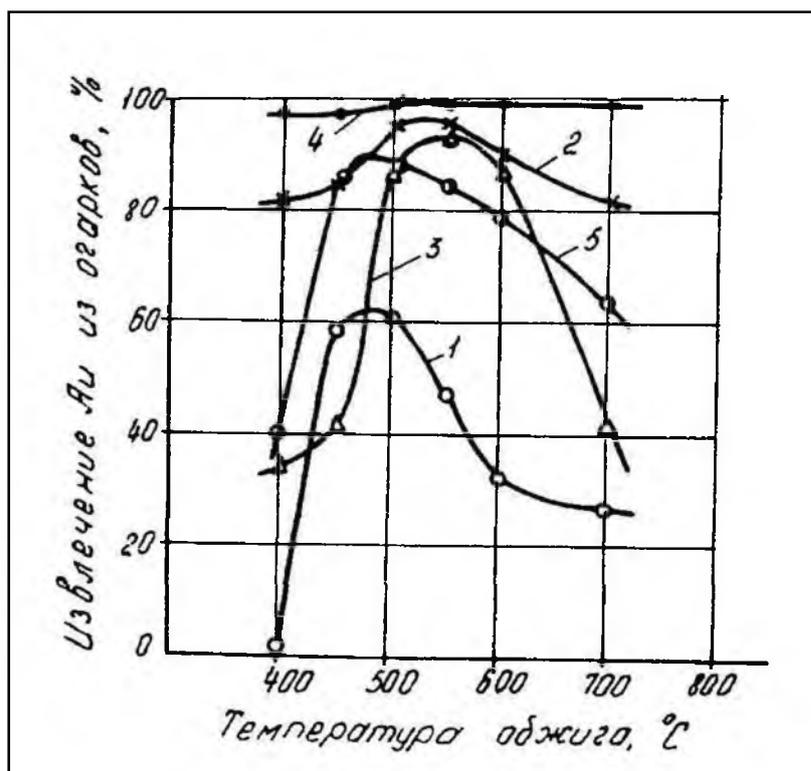


Рис.2.8. Влияние температуры обжига на извлечение золота из огарков методом цианирования: 1 – 5 номера концентратов по табл.2.3.

Анализ представленных на рис.2.7 и 2.8 зависимостей показывает на отсутствие пропорциональной зависимости между извлечением золота из огарка и степенью десульфуризации концентратов при обжиге. В интервале температур 400 – 700⁰С степень десульфуризации планомерно возрастает с увеличением температуры обжига, в то время как извлечение золота при цианировании огарков изменяется в зависимости от температуры по сложным кривым с более или менее выраженным максимумом в области температур 450 – 600⁰С.

Обращает на себя внимание тот факт, что количество нецианируемого золота в огарках с увеличением температуры обжига выше определённого предела увеличивается (извлечение Au снижается). Это объясняется тем, что в процессе окислительного обжига концентратов, наряду с термохимическим вскрытием золотосодержащих сульфидов, протекает обратный процесс депрессии золота рудными компонентами огарков, величина и характер которой зависит от вещественного состава концентратов и принятой температуре обжига.

2.3. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге арсенопирита

Поведение арсенопирита FeAsS при окислительном обжиге во многом аналогично поведению пирита. В атмосфере инертного газа арсенопирит, так же, как и FeS₂, диссоциирует с образованием газообразного металлического мышьяка и твёрдого остатка, близкого по составу к моносульфату железа. Реакция термической диссоциации FeAsS может быть представлена в виде



На рис.2.9 представлены зависимости по термической диссоциации арсенопирита.

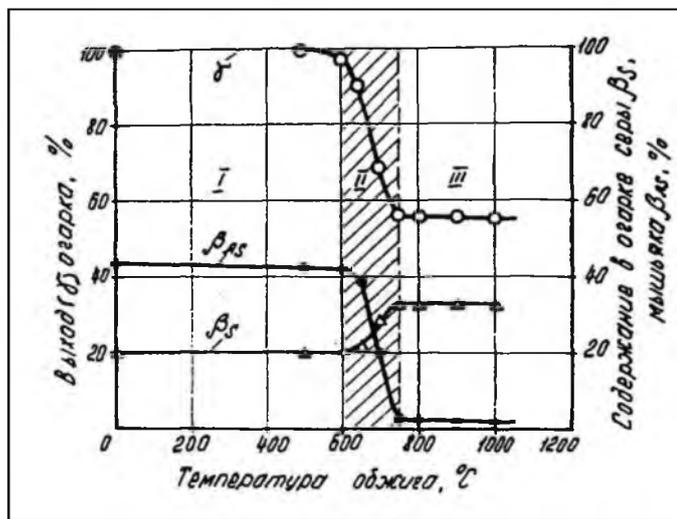
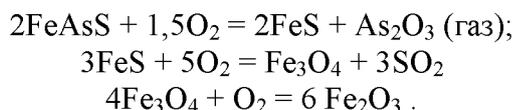


Рис.2.9. Температурные зоны диссоциации арсенопирита:
 I – зона арсенопирита; II – переходная зона; III- зона моносульфида железа.

Область наиболее интенсивной диссоциации арсенопирита характеризуется интервалом температур 600 – 700⁰С. Процессы термической диссоциации пирита и арсенопирита протекают примерно по одинаковым зависимостям. Эти процессы отличаются лишь тем, что при диссоциации FeS₂ образуются пирротины с переменным атомным отношением серы к железу, а при диссоциации FeAsS образуется моносульфид железа.

При окислительном обжиге интенсивное окисление арсенопирита начинается примерно при 450⁰С (рис.2.10) и протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов пирротина и магнетита:



Суммарную реакцию окисления арсенопирита можно представить в виде:

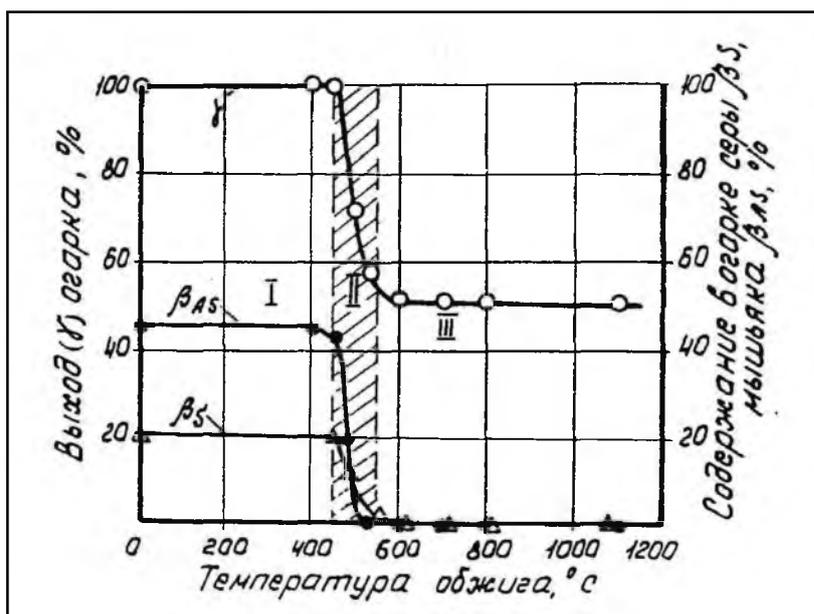


Рис.2.10. Температурные зоны окисления арсенопирита:
 I – зона арсенопирита; II – переходная зона; III - зона гематита.

Конечным твёрдым продуктом окисления арсенопирита является гематит Fe_2O_3 , образование которого происходит по схеме: $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Эта схема аналогична схеме окислительного обжига пирита.

Продукты окислительного обжига арсенопирита, полученные при температурах 480 – 700⁰С, отличаются ярко выраженными ферромагнитными свойствами, что подтверждает наличие в этих продуктах магнетита Fe_3O_4 .

Одной из существенных особенностей процесса обжига арсенопирита является образование огарков с менее развитой микропористостью по сравнению с аналогичными продуктами окисления пирита.

Другой особенностью окислительного обжига FeAsS является то, что из трёх основных составляющих арсенопирита (мышьяк, сера, железо) наибольшим сродством к кислороду в условиях окислительного обжига обладает мышьяк. Поэтому окисление мышьяка при обжиге происходит в первую очередь.

Последовательность окисления мышьяка и серы особенно чётко проявляется в условиях ограниченного доступа воздуха. При проведении обжига концентратов в слабоокислительной атмосфере можно добиться практически полного удаления мышьяка в газовую фазу в виде As_2O_3 , сохранив основное количество серы в огарке. На второй стадии обжига в условиях избытка кислорода можно добиться получение огарка с минимальным содержанием сульфидной серы. Это обстоятельство широко используется технологами при обжиге сульфидных мышьяксодержащих золотых руд и концентратов.

Образующийся триоксид мышьяка обладает высокой летучестью. При 457⁰С упругость паров As_2O_3 равна 760 мм. рт. ст. Поэтому мышьяк, окисленный до As_2O_3 , переходит в газовую фазу.

При избытке кислорода триоксид мышьяка может окислиться до пентоксида:



В зависимости от условий обжига As_2O_5 может оставаться в огарке в неизменном состоянии или вступать во взаимодействие с оксидами железа, образуя арсенаты железа: $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)$ и FeAsO_4 . Присутствие в огарке скородита FeAsO_4 приводит к образованию плёнок на поверхности золотин, что затрудняет их растворение при цианировании и требует предварительной обработки огарка крепким раствором NaOH при нагревании. С этой точки зрения мышьяк должен быть максимально переведён в газовую фазу, что достигается проведением обжига в слабоокислительной среде на первой стадии.

Примерно аналогичный эффект достигается и при одностадийном обжиге, если при этом использовать принцип противотока, т.е. движение материала навстречу обжиговым газам. В этом случае концентрат, содержащий арсенопирит, в первый период обжига будет контактировать с газами, содержащими невысокую концентрацию кислорода. Следовательно, в этот период будет в основном удаляться мышьяк. По мере дальнейшего движения материала в печи он станет контактировать с газом, всё более обогащённым кислородом. В этот период обжига будет удаляться сульфидная сера. Принцип противотока используют при осуществлении обжига во вращающихся и подовых печах (глава 2.7.1).

Безусловного интереса заслуживают данные исследований по обжигу арсенопирита во флотоконцентратах завода Фэйрвью (ЮАР), полученные с помощью Au^{197} мёссбауэровской спектроскопии. Показано, что при обжиге арсенопиритного концентрата происходит трансформация химически связанного золота в элементарное. Это превращение происходит одновременно с разложением FeAsS и способствует увеличению извлечения золота при последующем цианировании. Исследователями сделан вывод, что в данном случае упорность руды определяется не капсулированием мелких дискретных частиц золота в матрице FeAsS , а его химическим связыванием. Для проведения анализов образцы отбирались из специальных отверстий, расположенных вдоль корпуса обжиговой печи. Результаты спектроскопии сравнивались с данными минералогического анализа и показателями цианирования. На рис.2.11 приведены данные по сравнительным анализам, характеризующим формы нахождения золота в арсенопиритном концентрате завода Фэйрвью (ЮАР) при обжиге.

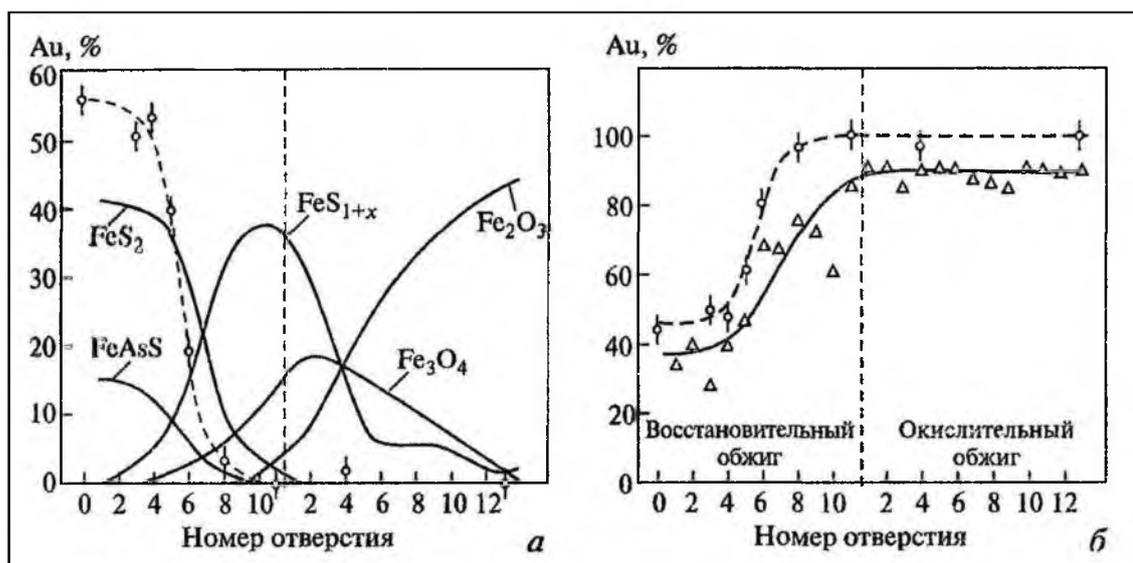


Рис.2.11. Данные по сравнительным анализам, характеризующим формы нахождения золота в арсенипиритном концентрате завода Фэйрвью (ЮАР) при обжиге:

- а – данные анализа золота в неметаллической форме, %: спектроскопического анализа (пунктирная линия) и минералогического анализа (сплошная линия);
- б - данные спектроскопического анализа металлического золота (%) (пунктирная линия) и количество цианируемого золота (%) (сплошная линия).

Из рис.2.11 (б) видна качественная корреляция между количеством металлического золота (%), определённого мёссбауэровской спектроскопией, и количеством цианируемого золота. Из рис.2.11 (а) видно, что конверсия состояния золота соответствует периоду, когда в результате обжига диспропорционируют FeAsS и FeS₂. Последующие переходы пирротин → магнетит → гематит на состояние золота не влияют.

Одним из существенных недостатков окислительного обжига арсенипиритных концентратов является выделение в газовую фазу мышьяка в виде As₂O₃, что предполагает сложную и дорогостоящую систему очистки обжиговых газов. С целью сохранения основной массы мышьяка в огарке предложен *арсенатизирующий* обжиг, сущность которого заключается в том, что в обжигаемый концентрат, содержащий арсенипирит, добавляют соду, известь или соединения железа, в количестве, необходимом для связывания мышьяка в нелетучие соединения: Na₃AsO₄, Ca₃(AsO₄)₂, FeAsO₄.

Наиболее привлекательным является «известковый» вариант арсенатизирующего обжига, протекающий по реакции



По данному варианту флотоконцентрат, содержащий арсенипирит, смешивают с CaO или Ca(OH)₂ и подвергают окислительному обжигу при температуре 550 – 650⁰С. В процессе обжига более 90 % мышьяка связывается в прочный и нерастворимый в воде арсенат кальция. Процесс протекает достаточно быстро в автогенном режиме. При цианировании огарка обеспечивается высокое извлечение золота. Обжиг рекомендуется производить в трубчатой вращающейся печи.

По другому варианту арсенатизирующий обжиг упорных золотосодержащих руд, содержащих сульфидную серу и органический углерод ведут с добавками соединений железа в количестве, достаточном для связывания мышьяка в нелетучие арсенаты железа (более 3,5 молей Fe на 1 моль As). Обжиг ведут в атмосфере, обогащённой кислородом (25-65% об. O₂) при температуре 475 – 600⁰С. Охлаждённый огарок подвергают цианированию.

В табл.2.4 приведены результаты по обжигу и последующему извлечению золота из сульфидных концентратов одного из месторождений Ганы.

Результаты по обжигу сульфидного концентрата и сорбционному цианированию огарка.

Состав пробы, %: S_s – 15,9; As – 1,29; $C_{орг}$ – 9,4; Au – 32,6 г/т.

Обжиг	Выход огарка, %	Содержание в огарке, %				Au (г/т) в хвостах цианирования	E, %
		S_s	As	$C_{орг}$	Au (г/т)		
Без добавок	85	0,4	0,8	0,9	38,6	11,6	69,9
С добавкой CaO 40г/кг	87	0,2	1,5	0,6	37,5	10,0	73,3

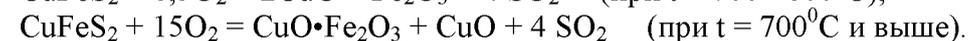
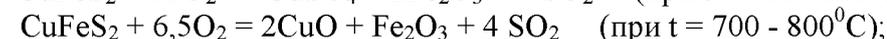
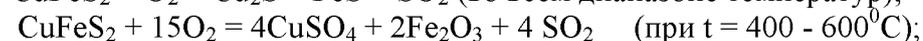
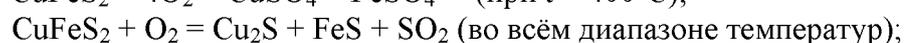
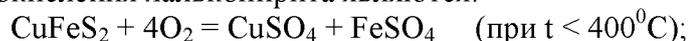
Как видно из результатов табл.2.4, проведение обжига концентрата в арсенатирующем режиме обеспечивает практически полное связывание мышьяка в нелетучие соединения – он практически полностью остаётся в огарке. При этом извлечение золота из огарка при цианировании несколько увеличивается.

2.4. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге халькопирита

Халькопирит ($CuFeS_2$) относится к сложным сульфидам и может подвергаться термической диссоциации только при определённых условиях. При температурах обжига $400 - 600^{\circ}C$ упругость паров серы при диссоциации халькопирита очень невелика (при $t = 400^{\circ}C$, упругость паров серы $lgP_s = - 8,6$ мм рт. ст.). Только при температурах $800 - 1000^{\circ}C$ и выше упругость диссоциации паров серы становится заметной.

В присутствии окислителей процесс термического разложения халькопирита резко интенсифицируется. При этом характер и направление процесса существенно зависят от температуры обжига и концентрации кислорода в газовой фазе.

Основными реакциями окисления халькопирита являются:



Все медьсодержащие продукты обжига (за исключением ферритов) хорошо растворяются в цианидах, а некоторые ($CuSO_4$) - и в воде (глава 2.2).

Выделяющееся в условиях обжига тепло вполне обеспечивает самопроизвольное протекание процесса. Обжиг медных концентратов является ещё одним примером использования в цветной металлургии автогенных процессов.

В пирометаллургии меди окислительный обжиг ставит своей основной целью предварительное частичное удаление серы за счёт перевода части сульфидов железа в форму шлакуемых при последующих плавках оксидов. Это позволяет при плавке высокосернистых, бедных по содержанию меди руд или концентратов получить штейны, содержащие более 25-30% меди. Одновременно с этим при окислительном обжиге решаются задачи получения диоксида серы SO_2 , пригодного для получения серной кислоты, перемешивания компонентов шихты и её хорошей термической подготовки.

Медная шихта, поступающая в обжиговые печи, состоит из концентратов, измельчённых флюсов и оборотной пыли. Состав шихты для обжига должен удовлетворять требованиям последующей после обжига плавки на штейн и определяться металлургическим расчётом.

Окислительный обжиг медных концентратов проводят при $750 - 900^{\circ}C$. При этих температурах окисление сульфидов протекает преимущественно с образованием оксидов по реакции



Верхний предел температуры ограничен температурой начала плавления отдельных сульфидов и их более легкоплавких эвтектик, что может привести к спеканию мелких частиц шихты и что недопустимо перед плавками в отражательных и руднотермических печах. Основными

элементарными стадиями процесса окислительного обжига являются нагрев и сушка шихты, термическое разложение высших сульфидов, воспламенение и горение сульфидов.

После удаления влаги и нагрева материалов шихты до температуры 350 – 400⁰С почти одновременно начинается процесс термической диссоциации высших сульфидов и их воспламенение. Выделяющаяся при этом парообразная сера сгорает в окислительной атмосфере до SO₂.

Окисление сульфидов начинается с их воспламенения. Под температурой воспламенения подразумевают температуру, при которой количество выделяющейся теплоты становится достаточным для начала интенсивного горения всей массы обжигаемого сульфидного материала.

Температуры воспламенения отдельных сульфидов, составляющих шихту, существенно различаются. Наиболее легко воспламеняется пирит, халькопирит и халькозин. При крупности зерна примерно 100 мкм они соответственно воспламеняются при 325, 360 и 430⁰С.

При обжиге медных концентратов преимущественно окисляются сульфиды, содержащие железо, так как оно по сравнению с медью имеет большее сродство к кислороду. Основные сульфидные минералы, в частности пирит и халькопирит, могут начать гореть при температурах, ниже начала их разложения. Этому способствует сильно окислительная атмосфера в обжиговых печах и достаточная для их воспламенения температура.

Продуктами окислительного обжига медных концентратов являются огарок (обожжённый концентрат), пыль и газы. Огарок в отличие от исходного концентрата наряду с неокислившимися сульфидами содержит оксиды и сульфаты меди. Например, после обжига медно – цинкового концентрата в огарке присутствуют Cu₂S, FeS, ZnS, Fe₂O₃, ZnO, Cu₂O, а также сульфаты меди, цинка и железа.

2.5. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге сфалерита

Обжиг – важная операция процесса извлечения цинка из рудных концентратов. В результате обжига из ZnS образуется оксид цинка, ZnO, который хорошо растворим в разбавленной серной кислоте (глава 3.5 Полнота обжига сфалерита в значительной мере определяет степень извлечения цинка из концентратов в товарную продукцию.

Наиболее достоверный режим окисления сфалерита при последовательном повышении температур следующий:

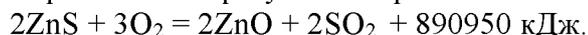
1. Первым продуктом окисления ZnS является сульфат цинка



2. Сульфат цинка заметно реагирует с сульфидом уже при температурах 350 – 400⁰С и даёт начало образованию ZnO.

3. При повышенных температурах обжига сульфат цинка подвергается термической диссоциации с образованием основного сульфата ZnO·2ZnSO₄ (температура 600⁰С) и оксид цинка (температура 740⁰С).

4. Образование оксида может протекать и в результате прямого окисления ZnS по реакции:



Эта реакция интенсифицируется при увеличении температуры обжига до 900⁰С и выше.

5. Оксид цинка при определённой концентрации SO₂ в газовой фазе может сульфатизироваться при температурах ниже 700⁰С и давать сульфаты вторичной формации.

Таким образом, регулируя соответствующим образом условия окислительного обжига ZnS, можно перевести цинк в оксидную или сульфатную форму.

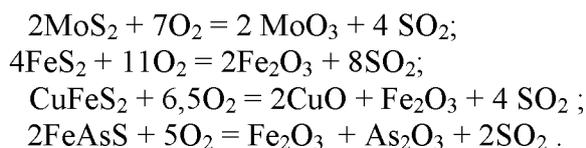
В реальных процессах обжига цинковых концентратов, протекающих при температуре 940 – 980⁰С, реакция получения ZnSO₄ не получает широкого развития. Вместе с тем образование небольшого количества сульфата цинка позволяет компенсировать расход серной кислоты на последующей операции сернокислотного выщелачивания цинкового огарка. Экзотермичность протекающих реакций с избытком обеспечивает автогенность процесса обжига сфалерита.

В процессе обжига возможно образование некоторого количества силиката ZnO·SiO₂ и феррита цинка ZnO·Fe₂O₃. Присутствие в огарке этих соединений нежелательно. Силикат цинка из-за своей неустойчивости осложняет сгущение пульпы после выщелачивания вследствие образования студенистой массы коллоидной кремнекислоты. Феррит цинка практически нерастворим в слабых растворах серной кислоты.

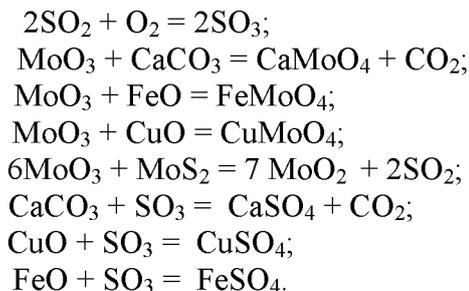
2.6. Окислительно-восстановительные процессы при обжиге молибденита

Обжиг молибденита (MoS_2) – очень важная операция в технологии извлечения молибдена из рудных концентратов. В результате обжига из MoS_2 образуется трёхокись молибдена (MoO_3), хорошо растворимая в растворах щелочей, соды и аммиака (глава 3.4). Полнота обжига в значительной мере определяет степень извлечения молибдена из концентратов в товарные химические соединения и качество последних.

Рассмотрим реакции обжига молибденитовых концентратов, в которых находятся помимо молибденита MoS_2 , также пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , арсенопирит FeAsS , кальцит CaCO_3 , кварц SiO_2 , апатит, небольшое количество алюмосиликатов и др. При обжиге протекают следующие первичные реакции:



Из вторичных процессов, имеющих существенное значение для последующего извлечения и очистки молибдена, отметим следующие:



Молибдаты образуются как в твёрдой фазе, так и с участием газообразной MoO_3 .

Образование молибдатов кальция, железа и меди, устойчивых в условиях обжига концентрата, а также MoO_2 подтверждено рентгеновским и фазовым химическим анализом огарков. Образованию SO_3 содействует каталитическое действие окислов тяжёлых металлов. Реакции SO_3 с окислами металлов дают сульфаты. Из образующихся сульфатов только CaSO_4 вполне устойчив при температуре обжига (разлагается выше 1000°C , рис.2.12). Молибдаты меди и свинца образуют с MoO_3 низкоплавкие эвтектики, при застывании дающие плотные корочки, которые цементируют частицы огарка и недообожжённого концентрата, ухудшая условия доступа кислорода к частицам MoS_2 . Молибдаты меди, никеля, железа (II) и цинка хотя и устойчивы при температурах обжига, но разлагаются в растворах аммиака и соды.

На образование молибдатов оказывает влияние температура обжига, условия перемешивания и размеры частиц всех составляющих концентрата и продуктов обжига. Реакции MoO_3 с CaO , CaCO_3 и CaSO_4 начинаются соответственно при 400 , 300 и 650°C .

Для получения ферромolibдена недопустимо образование значительного количества сульфата кальция, устойчивого вплоть до температур восстановительного процесса выплавки ферромolibдена. При этом CaSO_4 восстанавливается, и сера переходит в ферросплав. Другие сульфаты при нагреве с подшихтованной при получении ферросплавов окисью кальция также образуют сульфат кальция.

Обжиг молибденового концентрата, начавшись от внешнего источника тепла (зажигание), протекает далее самопроизвольно с большим тепловыделением. Если обжиг происходит без перемешивания, то во внутренних зонах слоя концентрата на поду легко перегревается материал. В присутствии окислов металлов из мышьяковистых минералов могут образовываться As_2O_3 и As_2O_5 . Фосфат кальция, силикаты и алюмосиликаты при обжиге не изменяются, но в зонах более высоких температур могут протекать твёрдофазные реакции с их участием.

Образование CaMoO_4 , MoO_2 и Pb MoO_4 особенно нежелательно в том случае, когда дальнейшая переработка огарка предусматривает выщелачивание его раствором аммиака, в котором они не разлагаются. Поэтому обжигают в таких условиях, чтобы максимально исключить образование MoO_2 и твёрдофазные реакции MoO_3 с окислами, карбонатами, уменьшая соприкосновение твёрдых частиц между собой и облегчая доступ кислорода в слой концентрата. Температура обжига не должна быть выше $550 - 600^\circ\text{C}$. Это уменьшает потери MoO_3 за счёт его возгонки, а также вероятность реакций образования MoO_2 и молибдатов за счёт газообразного MoO_3 . Парциальное давление MoO_3 при 660°C равно $0,05$ мм рт. ст., при 700°C – $0,6$ мм рт. ст. Промывка концентратов слабой кислотой перед обжигом снижает содержание карбоната и фосфата кальция. Промывкой огарка водой после обжига отмывают сульфат меди и щелочные металлы. Но и то и другое вызывает некоторые потери молибдена.

При обжиге концентратов ниже 550°C в огарке остаётся значительное количество сульфидов.

В процессе обжига молибденитовых концентратов с большим содержанием меди огарок заметно спекается при температуре более низкой, чем в случае обжига безмедистых концентратов. Это связано с образованием при 560°C эвтектики: $15-16\% \text{CuO} + 85-84\% \text{MoO}_3$.

При более низкой температуре возможно окисление сульфидов и арсенидов с образованием сульфатов и арсенатов. В присутствии сульфидов устойчивость сульфатов понижается. Относительно невысокая температура обжига молибденита ($500 - 600^\circ\text{C}$) способствует большому содержанию сульфатов в огарке. На рис.2.12 показана зависимость давления диссоциации сульфатов от температуры.

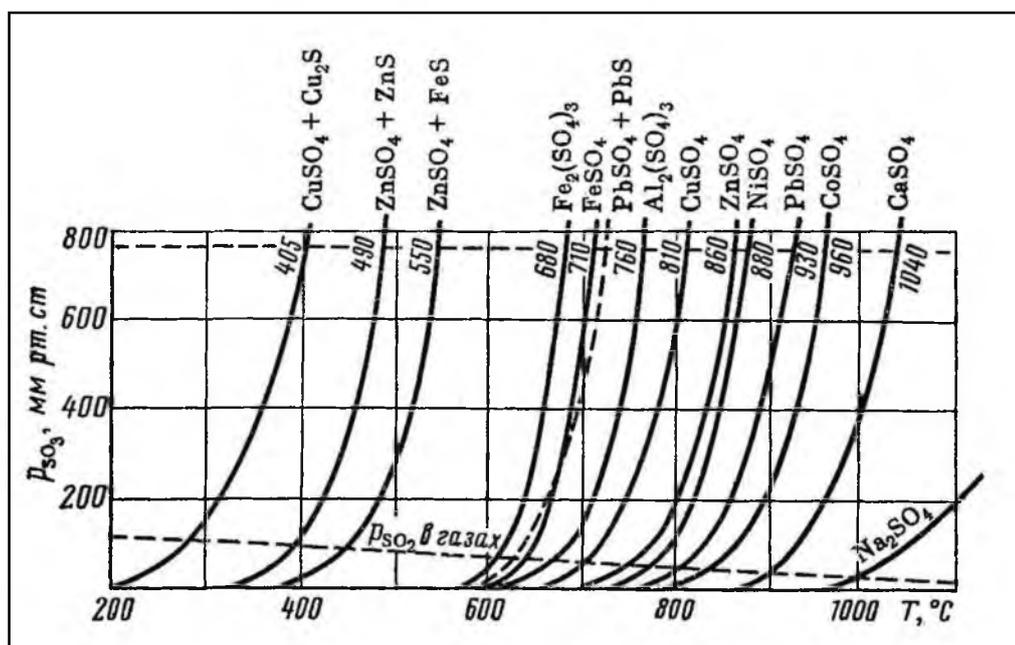
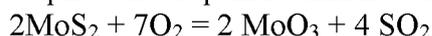


Рис.2.12. Зависимость давления диссоциации сульфатов от температуры.

Окисление MoS_2 протекает необратимо при любой концентрации кислорода в газовой фазе и с большим тепловым эффектом. Изобарно – изотермический потенциал реакции



при температуре обжига 600°C и константа равновесия велики: $\Delta G = - 891,6$ кДж ($- 213,3$ ккал); $K_p = P_{\text{SO}_2}/P_{\text{O}_2} = 10^{53}$.

Температурная зависимость изобарно – изотермического потенциала (в кал) выражается зависимостью:

$$\Delta G = - 265180 - 8,125 \cdot \lg T + 83,35T.$$

Реакция протекает при температуре выше 250°C . Окисление MoS_2 в интервале $400 - 600^\circ\text{C}$ протекает до MoO_3 без промежуточных окислов, так как скорость реакции образования MoO_3 выше скорости образования MoO_2 и других низших окислов. Такие окислы молибдена как MoO_2 и Mo_4O_{11} всё же образуются за счёт вторичной реакции на контакте MoO_3 с поверхностью ещё

неокислившегося MoS_2 . Образованию MoO_2 способствует спекание частиц концентрата и плохое перемешивание, ухудшающее доступ кислорода к частицам MoS_2 .

Скорость реакции окисления MoS_2 резко возрастает выше 550°C , что связано с образованием газовой фазы MoO_3 . При 700°C реакция практически заканчивается за 10 мин. При более низкой температуре в продуктах реакции содержится Mo_4O_{11} . При обжиге до 500°C продукт окисления MoS_2 состоит только из MoO_3 .

Температура начала окисления молибденита при размере зёрен $0,063$ мм составляет 207°C , а при размере зёрен $0,2 - 0,35$ мм – 300°C . Скорость окисления MoS_2 зависит от температуры обжига прежде всего потому, что последняя влияет на характер и состав оболочки, образующейся на поверхности окисления частицы MoS_2 . При 400°C образуется плотная оболочка, создающая чисто диффузионный режим процесса окисления. Режим процесса при 500°C носит переходный характер. Около 600°C образуется рыхлая оболочка MoO_3 , не оказывающая диффузионного сопротивления проникновению кислорода к поверхности MoS_2 , что создаёт кинетический режим процесса. Но при этой температуре уже возможно образование MoO_2 на поверхности частиц MoS_2 .

Диффузионное сопротивление оболочки MoO_3 заметно сказывается лишь при толщине её $0,1-0,2$ мм. Так как все частицы флотационных концентратов меньше $0,1$ мм, то окисление молибденита в концентрате протекает в кинетической области.

2.7. Аппаратурное оформление процессов обжига

2.7.1. Трубчатые вращающиеся печи

Для проведения процессов обжига используют трубчатую вращающуюся печь с прямым нагревом (рис.2.13). Корпус такой печи частично или по всей длине футеруют огнеупорным кирпичом, чтобы предотвратить нагрев стали. Питание производится через верхний конец обжиговой печи. Огарок выгружается из нижнего конца печи.

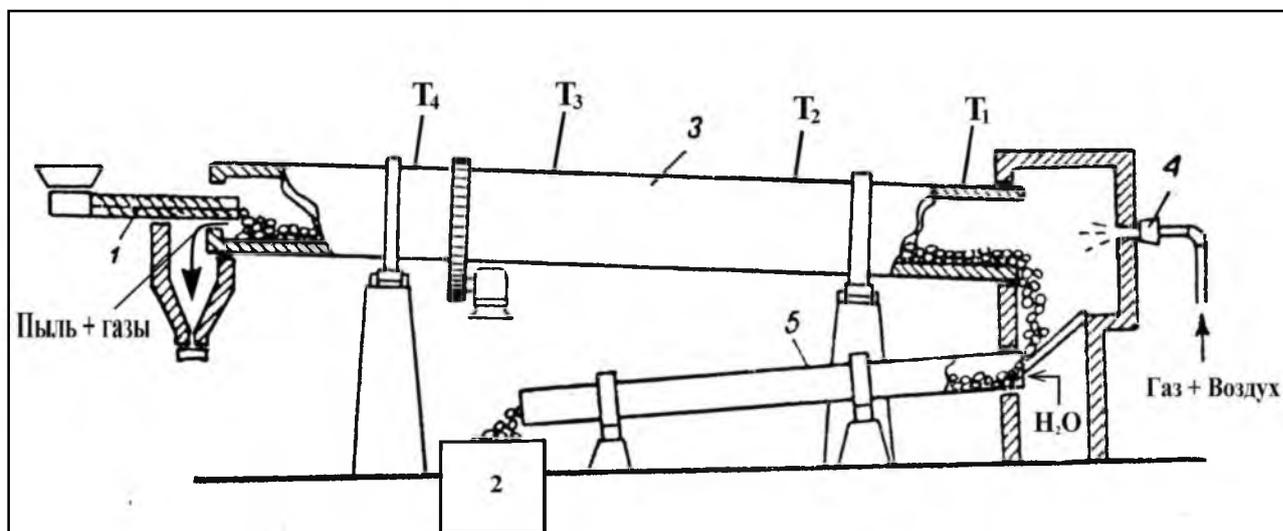


Рис.2.13. Схема трубчатой вращающейся обжиговой печи:

1 – шнек – питатель; 2 - репульпатор огарка; 3 – печь; 4 – горелка; 5 - жёлоб для разгрузки огарка;
 $T_1 - T_4$ – термопары.

Современные вращающиеся обжиговые печи представляют собой полностью сварные конструкции (рис.2.14). Бандажи и опорные ролики чаще всего изготавливают из кованной или литой стали. Зубчатый венец имеет простую геликоидальную или цилиндрическую (прямозубую) резьбу. Отдельные электродвигатели достигают мощности 150 кВт.

Наклон обжиговых печей находится в пределах от 20 до 60 мм/м. Скорость вращения печи также различна – от 0,9 до 38 м/мин.

Чтобы избежать загрязнения окружающей среды, отходящие газы направляют на газоочистку. В качестве оборудования для газоочистки используют пылесадительные камеры, циклоны, скрубберы и электрофильтры. На рис.2.14 представлена схема обжиговой трубчатой вращающейся печи с переходной пылесадительной камерой (8) и батареей циклонных пылеуловителей (9).

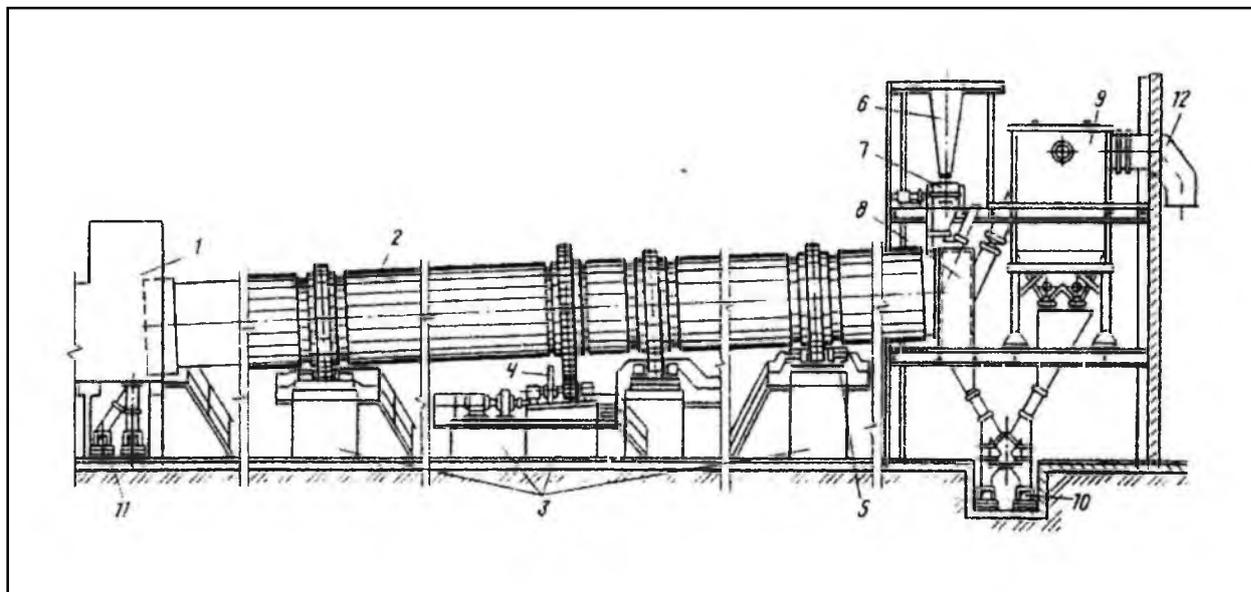


Рис.2.14. Схема трубчатой вращающейся обжиговой печи с системой газоочистки:
1 – топка; 2 – корпус печи; 3 – фундамент; 4 – привод; 5 – опоры; 6- бункер шихты; 7 – питатель; 8 – переходная пылесадительная камера; 9 – циклонный пылеуловитель; 10,11 – транспортёры; 12 – газоход.

Если извлечённая пыль является ценным материалом, её снова вводят в печь.

Сжигание топлива может производиться на том или другом конце печи, в зависимости от того, как должны двигаться газ и твёрдая фаза – прямотоком или противотоком. Печь и топочная камера (камера горения) обычно имеют открытые концы, каждый из которых совпадает с зазором, закрытым скользящим затвором (рис.2.15).

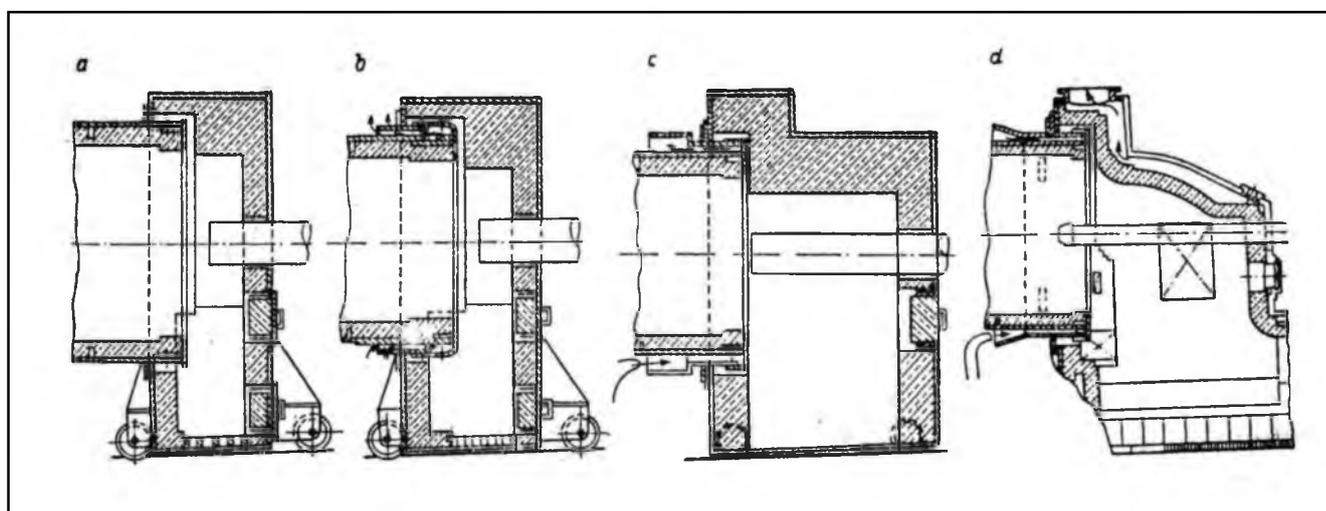


Рис.2.15. Топочные камеры обжиговых печей.

а – простая топочная камера; б – высокотемпературная топка; с – топка с увеличенным подводом воздуха для горения; д – топка с охлаждением.

Загрузочный конец вращающейся обжиговой печи частично закрыт кольцеобразной загрузочной камерой, которая задерживает обратный поток твёрдой фазы. На загрузочном конце делают кольцевую перегородку. При низких температурах используют сегментные кольца из сплавов железа. Для высокотемпературных процессов применяют или сегментные стальные кольца, или на концах печи организуют воздушное охлаждение (в последнем случае срок службы печи увеличивается).

Существенное значение для регулирования и экономичности обжиговых печей имеет их герметичность по отношению к наружному воздуху. Уплотнения (воздушные затворы) уменьшают подсос воздуха, а некоторые конструкции полностью препятствуют проникновению наружного воздуха в аппарат. Простейшее воздушное уплотнение представляет собой плавающее кольцо Т-образного сечения, смонтированное из специальной прокладки вокруг загрузочного конца печи, который свободно вдвигается в пространство кожуха печи. Тонкая часть Т-образного кольца входит внутрь пластин запорного кольца. На рис.2.16 показаны два типа воздушных затворов.

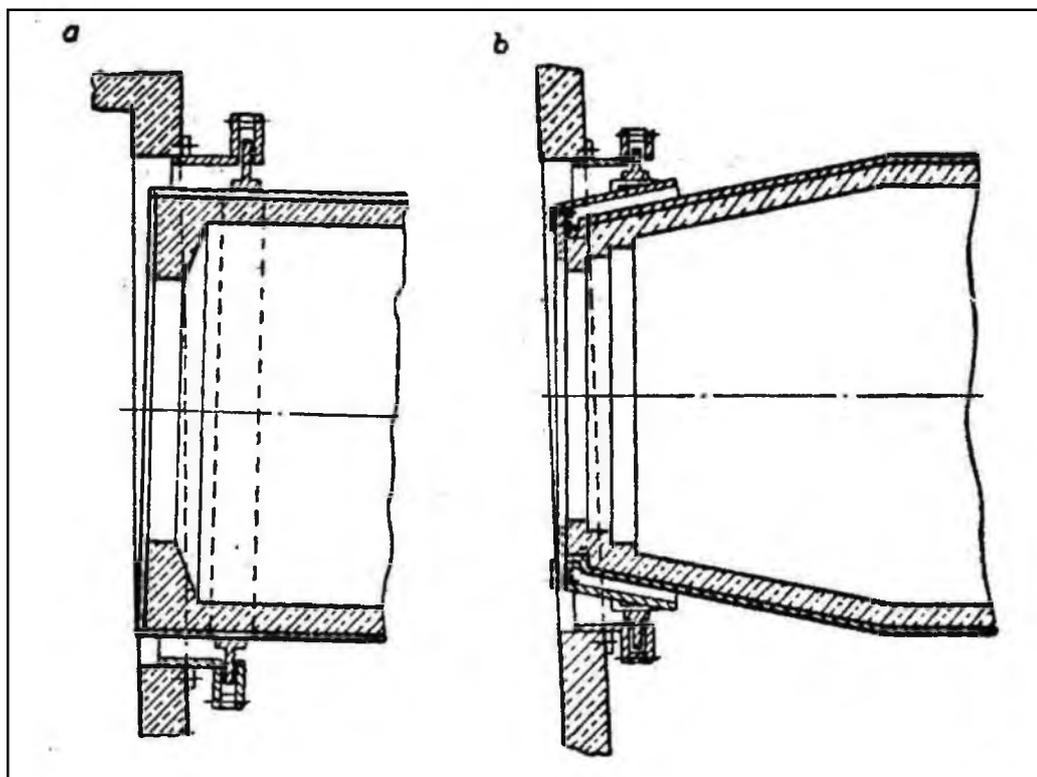


Рис.2.16. Уплотнения обжиговых печей:

а – простое воздушное уплотнение плавающего типа для загрузочного конца печи; б – уплотнение плавающего типа для суживающегося загрузочного конца печи с воздушным охлаждением.

Уплотнение плавающего типа на разгрузочном конце состоит из кругового барьера, который держится на поверхности трущейся прокладки и может передвигаться, обеспечивая необходимое пространство между воздушным затвором и топкой. Плавающее кольцо и закреплённые части этих уплотнений могут снабжаться сменными трущимися поверхностями.

На загрузочном конце вращающихся обжиговых печей иногда устанавливают висящие цепи (рис.2.17). Установка цепей способствует более высокой теплоотдаче за счёт прямого соприкосновения материала с цепями. При использовании цепей материал часто образует неправильной формы гранулы, которые движутся дальше по печи, улучшая теплоотдачу и уменьшая потери материала за счёт уноса пыли.

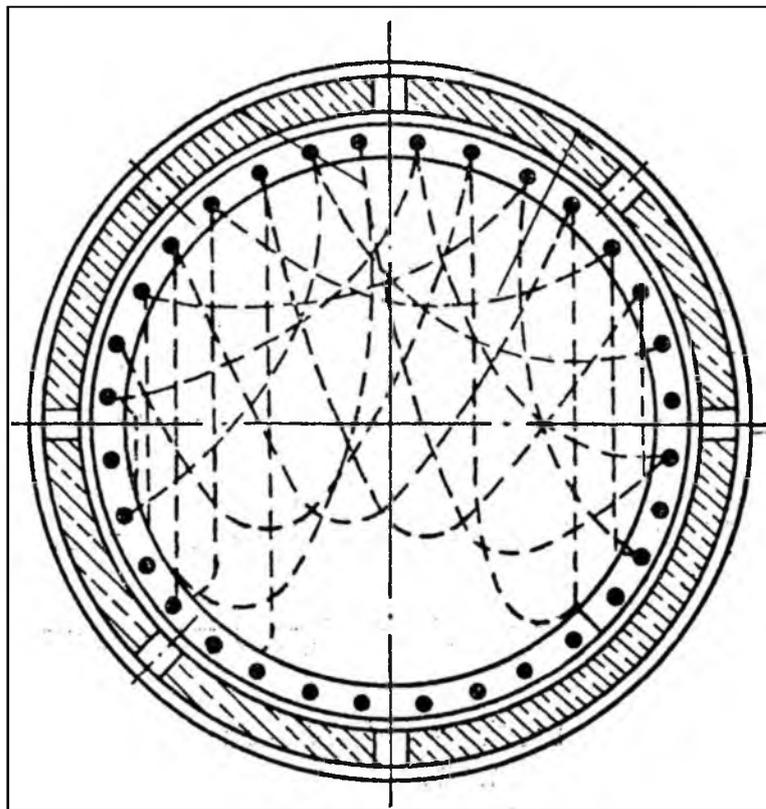


Рис.2.17. Установка цепей в печи.

Для обжиговых печей рекомендуется следующая эмпирическая формула для определения коэффициента теплопередачи при конвекции от газа к футеровке:

$$K = 23,8G^{0,67},$$

где K – коэффициент теплопередачи, Вт/м²•град;

G – массовая скорость потока воздуха, кг/м²•сек.

Обычно при загрузке сухим материалом в обжиговой печи имеются три зоны нагрева, а при загрузке влажным материалом – четыре:

- 1) зона сушки – влага из материала удаляется на загрузочном конце;
- 2) зона нагрева – загруженный материал нагревается до температуры реакции, например до температуры окисления сульфидов;
- 3) реакционная зона – загруженный материал обжигается, разлагается, окисляется и т.д.;
- 4) зона выдержки – обработанный материал «выдерживается» при определённой температуре перед выгрузкой.

Скорость теплопередачи в каждой зоне различна.

Сокращённая оценка производительности печей может быть произведена по формуле:

$$Q_{\Pi} = kLD^2/3,$$

где Q_{Π} – производительность печи, т продукта/сутки;

L – длина печи, м;

D – диаметр печи, м;

k – коэффициент, зависящий от свойств загруженного материала.

Если необходимо увеличить производительность существующей обжиговой установки, то можно рекомендовать следующие изменения режима её работы:

- 1) увеличить объём загружаемого в печь материала;
- 2) повысить температуру и количество дымовых газов;
- 3) уменьшить избыток воздуха, необходимого для горения;
- 4) увеличить скорость вращения печи;
- 5) установить кольцевые перемычки в промежуточной и разгрузочной секциях печи;

- 6) уменьшить начальную влажность обжигаемого материала;
- 7) повысить температуру исходного материала;
- 8) установить цепи, лопасти или другие внутренние элементы на загрузочном конце печи;
- 9) ввести предварительный подогрев воздуха, необходимого для горения;
- 10) уменьшить подсос холодного воздуха внутрь горячего конца печи;
- 11) усилить тягу, увеличив высоту дымовой трубы или разрежение на отсасывающих вентиляторах;
- 12) установить приборы для контроля и регулирования печи.

Время прохождения материала во вращающейся обжиговой печи τ (в мин) можно определить по уравнению:

$$\tau = 0,19L/n\Lambda D,$$

где L – длина печи, м;
 D – внутренний диаметр печи, м;
 n – число оборотов печи, об/мин;
 Λ – наклон печи, м/м.

Общая мощность, требуемая для приведения во вращение обжиговой печи, рассчитывается по формуле:

$$N = 0,736 \cdot 10^{-6} n [136y(\sin B)q + 1,4D_6W + 0,74W],$$

где N – требуемая мощность, кВт;
 n – число оборотов печи, об/мин;
 y – расстояние между осевой линией печи и центром тяжести слоя материала, м;
 B – угол естественного откоса материала;
 q – действительная нагрузка материала, кг;
 D_6 – диаметр бандажа (при приближительном расчёте можно принять $D_6 = D + 0,6$), м;
 D – диаметр корпуса печи, м;
 W – общая вращающаяся нагрузка (оборудование + материал), кг.

Для вращения печей используют электродвигатели с высоким пусковым моментом и числом оборотов в 1,33 раза большим, чем максимально необходимое при проведении процесса.

При определении термического к.п.д. важнейшим фактором является длина печи. Аппараты с более высоким отношением длины к диаметру имеют и более высокий к.п.д. Использование цепей в печи повышает термический к.п.д. Значения к.п.д. для обжигowych печей находятся в пределах 45 – 80%.

Если скопление твёрдых частиц, недостаточно однородных по размеру, вращается внутри печи, то вся масса принимает форму полумесяца (рис.2.18).

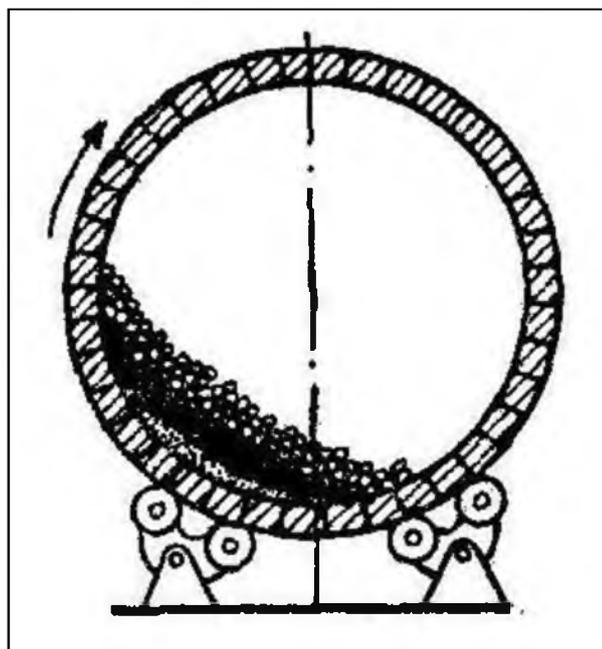


Рис.2.18. Сегрегация частиц по размерам во вращающейся обжиговой печи.

Наиболее мелкие частицы остаются на дне, соприкасаясь с горячей футеровкой. Крупные частицы образуют верхний слой перемешиваемой массы. Тонкие частицы нагреваются при непосредственной теплопередаче от твёрдого вещества (футеровки). Наиболее крупные частицы нагреваются при прямом излучении газа и футеровки и соответствующим образом обжигаются. Частицы промежуточных размеров при полном обороте печи занимают положение прослойки. Сегрегация частиц по размерам отсутствует в том случае, когда исходный материал имеет однородный по размеру частиц состав или перед загрузкой в печь подвергается классификации и рассеву.

Вращающиеся обжиговые печи обычно работают при заполнении корпуса материалом на 3 – 12%.

Характеристика типовых обжиговых печей приведена в табл.2.5.

Таблица 2.5

Характеристика типовых обжиговых печей

Размеры (DxL), м	Число опорных бандажей	Масса печи (без футеровки), т	Мощность электро-двигателя, кВт	Масса футеровки, т
2,4x24	2	95	14,7	59
2,4x61	3	222	29,4	149
2,4x91	5	294	44,2	224
3,0x30	2	150	29,4	94,5
3,0x76	4	358	55,2	237
3,0x91	5	415	75,3	284
3,45x48,5	2	300	55,2	175
3,45x76	4	480	92	274
3,45x107	5	650	110	384
3,45x129	6	725	147	463

2.7.2. Механические подовые печи

Механические многополочные подовые печи широко использовали для обжига руд и концентратов на заводах, построенных до 1946 года, а для обжига флотационного колчедана - до 1953 года.

Обычно многополочная подовая печь (рис.2.19) состоит из нескольких кольцеобразных полок (подов), смонтированных одна над другой. На каждой полке движутся укрепленные на центральном валу гребки – механические мешалки. Питание подают в центр верхней полки. Гребки перемещают загруженный материал к периферии, откуда он падает на следующую полку. Продукт выгружается из нижней части печи. Внутри полый центральный вал охлаждается циркулирующим под напором воздухом.

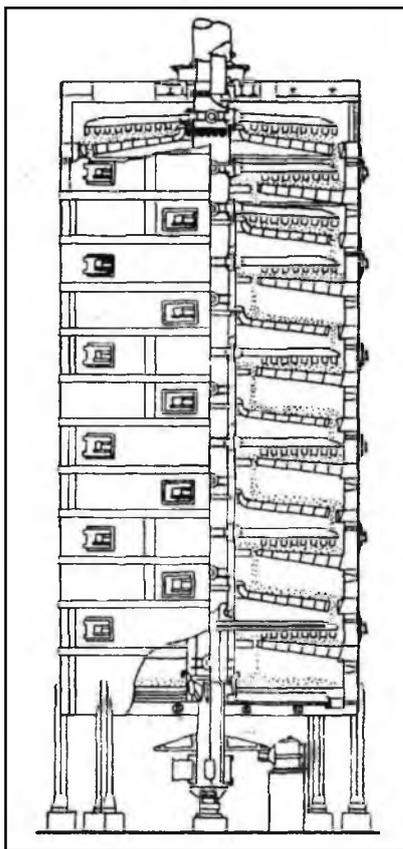


Рис.2.19. Механическая многополочная подовая печь.

Подробнее остановимся на работе подовой печи типа ВХЗ (рис.2.20). Эта печь представляет собой вертикальный стальной цилиндр, футерованный огнеупорной керамикой. Внутри печи выложено семь рабочих подов I – VII и один сушильный под (верхний). Концентрат подаётся ленточным конвейером в бункер, установленный на периферии сушильного пода. При вращении центрального вала лопатки гребков сушильного пода, установленные под углом к оси гребка, передвигают концентрат от периферии к центру печи. В центре сушильного пода установлен питатель для равномерной подачи концентрата на первый рабочий под. Питатель служит также затвором для газа, который отводится из печи через боковой штуцер.

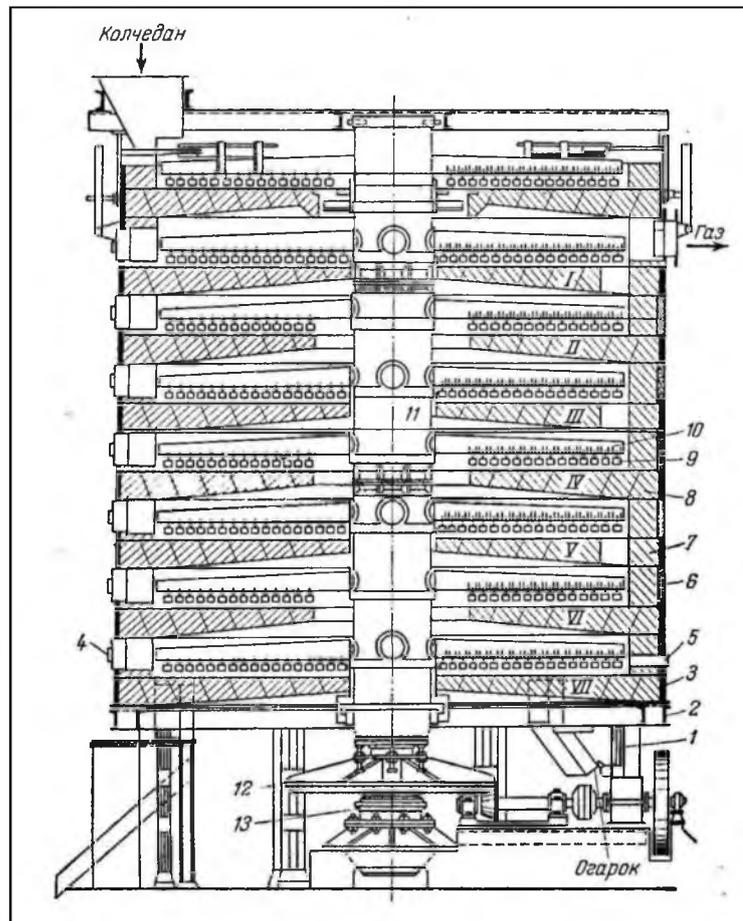


Рис.2.20. Механическая подовая печь ВХЗ:

1- колонна; 2 - кольцо; 3 – кожух; 4 – дверца; 5 – лючок для воздуха; 6 – теплоизоляция; 7 – бетон; 8 – пята свода; 9 – лопатка; 10 – гребки; 11 – вал; 12 – привод; 13 – подпятник; I – VII – рабочие поды.

Лопатками нечётных подов (I, III, V и VII) концентрат передвигается от центра к отверстиям для сыпки, расположенным на периферии, а лопатками чётных подов (II, IV и VI) перемещается от периферии к центру печи, где находятся кольцевые отверстия. Через эти же отверстия снизу вверх противотоком концентрату проходит газ. Огарок высыпается через течку, расположенную на периферии последнего пода VII. Воздух, необходимый для обжига концентрата, подсасывается через лючки, размещённые на периферии печи над подами IV и VII. Центральный вал и гребки рабочих подов охлаждаются воздухом, подаваемым отдельным вентилятором.

Лопатки на гребках изготавливают из жаропрочного чугуна марки ЖЧХ – 2,5. Футеровка и своды печи выполняются или из крупноблочной керамики, либо из жаростойкого бетона. Использование жаростойкого бетона является менее трудоёмкой операцией. Ниже приведён состав футеровочного жаростойкого бетона марки 200 (в %):

- жидкое стекло (плотность 1,8г/см³) ... 16;
- нефелиновый шлам 2;
- тонкомолотый магнезит 23;
- мелкий шамотный наполнитель..... 27;
- крупный шамотный наполнитель..... 32.

Производительность печи рассчитывают по формуле:

$$Q = FU/1000,$$

где Q – производительность печи, т/сутки;

F – площадь рабочих подов, м²;

U – интенсивность печи (в пересчёте на колчедан, содержащий 45% S₈), кг/м²•сутки.

На ряде заводов, где ещё эксплуатируются механические подовые печи, были приняты меры для предупреждения спекания материала при высокой интенсивности обжига. В основном эти меры сводятся к предотвращению возможности повышения температуры на средних подах до

температурных пределов начала спекания. Наиболее удачным оказалось частичное пересыпание горящего материала с одного из верхних подов печи непосредственно на один из нижних подов. При этом горение материала частично протекает во взвешенном состоянии. Техническая характеристика механических подовых печей с вращающимися гребками приведена в табл.2.6.

Таблица 2.6

Техническая характеристика механических подовых печей с вращающимися гребками

Показатели	Тип печей		
	Г	ВХЗ	Восьми-подовая
Площадь рабочих подов, м ²	107	140	104
Размеры печей, мм			
наружный диаметр	5412	6034	4760
высота	7010	8160	8430
Толщина футеровки, мм	325	350	275
Вес, т			
металлических частей	21	36	18
футеровки	110	150	64
Мощность электродвигателя, кВт	2,6	3,0	1,1

Для обжига флотационных пиритно – арсенопиритных золотосодержащих концентратов наиболее пригодной оказалась подовая печь Эдвардса. Печь выполнена в виде прямоугольного сечения (рис.2.21).

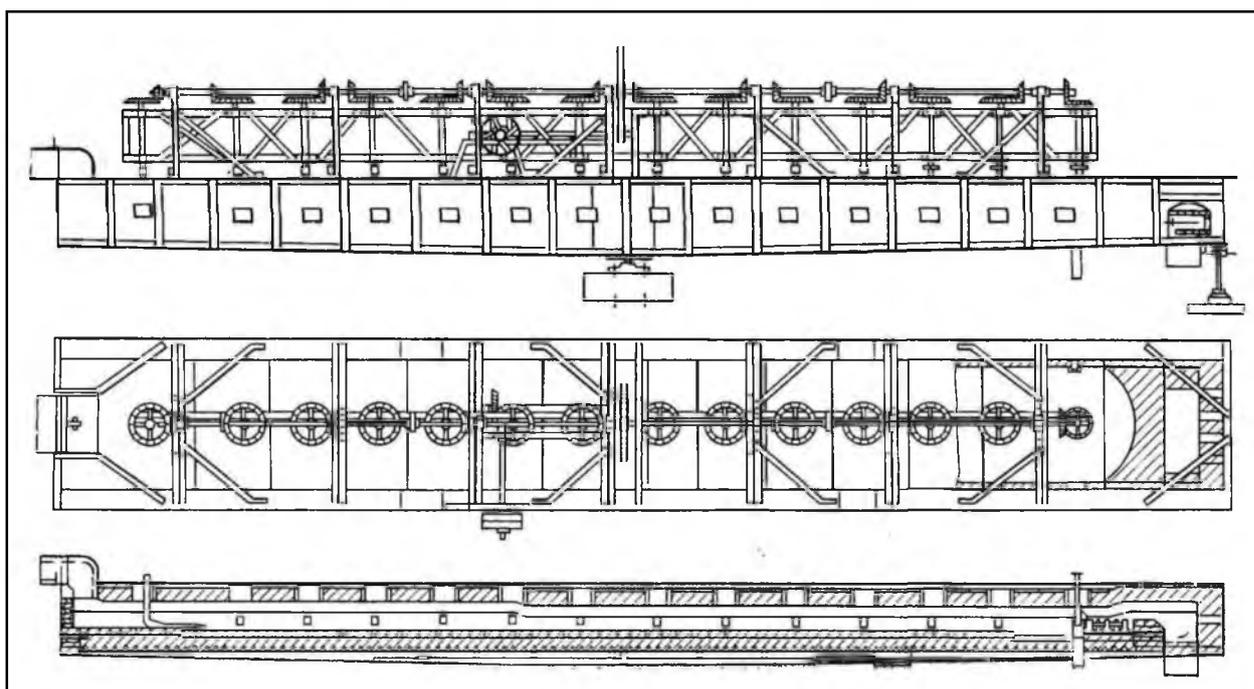


Рис.2.21. Наклоняющаяся печь Эдвардса.

Она состоит из металлического кожуха, футерованного огнеупорным кирпичом, имеет один или два ряда гребков, расположенных по длине печи. Гребки приводятся во вращение от общего вала, установленного над печью. Загрузку концентрата осуществляют через специальное отверстие в своде. Вращение гребков обеспечивает многократное перемещение обжигаемого материала от одной стенки печи к другой и одновременное продвижение его вдоль печи. В результате этого достигается достаточная продолжительность пребывания материала в печи (3 – 6 ч), и создаются условия для его перемешивания.

В некоторых случаях печи Эдвардса имеют специальные приспособления для изменения угла наклона печи, что позволяет регулировать скорость прохождения материала через печь при изменении вещественного состава обжигаемого концентрата. На предприятиях небольшой производительности (до 7-10 т/сут концентрата) используют печи с одним рядом гребков; при более высокой производительности (10-50 т/сут концентрата) устанавливают печи с двумя рядами гребков.

При высоком содержании сульфидной серы в концентрате обжиг протекает автогенно, т.е. исключительно за счёт тепла, выделяющегося при окислении сульфидов. При недостатке сульфидной серы печь отапливают газом или мазутом. С этой целью на одном её конце расположена одна или две топки.

Печи Эдвардса просты по конструкции и в обслуживании, они могут работать в широком диапазоне температур и поэтому пригодны для обжига концентратов с различным химическим и гранулометрическим составом. Низкий пылеунос (0,5-1% массы исходного материала) позволяет обходиться без сложных пылеулавливающих систем. Вместе с тем печи Эдвардса, как и всякие подовые печи, имеют недостатки, главными из которых являются низкая удельная производительность – около $0,25 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сут}$ и трудность регулирования температурного и кислородного режимов обжига. В настоящее время печи Эдвардса сохранились на заводах небольшой производительности.

2.7.3. Печи кипящего слоя (КС)

Недостатки обжига во вращающихся и подовых печах послужили толчком к разработке обжига в кипящем слое.

Кратко рассмотрим теорию кипящего слоя. При прохождении потока газа через слой сыпучего зернистого твёрдого материала, лежащего в сосуде на воздухораспределительной решётке, сначала происходит лишь фильтрация газа через каналы между частицами твёрдого материала (рис.2.22, а). При этом высота слоя остаётся практически неизменной, а его характеристики (удельная поверхность, порозность) не меняются. Когда скорость потока газа достигает некоторой критической величины, слой перестаёт быть неподвижным, его порозность и высота начинают увеличиваться, слой приобретает текучесть и переходит как бы в *кипящее (псевдоожигенное)* состояние. В таком слое твёрдые частицы интенсивно перемещаются в потоке в различных направлениях (рис.2.22, б), и весь слой напоминает кипящую жидкость, ограниченную ясно выраженной верхней границей раздела с потоком, прошедшим слой. При дальнейшем увеличении скорости потока порозность слоя и его высота продолжают возрастать вплоть до того момента, когда скорость достигает нового критического значения, при котором слой разрушается и твёрдые частицы начинают уноситься потоком (рис.2.22, в). Явление массового уноса твёрдых частиц потоком газа называют *пневмотранспортом* и используют в промышленности для перемещения сыпучих материалов.

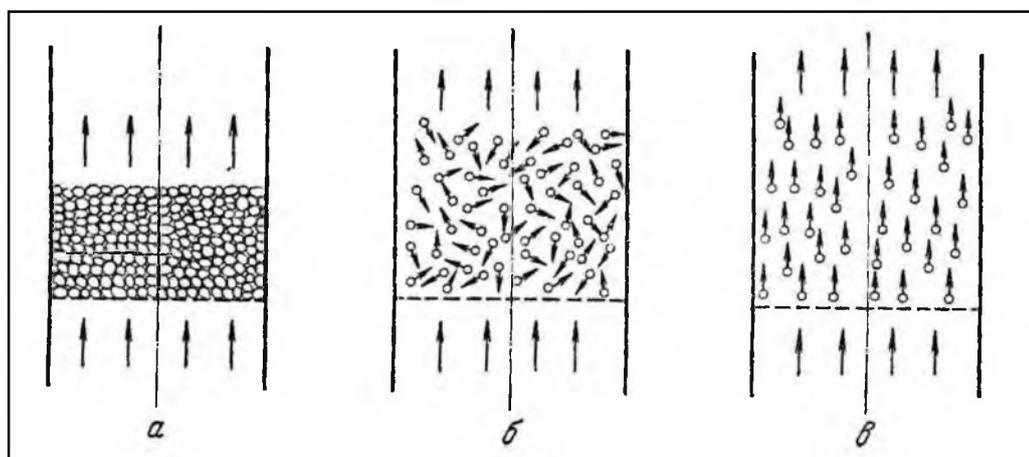


Рис.2.22. Движение газа через слой твёрдых частиц: а – неподвижный слой; б – кипящий (псевдоожигенный) слой; в – унос твёрдых частиц потоком газа.

Размер частиц твёрдого материала, которые можно привести во взвешенное состояние, находятся в пределах от 0,001 до 65 мм. Считается, что частицы с размерами 0,2 – 0,01 мм лучше всего подходят для образования однородного взвешенного слоя. Крупные частицы вызывают неустойчивость слоя и сильные колебания его высоты. Мелкие частицы (менее 0,01 мм), даже сильно высушенные, действуют как влажные, образуя агломераты, а также трещины в слое, и приводят к фонтанированию. Добавка тонкоизмельчённых частиц к слою, состоящему из грубых, крупных кусков, или грубоизмельчённых частиц к слою мелких обеспечивает большую устойчивость процесса.

Скорость восходящего потока газа обычно колеблется между 0,15 и 3,0 м/сек. Эта скорость рассчитывается по движению потока в пустом аппарате и часто называется поверхностной скоростью.

На рис.2.23 показана схема проведения процесса в кипящем слое.

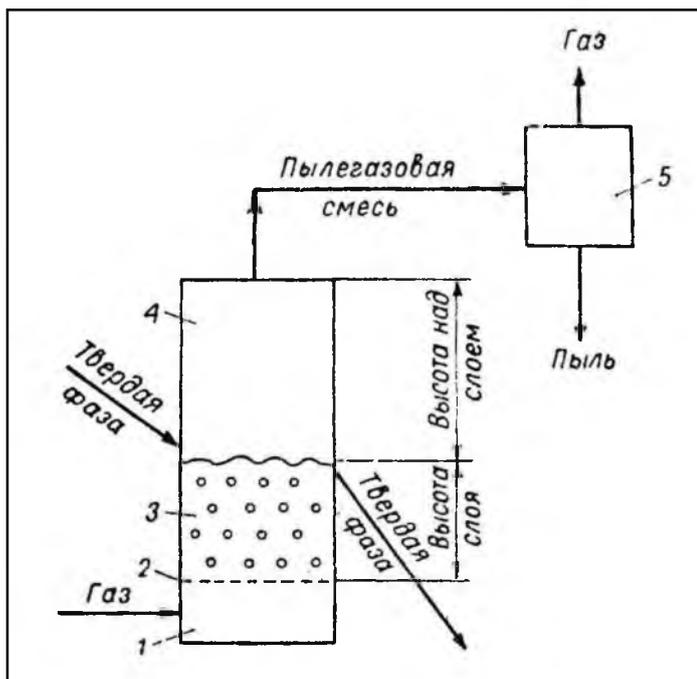


Рис.2.23. Схема процесса в кипящем слое:

1 – распылительная камера; 2 – газораспределитель или поддерживающая решётка; 3 – взвешенный (кипящий) слой; 4 – свободное пространство над слоем, 5 – пылеотделитель.

На рис.2.24 показаны типичные зависимости высоты слоя H , действительной скорости W_D и сопротивления ΔP от скорости газового потока.

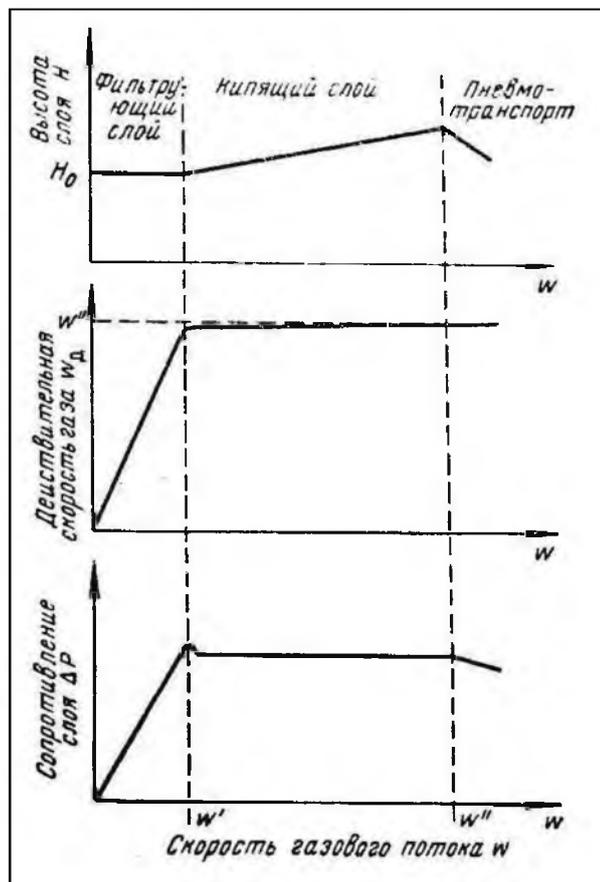


Рис.2.24. Зависимости высоты слоя H , действительной скорости $W_{д}$ и сопротивления ΔP от скорости газового потока.

На рис.2.25 приведены опытные зависимости сопротивления кипящего слоя огарка пирита от скорости газа и высоты спокойного слоя.

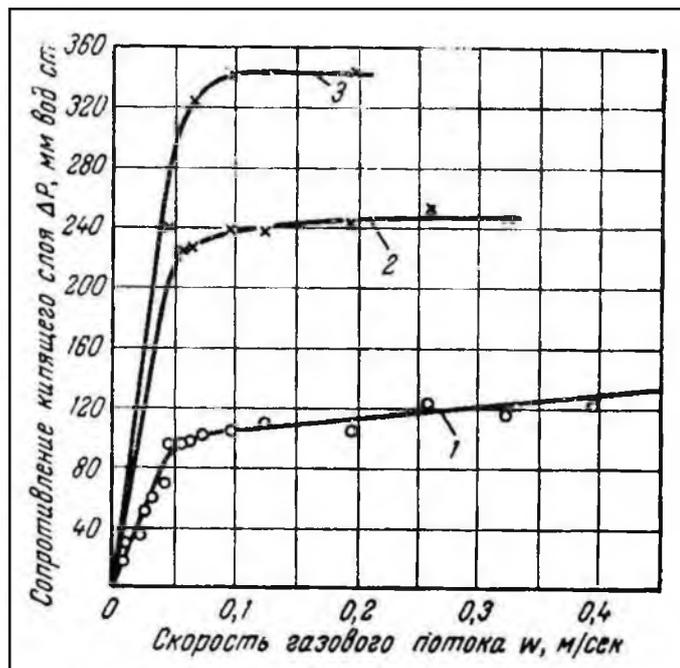


Рис.2.25. Зависимости сопротивления ΔP кипящего слоя огарка пирита (фракция $-0,25 + 0,18$ мм) от скорости воздуха при различной высоте спокойного слоя H :
 1 – при $H = 100$ мм; 2 - при $H = 200$ мм; 3 - при $H = 3100$ мм.

Применяющиеся в металлургической промышленности обжиговые печи кипящего слоя отличаются устройством отдельных узлов, геометрическими размерами и формой поперечного сечения, которое может быть круглым, прямоугольным и эллиптическим. На рис. 2.26 показана схема устройства и принцип работы обжиговой печи КС.

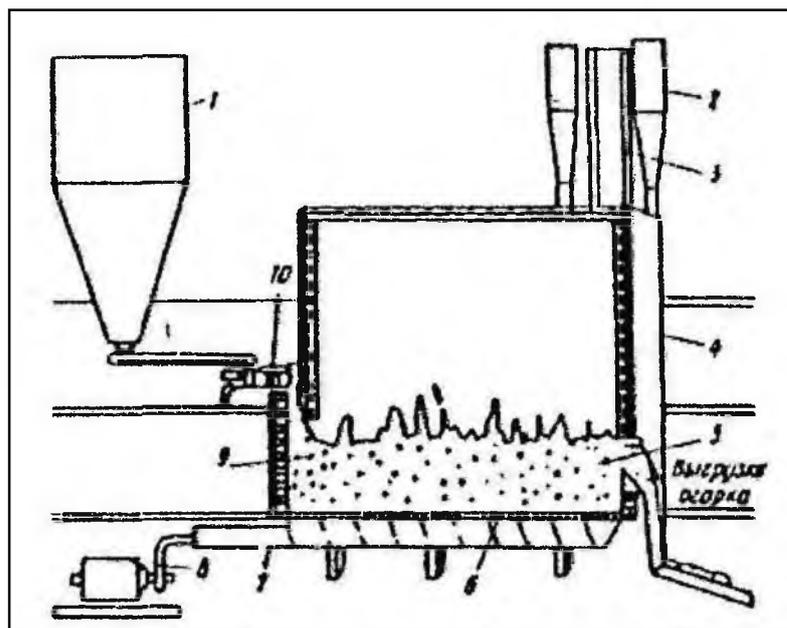


Рис. 2.26. Схема печи для обжига в кипящем слое:

- 1 – бункер для шихты; 2 – пылеулавливающий циклон; 3 – охлаждающий газопровод – стояк; 4 – реакционная камера печи; 5 – кипящий слой; 6 – подина; 7 – воздушный коллектор; 8 – воздуходувка; 9 – форкамера; 10 – питатель шихты.

Обязательными узлами и деталями любой обжиговой печи КС являются: вертикальная шахта (реакционная камера) со сводом, под с воздухораспределительными соплами, форкамера с загрузочным окном, разгрузочное устройство и газопровод. Загрузочное и разгрузочное устройства обычно располагают на противоположных сторонах печи, что обеспечивает максимальное время пребывания в ней материала.

Обычно печь КС имеет форму вертикального цилиндра. Общая площадь поперечного сечения определяется по объёмному расходу газа и допустимой или требуемой для приведения во взвешенное состояние скорости газа. В некоторых случаях аппарат рассчитывается на минимально допустимый расход газа, в других – на максимальный. Минимальную скорость лучше всего определять экспериментально, используя оборудование, в котором можно проводить визуальные наблюдения над кипящим слоем. Скорость, требуемая для поддержания полной однородности слоя, значительно отличается от минимальной скорости (w' на рис. 2.24), необходимой для приведения слоя во взвешенное состояние. Максимальная скорость (w'' на рис. 2.24) обычно определяется по уносу твёрдой фазы из печи.

Высота слоя зависит от нескольких факторов:

- пространственно – временного выхода;
- продолжительности контакта с газом;
- отношения L/D , требуемого для обеспечения многоступенчатого процесса;
- объёма, необходимого для установления внутренних теплообменников;
- времени пребывания твёрдой фазы в печи КС.

Обычно высота взвешенного слоя в печи составляет не меньше 300 мм и не больше 15 м.

Отсутствие движущихся частей в печах КС является их большим преимуществом.

Многие установки со взвешенным слоем работают при повышенной температуре. Наиболее экономичен стальной аппарат, футерованный огнеупорным материалом. Огнеупорный материал служит для двух важных целей: 1) изолирует металлический корпус от действия высокой температуры и 2) защищает металлический корпус от абразивного действия кипящего слоя.

В зависимости от условий работы применяются различные огнеупорные материалы для футеровки печей. Если, например, по условиям проведения обжига требуется надёжная футеровка, то у стены корпуса сначала укладывают слой изоляционного кирпича, а для его защиты – слой огнеупорного кирпича. Промышленный опыт показал, что такая футеровка успешно противостоит абразивному действию кипящего слоя в течение многих лет. Наиболее значительный износ огнеупорной футеровки вызывается грубыми частицами при высоких скоростях газа (обычно наиболее резко износ выражен вблизи рабочего уровня взвешенного слоя).

Протечка газа за обмуровку и вызываемая этим коррозия корпуса наблюдается на многих установках. При расчёте и укладке огнеупора следует заботиться об уменьшении образования трещин в обмуровке. Даже небольшая утечка твёрдых частиц и газа может быстро выработать большие проходы в мягком изоляционном кирпиче. Необходимо обращать внимание на герметичность газовых патрубков, которые часто крепятся к корпусу и выступают в огнеупорную кладку, а также смотровых и других отверстий в корпусе и обмуровке.

Сильное движение частиц во взвешенном слое требует установки прочного фундамента и надёжных опор для печи. Даже относительно малое перемещение корпуса по отношению к обмуровке печи сокращает срок службы огнеупора.

Свободное пространство или высоту аппарата над слоем часто выбирают произвольно или на основе эксперимента. Установлено, что унос твёрдых частиц газами снижается, если расстояние (по вертикали) между верхней частью плотной фазы взвешенного слоя и выходным штуцером газового потока увеличивается.

Конструкция устройства для распределения газа имеет большое влияние на организацию процесса во взвешенном слое. Распределители газа применяются в основном для двух случаев:

- когда в поступающем газе содержатся твёрдые частицы,
- когда поступает чистый газ.

Обычно распределитель ставится для того, чтобы предотвратить обратный поток твёрдой фазы при нормальном процессе, иногда – во время остановки. Для обеспечения равномерного распределения необходимо ограничить приток газа таким образом, чтобы перепад давления не превышал 0,14 атм. На рис. 2.27 показаны две конструкции входного отверстия для газа, которые успешно применяются для предотвращения обратного потока твёрдой фазы (подробнее см. рис.2.30).

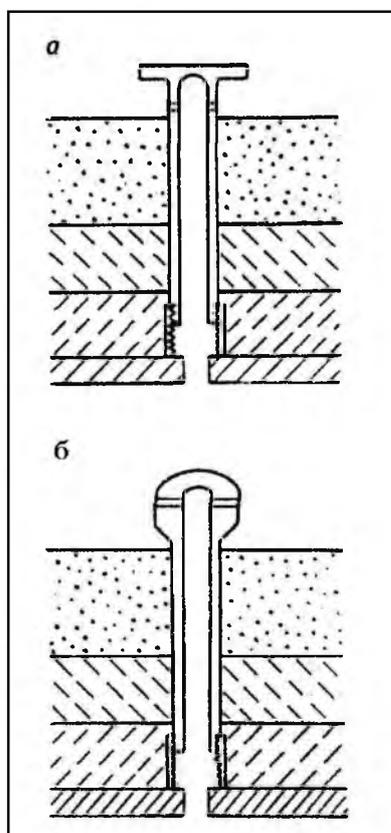


Рис. 2.27. Входные отверстия для газа (сопла), не допускающие обратного потока твёрдой фазы:

а – с четырёхугольным колпачком; б – с круглым колпачком.

Сопла располагаются в печи равномерно по всей площади пода в шахматном порядке с расстоянием между рядами 200 – 300 мм. Число сопел на 1 м² пода колеблется от 15 до 50 штук.

Сульфидный концентрат, направляемый на обжиг, с помощью питателя подают в форкамеру печи, имеющую повышенную плотность размещения сопел.

В печах КС важное значение имеет устройство для разгрузки твёрдой фазы. Тип разгрузочного устройства выбирается в зависимости от необходимости изоляции внутренней атмосферы печи со взвешенным слоем от наружной атмосферы, а также в зависимости от последующей обработки твёрдой фазы. Разгрузку огарка обычно производят через сливной порог, уровень размещения которого определяет высоту кипящего слоя. Выпуск огарка возможен также из нижней части кипящего слоя через донную течку. В этом случае высоту кипящего слоя регулируют скоростью разгрузки с помощью различных устройств (рис. 2.28, подробнее см. рис.2.33 и 2.34).

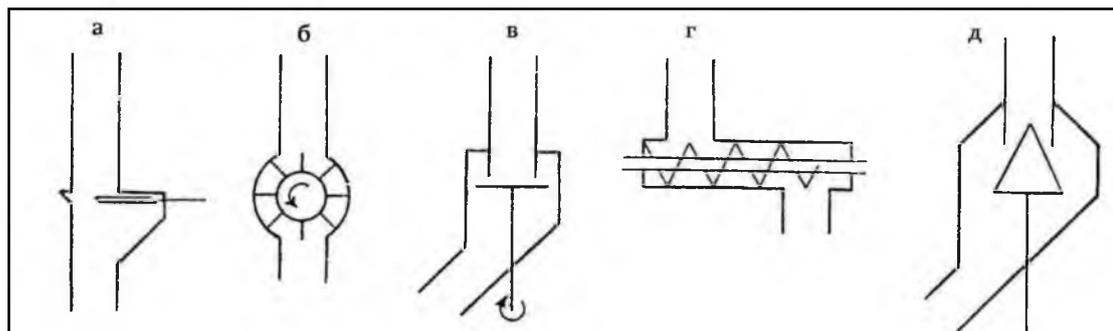


Рис. 2.28. Устройства для разгрузки потока огарка:

а – шибер; б – «звёздочка»; в – тарельчатый питатель; г – шнек; д – конусный затвор.

Преимущества донной разгрузки выражаются в том, что при таком методе разгрузки из печи легко выносятся укрупнённые частицы огарка, удаление которых через сливной порог принципиально невозможно.

Исключительно благоприятные условия массо – и теплообмена в кипящем слое и возможность эффективного отвода избыточного тепла реакции позволяют вести обжиг с очень малым избытком кислорода (воздуха).

Первая промышленная печь для обжига руды в кипящем слое была введена в эксплуатацию в 1947 году. Печь была сконструирована из листовой низкоуглеродистой стали, покрытой литым огнеупором для изоляции стали от обжигаемого слоя. Литой огнеупор использовался также для изготовления сопел, в которых помещались огнеупорные шары для равномерного распределения газового потока.

На рис.2.29 показана печь КС – 200 для обжига флотоконцентратов, в частности колчедана. Печь имеет цилиндрическую форму с расширением в верхней части. Загрузочная камера (форкамера) печи снабжена провальной и непровальной решётками. Благодаря наличию форкамеры предотвращается забивка подины печей крупными кусками флотоконцентрата или посторонними предметами и появляется возможность вертикально разместить в форкамере течки от тарельчатого питателя, чтобы избежать зависания флотоконцентрата. Стальной корпус печи футерован шамотным кирпичом или легковесным шамотом. Предложена футеровка печей жароупорным бетоном без фторсодержащих (Na₂SiF₆) компонентов. Стальная подовая решётка печи залита на высоту 100 мм армированным жароупорным бетоном. Равномерное распределение воздуха по сечению беспровальной зоны пода печи достигается при помощи распределительной решётки и шайб, установленных в грибках. Скорость истечения воздуха из отверстий грибков 10 – 13 м/с.

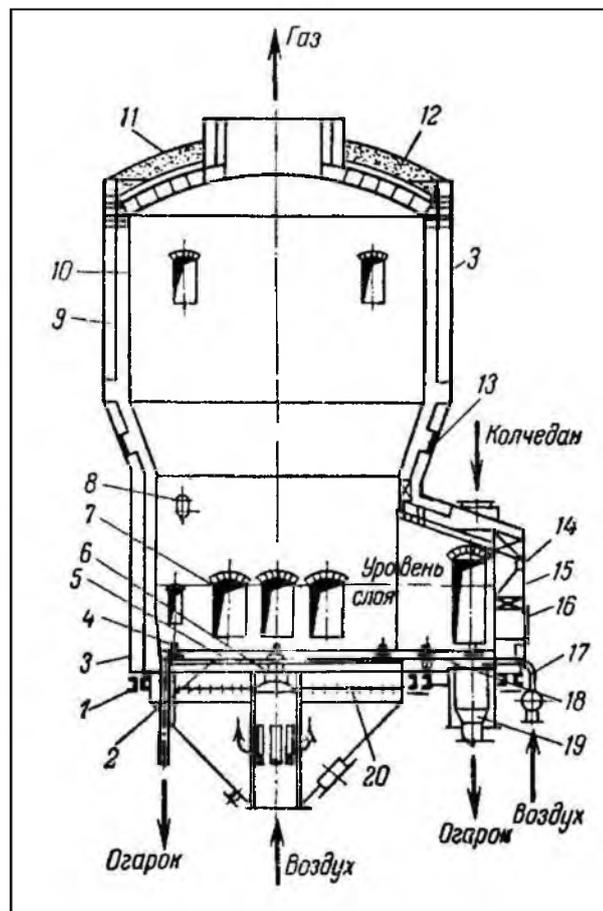


Рис.2.29. Печь кипящего слоя (КС – 200):

1 – опорная балка; 2 – подовая решётка; 3 – кожух; 4 – грибки;
 5 – жароупорный бетон; 6 – балки подовой решётки; 7 – окна для охлаждающих элементов (элементы не показаны); 8 – смотровое окно; 9 – легковесный шамот; 10 – шамотный кирпич; 11 – сферическая крышка; 12 – теплоизоляция; 13 – бандаж; 14 – мазутная форсунка или газовая горелка; 15 – кожух форкамеры; 16 – люк; 17 – коллектор для подачи воздуха в форкамеру; 18 – провальная решётка форкамеры; 19 – бункер провальной части форкамеры; 20 – распределительная решётка.

В нижней части футеровка печи имеет конусную форму, благодаря чему повышается линейная скорость газа непосредственно над подиной (решёткой) печи. При этом улучшается перемешивание материала в кипящем слое, что способствует предотвращению его слёживания и спекания. Расширение печи в верхней части позволяет увеличить время пребывания в аппарате частиц материала, вынесенного из кипящего слоя, что обеспечивает более полное выгорание сульфидной серы.

Печь снабжена смотровыми стёклами, люками, взрывным клапаном и мазутными форсунками или газовыми горелками для разогрева печи. Предусмотрены патрубки для отдельного удаления огарка из повальной зоны форкамеры и беспровальной части пода печи.

Воздух подаётся под решётку печи в трёх местах: в провальную и непровальную часть форкамеры и под беспровальную решётку основной подины печи (рис.2.30).

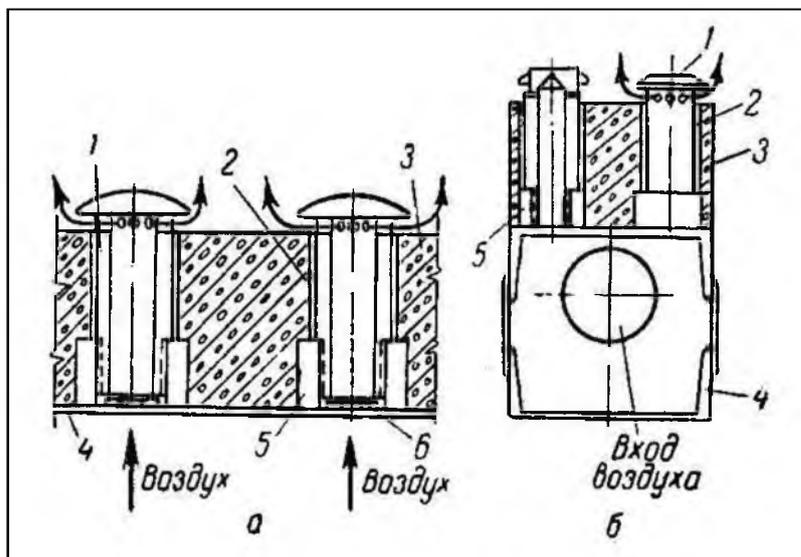


Рис.2.30. Дутьевые устройства (сопла) печей кипящего слоя:
 а – в непровальной части подовой решётки; 1 – воздушное сопло (грибок);
 2 – крафтбумага; 3 – жароупорный бетон; 4 – стальная плита (армировка условно не показана); 5 – бобышка; 6 – шайба; б – в провальной части пода форкамеры печи КС – 200; 1 – грибок; 2 – крафтбумага; 3 – жароупорный бетон; 4 – короб из швеллера; 5 – бобышка.

Для предотвращения спекания огарка удельный расход воздуха в форкамеру печи должен в 1,8 – 2 раза превышать его подачу в непровальную часть пода. Распределение воздуха регулируется изменением положения задвижек, устанавливаемых на воздухопроводах.

При обжиге флотоконцентратов с содержанием $S_S = 10 - 13\%$ в качестве дутья предусматривается горячий воздух (до 300°C).

Охлаждающие элементы печи (рис.2.31) выполняются из толстостенных бесшовных труб (Ст.20) с толщиной стенки $\delta = 6 - 8$ мм. Желательно, чтобы сварные швы охлаждающих элементов находились вне зоны действия высоких температур в печи КС и были доступны для осмотра и ремонта.

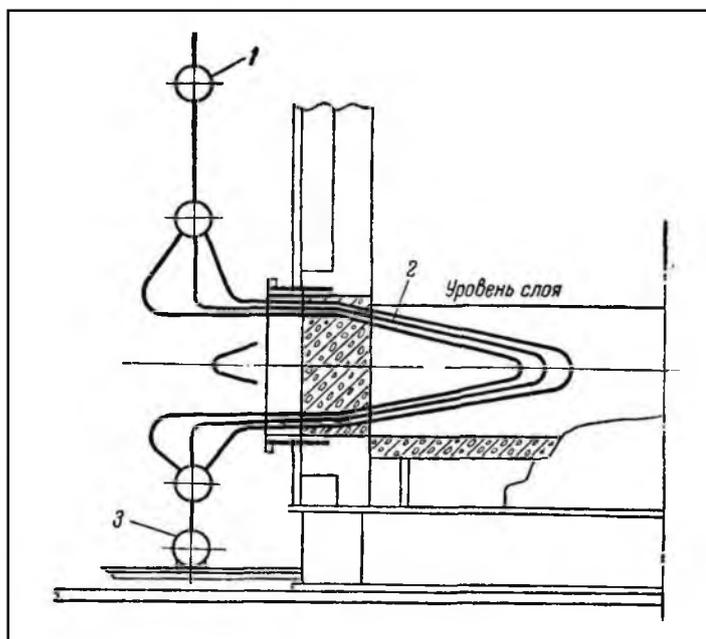


Рис.2.31. Устройство теплообменного элемента печи КС – 200:
 1 – паропроводящая камера; 2 – теплообменный элемент; 3 – водопроводящая камера.

В табл.2.7 приведены технические характеристики печей КС.

Технические характеристики печей КС

Показатели	Печи		
	КС - 100	КС - 200	КС – 450
Производительность (считая на 45% S _S), т/сутки	100	200	450
Размеры печи, м			
диаметр верхней расширенной части	4,27	6,20	9,84
диаметр нижней узкой части	3,27	4,75	9,15
общая высота	10,0	13,48	13,41
Общий объём печи, м ³	90	222	455
Удельный объём печи, м ³ /м ² пода	10	11,05	9
Подовая интенсивность, т/м ² •сутки	11	10	8,8
Количество дутьевых сопел (грибков)	444	847	2862
Расход воздуха, тыс. м ³ /ч	9-10	18-20	45
Гидравлическое сопротивление, мм вод.ст.			
кипящего слоя	900 - 1000	1000 - 1300	1600
подовой решётки	100 -150	180 - 200	220 – 240
Коэффициент теплопередачи охлаждающих элементов для рядового флотоконцентрата, ккал/м ² •ч•град	180 - 200	180 - 200	180 - 200
Давление пара в элементах, атм			
насыщенного	40	40	40
перегретого	-	40	40

Одним из непреходящих условий работы печи с кипящим слоем является бесперебойное питание флотоконцентратом. Особенные трудности возникают при подаче флотоконцентрата повышенной влажности. Для печей КС наиболее совершенной является конструкция герметичного питателя с обращённым конусным ступенчатым бункером, вращающейся тарелкой и неподвижным спиральным ножом (тарельчатый питатель). Бесперебойное питание печи флотоконцентратом обеспечивается, если угол встречи материала с поверхностью ножа на протяжении первых двух третей длины спирали (считая от центра) изменяется от 30 до 15°, а на всей последней трети длины составляет 15° (рис.2.32).

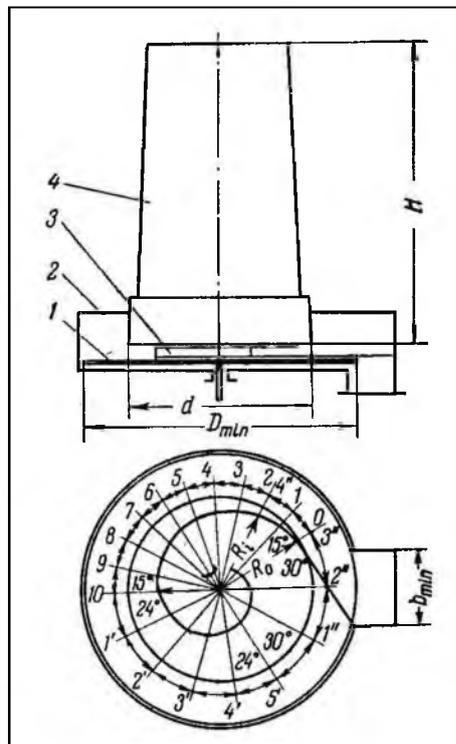


Рис.2.32. Тарельчатый питатель:

1 – тарелка; 2 – корпус; 3 – спиральный нож; 4 – ступенчатый конусный бункер.

Для выгрузки огарка из печей КС используются дисковые задвижки и секторные затворы, для выгрузки огарка из циклонов – грузовые клапанные затворы. Все устройства для выгрузки огарка должны быть герметичными.

Односекционный затвор, показанный на рис.2.33, представляет собой цилиндрический сектор, вращающийся на пальцах, закреплённых в боковых стенках. Боковые щёки и днище (сектор) затвора выполняются из стали марки X18H9T.

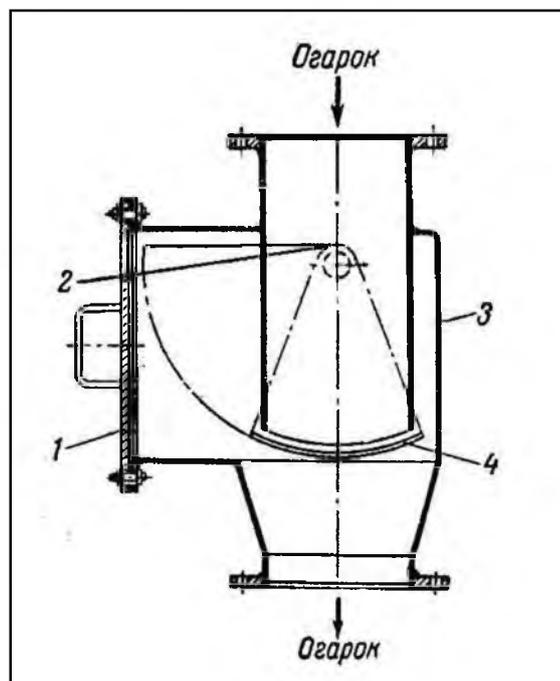


Рис.2.33. Секторный затвор:

1 – люк; 2 – течка; 3 – стальной корпус; 4 – сектор.

Секторный затвор служит для периодической выгрузки огарка с пода печи КС. Он открывается и закрывается в зависимости от величины сопротивления кипящего слоя огарка в печи.

Клапанный затвор – мигалка (рис.2.34) предназначен для герметизации непрерывной выгрузки сухой огарковой пыли из бункеров оборудования печного отделения с печами КС (циклоны). Герметизация оборудования достигается регулированием величины зазора между входным патрубком и клапаном и наличием над последним слоя огарка в спускной трубе. Допустимая температура огарка 450⁰С. Разряжение в аппаратах до 100 мм вод.ст. (установка затвора – мигалки в аппаратах, работающих под давлением, не допускается).

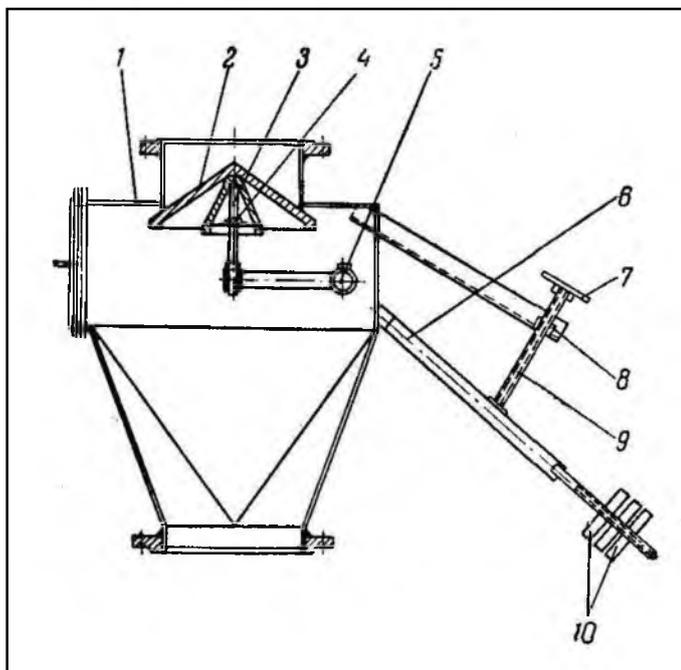


Рис.2.34. Клапанный затвор:

1 – корпус; 2 – клапан; 3 – игла; 4 – втулка; 5 – вал; 6 – рычаг; 7 – рукоятка;
8 – гайка; 9 – упорный винт; 10 – груз.

Для расчёта основных размеров печи КС можно использовать следующие соотношения: площадь поперечного сечения (в м²):

$$S = V/U_{\text{П}}$$

где $U_{\text{П}}$ – интенсивность подовая, т/м²·сутки;

V – заданная производительность печи, т/сутки;

внутренний объём печи (в м³):

$$V_{\text{ВН}} = V/U_{\text{ОБ}}$$

где $U_{\text{ОБ}}$ – интенсивность объёмная, т/м³·сутки;

высота печи цилиндрической формы (в м):

$$H_{\text{П}} = V_{\text{ВН}}/S.$$

Одним из путей дальнейшей интенсификации печей КС может стать применение кислорода при обжиге сырья. В печах старых конструкций (вращающихся, подовых) применение кислорода осложнялось прежде всего трудностью отвода избыточного тепла, интенсивность выделения которого увеличивалось с ростом концентрации кислорода в дутьё. Отвод тепла из печей КС облегчается благодаря размещению в кипящем слое холодильных элементов.

Дальнейшее усовершенствование конструкции печей КС было направлено на использование принципа псевдооживления не только для сжигания сырья, но и для охлаждения обжиговых газов с утилизацией их физического тепла для получения пара. Такой процесс осуществляется в едином комплексном аппарате – печи-котле с двумя кипящими слоями – сокращённо ДКСМ (буква М добавлена в память о главном авторе этого метода обжига, которым является А.М. Малец).

Аппарат (рис.2.35) состоит из двух расположенных одна над другой зон, разделённых перфорированной решёткой. В кипящем слое нижней зоны, куда подаётся сырьё

(флотоконцентрат) и воздух протекает процесс горения, в кипящем слое верхней зоны происходит охлаждение обжиговых газов и уносимого ими из нижней зоны огарка.

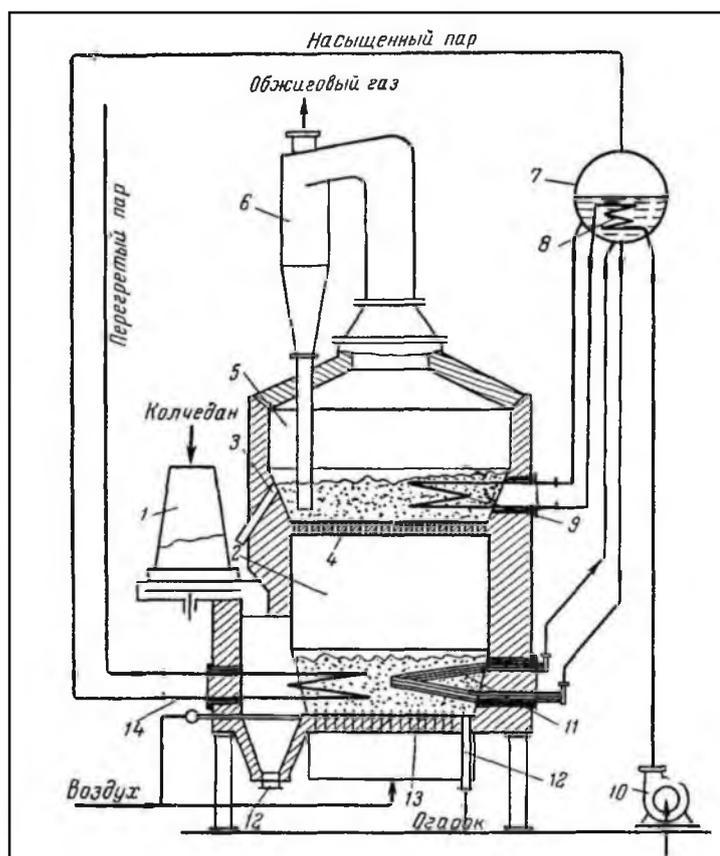


Рис.2.35. Печь – котёл ДКСМ с двумя кипящими слоями:

1 – тарельчатый питатель; 2 – нижняя зона печи; 3 – течка для огарка из верхнего слоя; 4 – газораспределительная решётка верхнего слоя; 5 – верхняя зона печи; 6 – циклон для возврата огарка; 7 – барабан котла; 8 – подогреватель; 9 – охлаждающий (испарительный) элемент верхнего кипящего слоя; 10 – питательный насос; 11 - охлаждающий (испарительный) элемент нижнего кипящего слоя; 12 – течки для огарка из нижнего слоя; 13 – воздухораспределительная решётка нижнего слоя; 14 - паронагреватель.

Второй (верхний) кипящий слой образуется из огарка, уносимого восходящим потоком обжигового газа из нижней зоны через распределительную решётку в верхнюю зону печи. Образование и стабильность верхнего кипящего слоя обуславливаются возвратом в него огарка, унесённого из верхней зоны и уловленного в циклоне.

Благодаря поддержанию соответствующей скорости газа в отверстиях распределительной решётки (в зависимости от диаметра отверстий) не наблюдается провала огарка из верхнего слоя в нижний.

Необходимые температуры горения сырья и охлаждения газов обеспечиваются при размещении в обоих кипящих слоях тепловоспринимающих элементов, составляющих общую с печью систему использования тепла (с естественной или принудительной циркуляцией) для получения энергии энергетического пара.

Таким образом, при использовании нового метода обжига отпадает необходимость в установке после печи специального котла – утилизатора, так как его заменяет второй кипящий слой. При этом в несколько раз сокращается требуемая поверхность охлаждения газов вследствие значительно лучших условий теплообмена в кипящем слое. Коэффициент теплопередачи огарка в кипящем слое при обжиге пирита (FeS_2) составляет более $170 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$, тогда как при конвективном теплообмене он не превышает $25\text{-}30 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$. В печах ДКСМ можно обжигать все виды сульфидного сырья.

Основные технические характеристики печи ДКСМ для воздушного и кислородного дутья приведены в табл.2.8.

Основные технические характеристики печи ДКСМ

Показатели	Дутьё	
	воздушное	кислородное (60% O ₂)
Объёмная интенсивность зоны обжига (на пиритный флотоконцентрат, содержащий 45% S _S), т/м ³ ·сутки	1,2	3,3
Подовая интенсивность, т/м ² ·сутки	10	28

Аналогом печи ДКСМ является кислородная обжиговая печь, разработанная фирмой «Фрипорт Мак Моран» (США) в 1985 г. Эта печь (рис.2.36) содержит две секции, каждая из которых является реактором кипящего слоя. Установка включает также систему «взвешенной» загрузки в циклоны.

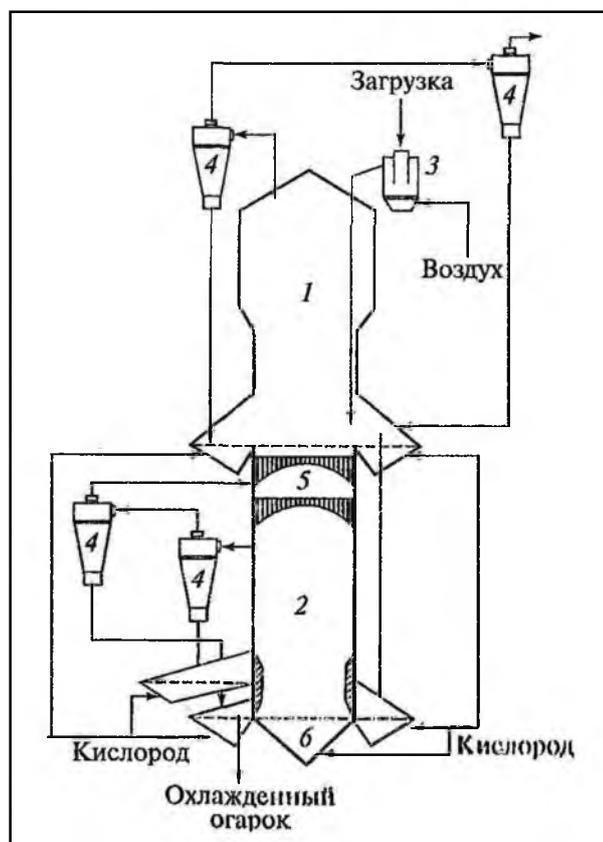


Рис.2.36. Кислородная обжиговая печь фирмы «Фрипорт Мак Моран» (США):

1 – верхний реактор (1-я стадия обжига); 2 – нижний реактор (2-я стадия обжига); 3 – распределитель загрузки; 4 – циклоны 1-й и 2-й ступеней; 5 – горячая камера; 6 – холодная камера.

Температуру во взвешенном слое верхнего реактора поддерживают за счёт тепла реакций окисления. Для регулирования температуры в верхнем слое используют либо тепло от сжигания угля или газа, либо охлаждение водой через форсунки. Огарок первой стадии обжига непрерывно разгружается из верхней секции в нижнюю посредством межстадиальной горячей камеры. В нижнем слое температура поддерживается за счёт тепла от сгорания дизельного топлива либо за счёт впрыскивания воды. Кислород под небольшим давлением поступает во взвешенный слой через холодную камеру и далее в днище установки через межстадиальную камеру. Горячие отходящие газы из нижнего реактора проходят через циклоны и горячую камеру, поддерживая во взвешенном состоянии слой материала в верхнем реакторе. Отходящие газы верхнего реактора перед поступлением на очистку освобождаются от пыли в двух циклонах.

Основные преимущества печей КС состоят в следующем: большая интенсивность процесса; возможность использования теплоты реакции горения флотоконцентратов для получения насыщенного или перегретого пара; высокий коэффициент теплопередачи от кипящего слоя к охлаждающим теплообменным элементам; возможность полной автоматизации и механизации процесса; резкое сокращение строительного объема зданий печного отделения; возможность обжига флотоконцентратов с различным содержанием сульфидной серы; возможность проведения обжига флотоконцентратов с исходной влажностью до 8%.

Сравнительные технико – экономические показатели подовой печи ВХЗ и печи КС – 200 приведены в табл.2.9.

Таблица 2.9

Сравнительные технико – экономические показатели печей ВХЗ и КС – 200

Показатели	Печи	
	Подовая печь ВХЗ	Печь кипящего слоя
Производительность, т/сутки	31,5	200
Коэффициент использования сырья, %	96	98
Удельный расход материалов на печь (в пересчёте на 1 т/сутки колчедана)		
металл, кг	1525	250
футеровка, кг	4980	890
выработка пара, т/т колчедана	0,6	1,2

Заслуживает внимание конструкция обжиговой печи КС с циркулирующим взвешенным слоем (circulating fluid bed, CFB), разработанной компанией «Индепенденс Майнинг Компани». Схема такой печи приведена на рис.2.37.

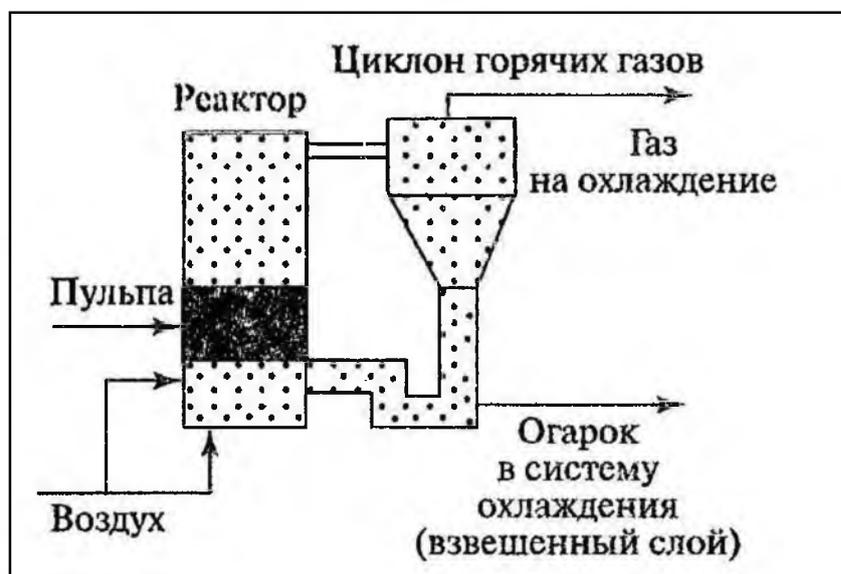


Рис.2.37. Схема, характеризующая печь КС с циркулирующим взвешенным слоем.

В аппарате с циркулирующим взвешенным слоем циклон и печь объединены, что позволяет частицам обжигаемого материала непрерывно циркулировать в системе. Это увеличивает общую турбулентность в реакторе и способствует более высоким скоростям тепло – и массопереноса. При этом величины скоростей подачи газа и загрузки сырья могут изменяться независимо, что позволяет оптимизировать процесс. Так как температурные профили и в реакторе и в циклоне

одинаковы, это позволяет проводить более точное регулирование процесса обжига, препятствуя как перегревам, так и неполному разложению сульфидных минералов.

2.7.4. Устройства для удаления огарка

В зависимости от способа удаления огарка из печного отделения применяют механические, пневматические и гидравлические транспортирующие устройства.

Механический транспорт огарка может осуществляться с помощью винтового конвейера (шнека). Шнек состоит из стального кожуха (рис 2.38), внутри которого на выносных подшипниках вращается винт. Винт выполнен из отдельных чугунных витков, насаженных на стальной вал квадратного сечения. В кожух винтового конвейера подаётся вода для охлаждения и увлажнения огарка. Подача воды производится специальным устройством, состоящим из трубы, ковша и бачка. Труба с ковшом приводится во вращение при помощи цепной передачи от шнека. Ковш при вращении зачерпывает воду из бачка и вливает её через отверстие внутрь трубы. Образующиеся в кожухе винтового конвейера водяные пары отводятся на установку очистки от пыли и затем выбрасываются в атмосферу.

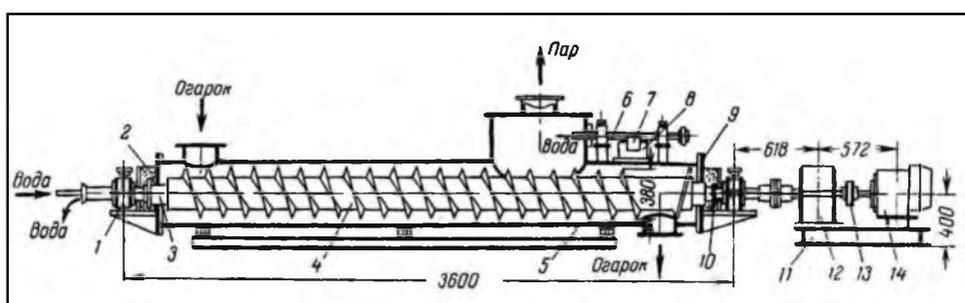


Рис 2.38. Винтовой конвейер (шнек):

1 – подшипник; 2 – затвор; 3 – вал; 4 – чугунная спираль (винт шнека); 5 – кожух; 6- орошающая труба; 7 – ковш; 8 – бачок для воды; 9 – крышка; 10 – кольцо; 11 – рама; 12 – редуктор; 13- муфта; 14- электродвигатель.

Преимуществами винтовых конвейеров являются их компактность, герметичность, простота конструкции. К недостаткам относятся сильный износ винта и кожуха.

Производительность винтового конвейера рассчитывается по формуле:

$$Q = 60nwr\delta(\pi d^2/4),$$

где Q – производительность винтового конвейера, т/ч;

n – шаг винта, м;

w – скорость вращения винта, мин⁻¹;

ρ – плотность материала, т/м³;

δ – коэффициент заполнения площади поперечного сечения желоба;

d – наружный диаметр винта, м.

Для огарка n = (0,5 – 0,6) d; w = 30/ d^{0,5}; δ = 0,125.

Мощность электродвигателя рассчитывается по формуле:

$$N = QL\gamma/367\mu,$$

где N – мощность электродвигателя, кВт;

L – длина пути перемещаемого груза, м;

γ – коэффициент сопротивления движению груза (для огарка γ =4);

μ - к.п.д. привода.

Работа пневматических транспортных устройств основана на принципе придания грузу (материалу) скорости потоком воздуха, движущимся в трубопроводе. Движение воздуха вместе с транспортируемым материалом обуславливается разностью давлений в начале и в конце трубопровода. По способу создания этой разности давлений пневматические устройства подразделяются на всасывающие, нагнетательные и смешанные. При транспортировке огарка чаще всего применяется пневматические установки всасывающего типа.

Установка такого типа представлена на рис. 2.39. Разряжение в системе (30 мм рт.ст.) создаётся паровым эжектором (рис.2.40). Поступление огарка и воздуха в трубопровод регулируется соплом.

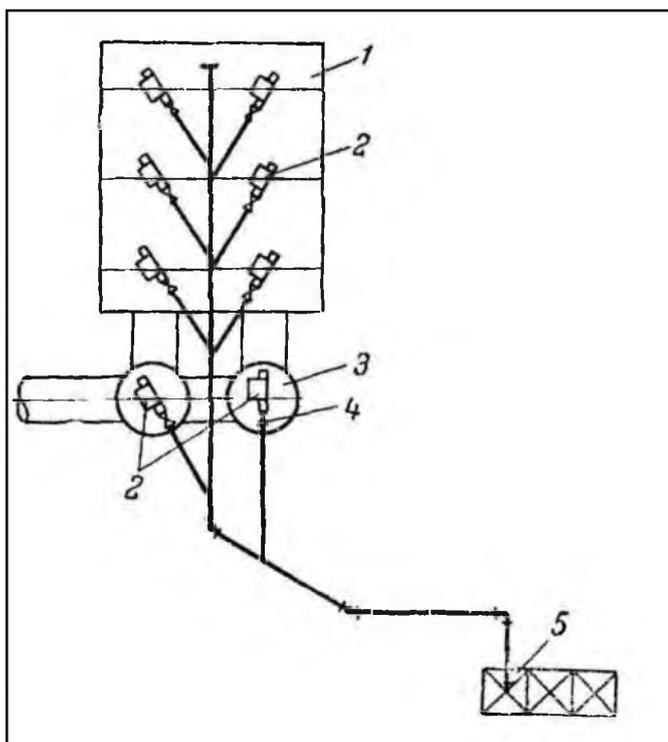


Рис.2.39. Схема пневматического транспорта огарка на установке всасывающего типа: 1 – электрофильтр; 2 – сопла; 3 – пыльник газохода; 4- пробковый кран; 5 - разгрузочная станция.

Расход пара на 1 т огарка составляет 0,7 т/ч. Температура огарка, входящего в трубопровод, равна примерно 300°C , поэтому труба снабжена конденсаторами. Огарковая пыль отделяется от транспортирующего воздуха в специальной разгрузочной станции.

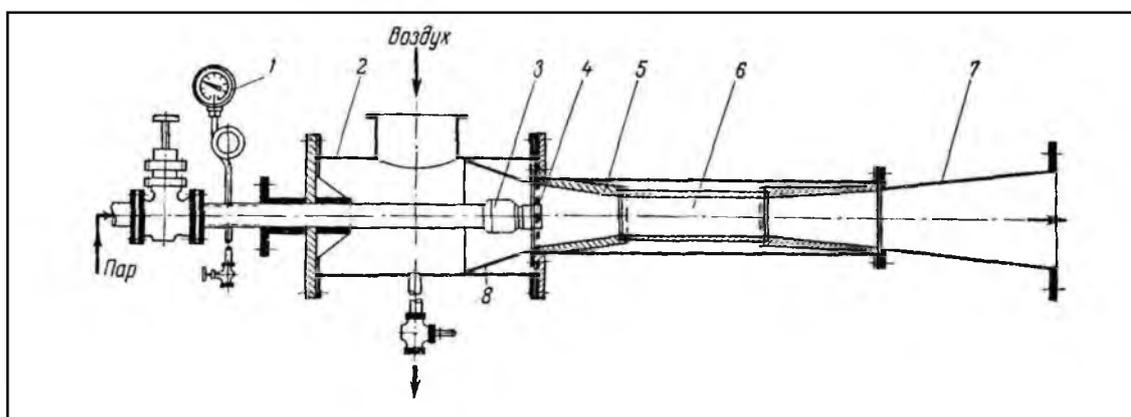


Рис.2.40. Паровой эжектор:
1 – манометр; 2 – корпус; 3 – сопловая головка; 4 – сопло; 5 – патрубок;
6 - смесительная камера; 7 – выходной патрубок.

При гидравлическом транспортировании огарка материал поступает в струю воды. Образующаяся пульпа перемещается до места назначения, где происходит отделение воды.

Применяемые виды гидравлического транспорта подразделяются на низконапорные (смывание огарка водой низкого давления с откачиванием пульпы насосами); высоконапорный (удаление огарка водой высокого давления); смешанный (смывание материала водой низкого давления с последующим удалением водой высокого давления); гидроудаление с отстаиванием пульпы (пульпа самотёком поступает в отстойник, где твёрдые частицы оседают на дно, осветлённая вода

насосами подаётся к местам выгрузки материала); гидроудаление с помощью эрлифта (при малой высоте пульпы).

Преимущественно применяются низконапорный способ и способ с отстаиванием пульпы. На рис.2.41 показана схема низконапорного способа гидроудаления огарка. Из печи и других аппаратов огарок поступает в смывной аппарат, куда подаётся вода под напором 6 атм.

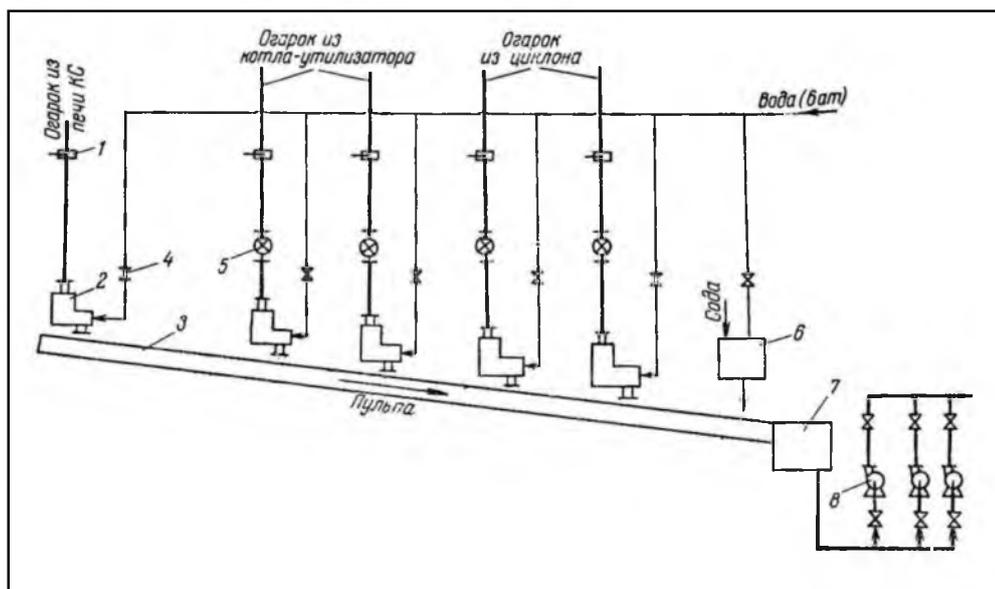


Рис.2.41. Схема гидроудаления огарка низконапорным способом:
1 – шибер; 2 – смывной аппарат; 3 – желоб; 4 – вентиль; 5 – шлюзовой затвор; 6 – бачок; 7 – нейтрализатор; 8 – насос.

Образовавшаяся пульпа по наклонному желобу движется в насосную. Перед насосной пульпу нейтрализуют содовым раствором (25 мг соды на 1 л воды). нейтрелизованная пульпа насосом перекачивается на отстаивание в систему открытых земляных резервуаров. На всасывающем патрубке насоса имеется решётка с ячейками размером 20 мм для предотвращения попадания механических примесей.

Схема гидроудаления огарка с отстаиванием пульпы представлена на рис.2.42.

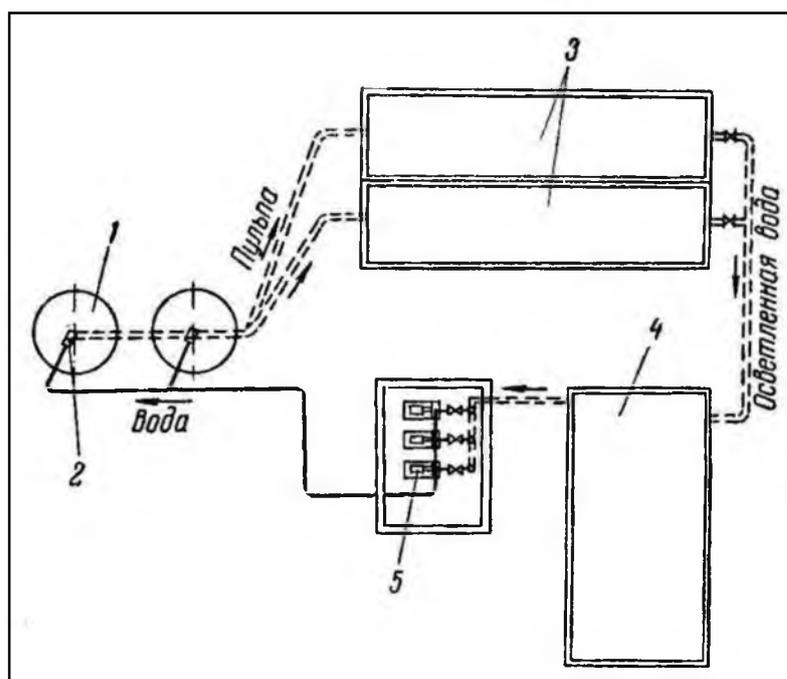


Рис.2.42. Схема гидроудаления огарка с отстаиванием пульпы.

1 – печь; 2 – смеситель; 3 – отстойник пульпы; 4 – приёмник осветлённой воды; 5 – насос.

Огарок из печей и циклонов самотёком поступает в смеситель, гасится водой и в виде пульпы с соотношением Т:Ж=1:10 смывается по трубам в одну из секций железобетонного отстойника. отстойник состоит из двух попеременно работающих секций. Огарок оседает на дно, вода поступает в приёмник осветлённой воды, где нейтрализуется аммиачной водой и снова подаётся в систему гидроудаления.

При заполнении одной секции отстойника огарковой пульпой её направляют во вторую секцию, а из первой секции отстоявшийся огарок выбирается экскаватором на площадку и затем грузится в железнодорожные вагоны.

Глава 2.8. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке сульфидных руд и концентратов

2.8.1. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке золотосодержащих пиритно - арсенопиритных концентратов

Историческая справка. Окислительный обжиг золотосодержащих пиритно - арсенопиритных концентратов впервые был предложен Молесвортом в 1891 г. и испытан в Австралии. Вначале 1900 – х годов способ был внедрён в ЮАР на заводе Нью Консорт с использованием малых печей с ручной загрузкой, отапливаемых углём (позднее газом). В конце 1930 – х годов, после внедрения флотации, для обжига концентратов с высоким содержанием сульфидной серы стали использовать печи большого размера, которые загружались вручную.

Показатели обжига были удовлетворительными, однако производительность печей была мала, и отходящие газы причиняли много неприятностей. Поэтому в 1940 г. в ЮАР обжиг был прекращён и возобновлён в 1949 г. на печах более совершенной конструкции.

Окислительный обжиг золотосодержащих пиритно - арсенопиритных концентратов и последующее цианирование огарков применяется на более 20 заводах. Показатели некоторых заводов приведены в табл.2.10

Таблица 2.10

Показатели переработки золотосодержащих пиритно - арсенопиритных концентратов с использованием окислительного обжига и последующего цианирования огарка на некоторых заводах

Завод	Производительность (по концентрату), т/сутки	Число стадий обжига	Содержание в концентрате			Извлечение Au, %	[Au], г/т, в хвостах
			Au, г/т	S, %	As, %		
Дални (Зимбабве)	25	1	10-90	22,0	4,5-6,0	95-97	4,9
Джайент	195	2	127	20,1	9,3	93,7	8,0
Дикенсон (Канада)	12-15	1	69	18,9	11,0	80,0	17,0
Кохинор Виланс (Канада)	1	1	170	18,4	6,3	94,7	13,9
Кэмпбелл (Канада)	60	2	2215	20,5	6,5	97,3	7,9
Гоулден Сайкл (США)	40	1	157	23,9	-	97,5	4,8
Гатчелл (США)	1500	1	7	3,6	2,8	80,0	1,4
Бэтти (Канада)	100-125	1	26	16,0	2,3	92,0	3,0
Джардин(США)	20-40	2	64	20,0	38	60,0	39,2

Для обжига золотосодержащих пиритно - арсенопиритных концентратов последовательно применяли:

- вращающиеся печи;
- механические подовые печи Эдвардса;
- печи кипящего слоя (Дорр-Оливера);
- печи циркулирующего взвешенного слоя (Инко и Лурги);
- печи наислороженного взвешенного слоя (Индепенденс и Гоулдстрайк).

Завод Джардин (штат Монтана, США).

Завод Джардин является одним из первых заводов, применивших обжиг арсенопиритных концентратов (38% As). Обжиг ведут в многоподовых печах с получением огарка, содержащего 1,1% As и 98 г/т Au. Извлечение золота из огарка методом цианирования составляет около 60%.

Завод Ростинг Плент (г. Квекве, Зимбабве).

Золото – мышьяковые концентраты с содержанием серы 15-20% и с влажностью 8% через бункера ленточными конвейерами подаются в две параллельно работающие подовые печи Эдвардса (38х3 м). Площадь пода каждой печи 114 м², число гребков 56. С учётом необходимой продолжительности обжига 8 ч каждая печь обжигает 15 т/сутки концентрата. Готовится к пуску третья печь такого же размера, в результате чего производительность завода возрастет до 45-50 т концентрата в сутки.

Каждая печь имеет с боков по 28 смотровых окон. Первые 16 окон закрыты с целью создания в этой зоне печи восстановительной атмосферы, которая благоприятствует более полному удалению мышьяка и сурьмы из концентрата, остальные окна (кроме двух последних у разгрузочного конца) открыты для доступа воздуха, который окисляет оставшуюся сульфидную серу и магнетит, одновременно охлаждая огарок от максимальной температуры 700-800⁰С до 200-300⁰С.

Обжиговые газы каждой печи пропускаются через пылеуловитель, в котором ежемесячно оседает около 5 т колошниковой пыли с содержанием золота 40 г/т и As₂O₃ до 20%. Эта пыль временно складывается до решения вопроса её переработки.

В табл.2.11 приведён примерный состав флотоконцентрата и огарка.

Таблица 2.11

Примерный состав флотоконцентрата и огарка на заводе Ростинг Плент

Продукт	Содержание				
	Au, г/т	As,%	S,%	Sb,%	Fe,%
Концентрат	55,0	10,0	20,0	0,4	18,5
Огарок (выход 75%)	73,7	0,8	0,3	0,2	24,0

Получаемый при обжиге огарок охлаждается в воде и после измельчения (до 85% класса – 0,074 мм) гравитационного обогащения и обезвоживания в сгустителях подвергается обработке известью с одновременным интенсивным аэрированием пульпы. При цианировании образовавшейся пульпы в неё вводят нитрат свинца (10 г/м³ жидкой фазы). Извлечение золота при дальнейшем цианировании пульпы составляет 80-82%.

Кочкарский обжиговой завод (Россия)

Завод обжигает золотосодержащие мышьяковистые концентраты. Содержание мышьяка в концентратах находится в пределах 10-20%. Содержание золота колеблется в широких пределах и зависит от соотношения концентратов в шихте.

Принятая на заводе технология включает шихтовку концентратов, сушку шихты во вращающейся барабанной сушилке до влажности 2-4%, окислительный обжиг в 7-подовой печи марки Г-38. Печь имеет круглый под общей площадью 107 м². Очистка газов производится в горячем двухсекционном электрофилт্রে ГК – 18. Конденсация и улавливание As₂O₃ осуществляется в трёх последовательно расположенных осадительных камерах общей вместимостью 1325 м. Доочистку газов от мышьяка проводят с помощью электрофилтра ХК – 7,4. Уловленный мышьяковистый ангидрид представляет собой товарную продукция завода. Огарки отправляют на медеплавильные заводы для извлечения золота и серебра.

Завод Сальсинь (Франция).

Завод перерабатывает концентраты методом окислительно - диссоциирующего обжига. Концентраты содержат 9-12% As, 16 – 40% серы, 0,2 – 0,4% меди, 20 – 280 г/т золота и 70 -180 г/т серебра. Окислительно - диссоциирующего обжиг ведут в 12 – подовой печи с механическим перегреванием в слобоокислительной атмосфере. Это обеспечивает интенсивное протекание реакций диссоциации сульфидов. Для поддержания температуры процесса (340⁰С верхний под и 920⁰С нижний под) на трёх подах печи установлены дополнительные газовые горелки. Принятый режим обжига обуславливает высокую степень отгонки мышьяка (97-98%) и умеренную десульфуризацию (50 – 75%). Полученный огарок шихтуется с необоженным концентратом в соотношении 1:2. В полученную шихту добавляют связующие компоненты, из шихты готовят брикеты, которые направляют на плавку.

Газы после обжига и плавки подвергают дополнительному окислению воздухом, с целью перевода сульфида мышьяка в оксид. Данная операция производится в специальной камере. Температура газов при этом автоматически повышается с 410 до 630⁰С за счёт тепла экзотермической реакции: $As_2S_3 + 4,5O_2 = As_2O_3 + 3SO_2$. Это обеспечивает эффективную работу горячего электрофильтра. Последующая кристаллизация As_2O_3 осуществляется в специальных условиях, позволяющих выделять продукт чистотой 99,5% As_2O_3 .

Завод Сальсинь является единственным в мире предприятием, перерабатывающим золото – мышьяковые концентраты практически по безотходной технологии. За год завод выпускает 13 тыс. т медного штейна, содержащего 2 т золота; 10 тыс. т As_2O_3 и 18 тыс. т серной кислоты.

Завод Артур Вайт (Канада).

Завод перерабатывает руду шахты Дикенсон, которая расположена в районе Ред Лэйк – одном из старейших золотодобывающих регионов Канады. Для переработки флотационного концентрата, содержащего нерастворимое в цианиде золото, на заводе была создана обжиговая установка на базе печи КС. Схема установки представлена на рис. 2.43.

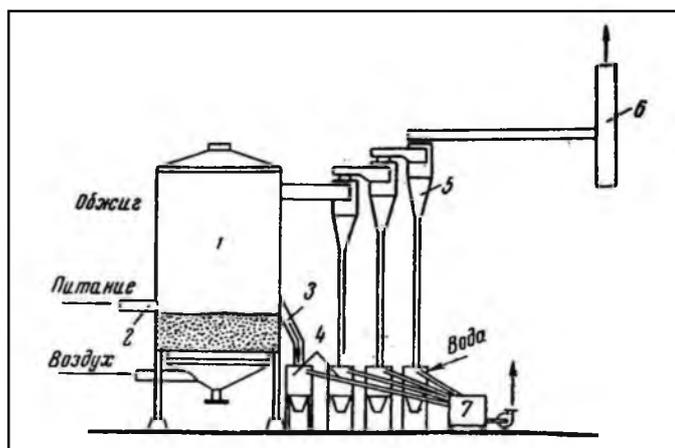


Рис.2.43. Схема установки обжига в печи КС на заводе Артур Вайт (Канада):

1 – печь КС; 2 – питательная «пушка»; 3 – труба для разгрузки огарка; 4 – ванна с водой для охлаждения огарка; 5 – циклоны; 6 – дымовая труба; 7 – чан для огарка.

Основным аппаратом установки является печь кипящего слоя, представляющая собой вертикальный стальной цилиндр диаметром 2,5м с площадью пода 3,14 м². С внутренней стороны реактор футерован восьми сантиметровым слоем теплоизоляционного кирпича и двадцати трёх сантиметровым слоем огнеупора. В подине печи имеется 116 отверстий (сопел), через которые подаётся воздух от турбокомпрессора. Сопла вмонтированы в огнеупорном бетоне и имеют диаметр 6 мм у основания и 74 мм в вершине. В каждом сопле помещён шарик из карбида кремния диаметром около 70 мм, который служит как отражатель воздуха и как контрольный клапан, препятствующий попаданию огарка в воздушную камеру в случае остановки печи.

Флотационный концентрат подаётся в печь в виде пульпы (80% твёрдого) с помощью насоса через питательную пушку, расположенную на высоте примерно 60 см над слоем обжигаемого материала. Попадая в печь, нагретую до температуры 700⁰С, частицы концентрата приводятся в

непрерывное движение восходящими потоками воздуха. высота кипящего слоя в реакторе составляет примерно 1,2 м.

Огарок непрерывно разгружается через трубу, расположенную примерно на уровне кипящего слоя, с диаметрально противоположной стороны печи. Разгрузка огарка осуществляется в ванну с водой. Пульпа огарка направляется в сгуститель, сгущённый продукт – на цианирование золота.

Улавливание пыли из обжиговых газов осуществляется в трёх последовательно расположенных циклонах. Пыль циклонов поступает вместе с огарком в ванну с водой. Обеспыленные газы дополнительно подвергаются очистке от мышьяка и сбрасываются в атмосферу через трубу.

Состав флотоконцентрата: золота – 70 г/т; серы – 18-19%; мышьяка – 11%. Производительность печи по концентрату составляет 12 – 15 т/сутки. Полученный огарок содержит 85 г/т золота, 0,8% серы и 3,1% мышьяка. Извлечение золота из огарка при цианировании составляет примерно 80%.

Завод Кохинор (Канада).

Завод одним из первых внедрил обжиг сульфидного концентрата в печах КС. Получаемый при температуре 600⁰С огарок обладает высокой пористостью и содержит 170 г/т золота. Извлечение золота из огарка цианированием составляет 92%.

Завод Гетчелл компании «Фест Мисс Голд» (штат Невада, США).

На заводе обжигу подвергалась руда состава, %: As – 2,85; Fe – 3,2; Sb – 0,11 и Au – 7 г/т, измельчённая до крупности – 1,65 мм. Обжиг осуществлялся в печи КС диаметром 4,8 м, обеспечивающей производительность до 75 т/ч. Печь работала на нефтяном топливе. Установка снабжена двумя воздухоудувками, циклонами, охладительной камерой (кристаллизатором) и скруббером для мокрой очистки газов. Температура обжига поддерживалась в пределах 590 – 650⁰С. Расход воздуха составлял 310 м³/ мин при давлении 0,28 кг/см². Основная масса мышьяка осаждалась из газов при их охлаждении до 175 – 200⁰С. Оставшийся мышьяк выделялся в процессе мокрой очистки в скруббере. Образующаяся мышьяковистая пульпа направлялась в отстойный прудок.

Огарок после воздушного охлаждения вместе с пылями циклонов направлялся на водную промывку (классификатор, сгуститель), доизмельчение и цианирование. Извлечение золота составляло 80%. Завод работал до 1967 г.

Горнодобывающий комплекс Эрго компании «Ист Рэнд Голд энд Ураниум» (ЮАР).

На заводе этого комплекса обжигу подвергают сульфидный золотосодержащий флотоконцентрат после извлечения из него урана. Исходный флотоконцентрат содержит золота 8-10 г/т, урана – 300 – 400 г/т, сульфидной серы 28 – 30 %.

Концентрат сгущается до 55% твёрдого и подаётся в пачуки для выщелачивания урана. Кек серноокислотного выщелачивания (пиритный концентрат) после промывки с содержанием твёрдого 69% подвергается окислительному обжигу в трёх параллельно работающих печах КС в внутреннем диаметром 14,5 м и вместимостью 1806 м³. Производительность каждой печи по твёрдому около 25 т/ч. Обжиг концентрата проводится при температуре 650 – 750⁰С. Полученный огарок (выход 77%) разгружается в чаны с холодной водой, где охлаждается до 70⁰С. Вместе с огарком в этот же чан разгружается огарковая пыль из циклонов. Полученная пульпа обезвоживается в двух сгустителях. Сгущённый продукт с содержанием твёрдого 42% поступает на цианирование. Извлечение золота при цианировании составляет 90%.

Завод Кэмпбэл (Канада).

На рис.2.44 изображена схема установки для двухстадиального обжига пиритно - арсениопиритных флотоконцентратов с использованием печей КС на заводе Кэмпбэл (Канада). Флотационный концентрат в виде пульпы с содержанием твёрдого 70 – 80% поступает в печь первой стадии обжига. Первая обжиговая печь работает при температуре 540 – 565⁰С. В первой печи, работающей при ограниченном количестве воздуха, мышьяк в виде As₂O₃ улетучивается. Огарок первой стадии через разгрузочную трубу поступает в печь второй стадии. Для лучшего перетекания материала в разгрузочной трубе установлено сопло для подачи сжатого воздуха. Газы из печи первой стадии поступают в промежуточный циклон и далее в надслоевое пространство второй стадии. Вторая печь работает при температуре 520 -525⁰С. Газы, выходящие из печи второй стадии, проходят циклоны, работающих при 400⁰С и электростатические осадители. Очищенный от пыли газ охлаждается холодным воздухом до 107⁰С. При этом As₂O₃ кристаллизуется и улавливается в четырёхкамерном мешочном фильтре. Очищенный газ через дымовую трубу выбрасывается в атмосферу. Принятый режим обеспечивает максимальную

степень окисления и отгонки из концентрата серы, мышьяка и сурьмы. Огарок второй стадии обжига охлаждаются водой в специальном чане, доизмельчается, поступает на обогащение в винтовых сепараторах. Гравиоконцентрат подвергается двухкратной перемычке и направляется на плавку. Хвосты обогащения направляются на цианирование.

Общее извлечение золота из руды составляет 95,8%.

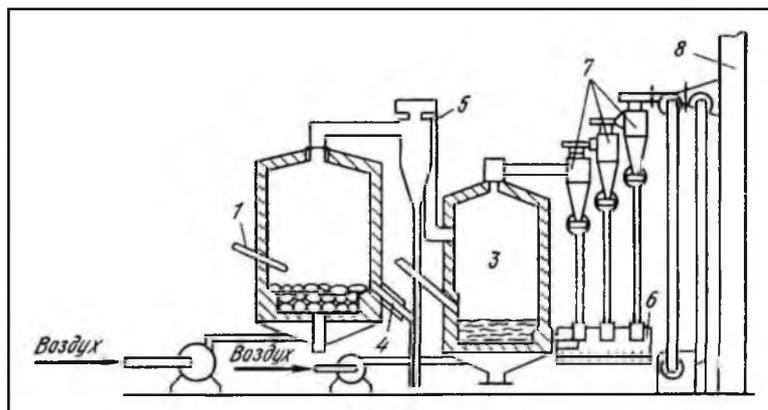


Рис.2.44. Установка для обжига пиритно - арсенипиритных флотоконцентратов с использованием печей КС на заводе Кэмпбэл (Канада):

1 – загрузочная труба; 2 – печь для первой стадии обжига; 3 – печь для второй стадии обжига; 4 – труба для разгрузки огарка; 5 – промежуточный циклон; 6 – чан для охлаждения огарка и пыли; 7 – батарея циклонов; 8 – дымовая труба.

Завод Нью Консорт компании «Истерн Трансвааль Консолидейт Майнз» (ЮАР) - это первый завод в ЮАР, который стал использовать с 1983 г. печи КС. Обжигу подвергают флото – и гравиоконцентраты, поступающие с фабрик, работающих на базе месторождений зеленокаменного пояса золоторудной провинции Барбертон: Шеба, Эгнес и Нью Консорт.

После реконструкции в 1988 г. производительность по концентратам достигла 100 т/сутки с получением в виде полупродукта As_2O_3 и производством серной кислоты. Извлечение золота из огарка составляет свыше 89%. На заводе используют двухстадийную схему обжига (рис.2.45), аналогичную применяемой на заводе Джайент Йеллоунайф Майнз (Канада).

Исходная пульпа (70-75% твёрдого) находится в одном из двух чанов с механическим перемешиванием (суточный запас для обжига). Загрузочное устройство в виде распылителя смешивает пульпу с воздухом и равномерно распределяет её по поперечному сечению реактора. Охлаждающая вода поступает сверху навстречу потоку газа, её расход поддерживается автоматически.

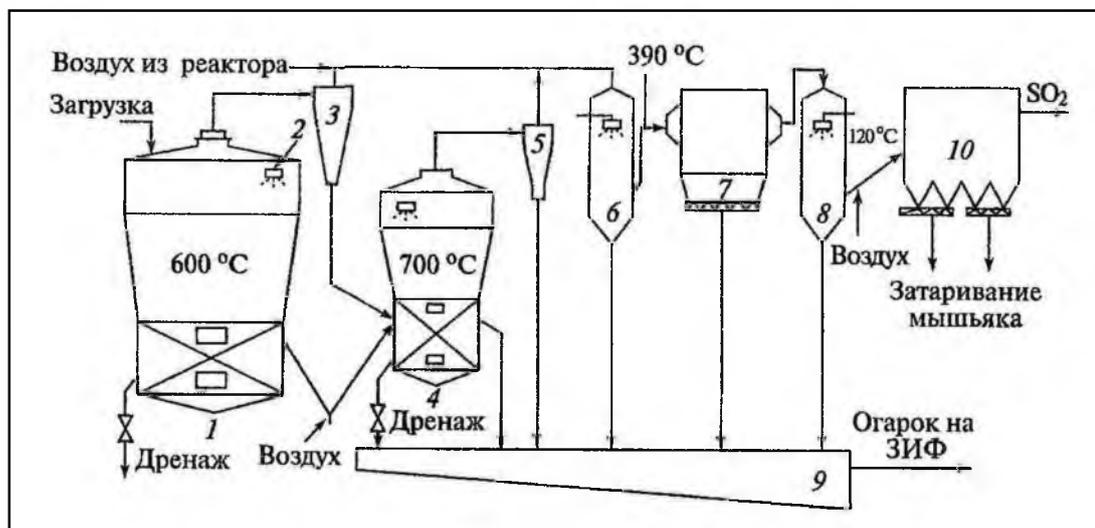


Рис.2.45. Схема обжиговой установки на заводе Нью Консорт компании «Истерн Трансвааль Консолилидейт Майнз» (ЮАР):

- 1 – реактор первой (восстановительной) стадии обжига; 2 – охлаждающая форсунка; 3 – циклон; 4 – реактор второй (окислительной) стадии обжига; 5 – циклон; 6 – первая колонна охлаждения; 7 – электрофильтр; 8 – вторая колонна осаждения; 9 – зумпф; 10 – сборник мышьяка.

Параметры и режим работы печей КС приведены в табл.2.12.

Таблица 2.12

Параметры и режим работы печей КС обжиговой установки на заводе Нью Консорт

Параметры и режим	Стадии обжига	
	1 – я стадия	2 - стадия
Диаметр пода печи, м	3,37	1,55
Диаметр шахты печи, м	5,15	2,50
Общая высота печи, м	8,84	7,23
Высота кипящего слоя, м	1,50	1,50
Расход воздуха, м ³ /ч	6000	500
Рабочая температура печи, °С	600	650-700
Продолжительность обжига, ч	9	2,5

Каждая обжиговая печь состоит из стального корпуса, футерованного внутри кирпичом, а снаружи покрытого алюминиевой обшивкой. Над кипящим слоем сечение печи увеличивается с целью обеспечения необходимой полноты прохождения химических реакций обжига и создания условий для оседания частиц из газового потока. Материал крупностью +2 мм собирается в донной части печей и по мере накопления выводится из процесса. Температура в слое поддерживается автоматически и регулируется подачей воды через сопла расположенные в верхней части печей. Огарок с крупностью частиц менее 2 мм переливается из 1-й печи во 2-ую. Содержание серы в огарке после первой стадии составляет 3-4%. Огарок 2-й стадии является конечным продуктом обжига, поступающим на цианирование. Потеря массы при обжиге составляет 25%, т.е. в сутки получается около 75 т огарка.

Между 1-й и 2-й печами, а также на выходе 2-й печи установлены пылеулавливающие циклоны. Пыль циклонов объединяется с огарком. Газы из 2-го циклона охлаждаются в башенном охладителе до 390⁰С и поступают на электрофильтр для улавливания тонкой огарковой пыли, которая также направляется на цианирование. За электрофильтром установлен двухбашенный водяной охладитель. Благодаря этому температура газа снижается до 120⁰С, при которой происходит интенсивная кристаллизация As₂O₃, который улавливается затем мешочными фильтрами. Прошедший через мешочные фильтры газ подвергается дополнительной мокрой очистке от мышьяка в башенном скруббере и затем пропускается через сернокислотную установку для получения SO₃ (а затем и серной кислоты) и далее сбрасывается в атмосферу через 40-м трубу. Газовые выбросы сернокислотного отделения завода содержат 0,15% SO₂, менее 30 мг/м³ SO₃ и не содержат мышьяк.

Завод Джайент Йеллоунайф Майнз (Канада).

На заводе перерабатывают сульфидные флотоконцентраты, содержащие 9,3% мышьяка и 20 - 25% сульфидной серы и 1,16% органического углерода. На заводе принят двухстадиальный обжиг в печах КС по аналогии с заводом Кэмпбэл (Канада).

Производительность печей 200 т/сутки. На первой стадии установлена печь КС диаметром 4,8 м, в которой высоту кипящего слоя поддерживают равной 1,5 м. На первой стадии удаляют мышьяк, для этого температуру в печи поддерживают равной 496⁰С при расходе воздуха 142 м³/мин. При этом удаляется не только мышьяк, но и половина сульфидной серы.

На второй стадии обжига (печь диаметром 4,2 м) температуру снижают до 468⁰С и расход воздуха в дутье устанавливают 59 м³/мин. На этой стадии практически полностью выжигают серу.

Полученный огарок подвергают водной отмывке от водорастворимых оксидов, арсенидов и арсенатов. После промывки, сгущения и фильтрации применяют дополнительный помол огарка в

шаровой мельнице. Извлечение золота при цианировании огарка, содержащего 140 г/т золота, составляет 92-94%.

Завод Гиджи компании «КСГМ» (Западная Австралия).

На заводе Гиджи перерабатывают сульфидные концентраты с содержанием 33% S_s . Технологическая схема обжига базируется на использовании CFD – процесса (обжиг с циркулирующим взвешенным слоем). Внедрение технологии состоялось в 1989 – 1990 гг. Схема установки приведена на рис.2.46. Производительность установки до 640 т пиритного флотоконцентрата в сутки. Средняя температура обжига 640°C , извлечение золота при последующем цианировании огарка составляет около 95%.

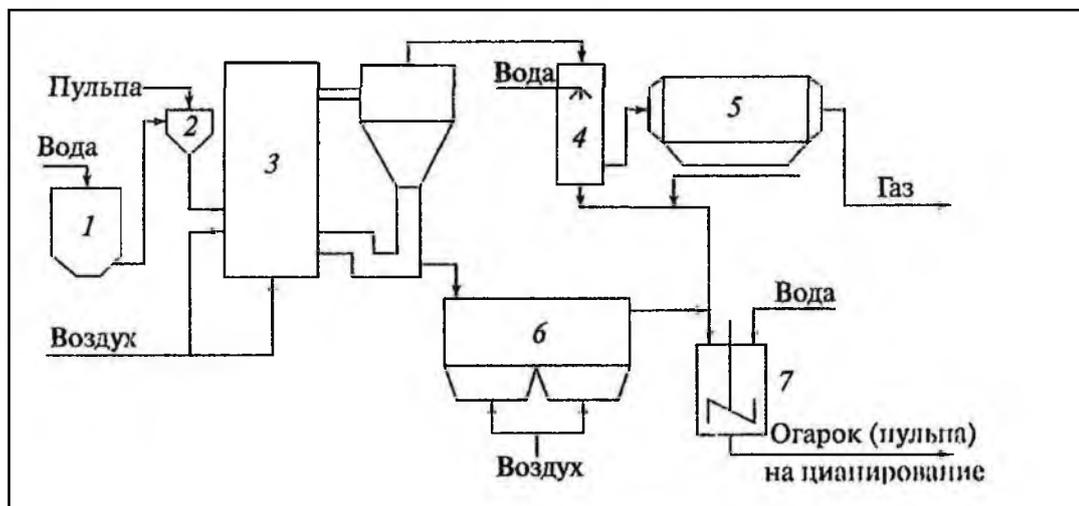


Рис.2.46. Технологическая схема обжига на заводе Гиджи:

1 – приёмный чан; 2 – чан кондиционированной пульпы; 3 – аппарат с обжигом с циркулирующим взвешенным слоем; 4 – охладитель; 5 – электрофильтр; 6 – охладитель огарка во взвешенном слое; 7 – чан для разгрузки огарка и приготовления пульпы.

Завод компании «Ньюмонт» (США, штат Невада).

На заводе обжигу подвергают непосредственно сульфидные руды. Руда содержит 8,8 г/т золота, 70% кварца, 1,5 – 2,5 % серы сульфидной и около 0,4% $C_{\text{ОРГ}}$. Производительность завода по руде 7,8 тыс. Завод работает с 1993 г. На заводе работают две обжиговые линии. Технологическая схема обжига также базируется на использовании CFD – процесса (обжиг с циркулирующим взвешенным слоем). Температура обжига 550°C , время нахождения руды в реакторе 10 мин. Извлечение золота при цианировании огарка достигает 90,5%. Завод имеет серноокислотное отделение производительностью до 410 т серной кислоты в сутки.

Завод компании «Ньюмонт» (Минахас, Индонезия).

На заводе обжигают руды двойной упорности с использованием CFD – процесса. Производительность завода составляет 2,2 тыс. т/сутки. Пуск завода состоялся в 1997 г. Содержание в огарке, %: $S_s < 0,01$; $C_{\text{ОРГ}} = 0,02$. Извлечение золота при цианировании огарка достигает 93%.

Завод компании «Бэррик Гоулдстрайк Майн» (США).

На заводе перерабатываются карлинские руды двойной упорности, характерные для штата Невада (США). Обжиг руд проводят в «кислородных» печах КС. Для обжига используют кислород (99,5% O_2). На заводе установлено два обжиговых агрегата высотой 33,5 м и диаметром 6,7 м. Производительность завода составляет 11 тыс. т в сутки. Технология кислородного обжига запущена в эксплуатацию в 2000 г. Исходное содержание в руде, %: $S_s = 0,5 - 4,0$; $C_{\text{ОРГ}} = 0,5 - 4,0$; $Au = 5$ г/т. Золото представлено коллоидной формой и ассоциировано с мышьяковистым пиритом и марказитом (разновидность пирита). Время нахождения руды в печи примерно 35 мин. При обжиге удаляется от 81 до 89% органического углерода. Действующие обжиговые печи на кислородном дутье являются самыми большими в мире. Потребление кислорода двумя обжиговыми печами до 1 тыс. т в сутки.

2.8.2. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке флотационного колчедана

До последнего времени обжиг флотационного колчедана рассматривался главным образом как процесс получения двуокиси серы – газа для получения серной кислоты. В настоящее время большое внимание приковано к получаемым в этом процессе огаркам, как сырью для получения железа, благородных и цветных металлов. В огарках содержится, %: Fe 52-53; Cu -0,6-0,7; Zn - 0,8-0,9; Co – 210-220 г/т; Au – 1,0-1,2 г/т; Ag – 20-21г/т.

На рис.2.47 приведена аппаратно – технологическая схема печного отделения обжига флотационного колчедана: печь КС – котёл – циклоны – многопольный электрофильтр.

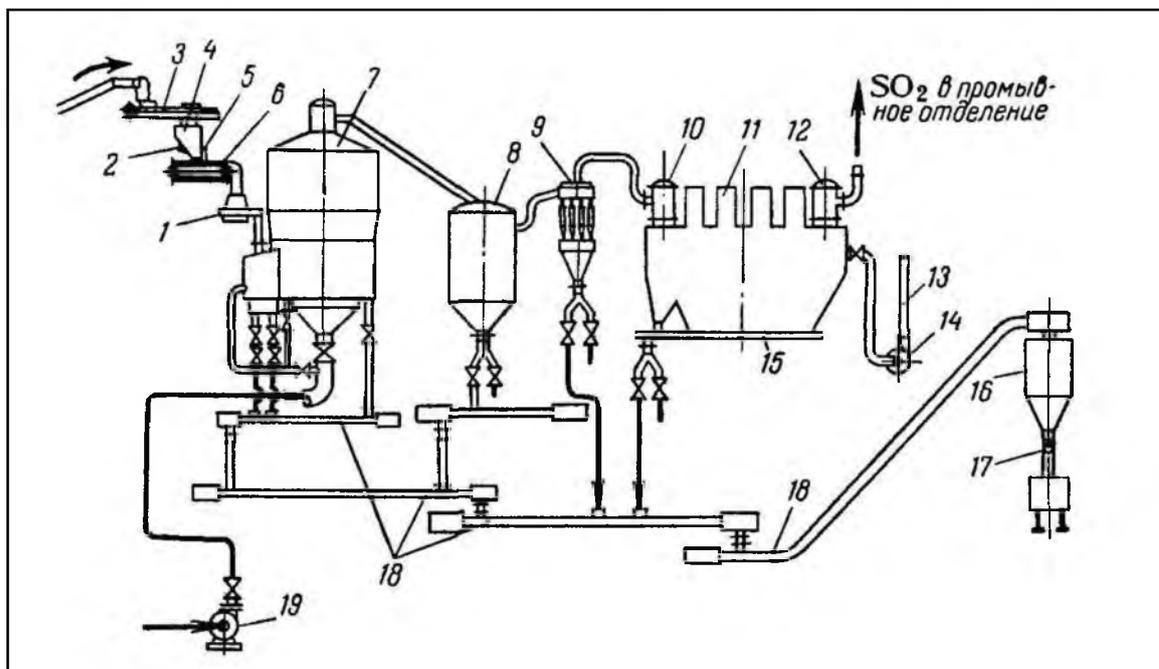


Рис.2.47. Технологическая схема печного отделения обжига колчедана с печами кипящего слоя: 1 – тарельчатый питатель; 2 – вибратор; 3 – транспортёр для колчедана; 4 – бункер для колчедана; 5 – реечный затвор; 6 – пластинчатый питатель; 7 – печь КС; 8 – котёл-утилизатор; 9 – циклоны; 10 – клапан на входе газа в электрофильтр; 11 – электрофильтр; 12 – клапан на выходе газа из электрофильтра; 13 – дымовая труба; 14 – дымосос; 15 – цепной конвейер; 16 – бункер для огарка; 17 – шнековый или барабанный увлажнитель; 18 – скребковые конвейеры; 19 – вентилятор (нагнетатель).

Колчедан подаётся со склада к бункерам печей ленточным конвейером, на котором установлены автоматические ленточные весы и электромагнитный сепаратор. На каждую печь производительностью 100 т/сутки колчедана (45%S) устанавливается один загрузочный бункер щелевого типа с запасом колчедана на 8 ч работы, для печи производительностью 200 т/сутки – два бункера (бункеры снабжены вибраторами). Из загрузочных бункеров колчедан пластинчатым питателем подаётся в герметичный тарельчатый питатель с расширяющимся книзу ступенчатым бункером и неподвижным спиральным ножом, который загружает материал в спускную трубу (течку) форкамеры печи. Для создания кипящего слоя при горении колчедана в нижнюю часть печи под решётку (в форкамеру и остальную часть пода) вентилятором подаётся воздух. К 100 – тонной печи устанавливается вентилятор производительностью 12 000 м³/ч при напоре 1200 – 1000 мм вод.ст.; к 200 – тонной печи – воздуходувка производительностью 25 000 м³/ч при напоре 1800 мм вод.ст.

Для розжига печей, сушки системы и разогрева сухих электрофильтров предусматриваются специальные дымососы, устанавливаемые после сухих электрофильтров. Из печи газ поступает в котёл – утилизатор, далее – в циклоны, затем в сухие электрофильтры. После электрофильтров газ направляется в сборный коллектор, откуда подаётся в промывное отделение.

Выгрузка огарка производится периодически (в соответствии с заданной высотой кипящего слоя) через провальную решётку форкамеры печи при помощи секторного затвора. В случае необходимости огарок выгружается также и с непровального пода печи. Из бункеров котла – утилизатора, циклонов и сухих электрофильтров огарок удаляется непрерывно через клапанные затворы.

Удаление огарка подробно описано в разделе 2.7.4.

Оборудование печного отделения размещается в продольном направлении с минимальной протяжённостью газоходов, особенно от печей до циклонов.

Стабильность и точность соблюдения заданного режима обжига поддерживается системой автоматического регулирования, предусматривающей: стабилизацию расхода воздуха, регулирование подачи колчедана по концентрации SO_2 в газе, автоматизацию подачи колчедана в тарельчатый питатель печи и выгрузки огарка из слоя по заданному сопротивлению слоя; постоянство разряжения под сводом печи; автоматизацию котлов – утилизаторов, электроблокировку воздухоудвки, питателя печи, насосов котла.

На рис.2.48 приведена схема автоматизации работы печи кипящего слоя.

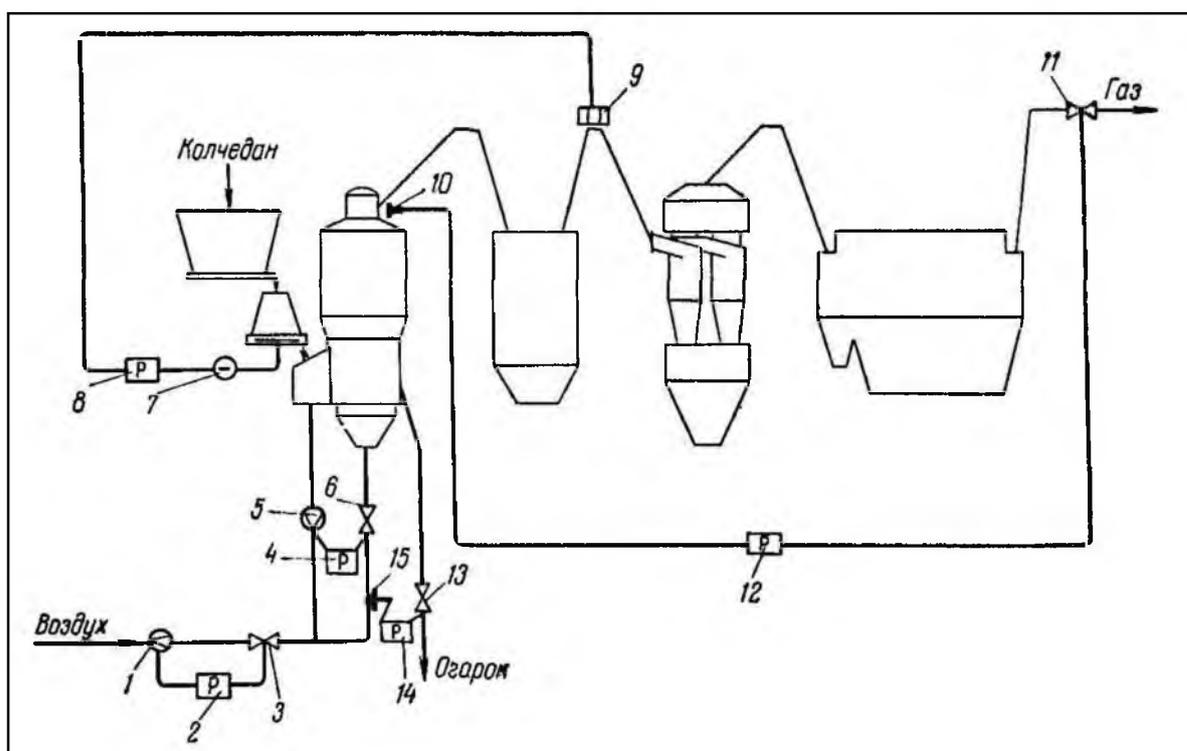


Рис.2.48. Схема автоматизации печи КС для обжига колчедана:

1,5 – диафрагмы; 2 – регулятор общего расхода воздуха; 3,6,11 – регулирующие дроссельные вентили; 4 – регулятор расхода воздуха в форкамеру; 7 – электродвигатель постоянного тока; 8 – регулятор числа оборотов тарелки питателя; 9 – газоанализатор; 10,15 – газозаборные устройства; 12 – регулятор давления; 13 – двойной секторный затвор; 14 – регулятор сопротивления слоя.

Постоянный объём обжигового газа, выходящего из печи, и постоянная концентрация в нём SO_2 поддерживаются автоматически. Постоянство объёма обжигового газа обеспечивается подачей в печь заданного количества воздуха. Импульс от диафрагмы 1, измеряющей общее количество воздуха, поступающего в печь, через регулятор 2 воздействует на дроссельный вентиль 3. Импульс от диафрагмы 5, которая измеряет количество воздуха, поступающего в форкамеру, через регулятор 4 воздействует на дроссельный вентиль 6. Постоянная концентрация SO_2 в газе, выходящем из печи, достигается благодаря тому, что газоанализатор 9, имеющий газозаборное устройство после котла – утилизатора, воздействует через регулятор 8 на электродвигатель 7 постоянного тока, соответственно изменяющий число оборотов тарелки питателя, который подаёт колчедан в печь. Разряжение в верхней части поддерживается постоянным (5-10 мм вод.ст.) путём передачи импульса давления от измерителя 10 через регулятор 12 дроссельному вентилю 11,

установленному после электрофильтра. Постоянная величина сопротивления кипящего слоя поддерживается посредством передачи импульса давления от измерителя 15 через регулятор 14 двойному секторному затвору 13.

Из-за высокой температуры газов, выходящих из печи, газозаборное устройство газоанализатора устанавливается на газовом тракте после котла – утилизатора, где температура газов не превышает 450°C , а концентрация SO_2 на 1-1,5% ниже за счёт подсоса воздуха в котёл. Большая запылённость обжигового газа создаёт значительные трудности при эксплуатации газоанализатора, газозаборное устройство которого часто забивается огарковой пылью. Поэтому необходима постоянная профилактическая очистка газозаборного устройства (один раз за 2-3 суток). В настоящее время используются газоанализаторы, принцип действия которых основан на зависимости скорости прохождения ультразвука в газовой среде от её плотности. На работу ультразвуковых газоанализаторов запылённость обжигового газа не влияет.

При регулировании подачи колчедана по концентрации SO_2 в газе датчиком системы регулирования является газоанализатор. Его инертность ограничивает быстроту действия системы регулирования. Поэтому наряду с регулированием подачи колчедана по концентрации SO_2 применяют также каскадное регулирование подачи колчедана по температуре кипящего слоя с коррекцией по концентрации SO_2 .

2.8.3. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке медных сульфидных концентратов

Окислительный обжиг в пирометаллургии меди был разработан сразу же после появления в качестве сырья флотационных концентратов. В промышленности существует две разновидности обжигового процесса:

- агломерация, позволяющая использовать для плавки сырья существовавшие на то время шахтные печи с добавлением в шихту этих печей кокса в качестве топлива;
- обжига на порошок, позволяющий использовать новый по тем временам технологический процесс отражательной плавки.

Первоначально обжиг применялся на всех заводах, имеющих отражательные печи, поскольку их конструкция не позволяет вести технологический процесс плавки необожженной шихты, более тугоплавкой, чем обожжённая. Однако довольно скоро появились новые высокотемпературные отражательные печи, в которых в отличие от старых применялись более стойкие хромомагнетитовые огнеупоры и более совершенные системы отопления, включающие в себя подогрев дутья, а в последствии и обогащения его кислородом. В результате заводы, использующие в качестве сырья бедные высокосернистые концентраты, продолжают использовать обжиг, а заводы перерабатывающие богатые концентраты от обжига отказались и стали использовать плавку. Для наиболее тугоплавких шихт вместо отражательных печей стали применять электрические печи, а иногда печи с предварительным обжигом. Агломерация и шахтные плавки агломерации применяют электричество редко, и сейчас почти нигде не используют. Ранее они использовались на Иртышском полиметаллургическом комбинате (Казахстан). В некоторых случаях обжиг используют и при переработке относительно богатых концентратов. Это связано с тем, что при отражательной плавке медно-цинковых концентратов (Россия, Канада) при отсутствии обжига в печах образуется промежуточный слой между штейном и шлаком из сульфида цинка, не нарушая технологический процесс. Поэтому обжиг в этом случае обязателен.

Несмотря на все успехи в развитии технологии отражательной плавки, использование этого процесса непрерывно сокращается, а с ним и обжиг медных концентратов.

Это связано с появлением автогенных процессов, совмещающих обжиг с плавкой и обладающий значительным преимуществом перед старыми технологиями.

Целью окислительного обжига в пирометаллургии меди является предварительное частичное удаление серы и перевод части сульфидов железа в форму шлакуемых при последующей плавке оксидов. Это вызвано стремлением получить при последующей плавке, проводимой в условиях незначительного окисления, штейны с содержанием меди не менее 25 — 30 %.

Перед плавкой в отражательных или электрических печах обжиг проводят без расплавления шихты. Плавка в шахтных печах мелких руд или флотационных концентратов требует их окускования. В этих случаях частичный окислительный обжиг сопровождается одновременным спеканием шихты с получением обожженного крупнокускового продукта — агломерата.

Наряду с частичным окислением серы и железа в процессе окислительного обжига решаются задачи получения сернистых газов, пригодных для производства серной кислоты, перемешивания компонентов шихты и ее термической подготовки.

Медная шихта, поступающая в обжиговые печи, состоит из концентратов, измельченных флюсов и оборотной пыли. Состав шихты должен удовлетворять требованиям последующего процесса плавки на штейн.

Окислительный обжиг медных концентратов проводят при 750 - 900°C. При этих температурах окисление сульфидов проходит преимущественно с образованием оксидов.

При температурах ниже 600 - 650°C стабильными являются сульфаты (MeSO_4). Сульфатизирующий обжиг за рубежом применяют перед гидрометаллургической переработкой медно-цинковых и медно-кобальтовых концентратов. Перед плавкой на штейн образование сульфатов при обжиге является нежелательным, так как это снижает десульфуризацию и степень использования серы обжиговых газов.

Верхний температурный предел (900°C) ограничен температурой начала плавления отдельных сульфидов и их более легкоплавких эвтектик, что может привести к спеканию мелких частиц шихты.

Процесс обжига состоит из следующих основных элементарных стадий: нагрев и сушка шихты, термическая диссоциация высших сульфидов, воспламенение и горение сульфидов.

После удаления влаги и нагрева шихты до температуры около 350 — 400° С начинаются почти одновременно процессы диссоциации сульфидных минералов, их воспламенение.

Частичный окислительный обжиг применяют для подготовки медных, медно-цинковых и медно-никелевых руд и концентратов к плавке на штейн. Его можно проводить с получением порошкообразного продукта — огарка (обжиг на «порошок») или со спеканием (агломерирующий обжиг). Полным окислительным обжигом (обжигом «намертво») готовят к восстановительной плавке на металл, измельченный никелевый файнштейн и богатый никелевый концентрат.

До появления конверторов медные системы перерабатывали обжигом, причём иногда в несколько стадий с переплавкой. Последней стадией был обжиг намертво.

Основным назначением окислительного обжига медных концентратов перед плавкой на штейн являются частичное окисление сульфида железа и перевод последнего в оксидную форму для того, чтобы при последующей плавке огарка больше железа перешло в шлак. Тогда штейны будут получены с большим содержанием меди. Конечный состав штейна при этом определяется тем, сколько серы было удалено при обжиге, т.е. сколько сульфидов железа было окислено. Обычно степень десульфуризации при обжиге составляет 70 – 75 %.

На практике процесс окислительного обжига сульфидных медных концентратов включает следующие элементарные стадии: нагрев и сушку шихты, термическую диссоциацию высших сульфидов и других неустойчивых химических соединений, воспламенение и горение (окисление) сульфидов.

Нагрев шихтовых материалов сопровождается удалением влаги и происходит как за счёт теплопередачи от горячих газов, так и за счёт теплоты реакций окисления. После нагрева шихты до температуры около 350 – 400 °С начинается почти одновременно процессы диссоциации сульфидных минералов, воспламенение продуктов их разложения и других сульфидов.

Присутствие кислорода в атмосфере обжиговых печей способствует протеканию реакции диссоциации, поскольку связывает выделяющуюся серу SO_2 , что снижает её парциальное давление в газовой фазе. Реакции диссоциации протекают с поглощением теплоты, что не позволяет сильно разгораться частице и её поверхности в начальной стадии окисления. Кроме того, выделяющиеся пары элементарной серы препятствуют доступу кислорода к поверхности сульфидов. Иными словами, пока бурно протекают реакции диссоциации, преимущественно окисляются выделяющиеся пары элементарной серы.

Многие природные сульфиды, в частности пирит и халькопирит, могут начать окисляться при температурах ниже начала их разложения. Физико-химические превращения в этом случае начинаются на поверхности сульфидной частицы с термического разложения высших сульфидов.

Затем по мере прогрева окисляемых частиц оба процесса (термическая диссоциация высших сульфидов и их прямое окисление) могут идти одновременно. Этому способствуют сильно окислительная атмосфера в обжигových печах и достаточная для их воспламенения температура.

В настоящее время для обжига медных концентратов на «порошок» используют преимущественно обжиговые печи кипящего слоя (КС). Механические многоподовые печи сохранились на ряде зарубежных предприятий, в том числе и на Красноуральском медеплавильном комбинате (Россия). Распространенность обжига в медной промышленности характеризуется следующими цифрами: за рубежом обжигу подвергают 4%, а в СНГ — около 30% перерабатываемых медных концентратов.

Такое соотношение было связано с тем, что в СССР значительную долю медного сырья составляет медно-цинковые концентраты.

Красноуральский МК не был переведён на обжиг в КС в связи с тем, что он работал на привезённом сырье переменного состава, что повышает требования к регулировке обжиговых процессов.

В этом случае механические многоподовые печи имеют преимущество перед печами КС, так как обеспечивает более точное регулирование десульфуризации.

Важным показателем процесса обжига является распределение ценных компонентов между продуктами обжига (табл.2.13).

Таблица 2.13

Состав шихты и продуктов ее обжига в печах КС, %

Продукты обжига	Cu	Fe	Zn	S	SiO ₂	CaO
Шихта	12,3	25,2	4,3	30,5	13,5	2,5
Огарок	12,6	22,8	2,8	5,2	14,0	2,5
Пыль циклонов:	18,8	29,8	5,8	16,8	18,7	2,2
Пыль	14,6	20,2	9,3	11,3	14,9	3,0
Пыль электрофильтров	14,2	20,8	8,6	12,6	9,8	3,2
Смесь огарка с пылью	14,4	26,8	5,0	14,6	12,1	3,7

В настоящее время многие медные заводы отказываются от введения в технологический процесс операции обжига. Предварительный окислительный обжиг применяют, как правило, только при переработке низкосортных, бедных по содержанию меди концентратов или при высоком содержании в них цинка.

При осуществлении на всех металлургических заводах автогенных процессов обжиг медных концентратов полностью утратит свое практическое значение, так как в этом случае предварительное окисление серы станет не только ненужным, но и недопустимым.

В качестве примера рассмотрим обжиг медных концентратов на Среднеуральском медеплавильном заводе (СУМЗ, Россия) и Красноуральском медеплавильном комбинате (КУМК, Россия). На СУМЗе используют обжиговые печи кипящего слоя, а на КУМКе – механические многоподовые печи.

В табл.2.14 приведены основные технико – экономические показатели работы печей для обжига медных концентратов.

**Основные технико – экономические показатели работы печей
для обжига медных концентратов**

Показатели	Заводы (печи)	
	СУМЗ (печи КС)	КУМК (подовые печи)
Геометрические размеры, м		
диаметр	4,6	6,5
высота	4 и 9	9,7
Количество подов	-	10
Производительность по шихте, т/сутки	1000 - 1100	200 – 250
Десульфуризация, %	56 - 60	58 – 60
Температура обжига, °С	870 - 890	800
[SO ₂] в газах, %	13-15	6-7
Вынос пыли, % от шихты	30 - 90	10 – 15

Характерные отличия имеют и пыли рассмотренных методов обжига. Уловленную пыль из печей КС, близкую по составу к продукту обжига, объединяют с огарком, а их смесь направляют в плавку на штейн. Пыли механических многоподовых печей являются оборотным продуктом и вновь возвращаются в шихту обжига.

Отходящие газы обжиговых печей, содержащие до 15% SO₂, направляются на производство серной кислоты, себестоимость которой на 30-40% ниже H₂SO₄, получаемой на химических заводах из привозного сырья (серы или колчедана).

2.8.4. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке сфалерита

В мировой практике цинковые сульфидные концентраты вначале прошлого столетия обжигали в многоподовых печах с механическим перегреванием, получивших широкое распространение на дистилляционных заводах. В тридцатых годах с развитием гидрометаллургического способа на ряде цинковых заводов стали переходить к более прогрессивному методу - обжигу во взвешенном состоянии. В конце 20 века бурное и практически повсеместное развитие получил обжиг в кипящем слое.

До 1955 г. единственным способом был обжиг в многоподовых механических печах. В 1946 г. в Гинцветмете был разработан процесс обжига в кипящем слое. В 1951 г. этот процесс начали испытывать на полупромышленных установках завода «Электроцинк» (г. Орджоникидзе), а в 1955 г. он был внедрен на этом предприятии в производственном масштабе.

К 1960 г. обжиг цинковых концентратов в кипящем слое получил промышленное применение на всех гидрометаллургических цинковых заводах в странах СНГ. На действующих заводах для осуществления этого способа реконструировали имеющиеся многоподовые печи, на новых предприятиях строили более мощные обжиговые печи современной конструкции. В среднем по стране переход на обжиг в кипящем слое позволил повысить производительность обжиговых цехов в два-три раза.

С 1963 г. начался следующий этап интенсификации обжига путем применения дутья, обогащенного кислородом. Впервые для этой цели кислород был использован в цинковом производстве Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината (Казахстан). Внедрение кислорода позволило повысить удельную производительность печей на 40 - 70%. В настоящее время дутье, обогащенное кислородом, применяют почти на всех цинковых гидрометаллургических заводах страны.

Широкое применение обжига в кипящем слое объясняется его значительными преимуществами перед обжигом в многоподовых печах и обжигом во взвешенном состоянии. Для сравнения в табл. 2.15 приводятся основные технические показатели этих трех видов обжига для печей, занимающих одну и ту же производственную площадь.

Как следует из табл.2.15, обжиг в кипящем слое отличается от других видов обжига большей производительностью, повышенной концентрацией SO₂ в газах, низким содержанием сульфидной серы и более высоким содержанием сульфатной серы в продуктах обжига.

Таблица 2.15

Основные технические показатели различных видов обжига

Показатели	Обжиг в многоподовых печах	Обжиг во взвешенном состоянии	Обжиг в кипящем слое
Суточная производительность печи по концентрату, /сут	50	100	150
Удельная производительность печи, т/м ² площади сечения в сутки	1,2-1,3	3-4	4,8-5,5
Максимально допустимая температура, °С	830-860	930-1000	1000
Степень ферритообразования, % к многоподовым печам	100	98	98-99
Расход постороннего топлива, %	3-5	-	-
Коэффициент избытка воздуха	1,5-1,6	1,3-1,4	1,2-1,3
Концентрация SO ₂ в газах на выходе из печи, %	4-5	7-9	8-12
Содержание серы в продуктах обжига, %:			
Сульфидной	0,8-1,0	0,5-0,8	0,4
Сульфатной	2,0	0,5	2,0

Флотационные цинковые концентраты по своим физико-химическим данным вполне пригодны для обжига в кипящем слое. Продукт их обжига (огарок) легко поддерживается на поду печи в состоянии псевдооживления, что позволяет длительное время работать без залегания крупных частиц. При обжиге в кипящем слое наиболее полно используется огромная реакционная поверхность частиц цинковых концентратов, что создает особо благоприятные условия для взаимодействия зерен плотного, трудно окисляемого сульфида цинка с кислородом воздуха.

Обжиг в кипящем слое вследствие различной крупности зерен протекает как совокупность двух процессов окисления сульфидов: в самом кипящем слое и в восходящем потоке обжиговых газов, т.е. во взвешенном состоянии. Первый процесс при работе печи поддается довольно точной регулировке, второй - управляется с трудом. Большая часть материала крупностью менее 0,1 мм практически обжигается только во взвешенном состоянии. Поэтому, строго говоря, обжиг в кипящем слое является комбинированным видом обжига - в псевдооживленном и во взвешенном состоянии. Для проведения обжига в кипящем слое обычно проводятся предварительная грануляция цинковых концентратов с получением однородных по крупности зерен.

В зоне кипящего слоя протекают реакции окисления сульфидов, образования ферритов, сульфатов и силикатов, а также и другие реакции в твердой и газообразной фазах. Одновременно благодаря различной крупности частиц концентрата и высокой восходящей скорости газового потока в зоне кипящего слоя происходит непрерывная классификация материала по крупности. Более крупные зерна остаются в ванне печи и через некоторое время выходят из нее через сливной порог в холодильник. Тонкие частицы с различной степенью окисления (от сульфидов до окислов) отрываются от поверхности слоя и выносятся потоком газов в надслоевое пространство (шахту печи), где обжиг сульфидов, продолжается уже во взвешенном состоянии. Большая часть этого материала не возвращается в кипящий слой и выносятся газами из печи, а затем улавливается в виде пыли в стояках, циклонах, газоходах или в котлах-утилизаторах.

В результате происходящей в кипящем слое классификации материала получают два обожженных продукта - огарок, выгружаемый из печи через сливной порог, и различные пыли, улавливаемые из газов вне печи. Второй продукт будем для упрощения именовать далее циклонной пылью. В зависимости от физико-химических свойств концентрата, его

гранулометрической характеристики, скорости выходящего потока газов и величины отношения объема надслоевого пространства к площади пода (V/S) выход указанных материалов колеблется в широких пределах: огарка 20 - 70%, циклонной пыли 30 - 80%. Оба продукта затем объединяют и передают в цех выщелачивания. Ниже приведены гранулометрический, химический и вещественный составы огарка и циклонной пыли.

Гранулометрический, химический и вещественный состав огарка и циклонной пыли, %

Гранулометрический состав				
Фракция, мм	+1,3	+0,54	+0,42	+0,29
Огарок	5,2	4,00	5,40	3,80
Циклонная пыль	-	-	0,50	0,40
Гранулометрический состав				
Фракция, мм	+0,174	+0,1		-0,1
Огарок	17,8	35,6		28,2
Циклонная пыль	0,4	0,6		98,1
Химический и вещественный состав				
	Zn _{общ}	Zn _{H₂SO₄}	Zn _{H₂O}	Cd
Огарок	60,9	55,83	0,21	0,150
Циклонная пыль	54,7	49,96	5,16	0,252
Химический и вещественный состав				
	Cd _{раст}	Cd _{общ}	Pb _{общ}	Fe _{общ}
Огарок	0,12	1,42	0,61	9,70
Циклонная пыль	0,22	1,86	0,76	10,77
	Fe _{раст}	S _{общ}	S _s	S _{SO₂}
Огарок	0,35	0,86	0,24	0,62
Циклонная пыль	0,37	4,06	0,65	3,41
	As	Cl	SiO _{2общ}	SiO _{2раст}
Огарок	0,055	0,058	3,64	2,2
Циклонная пыль	0,073	0,004	3,22	1,5

Из данных видно, что циклонная пыль, а точнее, частицы обожженного концентрата, выносимые из печи, имеют размер в основном менее 0,1 мм. Из сопоставления химического и вещественного состава огарка и циклонной пыли видно, что и огарок, и циклонная пыль соответствуют по содержанию сульфидной серы требованиям, предъявляемым к продуктам обжига цинковых концентратов, так как в обоих продуктах оно ниже 1%. Степень растворимости цинка в этих продуктах также соответствует технологическим условиям, несмотря на высокое содержание железа, и равна примерно 90%.

В циклонной пыли выше содержание сульфидной и сульфатной серы, водорастворимого цинка, кадмия, свинца и железа и ниже содержание общего и кислоторастворимого цинка. Повышенное содержание сульфидной серы в пылях (а оно практически всегда имеет место) объясняется тем, что в отдельных частицах концентрата, которые проходят с большой скоростью надслоевое пространство печи, при установившемся температурном режиме не успевают за это время завершаться реакции окисления сульфидов.

Повышенное содержание сульфатной серы, главным образом связанной с цинком, можно отнести как за счет недостаточного времени для разложения образовавшегося в зоне кипящего слоя сульфата цинка, так и за счет вторичных реакций в результате взаимодействия ZnO с SO₃, которые могут протекать в стояках и циклонах при пониженных температурах.

Причиной более высокого содержания кадмия и свинца в пылях является повышенная летучесть их соединений (сульфидов и окислов), которые возгоняясь при высоких температурах обжига, улавливаются в виде возгонов в пылеулавливающих аппаратах.

Объяснение пониженному содержанию общего цинка в циклонной пыли можно найти при более детальном вещественном анализе продуктов обжига, который показывает, как правило, увеличение содержания в пылях очень тонких фракций соединений железа и порообразующих минералов.

Печь для обжига цинковых концентратов в кипящем слое (рис.2.49 и рис.2.50) представляет собой цилиндрическую вертикальную шахту иногда переменного сечения, диаметром 6 - 8 м и высотой 9 - 11 м, поставленную на бетонный фундамент. Внешний вид печи показан на рис. 2. Шахта, сваренная из стальных листов толщиной 10 - 12 мм, футерована внутри шамотным кирпичом. Толщина футеровки равна 500 мм. Наиболее ответственной частью печи является воздухораспределительная подина с воздушной коробкой. Подина должна быть беспровальной, жаростойкой, простой в изготовлении и обеспечивать равномерное распределение поступающего воздуха по всему сечению печи.

В отечественной практике принята конструкция подины, представляющая собой стальной лист, в который на расстоянии 250 - 300 мм между центрами вставлены чугунные сопла; пространство между соплами залито жаропрочным бетоном, слоем 200 мм.

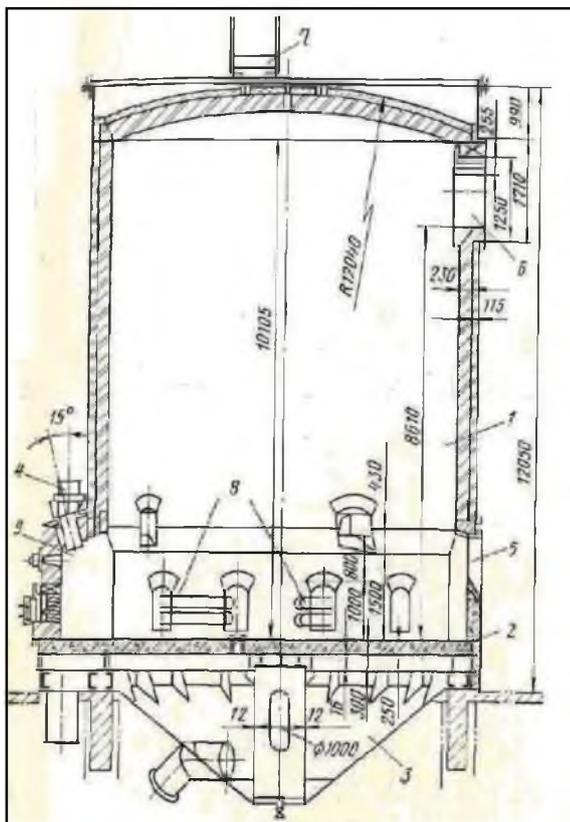


Рис.2.49. Печь для обжига цинковых концентратов в кипящем слое:

- 1- шахта печи; 2 - подина печи; 3 - воздушная коробка; 4 - загрузочное отверстие; 5 - разгрузочное отверстие; 6 - отверстие для отвода газов; 7 - площадка для обслуживания печи; 8 - охлаждающий змеевик; 9 - форкамера.

Наиболее часто используют сопла грибового типа, имеющие от 4 до 6 отверстий диаметром 4 - 5 мм. На каждой печи устанавливают 1500 - 2000 таких сопел. Находят также применение сопла щелевой конструкции.

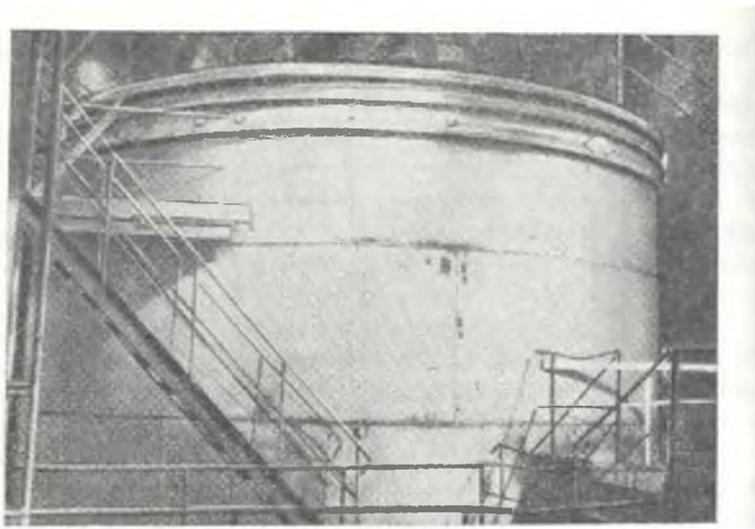


Рис.2.50. Внешний вид обжиговой печи кипящего слоя.

Рис. 3. Воздушное сопло грибкового типа:

1 - головка сопла; 2 - стальной стакан; 3 - стержень; 4 - шайба; 5 - гайка; 6 – палец.

Решающее значение для стабильного «кипения» слоя имеет отношение площади всех отверстий сопел к общей площади пода печи - так называемое живое сечение подины, которое выбирается в зависимости от физико-химических свойств и гранулометрического состава концентрата и составляет 0,7 - 0,9%. После монтажа воздушной коробки и подины печи все сварные швы проверяют на газоплотность с целью предупреждения утечек воздуха при работе печи. Подачу воздуха под подину осуществляют от воздуходувной станции по трубопроводу. Для этой цели применяют нагнетатели различного типа, обеспечивающие производительность 250 - 300 м³ воздуха в минуту и давление 25 - 30 кПа. Схема подачи дутья в обжиговую печь представлена на рис. 2.51.

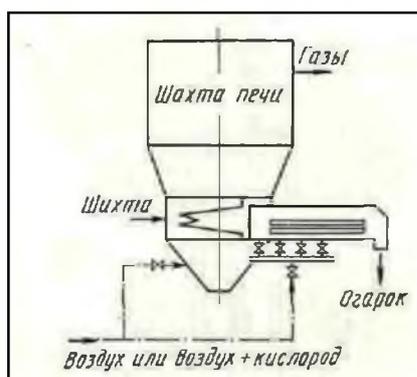


Рис.2.51. Схема подачи дутья в обжиговую печь.

Выше подины обжиговая печь КС имеет одну или две форкамеры (рис.2.52) для загрузки в них концентрата и сливной (разгрузочный) порог, через который обожженный продукт (огарок) выгружают в холодильник. В комплекс печи КС входят также: газоходная система, утилизационные и охлаждающие установка устройства для грубого и тонкого пылеулавливания.

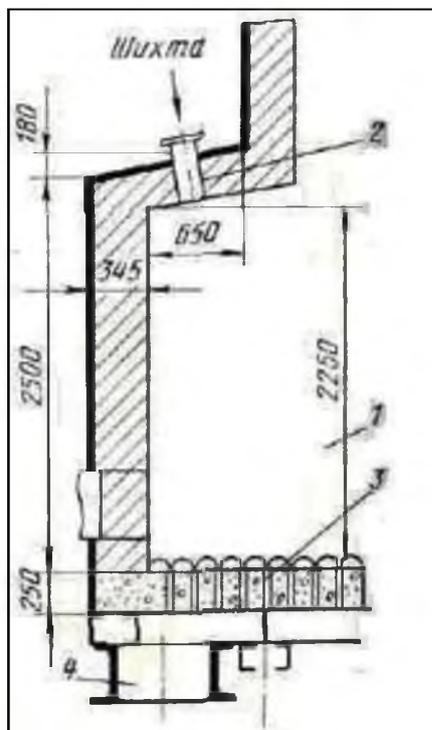


Рис.2.52. Загрузочная камера обжиговой печи КС:

1 - форкамера; 2 - загрузочная течка; 3 - воздухораспределительная подина; 4 - воздушная коробка.

Форкамеры, подина печи и сливной порог образуют зону кипящего слоя, в которой начинается и протекает большинство реакций обжига сульфидных компонентов концентрата, находящегося в псевдооживленном состоянии. Форкамеры и сливной порог для увеличения продолжительности пребывания материала в этой зоне расположены на противоположных сторонах печи. Площадь форкамеры составляет обычно 1,5 - 2 м². На поду форкамеры установлены такие же воздухораспределительные сопла, что и на подине печи, но с меньшим расстоянием между ними для предотвращения залегания на поду крупных зерен концентрата.

Над форкамерами имеются бункера для шихты с суточным или полусуточным запасом материала. Из бункеров шихту загружают в форкамеры с помощью ленточных питателей (рис.2.53). Регулируют загрузку автоматически или вручную дистанционно с пульта управления печами КС. На ряде новых зарубежных цинковых заводов, где установлены печи КС большой пропускной способности, форкамеры отсутствуют. Подачу шихты осуществляют непосредственно в печь скоростными ленточными питателями, разбрасывающими материал по всей поверхности кипящего слоя. Иногда на каждой печи устанавливают по два таких питателя.

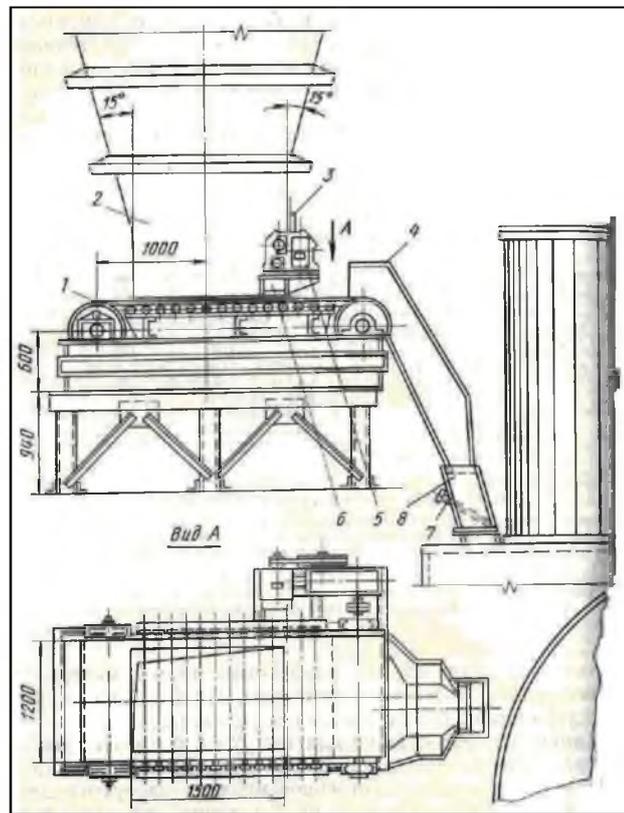


Рис. 2.53. Узел загрузки печи КС:

1-ленточный питатель; 2 - загрузочный бункер; 3 - шибер бункера; 4 - разгрузочная воронка питателя; 5 - электрический исполнительный механизм; 6 - кронштейн; 7 - пневмогидравлический затвор; 8 - загрузочная течка.

Сливной порог служит для выгрузки огарка из печи и ограничения высоты кипящего слоя. Высота кипящего слоя оказывает существенное влияние на происходящие в нем процессы. При недостаточной высоте слоя увеличивается пылевынос из печи, возможны продувы воздуха в отдельных местах с образованием воронок, что приводит к уменьшению вертикальной скорости воздуха в другой части слоя и может вызвать залегание материала на подине печи.

Вместе с тем работа печи КС на высоком слое увеличивает продолжительность пребывания материала в зоне кипящего слоя, уменьшает вынос тонких частиц из печи, создает более благоприятные условия для сульфатообразования.

Поэтому в последнее время за рубежом при строительстве мощных обжиговых печей современной конструкции проявляется тенденция к увеличению высоты слоя до 1,8-2 м вместо обычно принятой в практике высоты 1,0-1,2 м. Однако чрезмерно большая высота слоя также нежелательна, так как в том случае для «кипения» слоя под подину приходится подавать воздух под большим давлением, и, следовательно, расходовать большее количество электроэнергии.

В любом случае высота кипящего слоя должна определяться задачами обжига и физико-химическими свойствами перерабатываемых концентратов. Так как и задачи обжига, и свойства материалов могут меняться, то конструкция сливного порога предусматривает возможность регулирования высоты слоя. На отечественных предприятиях многолетней практикой установлена оптимальная высота кипящего слоя 1,2-1,5 м. Такая высота обеспечивает достаточную продолжительность контакта сульфидных зерен с кислородом воздуха и необходимый массообмен для получения заданной степени десульфурзации.

Непосредственно над зоной кипящего слоя находится шахта печи, где также протекают реакции обжига тех частиц концентрата, которые, оторвавшись от поверхности слоя, поднимаются отходящими газами к своду печи и далее выносятся с ними в газоходную систему. В связи с этим высота шахты должна быть достаточной для полного завершения реакций обжига наиболее тонкой фракции концентрата.

Состав циклонной цинковой пыли в зависимости от высоты (объема) шахты печи, %

Печь	Отношение объема шахты к площади пода	Zn _{общ}	Zn _{раств}	Zn _{раств}	S _{общ}	S _{SO4}	S _S
				Zn _{общ}			
КС-2 (малой высоты)	2,7	52,23	39,70	76,0	5,82	1,77	4,05
КС-3 (большой высоты)	8,0	52,47	47,24	90,0	4,38	3,91	0,47

Насколько влияет высота (объем) шахты на качество обожженного продукта, выносимого из печи отходящими газами, свидетельствуют данные о составе циклонной пыли завода «Электроцинк» (табл.2.16), на котором впервые в промышленном масштабе был освоен обжиг в кипящем слое.

В последнее время стремятся строить печи КС с большой высотой шахты, чтобы получить все продукты обжига с низким содержанием сульфидной серы. Высота шахты современных печей КС колеблется в пределах 9,5-13,5 м, достигает в особо мощных печах 17 м. Сама шахта может иметь как постоянное, так и переменное сечение, если в последнем случае соблюдается угол наклона стенок, исключающий зависание на них материала.

Производительность печей КС определяется площадью пода, диаметром, высотой шахты в надслоевом пространстве и высотой кипящего слоя.

Основные конструктивные размеры печей КС, используемых в зарубежной практике, приведены в табл.2.17.

Таблица 2.17

Основные конструктивные размеры печей КС некоторых зарубежных заводов

Завод	Производительность, т/сут	Площадь пода S, м ²	Диаметр, м		Высота, м		Объем надслоевого пространства V, м ³	V/S
			Печи у подины	Шахты над слоем	печи	порога		
«Хиросима» (Япония)	250	66	9,15	9,4	10,4	1,2-1,5	600	9
«Трепча» (СФРЮ)	150	31	6,3	7,5	9,5	1,5	330	10,5
«Эйтерхейм» (Норвегия)	250	38	7,0	10,3	11,0	1,6	720	19
«Бален» (Бельгия)	400	50	8,0	11,5	13,5	1,3	1100	22
«Монсанто» (США)	220	31	6,3	9,5	12,5	1,0	730	23,5
«Валлифилд» (Канада)	200	34	6,6	9,6	13,5	1,0-1,1	800	23,5
«Коккола» (Финляндия)	600	72	9,6	12,8	17,0	1,0-1,1	1800	25
«Хойл» (Канада)	380	55	8,4	11,3	-	-	-	-

Чем больше площадь пода, высота и диаметр шахты печи и толщина кипящего слоя, тем выше ее производительность. При одних и тех же размерах обжиговой печи ее производительность тем выше, чем больше вносится кислорода воздуха в кипящий слой. Разумеется, увеличивать количество дутья можно только в рамках соблюдения установленного технологического режима.

Строительство круглых печей связано с тем, что их строили на месте механических печей с переработкой. В принципе возможны и прямоугольные печи.

Загрузку шихты в зону кипящего слоя можно осуществлять тремя способами: внутрь кипящего слоя, непосредственно на поверхность кипящего слоя, через форкамеры. Первый из этих способов практикуется на заводе «Джозефтаун» (США), где шихту подают в слой с помощью сдвоенных шнеков на 300 мм ниже уровня разгрузочного порога. Такой метод снижает пылеобразование при загрузке до минимума. Однако в отечественной практике его не применяют. Второй способ получил распространение только при эксплуатации мощных печей КС. На всех заводах СНГ обжиговые печи загружают шихтой через форкамеры. Для обеспечения непрерывной и равномерной подачи шихты в печь необходимо, чтобы питающие устройства работали безотказно с заданной скоростью движения и определенной толщиной слоя шихты на ленте. Выполнение этого условия имеет весьма важное значение для соблюдения температурного режима в печи и качественных показателей обжига.

Питание печи шихтой регулируется автоматически по заданному температурному режиму. При понижении температуры количество подаваемой шихты увеличивается. В некоторых случаях снижение температуры печи может быть вызвано зависанием шихты в бункерах, поэтому прежде всего необходимо устранить эту причину, если она имеет место. В особых случаях прибегают к ручной регулировке подачи шихты.

Для каждого вида цинковых сульфидных концентратов устанавливают свой температурный режим. При обжиге смеси концентратов опытным путем подбирают режим, наиболее благоприятный для всех концентратов, входящих в состав шихты. При выборе температурного режима руководствуются химическим и минералогическим составом сырья. Концентраты, содержащие повышенное количество кремнезема, свинца и соединений железа, обжигают при умеренных температурах для уменьшения образования силикатов и предотвращения спекания материала. Учитывают также необходимость получения в продуктах обжига достаточного количества сульфатной серы для компенсации потерь серной кислоты в цикле выщелачивания. Обычно температуру в слое поддерживают в пределах 900-1000 °С.

Тепло при обжиге цинковых концентратов получается в основном за счет окисления сульфидов. Поэтому температура слоя в печи зависит в основном от содержания серы в шихте и количества подаваемого в печь воздуха. При недостатке или большом избытке воздуха температура в кипящем слое снижается. Контроль температуры осуществляют термопарами, установленными в шести точках кипящего слоя. Допустимое отклонение температуры в различных точках кипящего слоя составляет $\pm 15-20$ °С.

В связи с тем, что для обеспечения высокого качества огарка по содержанию сульфидной серы и получения достаточно концентрированных сернистых газов, обжиг необходимо вести при более или менее постоянном избытке воздуха (обычно этот коэффициент равен 1,2-1,3), а поверхность охлаждающих элементов, находящихся в кипящем слое, является величиной постоянной, то регулирование температуры обжига практически можно осуществлять только изменением загрузки печи шихтой, что и делается в отечественной практике. В зарубежной практике для регулирования температуры иногда подают в печь воду.

Описанным способом регулируют температуру обжига только в зоне кипящего слоя. Температуру газов в надслоевом пространстве печи регулировать практически невозможно, так как она является функцией температуры слоя, вертикальной скорости газового потока, содержания серы в шихте, гранулометрического состава концентрата и т. п. Обычно при прохождении газов через шахту печи температура их снижается на 50-60 °С и составляет у свода около 900-950 °С. При обжиге некоторых, особенно тонких сульфидных материалов, какими являются, например, учалинские цинковые концентраты, температура под сводом печи может быть выше, чем в зоне кипящего слоя, на 40-50 °С. Дальнейшее падение температуры газов по газоходному тракту зависит от применяемой системы охлаждения (стояки с испарительным охлаждением или охлаждаемые воздухом, котлы-утилизаторы) и находится в следующих пределах (при водоохлаждаемых системах), °С:

В кипящем слое.....	930-1000
Под сводом.....	900-950
Перед циклонами.....	550-600
эксгаустером.....	370-450
электрофильтрами..	300-350
После электрофильтров..	250-300

Ясно, что любое отклонение температуры кипящего слоя от заданной, при тех же средствах охлаждения, вызовет соответствующее изменение температуры в газовом тракте. Особенно отрицательно сказывается понижение температуры перед электрофильтрами: ухудшается пылеулавливание, а при резком падении температуры (ниже точки росы) происходит конденсация паров серной кислоты на металлических конструкциях фильтров, газоходов, что вызывает их коррозию.

Подаваемый в печь КС воздух выполняет две функции: во-первых, поддерживает слой шихты в псевдожидком состоянии, обеспечивая его текучесть, а также необходимый массо- и теплообмен в печи, во-вторых, является окислителем для сульфидов в процессе обжига. Поэтому воздух подается в печь при определенном давлении, позволяющем преодолеть сопротивление подины и слоя материала, и в количестве достаточном для протекания реакций окисления.

Практикой установлено, что для «кипения» слоя при высоте его 1 м необходимо иметь давление в воздухе подводящей коробки перед подиной 15-16 кПа. При этом вертикальная скорость газового потока в кипящем слое составляет примерно 10,0—13,0 м/с. При такой скорости основная масса концентрата находится в зоне кипящего слоя, «кипение» слоя протекает стабильно, продувов воздуха с образованием воронок не наблюдается. В случае превышения давления воздуха под подиной вертикальная скорость газового потока может превысить критическую и большая часть материала будет вынесена из печи, а «кипение» слоя прекратится.

От количества подаваемого в печь воздуха зависит полнота окисления сульфидов, температура в зоне кипящего слоя и как результат этих двух факторов, производительность печи КС. Для обеспечения полного и быстрого протекания реакций обжига необходим избыток воздуха против теоретически необходимого на 20-30%. Поэтому на большинстве цинковых заводов коэффициент избытка воздуха составляет 1,2-1,3. Полученные опытным путем данные показывают, что на каждую тонну шихты расходуется примерно 2000 м³ воздуха или 350-450 м³ на 1 м² площади пода в 1 ч. Контроль избытка воздуха осуществляют по содержанию кислорода в отходящих газах, которое не должно превышать 4-6%.

Естественно, что при проектировании печи учитывают обе функции, выполняемые воздухом в процессе обжига. В соответствии с этим, исходя из характера сырья и заданной производительности печи, определяют число сопел, диаметр отверстий в них и давление воздуха под подиной. На практике, как уже было сказано выше, для соблюдения технологического режима обжига все параметры воздушного дутья поддерживают обычно постоянными, а регулировку температуры осуществляют путем изменения загрузки печи шихтой.

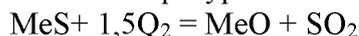
При указанных условиях давление воздуха расходуется на преодоление сопротивления подины и кипящего слоя. При этом под сводом наблюдается давление 20-30 Па или небольшое разрежение, создаваемое эксгаустером, устанавливаемым за циклонами или котлами-утилизаторами. Для преодоления сопротивления газоходного тракта разрежение перед эксгаустером должно быть в пределах 1,2-1,40 кПа. Далее газы поступают в газоход под давлением, создаваемым эксгаустером, а затем отсасываются нагнетателем сернокислотного цеха. Нулевая точка (давление равно разрежению) приходится обычно на электрофильтры, после которых разрежение составляет 0,12-0,15 кПа.

Внедрение обжига на дутье, обогащенном кислородом, на отечественных заводах подняло технический уровень гидрометаллургии цинка на новую, более высокую ступень. Это мероприятие позволило значительно повысить производительность печей КС, улучшить качество продуктов обжига, увеличить содержание сернистого ангидрида в отходящих газах, полнее использовать мощности сернокислотного производства.

На первый взгляд представляется, что применение кислорода, на производство которого затрачивается значительное количество электроэнергии, должно неизбежно привести к удорожанию себестоимости продукции за счет разницы в цене сжатого воздуха и кислорода. Это может иметь место только в том случае, если сопоставлять обжиг на воздушном дутье и дутье,

обогащенном кислородом, в отрыве от затрат на сооружение пылеулавливающих, газоочистных сооружений и сернокислотных цехов, в отрыве от конкретных условий свинцово-цинковых предприятий, а также без учета возможности использования попутных компонентов воздуха (аргона и других газов).

Главное экономическое преимущество использования кислорода заключается в его интенсифицирующем воздействии на работу существующих установок, в возможности значительно повысить мощность при небольших затратах на их реконструкцию. Поэтому те цинковые заводы, которые перевели обжиг концентратов на дутье, обогащенное кислородом, получили значительный технико-экономический эффект с относительно небольшими капитальными вложениями. Применение кислорода внесло также качественно новые моменты в технику и технологию обжига сульфидных материалов в кипящем слое. Их следует рассмотреть более подробно. На скорость основной реакции обжига сульфидов оказывают влияние концентрация кислорода в газовой фазе и температура.



При температуре 900°C и различном содержании кислорода в дутье время для достижения одной и той же степени десульфуризации значительно сокращается по мере обогащения дутья кислородом. Так, десульфуризация на 90% достигается на воздушном дутье за 10 мин, при содержании кислорода в дутье 28,7% - за 6,5 мин, 33% - за 5,5 мин, 40% - за 4 мин и 58% - за 3 мин, т. е. скорость реакций окисления сульфидов возрастает в 2-3 раза.

При промышленных испытаниях обжига на дутье, обогащенном кислородом, было установлено, что удельная производительность печи КС при содержании кислорода в дутье 27% возрастает при общем количестве дутья на печь 16 тыс. м³/ч с 5,92 до 8,45 т/(м²·сут), или на 42%. Выявлена также закономерность роста производительности печи КС на 23% при обогащении дутья кислородом до 24% и на 37% - при обогащении до 26%.

Высокая скорость окисления сульфида цинка воздухом, обогащенным кислородом, объясняется тем, что при одной и той же скорости диффузии воздуха к ядру сульфида (имеется в виду, что плотность зерна сульфида одна и та же) количество вступающего в контакт с сульфидом кислорода значительно больше, что ускоряет процесс десульфуризации. Поскольку реакция окисления сульфида является экзотермической, увеличение скорости ее протекания вызывает повышенное выделение тепла в единицу времени, что при постоянной величине теплопотерь приводит к резкому возрастанию температуры в зоне кипящего слоя. Более высокая температура слоя в свою очередь способствует ускорению обжига цинкового концентрата.

До применения кислорода предпринимались попытки форсировать процесс обжига путем повышения рабочей температуры в кипящем слое, но большого эффекта это не дало, так как с ростом температуры обжига до 970-980° С происходило значительное укрупнение продуктов обжига. Так, в смеси огарка и циклонной пыли содержание фракции +0,2 мм составило 70%, а фракции - 0,2 мм около 30%, в то время как на дутье, обогащенном кислородом, содержание этих фракций было соответственно 20 и 80%.

В связи с тем что повышение температуры обжига с 900 до 975° С на воздушном дутье при небольшом увеличении производительности печи приводило одновременно к увеличению содержания в продуктах обжига сульфидной серы (с 0,34 до 0,52%), резкому уменьшению количества водорастворимого цинка (с 2,17 до 0,87%), усилению процесса образования ферритов и силикатов, а в итоге - к снижению степени растворимости цинка с 93 до 92%, этот путь интенсификации обжига без применения кислорода не был признан эффективным.

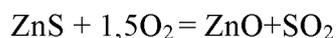
С внедрением кислорода появилась возможность в полной мере использовать преимущества обжига при высоких температурах. В частности, удалось при обогащении дутья кислородом до 30-34% поднять максимально допустимую температуру в кипящем слое до 1000° С без существенного ухудшения, а в некоторых случаях даже с улучшением качественных показателей. При этом удельная производительность печей КС возросла до 10-12 т/(м²·сут). Вместе с тем следует особо подчеркнуть, что интенсификация обжига цинковых концентратов и повышение производительности печей КС путем использования кислорода возможны лишь при условии полного отъема из зоны кипящего слоя избыточного тепла, образующегося за счет ускорения реакций окисления сульфидов.

Наряду с увеличением производительности печей КС применение воздушно-кислородного дутья позволило улучшить качественные показатели обжига цинковых концентратов. Так, при прочих

равных условиях содержание сульфидной серы в огарке, особенно в циклонной пыли, при работе на дутье, обогащенном кислородом до 27%, снизилось соответственно с 0,29 до 0,14% и с 0,69 до 0,28%. Немаловажное значение для экономики производства имело и повышение содержания сульфатной серы в продуктах обжига. В огарке оно возросло с 0,77 до 1,14%, а в циклонной пыли с 3 до 3,79%. Объясняется это тем, что равновесие реакции $SO_2 + 0,5O_2 \leftrightarrow SO_3$ сдвигается вправо, в сторону образования SO_3 , при увеличении концентрации кислорода в газовой фазе, что приводит также к сдвигу равновесия вторичной реакции $ZnO + SO_3 \leftrightarrow ZnSO_4$ в сторону образования сульфата цинка.

Благодаря высокой скорости окисления сульфида цинка и повышению содержания сернистого ангидрида в газах при воздушно-кислородном дутье реакции ферритообразования, несмотря на возросшую температуру обжига, сказываются на качестве обожженных продуктов в меньшей степени. В результате степень растворимости цинка за счет снижения содержания сульфидной серы увеличивается.

Следующим существенным отличием обжига на дутье, обогащенном кислородом, является более высокая концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах. Как известно, на каждый объем кислорода с воздушным дутьем в зону реакций вводится четыре объема азота, который не взаимодействует с компонентами концентрата и остается в обжиговых газах. При обогащении дутья кислородом до 33% на каждый объем кислорода приходится уже только два объема азота, т. е. активная часть дутья составляет не 1/5, как это имеет место в случае применения воздуха, а 1/3 общего объема. Из реакции



видно, что кислород расходуется не только на окисление серы (1объем), но и на образование окиси цинка (0,5 объема). При этом на 1,5 объема кислорода получается один объем SO_2 . Если для упрощения принять, что концентрат содержит только сульфиды, подобные сульфиду цинка, то при теоретическом расходе воздуха на обжиг концентрата максимальное содержание SO_2 в отходящих газах составит $\frac{21/1,5}{21/1,5 + 79} = 15\%$, а при обогащении дутья кислородом до 33%

$\frac{33/1,5}{33/1,5 + 67} = 24,7\%$, т. е. в 1,5 раза выше, чем при воздушном дутье.

Практически при коэффициенте избытка воздуха 1,2-1,3 фактическая концентрация сернистого ангидрида в газах будет ниже на 20-30% (отн.).

Вполне понятно, что с повышением содержания SO_2 в газах сокращается и их объем. Это создает большие преимущества при строительстве и эксплуатации комплекса обжиговых и сернокислотных установок, так как сокращение объема газов снижает затраты на сооружение пылеулавливающих и газоочистных устройств, повышенная концентрация сернистого ангидрида позволяет более полно использовать мощности сернокислотного цеха и повысить степей извлечения серы из обжиговых газов.

В отечественной практике принято обогащать дутье кислородом до 30-34%, что является оптимальной концентрацией при имеющихся возможностях отъема тепла из зоны кипящего слоя. Повышение содержания кислорода в дутье без принятия особых мер по охлаждению слоя не дает большого эффекта при одном и том же отводе тепла и, кроме того, приводит к снижению степени использования кислорода. Об этом свидетельствуют опытные работы, проведенные на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате с различным содержанием кислорода в дутье. Результаты работ приведены в табл.2.18.

Таблица 2.18

Результаты обжига цинковых концентратов при различном содержании

кислорода в дутье

Содержание кислорода в дутье, %	Удельная производительность печи, т/(м ² ·сут)	Содержание в отходящих газах, %		Содержание в смеси огарка и циклонной пыли, %	
		SO ₂	O ₂	S _s	SO _{SO4}
24,5	8,20	12,88	3,0	0,45	1,90
27,0	8,45	14,05	4,6	0,21	2,62
28,0	8,44	14,00	6,9	0,20	2,70
29,0	8,40	13,49	10,6	0,17	2,70
35,0	8,35	13,20	13,9	0,06	3,15

Обобщая все сказанное выше об особенностях обжига с применением кислорода, можно сделать следующее заключение о преимуществах этого способа по сравнению с обычным воздушным дутьем:

1. Благодаря высокой скорости реакции окисления сульфидов за счет повышения концентрации кислорода в газовой фазе и увеличения температуры обжига производительность печей КС в зависимости от степени обогащения дутья возрастает на 40-70%.
2. Улучшается качество продуктов обжига по содержанию сульфидной серы и кислоторастворимого цинка.
3. В продуктах обжига увеличивается содержание сульфатной серы, необходимой для компенсации потерь серной кислоты в гидрометаллургическом цикле.
4. Повышается концентрация сернистого ангидрида обжиговых газах с 8-10 до 12-13% и уменьшается их объем на 20-30%.

Вместе с тем обжиг па воздушно-кислородном дутье вызывает укрупнение огарка и осложняет работу котлов-утилизаторов, вследствие повышенного сульфатообразования.

В настоящее время в России освоен выпуск мощных кислородных станций, производительность которых составляет десятки тысяч кубических метров кислорода в час. На цинковых заводах установлены кислородные блоки первых моделей мощностью до 12 500 м³/ч. Эти блоки производят технический кислород (95% O₂ и не более 0,1% водяных паров). На некоторых из этих блоков из воздуха попутно извлекают аргон.

Технологический процесс получения кислорода включает очистку воздуха от пыли, сжатие воздуха в компрессоре, глубокое охлаждение и сжижение его с последующим разделением в ректификационных колоннах на азот и кислород. На производство 1 м³ технического кислорода в зависимости от мощности станции расходуется от 0,5 до 0,8 кВт·ч электроэнергии.

При проектировании и строительстве кислородных станций особое внимание уделяется защите блоков разделения воздуха от ацетилена, находящегося в атмосфере предприятия. При попадании ацетилена в жидкий воздух и особенно в жидкий кислород он образует взрывчатую смесь и может при накоплении в воздуходелительном оборудовании вызвать взрывы.

Кислород для обогащения воздушного дутья печей КС подводится от внешней сети непосредственно к всасывающим трубопроводам, расположенным после камеры фильтров, к каждому из нагнетателей воздуха.

Утилизация тепла при обжиге цинковых концентратов имеет не только экономическое, но и технологическое значение. Так, наиболее полный и эффективный отъем тепла из кипящего слоя позволяет достигать в печи максимальной производительности и выдерживать при этом заданный температурный режим. Охлаждение обжиговых газов с помощью теплоутилизационных установок на пути от печи до электрофильтров обеспечивает необходимую температуру па входе в электрофильтры без разбавления газов и дает возможность направить их в сернокислотное производство с достаточной концентрацией сернистого ангидрида.

Как отмечалось выше, при обжиге сульфидного цинкового концентрата основное количество тепла выделяется в кипящем слое в результате экзотермических реакций окисления сульфидов. Количество выделяемого тепла зависит от содержания серы в концентрате и от степени десульфуризации обжигаемого материала. При окислительном обжиге цинковых концентратов за счет экзотермических реакций выделяется до 2508000 кДж, а при обжиге пиритных концентратов - до 4180000 кДж на 1 т перерабатываемого материала.

Более половины выделяемого тепла выносится из зоны кипящего слоя и шахты печи с отходящими газами. Другая часть тепла расходуется на испарение влаги, содержится в твердых продуктах обжига, теряется через кладку печи. Остальное тепло является избыточным и должно быть отобрано из кипящего слоя системой охлаждения.

Примерные тепловые балансы печи КС с удельной производительностью 5-8 т сухого концентрата в сутки на 1 м² площади пода приведены в табл.2.19 и на рис.2.54.

Как следует из табл.2.19, при обжиге цинковых концентратов в печи КС можно полезно использовать до 75% выделяемого тепла, в том числе около 20% в зоне кипящего слоя и более 50% из отходящих газов. В соответствии с этим печи КС оборудуются как элементами для охлаждения кипящего слоя, так и для охлаждения газов по выходе их из печи.

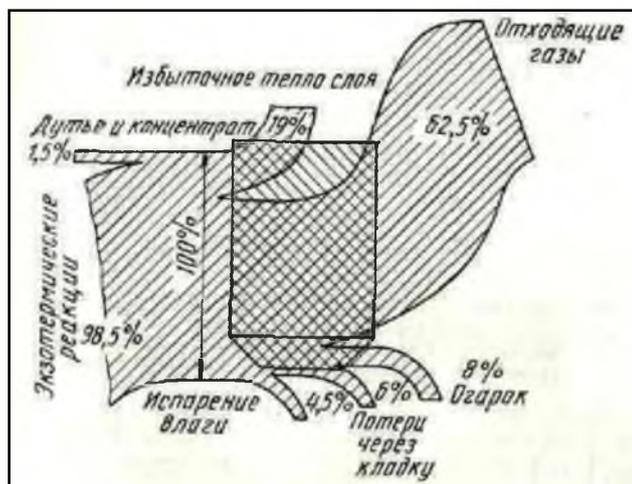


Рис.2.54. Тепловой баланс обжиговой печи КС

Таблица 2.19

Тепловой баланс печи КС при работе на воздушном дутье

Приход, %		Расход, %	
Тепло экзотермических реакций...	98,6	Тепло, уносимое огарком	8,3
Физическое тело концентрата.....	0,4	
Тепло, вносимое воздухом.....	1,0	Тепло, уносимое пылью	5,5
		
		Тепло, расходуемое на испарение влаги.....	4,5
		Тепло, уносимое отходящими газами	57,0
		
		Потери тепла через кладку печи	5,5
		Избыточное тепло кипящего слоя	19,2
		
ИТОГО	100,0	ИТОГО	100,0

Для отвода тепла из зоны кипящего слоя применяют змеевики (рис.2.55), изготовленные из жаропрочных труб диаметром 76 и 89 мм, и трубчатые кессоны (рис.2.56), также сделанные из труб, но значительно большего диаметра - 209 и 273 мм. Охлаждающая поверхность одного змеевика достигает 4 м², трубчатого кессона — около 2 м². Количество охлаждающих элементов (змеевиков, кессонов), устанавливаемых в зоне кипящего слоя, j определяется

производительностью печи, температурным режимом обжига, а также системой охлаждения. Обычно устанавливают 8—10 кессонов.

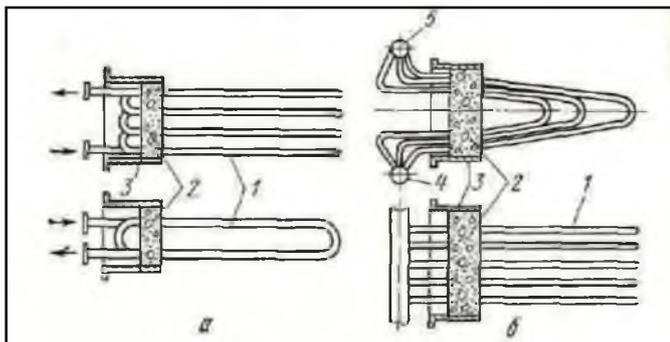


Рис.2.55. Охлаждающие змеевики для кипящего слоя:
 а - с принудительной циркуляцией; б - с естественной циркуляцией; 1 - охлаждающая поверхность; 2 - бетонная пробка; 3 - кожух пробки; 4 - нижний входной коллектор; 5 - верхний входной коллектор.

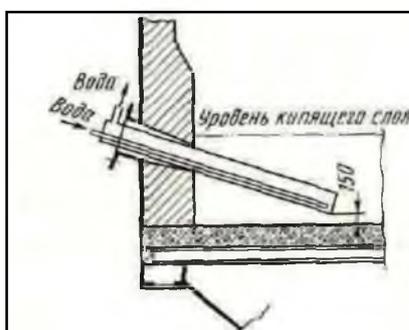


Рис.2.56. Трубчатый холодильник для кипящего слоя.

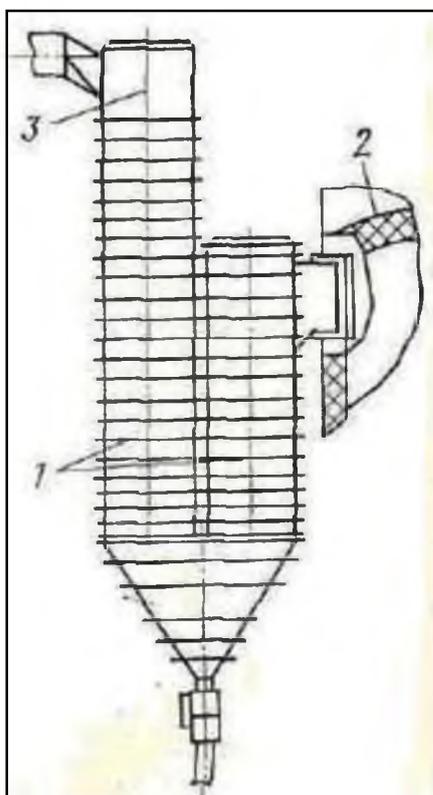


Рис.2.57. Стояки с испарительным охлаждением:
 1 - трубы; 2 - свод печи КС; 3 - корпус стояка.

При испарительном охлаждении (рис.2.57), не включенном в контур котла-утилизатора, давление пара не превышает 1,2 МПа. В случае, когда система испарительного охлаждения кипящего слоя составляет одно целое с котлом-утилизатором, давление пара достигает 4,2 МПа. Испарительное охлаждение более эффективное, чем водяное, так как позволяет не только отвести необходимое количество тепла из кипящего слоя, но и превратить его в пар, который затем используют для нужд производства. Система испарительного охлаждения одной печи может выдавать от 2 до 4 т пара в час.

Как отмечалось выше, обжиговые газы на выходе из печи имеют температуру 900-950° С. С такой температурой газы не могут направляться в циклоны и тем более в электрофильтры. Поэтому непосредственно за печами КС сооружают охлаждающие установки. Наиболее примитивным является охлаждение газов в вертикальных газоходах (стояках) воздухом, нагнетаемым в полость между двумя стенками стояка вентиляторами низкого давления (1,2 кПа). Для очистки внутренней поверхности стояков от пыли на них устанавливают механические встряхивающие механизмы. Для того чтобы охладить обжиговые газы в этих стояках-рекуператорах до 500° С, приходится сооружать их иногда диаметром 1,6 м и высотой 18 м. Однако отводимое из них тепло в виде горячего воздуха эффективно использовать не удается.

Более эффективно испарительное охлаждение стояков, применяемое на заводах «Электроцинк» и Челябинском цинковом. В этом случае снаружи к стенкам стояков приваривают разрезанные вдоль по диаметру трубы испарительного охлаждения. Давление пара, создаваемое в системе испарительного охлаждения, должно быть не менее 1,0-1,2 МПа во избежание коррозии внутренних стенок стояков.

Радикальным решением проблемы утилизации тепла обжиговых газов является также применение котлов-утилизаторов. Эти агрегаты позволяют эффективно использовать тепло, превращая его в пар давлением 4,0- 4,2 МПа, который употребляют как для технологических, так и для теплотехнических целей, вплоть до выработки электроэнергии с помощью паровых турбин.

Котлы-утилизаторы установлены и работают на трех цинковых заводах - Лениногорском, Алмалыкском, «Укрцинке». Ниже дается описание конструкции котла утилизатора Лениногорского цинкового завода, хорошо зарекомендовавшего себя в работе в течение ряда лет. На этом предприятии за печами КС установлены вертикальные котлы-утилизаторы типа УККС 6/40. Котел изготовлен из труб диаметром 32 мм с толщиной стенки 5 мм. Испарительная поверхность котла равна 80 м², па-роперегревательная 168 м². Котел может вырабатывать 8-10 т пара в час с рабочим давлением 4000 кПа. Температура питательной воды составляет 100° С, температура пара 360—400° С. Газы проходят котел со средней скоростью 7,5-8,7 м/с. При работе котла обжиговые газы поступают в него с температурой 900-950° С, а выходят с температурой 450° С, что с учетом последующего охлаждения в газоходах вполне допустимо для эффективной работы электрофильтров.

При подаче в печь КС 17000 м³/ч дутья потеря напора в котле-утилизаторе не превышает 0,6 кПа. Котел оборудован вибраторами С-788 для очистки поверхности нагрева от осевшей пыли. Пар из котла-утилизатора с давлением 4,0 МПа поступает в главный паропровод цеха, а затем через редуцирующее устройство с давлением 60 Па и температурой 180-200° С направляется в общую тепловую сеть завода.

При выборе способа охлаждения обжиговых газов (котлы-утилизаторы или испарительная система) следует руководствоваться местными условиями. Если предприятию не требуется пар относительно высокого давления (4,0-4,2 МПа), то предпочтительнее применять установки испарительного охлаждения как более дешевые и не требующие высококвалифицированного персонала для обслуживания при эксплуатации.

Одной из причин уменьшения срока службы котлов-утилизаторов и установок испарительного охлаждения является разрушение поверхности нагрева в результате образования настывей и химической коррозии металла. В процессе обжига на поверхностях змеевиков, ширм и экранов котлов-утилизаторов, в стояках и газоходах образуются настыви, состоящие из сульфата цинка (до 70%), окиси цинка (до 20%), феррита и сульфида, а также сульфатов меди и железа. Сульфаты цинка и других металлов получают при взаимодействии тонкодисперсного материала с обжиговыми газами в условиях низких температур (500-700° С), имеющих место во внутренних слоях настывей, прилегающих к металлу поверхностей охлаждения.

При попеременном понижении и повышении температуры газов часть сульфатов железа и меди разлагается с образованием серного ангидрида. Кроме того, окислению сернистого ангидрида до серного способствует повышение концентрации кислорода в газах в результате подсоса воздуха. Серный ангидрид взаимодействует с парами воды и образует серную кислоту, которая при понижении точки росы разрушает металл охлаждающих элементов. Таким образом, на коррозию металлических поверхностей теплоутилизационных установок в значительной мере влияет вторичное сульфатообразование, чему в большой степени способствует обогащение дутья кислородом.

Радикальным способом защиты поверхности от нагрева является применение панелей (экранов).

Температура стенки в этом случае значительно выше, чем достигается устранением конденсатов H_2SO_4 и кислотной коррозии.

Поскольку основное количество печей КС для обжига цинковых концентратов было построено в 70-80-е годы прошлого века, система отбора тепла из слоя является морально устаревшей, т.к. не позволяет эффективной регулировки теплообмена.

Чаще всего температуру слоя приходится регулировать впрыском воды.

Новые печи КС, произведенные за рубежом, имеют более эффективную охлаждающую систему.

Такие же печи производятся в Китае, имеющие внутрислойное охлаждение, объединенное с котлом в единую циркуляционную систему. Охлаждающие внутрислойные элементы выполняются в виде звездочек. В СНГ такие системы применяют также при обжиге шихты.

Очистка обжиговых газов от пыли необходима с целью возврата вынесенных из печей КС тонких фракций обожженного материала в технологический цикл, улавливания возгонов летучих соединений цветных металлов и подготовки газов к переработке на серную кислоту. Для этого газы из печей КС на пути от обжигового до сернокислотного цехов пропускают через систему охлаждающих и пылеулавливающих устройств, в которых улавливается вначале грубая, а затем более тонкая пыль. Наиболее распространена следующая схема движения газов. Из - под свода печи КС газы по двум коротким футерованным патрубкам поступают в охлаждаемые стояки. На некоторых предприятиях вместо стояков непосредственно у печей установлены котлы-утилизаторы. После стояков или котлов-утилизаторов газы направляются в аппараты грубого пылеулавливания - обычно циклоны, за которыми установлены эксгаустеры для отсоса газов из печей. Эксгаустеры подают газы в коллектор неочищенного («грязного») газа, а из него - в электрофильтры. После электрофильтров обжиговые газы также собираются в коллектор, но уже «чистого» газа, из которого их направляют в сернокислотный цех.

По пути движения газов пыль улавливается в стояках или котлах-утилизаторах, затем в циклонах и электрофильтрах. Некоторое количество пыли оседает также в сборных газоходах (коллекторах) для «чистого» и «грязного» газа, откуда по мере накопления выпускается через разгрузочные воронки.

Количество и состав пыли, улавливаемой в каждом из этих сооружений, зависят от физико-химических свойств цинкового концентрата, режима обжига, скоростей газа в газоходной системе.

Различают два вида пыли: сравнительно крупную механическую пыль с размером частиц в несколько десятков микрометров и более топкую пыль - возгоны, состоящие из частиц с размером в десятые и сотые доли микрометров. Механическая пыль, мало отличающаяся по составу от обожженного продукта, разгружаемого через порог печи, улавливается в стояках, котлах-утилизаторах и циклонах, возгоны-- в электрофильтрах. Чем тоньше частицы исходного цинкового концентрата, тем больше образуется механической пыли и улавливается в аппаратах для грубого пылеулавливания. Состав и количество возгонов в значительной мере зависят от содержания в сырье летучих соединений свинца, кадмия и других металлов. Состав пылей, улавливаемых в стояках и циклонах, приведен выше. Состав пылей электрофильтров следующий, %: 42,06 $Zn_{общ}$; 37,54 $Zn_{H_2SO_4}$; 16,93 Zn_{H_2O} ; 0,28 $Cd_{общ}$; 0,20 $Cd_{раств}$; 1,67 Cu ; 0,98 Pb ; 9,8 $Fe_{общ}$; 0,63 $Fe_{раств}$; 9,66 $S_{общ}$; 9,64 S_{SO_4} ; 0,02 S_s .

Котлы-утилизаторы, так же как и стояки, улавливают грубую пыль (более 50 мкм) в результате снижения скорости газов до величины, при которой оседают более крупные частицы обожженного материала. Конструкция стояков, в которые газ поступает из печей КС, описана выше. Выгрузку

пыли из них производят с помощью консольных шнеков, обеспечивающих также минимальный подсос воздуха.

Более тонкую механическую пыль крупностью 5- 25 мкм улавливают в специальных аппаратах - циклонах. На цинковых заводах широко применяют циклоны конструкции Свердловского института охраны труда (СИОТ) № 10, 12 и НИИОгаза (Россия). Конструкция циклона НИИОгаз показана на рис.2.58. Она состоит из наружного корпуса с цилиндрической и конической частью. По касательной к окружности цилиндрической части корпуса приварен патрубок для входа газа. На поверхности циклона имеется воздушная тепловая изоляция толщиной 150-200 мм.

Улавливание пыли в циклонах основано на действии центробежной силы. Газовый поток со скоростью 20 - 25 м/с входит через патрубок сверху цилиндрической части циклона и, вращаясь, опускается к низу конической части. При этом под действием центробежных сил взвешенные в газовом потоке частицы пыли отбрасываются к стенкам корпуса циклона. Внизу конической части газы резко меняют направление движения, устремляясь вверх к выходу по внутренней вертикальной трубе, а частицы пыли, потеряв скорость, оседают в нижней части циклона.

Запыленность газов перед циклонами составляет 100-130 г/м³ (здесь и далее – при нормальных условиях), после выхода из циклонов 10 г/м³. К. п. д. циклонов находится в пределах 88-93%. Обычно на обжиговую печь устанавливают за каждым стояком по циклону СИОТ. Для эффективной работы циклонов необходимо следить за отсутствием в них подсоса наружного воздуха, так как при этом возникают восходящие потоки, препятствующие осаждению пыли. Необходимую плотность затвора обеспечивает консольный шнек, устанавливаемый для выгрузки пыли под конической частью циклона. На некоторых заводах для более полной очистки циклонов от пыли применяют пневматические молотки для обстукивания стенок корпуса циклона.

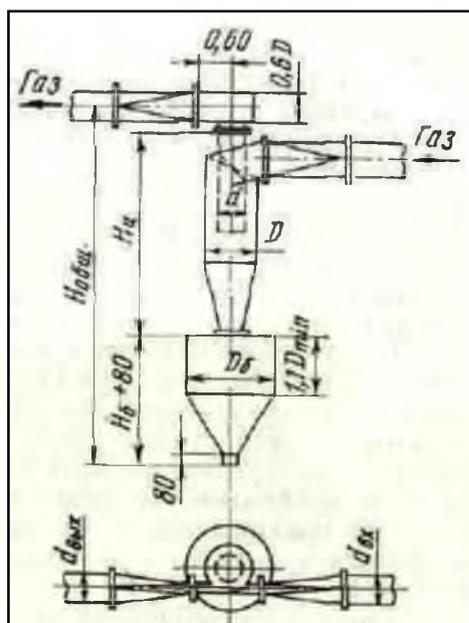


Рис.2.58. Циклонный пылеуловитель типа НИИОгаз.

Отсос газов из печей КС, создание оптимальной скорости их в циклонах и подача в электрофильтры обеспечиваются работой эксгаустанов, установленных за циклонами. Повсеместно применяют эксгаустеры типа Э-4 изготовленные в жаростойком исполнении, допускающей поступление в них газов с температурой 400-450° С. Производительность эксгаустера составляет 80 тыс. м³/ч, создаваемый напор 1,9 кПа.

Электроосаждение наиболее тонких частиц пыли, возгонов из обжиговых газов основано на следующем принципе. Если между двумя металлическими электродами различной поверхности, например между листом и проводом, создать электрическое поле высокого напряжения (50-80 тыс. В), то пространство вокруг проводника наэлектризуется, частицы газа приобретут электрический заряд, в результате чего возникает голубое свечение. Происходит так называемое явление коронирования. Частицы пыли, находясь в межэлектродном пространстве, также

заряжаются и, отталкиваясь от одноименно заряженного коронирующего электрода, оседают на другом электроде, называемом осадительным. Для электроосаждения пыли применяют постоянный ток. Один из электродов присоединяют к отрицательному полюсу, второй заземляют.

Для улавливания пыли используют электрофильтры различной конструкции: ГК-30-ШГ, ОГП-4x16, У1Т1-4С и др. Могут быть трехпольные двухсекционные электрофильтры (ГК-30) и четырехпольные односекционные (ОГП-4x16). Однако в любом случае при выборе конструкции и числа электрофильтров исходят из объема газов и необходимости создания в электрофильтрах оптимальной скорости прохождения газов (0,5-0,8 м/с). Для этого после электрофильтров в системе газопроводов поддерживают разрежение 0,10- 0,15 кПа.

Корпус электрофильтра выполнен из кирпича или бетона и покрыт снаружи листовой сталью для герметизации сооружения.

Иногда электрофильтр изготавливают цельнометаллическим, покрытым сверху теплоизоляцией для сохранения температуры слоя из металла.

Внутри корпуса (полей) подвешены коронирующие и осадительные электроды; внизу корпуса находятся бункера со шнеками для сбора и выгрузки пыли. Коронирующие электроды выполнены из нихромовой проволоки диаметром 2 мм, осадительные электроды - из отрезков стальной проволоки диаметром 8 мм, вставленных с шагом 15 мм в стальные полосы. Расстояние между коронирующими и осадительными электродами равно 130 мм.

Процесс очистки в электрофильтрах происходит следующим образом. Газ обжиговых печей, охлажденный до температуры 350- 400° С, поступает через входное отверстие в каждую секцию электрофильтра на газораспределительную решетку и далее в три (четыре) последовательно расположенных поля с подвешенными на них электродами. Если температура газа выше 420°С, он предварительно охлаждается за счет подсоса холодного воздуха. При прохождении газа между электродами частицы пыли под воздействием электрических сил направляются к осадительным электродам и, разряжаясь, оседают на них. Некоторое количество пыли оседает и на коронирующих электродах. Осевшая на электродах пыль, если ее не удалять, ухудшает улавливающую способность фильтра. Для удаления пыли электроды периодически встряхивают с помощью специальных механизмов.

Встряхивание коронирующих электродов осуществляется автоматически примерно один раз в минуту. Осадительные электроды встряхиваются реже. Обычно в фильтрах ГК-30 встряхивание осадительных электродов первого поля производится через 30 мин, второго через 60 мин, а третьего - через 180 мин.

Запыленность газов на входе в электрофильтр составляет 8-10 г/м³. Сухие электрофильтры работают с высоким К. П. Д. – 95-98%, благодаря чему на выходе из них запыленность не превышает 0,15-0,20 г/м³. Особое внимание при обслуживании электрофильтров уделяется температуре входящих газов. Она должна составлять не менее 350-400° С. При более холодных газах температура на выходе из электрофильтров может понизиться до 250° С и вызвать тем самым конденсацию паров серной кислоты и разрушение фильтра.

После каждого встряхивания электродов пыль падает вниз и накапливается в бункерах электрофильтра, из которых ее при помощи шнека периодически, обычно один раз в сутки, выгружают и направляют на переработку совместно с огарком и циклонными пылями. Для облегчения выгрузки пыли из бункеров на последних устанавливаются электромагнитные вибраторы.

В обязанность производственного персонала (мастеров, бригадиров, рабочих ведущих профессий), обслуживающего печи КС и связанные с ними теплотехнические и пылеулавливающие сооружения, входят: контроль технологического процесса и соблюдение заданного режима обжига, подготовка печей к остановке на капитальный ремонт и обеспечение успешного пуска печей в работу после капитального ремонта.

Контроль технологического процесса охватывает весь комплекс производственных операций, начиная от подготовки шихты и кончая передачей в цех выщелачивания продуктов обжига, а в серноокислотный цех - обжиговых газов.

Для обеспечения планового выпуска металла необходимо постоянно знать количество шихты, которое загружают в печь, и содержание в ней цинка, т. е. производительность печи по перерабатываемому материалу (в сухой массе) и по основному металлу. Суточную производительность печи при влажности шихты 10% подсчитывают по формуле

$$Q = v h B \gamma 24 \cdot 0,9,$$

где Q - производительность печи, т/сут сухой шихты;

v - скорость ленты питателя, м/ч;

h - средняя толщина слоя на ленте, м;

B - средняя ширина слоя материала на ленте,

γ - объемная масса шихты, т/м³;

0,9 - коэффициент, учитывающий влажность шихты.

Практически контроль за количеством поступающей в печь шихты осуществляют несколько раз в смену путем замера толщины слоя материала на ленте питателя и периодического взвешивания 1 погонного метра шихты. Суточную загрузку шихты контролируют по данным конвейерных весов. Влажность шихты определяют не реже одного раза в смену. Необходимо иметь в виду, что автоматическое регулирование питания печи шихтой не освобождает персонал от регулярного контроля этого параметра указанным способом.

Контроль качества шихты учитывает как физическое состояние, так и химический состав. Для этого ежемесячно определяют ситовый состав шихты, в основном на содержание зерен крупнее и мельче 3 мм, а также на наличие комков величиной 10 мм. Наряду с содержанием цинка в шихте, которое необходимо знать по указанным выше причинам, в ней ежедневно определяют содержание серы, железа, свинца, кремнезема, меди, а на некоторых предприятиях и натрия.

По содержанию серы технолог цеха устанавливает соответствующий расход воздуха, подаваемого в печь, а знание содержания железа, свинца и кремнезема помогает правильно выбрать температурный режим обжига, в частности несколько снизить его температуру, если замечено существенное отклонение в сторону увеличения содержания свинца и кремнезема по сравнению с технологической инструкцией. Безусловно, режим обжига в зависимости от состава шихты ежедневно не меняется, так как сырье поступает на завод более или менее стабильного состава, но в ряде случаев возможны серьезные отступления по качеству сырья, тогда контроль состава шихты поможет предотвратить нежелательные последствия и в процессе обжига, и в процессе выщелачивания. Характерным в этом отношении является пример с влиянием натрия на процесс обжига, имевший место на одном из заводов несколько лет назад. В шихту обжига поступал сульфид цинка, полученный на свинцовом производстве в результате содовой электроплавки свинцовых пылей с последующим разложением плавок водой. Так как контроль на содержание натрия в шихте отсутствовал, то большое разовое поступление этого материала в шихту (до 0,23% Na) не было своевременно обнаружено и привело к резкому укрупнению материала в печи КС, залеганию слоя на подине и забиванию газоходной системы пылями, сцементированными сульфатами.

Подробный анализ исходных материалов и процессов, происходящих в кипящем слое, позволил следующим образом объяснить причины укрупнения и залегания концентрата в печи КС при наличии в нем натрия. Известно, что все соединения натрия легкоплавки, поэтому при содержании в цинковом концентрате даже 0,2% Na в виде сульфата, хлорида или окиси на поверхности частиц огарка может образоваться слой жидкости, состоящий из легкоплавких соединений натрия. Так, в системе Na_2SO_4 - ZnSO_4 образуется легкоплавкая смесь с температурой плавления 472° С; смеси в системе NaCl - ZnSO_4 плавятся при 370° С; в системе Na_2O - ZnO - SiO_2 смесь имеет температуру плавления 750° С.

Таким образом, во всех случаях температура плавления смесей, содержащих соединения натрия, заметно ниже обычной температуры обжига цинковых концентратов в печи КС. Вследствие этого образующаяся на поверхности частиц огарка вязкая жидкость из легкоплавких смесей способствует их слипанию между собой, постепенному укрупнению и залеганию слоя с образованием так называемого козла.

Содержание меди, а также кремнезема в шихте необходимо знать для того, чтобы своевременно предвидеть возможные последствия для выщелачивания огарка: снижение рН пульпы, увеличение расхода цинковой пыли, ухудшение процесса отстаивания и фильтрации и другие трудности, которые могут повлечь за собой увеличение количества этих компонентов в шихте.

Цинковым заводам, исходя из баланса сырья на планируемый год, устанавливают номенклатуру и количество концентратов, поставляемых горно-обогательными предприятиями. Поэтому

качество сырья и шихты является более или менее постоянным. Однако, как это было замечено на практике, иногда на завод могут поступать концентраты иного состава. Контроль за качеством поступающего сырья возлагается на отделы технического контроля, которые обязаны своевременно предупредить в этих случаях технический персонал обжигового цеха и руководство завода.

При постоянном равномерном питании печей КС шихтой определенного состава технологический процесс обжига цинковых концентратов протекает достаточно стабильно, если при этом соблюдаются такие важнейшие параметры, как температура, упругость и расход воздуха, тяговый режим в газоходной системе, теплотехнических и пылеулавливающих сооружениях. Контроль температуры важен не только в кипящем слое, но и по всей технологической цепочке, вплоть до сернокислотного цеха. Температуру измеряют стационарными термопарами, установленными в определенных местах, а приборы, регистрирующие показания термопар, выносят на щиты пульта управления. Поэтому печевой может наблюдать за температурным режимом, находясь в помещении пульта и следя за шкалой электронных потенциометров.

Температуру в зоне кипящего слоя контролируют обычно в шести точках, причем отклонение между ними допускается не более 15—20° С. В этом случае персонал уверен, что массообмен и теплообмен в кипящем слое происходят нормально, а процесс обжига идет равномерно с одинаковой интенсивностью во всей массе материала. Значительные отклонения температуры имеют место чаще всего при залегании слоя в какой-нибудь части подины. Эта причина должна быть срочно выявлена и устранена в соответствии с рабочей инструкцией.

При стабильном и равномерном «кипении» отклонения от заданного температурного режима в зоне кипящего слоя могут быть в меньшую или большую сторону. Резкое падение температуры слоя может произойти вследствие прекращения подачи шихты в печь или поступления воды через вышедший из строя охлаждающий элемент (кессон или змеевик). Для восстановления заданной температуры необходимо в первом случае устранить зависание шихты в бункере или забивание загрузочной точки, а во втором - обнаружить прогоревший кессон или змеевик и прекратить подачу на него воды.

Причиной постепенного падения температуры кипящего слоя может являться также уменьшение содержания кислорода в дутье в результате снижения давления в кислородопроводе, из которого поступает кислород во всасывающее отверстие воздуходувки. В этом случае до окончательного выявления причины снижения давления кислорода необходимо перейти с автоматического на ручное управление задвижкой на кислородопроводе.

Повышение температуры кипящего слоя обычно происходит в результате увеличения загрузки печи шихтой, вследствие нарушения работы питающих устройств или неисправности автоматики. Для восстановления температуры до заданной величины необходимо прекратить подачу кислорода, уменьшить загрузку шихты в печь, а в особых случаях подать в печь воду через форсунку.

Поддержание оптимальной температуры под сводом печи необходимо для завершения реакций обжига наиболее тонкой фракции концентрата и обеспечения температурного режима в газоотводящих и пылеулавливающих устройствах. На практике чаще сталкиваются с повышением температуры в результате чрезмерно высокой температуры в зоне кипящего слоя и увеличенного расхода воздуха на форкамеры и подину печи. Иногда причиной этого является и пониженная влажность шихты.

Высокая (против заданной) температура газов под сводом может вызвать преждевременный выход из строя газоходной системы, особенно при воздушном охлаждении стояков, увеличение скорости газов, поступающих в циклоны и электрофилтры, и, как следствие, снижение эффективности пылеулавливания этих аппаратов. Для снижения температуры под сводом печи до нормы необходимо проверить и отрегулировать загрузку печи шихтой, довести влажность шихты до установленной кондиции и, если это не поможет, несколько снизить количество дутья на подину и форкамеры печи.

Из сказанного понятно также значение количества и упругости дутья для правильного ведения процесса обжига. Роль этих факторов еще более возрастает, когда печь КС работает на дутье, обогащенном кислородом.

Снижение расхода воздуха и степени обогащения его кислородом могут привести к понижению температуры в зоне кипящего слоя, уменьшению производительности печи, ухудшению качества

продуктов обжига, а падение давления воздуха под подиной печи неизбежно вызовет снижение скорости восходящего потока газов, вплоть до залегания слоя. Напротив, чрезмерный расход воздуха, увеличенная концентрация кислорода в дутье и высокое давление воздуха под подиной приведут к повышению температуры в кипящем слое и под сводом печи (а также к увеличению пылевыноса).

Гарантией стабильности технологического процесса служит точное соблюдение всех параметров дутья. Для их контроля в распоряжении обслуживающего персонала имеются соответствующие измерительные и автоматические регулирующие устройства, показания которых внесены на щит управления печами. Решающее значение при этом имеет бесперебойная работа воздуходувных машин и кислородной станции. Наиболее характерным показателем расхода воздуха и кислорода, эффективного их использования служит содержание кислорода в отходящих из печи газах. Концентрация кислорода при правильном ведении технологического обжига должна быть не менее 4 и не более 6%. Анализ газов на содержание свободного кислорода следует проводить не реже одного раза в смену.

В обеспечении эффективной работы газоотводящих и пылеулавливающих сооружений немаловажное значение имеет тяговый режим. Как уже говорилось выше, для каждого пылеулавливающего аппарата есть своя оптимальная скорость движения газов. Эта скорость является функцией двух величин (при постоянном объеме дутья): температуры, которая определяет фактическим объем газов в каждой точке газоходной системы, и разрежения, создаваемого эксгаустерами обжигового цеха и нагнетателями сернокислотного цеха.

Разрежение должно быть минимально необходимым для поддержания оптимальной скорости газов. Снижение разрежения, помимо уменьшения скорости газов, создает повышенное давление их под сводом печи и выбивание газов через различные неплотности в газоходной системе. Слишком высокое разрежение наряду с повышением скорости газов приведет к большим, вредным! для технологического процесса, подсосам наружного воздуха.

Давление газов под сводом печи, разрежение по всему газоходному тракту измеряют тягонапоромерами с выносом показателей на щит управления печами. Регулирование разрежения производят дроссельной задвижкой на всасывающем патрубке эксгаустера.

Точное соблюдение технологического режима работы печи КС должно обеспечивать получение плановых показателей качества как твердых продуктов обжига, так и серосодержащих газов. За основу для контроля этих показателей в твердых продуктах обжига принимают содержание соединений серы. В огарке и циклонной пыли определяют содержание сульфидной и сульфатной серы. Сульфидная сера характеризует полноту обжига цинкового концентрата и до известной степени (при прочих равных условиях) растворимость цинка в огарке, сульфатная - наличие растворимых в воде сульфатов.

Пробы огарка и циклонной пыли отбирают через каждые 2 ч и обязательно от каждой печи. Из разовых проб составляют затем сменные пробы по печам и в целом по цеху или отделению. Важно, чтобы результаты анализа огарка и циклонной пыли на соединения серы быстро доводились до печевых для оперативного вмешательства в работу печей в случае необходимости.

При отклонениях от заданного технологического режима повышенное содержание сульфидной серы обнаруживается прежде всего в циклонной пыли, что указывает на большой пылевынос вследствие чрезмерного большого количества дутья, пониженной влажности шихты или завышенной загрузки печи шихтой. Для доведения содержания сульфидной серы до нормы эти причины необходимо устранить в первую очередь.

Наряду с анализом на соединения серы, но значительно реже определяют ситовый состав огарка по граничному зерну. 0,25 мм. Циклонную пыль на этот показатель не анализируют ввиду малой крупности частиц.

Количество и объем отходящих из печей газов должны строго соответствовать расчетным, так как принять большее количество газов сернокислотное производство не может. Для соблюдения этого условия необходимо постоянно устранять возможные подсосы воздуха в газоходную систему. Качество обжиговых газов, направляемых в производство серной кислоты, определяется их запыленностью и содержанием сернистого ангидрида. Высокая запыленность газов служит источником различных нежелательных последствий в сернокислотном цехе. Главное из них - забивание пылью оборудования промывного отделения. При снижении концентрации сернистого

ангидрида ниже допустимой величины возникает угроза уменьшения выпуска серной кислоты, а также перерасхода топлива на подогрев газа перед контактными аппаратами.

Запыленность газов определяют ежедневно на входе в пылеулавливающие аппараты (циклоны, электрофильтры) и на выходе из них, а конечный показатель запыленности определяют в «товарной» точке газоходной системы между обжиговым и сернокислотными цехами. Иногда запыленность контролируют разовыми пробами и в других точках, если в этом возникает необходимость. Высокая запыленность газов после циклона является следствием нарушения режима работы циклона. Здесь могут быть две причины: зарос пылью входной патрубков циклона или образовались подсосы воздуха через лючки и разгрузочный шнек. Для устранения этих причин необходимо очистить от пыли патрубок и устранить подсосы воздуха.

Повышенная запыленность газов после электрофильтров появляется чаще всего в результате несвоевременной разгрузки пыли из бункеров электрофильтров, нарастания «колбас» на электродах (в этом случае электрофильтр не держит нагрузку) и обрыва коронирующих электродов. Для восстановления к. п. д. электрофильтра нужно соответственно тщательно очистить бункера от пыли, несколько понизить температуру газов на входе в фильтр, наладить режим встраивания электродов и удалить обгоревший электрод.

Концентрацию сернистого ангидрида в газах определяют автоматическими газоанализаторами только в «товарных» точках. Кроме того, практикуют проверку показаний газоанализаторов с помощью ручного отбора проб и последующего химического анализа газов. Если при нормальном ходе обжига концентрация SO_2 в газах стала понижаться, то это является обычно следствием подсосов воздуха в газоходной системе и на дросселях неработающих секций электрофильтров, которые должны быть устранены.

Кратковременные (продолжительностью до 12 ч) остановки печей КС допускаются для чистки форкамер или устранения продувов в кипящем слое. Для этого температуру в печи снижают до $300^{\circ}C$, но огарок из печи не выгружают. При появлении течи в кессонах, змеевиках, аэроводоохладителе для огарка или неполадок в системе котла-утилизатора печь срочно останавливают по распоряжению технолога цеха для устранения возникших неполадок.

Более длительные остановки печей на срок 3-5 сут вызываются иногда необходимостью чистки всего газоходного тракта от пыли. В этот же период обычно производят и средний ремонт печи. Работы по очистке от настывшей подины и шахты обжиговой печи, стояков, циклонов, газоходного тракта должны выполняться с соблюдением правил техники безопасности, предусмотренные специальной инструкцией. Особое внимание следует обращать также на опрессовку систем водяного и испарительного охлаждения, проверку и замену контрольно-измерительных приборов и средств автоматики.

Перед остановкой печи на средний или капитальный ремонт прежде всего прекращают подачу кислорода к всасывающему отверстию воздухоподогревателя, одновременно останавливают работу загрузочных устройств. При снижении температуры в зоне кипящего слоя до $850^{\circ}C$ расход воздуха снижают до минимума (4-6 тыс. $m^3/ч$), а печь отключают от газоходной системы. На этом дутьевом режиме печь охлаждают в течение двух суток, после чего огарок из печи выгружают через донные отверстия в подине (если таковые имеются) или через кессонные окна и дверки печи.

Несмотря на простоту конструкции печей КС, успешный запуск их в эксплуатацию после проведения среднего или капитального ремонта, а также вновь построенных требует тщательной подготовки и особого внимания обслуживающего персонала во время сушки и разогрева печи.

При подготовке печи к пуску вхолостую производят опробование всех транспортных и загрузочных устройств; проверяют исправность ручного и дистанционного управления дросселей, шиберов, задвижек на воздухопроводах, кислородопроводе и газоходном тракте; испытывают световую сигнализацию, установленную на щите, работу питателей, шнеков, вентиляторов, эксгаустеров, транспортных механизмов; производят контрольную опрессовку всей системы водяного или испарительного охлаждения кипящего слоя, стояков; проверяют готовность котла-утилизатора к эксплуатации; открывают задвижки на выброс пара в атмосферу и одновременно подготавливают к работе мазутную линию (включают подогреватель мазута и прокачивают кольцевую магистраль).

После этого печь ставят на сушку по специальному температурному графику. Сушку можно осуществлять как дровами, так и мазутом или газом, но при этом сопла подины перекрывают

специальными листами. После окончания сушки стальные листы удаляют, подину тщательно очищают от золы или нагара, отверстия в соплах прочищают и продувают воздухом.

Наиболее ответственным этапом пуска печи является ее разогрев. Прежде всего печь загружают огарком. Эту операцию можно производить как без дутья, так и под дутьем. Важно при этом, чтобы огарок был определенного класса (не имел тонких фракций и не содержал крупных кусков - более 5-10 мм). Такой материал или заготавливают заранее и хранят в кубелях на складе, или берут с работающих печей КС. Толщина слоя огарка на подине печи в спокойном состоянии может составлять в зависимости от местных условий 500-700 мм; необходимо только, чтобы этот слой обеспечивал упругость дутья под подиной 15-16 кПа при расходе воздуха примерно 1000 м³/ч.

Низ печи во время разогрева находится под разрежением. Поэтому перед началом разогрева для предотвращения подсоса воздуха закрывают плотно все дверки, кессонные окна, течи и другие отверстия в печи, а также все люки и дроссели в газоходной системе до и после эксгаустера. Эти меры необходимы для того, чтобы не охлаждать низ печи и не затягивать период разогрева. Топочные газы в период разогрева сбрасываются в атмосферу через свечи или люки стояков, а на ряде предприятий - через санитарную трубу. Особое внимание уделяют контролю температуры и давлению газов под сводом печи. Температура не должна превышать 1000°С, давление поддерживают в пределах 20-50 Па.

Разогрев печи и слоя огарка начинают с включения мазутных или газовых форсунок по одной с противоположных сторон печи и направленных на поверхность слоя огарка, не допуская, однако, попадания на него мазута. График подъема температур на каждом предприятии устанавливают по-разному. Желательно, чтобы скорость нагрева материала в слое не превышала 100-110°С/ч. Для этого первый час форсунки должны работать на средней мощности, а затем, по достижении температуры под сводом 650-700°С, их переводят на полную мощность, подключают еще одну - две форсунки и начинают более интенсивный прогрев слоя огарка. Некоторые заводы предпочитают для этой цели кратковременно (на 2-3 мин) «поднимать» слой во время разогрева через каждый час на дутье 10000-18000 м³/ч, а затем снижать дутье до 6000-9000 м³/ч.

Загрузку концентрата в печь начинают при температуре огарка 500-600°С. При этом используют более сухой, чем обычно, концентрат с влажностью 7-8%. На одних предприятиях в печь вначале подгружают небольшие порции концентрата вручную до достижения температуры слоя 600-650°С, а затем пускают в работу загрузочные питатели, на других - разогревают огарок до 600°С и сразу же включают загрузочные устройства.

Принципиальной разницы в этих приемах нет. Необходимо только, чтобы дальнейшее увеличение расхода воздуха, степень обогащения его кислородом и величина загрузки печи шихтой соответствовали установленному графику подъема температуры в кипящем слое. Важно также обеспечить при этом тщательное наблюдение за состоянием «кипения» слоя, которое должно быть равномерным по всей площади печи, и своевременно устранять шуровками возможные залежания слоя, не допуская образования «козлов».

При температуре в слое 800°С и удовлетворительном его «кипении» форсунки начинают постепенно по одной отключать. Когда температура повысится до 880-900°С, подачу топлива в печь полностью прекращают, включают в работу эксгаустер, открывают дроссели на его выходном и входном отверстиях, а также после циклонов и перекрывают сброс газов в атмосферу. Одновременно печь вводят в общую газоотводящую систему и обжиговые газы направляют в сернокислотное производство.

Для определения оптимального питания печи полезно проверить наличие перегруза ее шихтой. С этой целью на 4-5 мин прекращают подачу шихты. Если при этом температура кипящего слоя начнет снижаться, перегрузки печи шихтой нет; если температура не падает, печь перегружена. В первом случае питание печи восстанавливается в прежнем размере, во втором - уменьшается до минимума.

В дальнейшем устанавливают заданный технологиями режим по количеству и давлению дутья, обогащению его кислородом, а также соответствующий температурный и тяговый режим в зоне кипящего слоя, под сводом печи, в газоотводящей и пылеулавливающей системе.

При остановках и пусках печей КС описанным способом неизбежно приходится сбрасывать в атмосферу некоторое количество запыленных газов с низким содержанием SO₂, что вызывает загрязнение воздушного бассейна в районе деятельности предприятия.

На Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате освоен новый метод остановок печей КС, сушки и разогрева их без загрязнения окружающей среды вредными выбросами.

Этот метод заключается в следующем. При остановках печей, их сушке и разогреве сульфидный материал (цинковый концентрат) постепенно и в полном соответствии с количеством подаваемого дутья и содержанием в нем кислорода заменяется элементарной серой, определенной крупности, исключая вынос её из зоны кипящего слоя. Углеродистое топливо в небольшом количестве применяется только для воспламенения серы.

Благодаря тому, что температура воспламенения и горения серы значительно ниже, чем у сульфида цинка и сульфидов других металлов, создается возможность практически при самых низких температурах кипящего слоя обеспечивать такое содержание SO_2 в газах, которое в смеси с обжиговыми газами других работающих печей КС удовлетворяет требованиям технологии серно-кислотного производства.

Необходимо отметить, что пуск и остановка печей этим способом возможны лишь по четко разработанному и строго соблюдаемому температурному графику, увязанному с количеством дутья и концентрацией в нем кислорода. Учитывая, что собственно разогрев печи занимает при этом не более 4 ч, эффективность нового метода с экономической и экологической точек зрения является очевидной, и он заслуживает распространения на других цинковых заводах.

Если на заводе работает только одна печь КС для обжига цинкового концентрата, то имеются определенные осложнения в согласовании разогрева печи и контактных аппаратов, поскольку время его нагрева выше, чем слоя печи.

В некоторых случаях целесообразно поддерживать его в разогретом состоянии при продувке слоев и теплообмене горячим воздухом и специального коллектора или иными способами.

2.8.5. Заводы, использующие окислительный обжиг при переработке молибденита

В Китае обжиг молибденита производят в трубчатых вращающихся печах. В США, Бельгии и России (Челябинский электрометаллургический комбинат) для обжига молибденита применяют механические подовые печи. Количество подов в печах составляет 8, 12 и 16; диаметр печей – 4-4,5 м (рис.2.59).

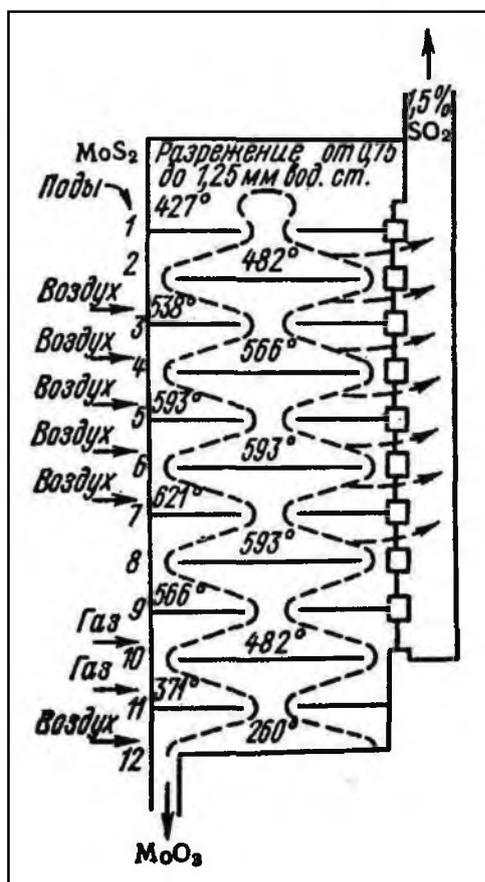


Рис.2.59. Распределение температуры по подам механической подовой печи для обжига MoS_2 при подводе воздуха на каждый под и отводе газов с каждого пода в общий газоход

Горелки для сжигания топлива установлены на нижних подах. На первом снизу поду сжигание топлива производится непрерывно – для выгорания следов серы. На 2-м и 3-м подах топливо сжигают лишь во время запуска печи. Чтобы температура на средних подах не поднималась выше $570 - 590^\circ\text{C}$, газ в общий газоход отбирают с каждого пода через окна и патрубки с регулируемыми заслонками. Пылеунос составляет примерно 20%. Выносятся в основном необожжённый концентрат, который возвращается в печь на дообжиг. Высота слоя концентрата на подах примерно 60 мм. Скорость вращения вала 0,6-1,0 об/мин. Производительность печей достигает $70 \text{ кг с } 1 \text{ м}^2$ в сутки. Пылеулавливание осуществляется пылевыми камерами, циклонами, кулерами, мешочными фильтрами, электрофильтрами. В многоподовые печи подают концентрат состава, %: Mo – до 56; Cu – 0,2; Ca – 0,06; Al_2O_3 – до 0,3; S – 37-36; Zn – 0,06; Mg – 0,08; P – 0,03; Pb – 0,04; Fe – 0,03; SiO_2 – 4,5. Обожжённый концентрат содержит 80-90% MoO_3 .

В Республике Узбекистан (Алмалыкский ГМК), в России (Скопинский ГМЗ) и в Казахстане (Балхашский ГМК) обжиг сульфидных молибденовых концентратов осуществляют в печах кипящего слоя. Печи КС для обжига MoS_2 более экономичны и совершенны по сравнению с механическими подовыми печами. В огарках печей КС содержание молибдена, выщелачиваемого аммиаком, на 10-12% выше, чем в огарках подовых печей, и достигает 90 -93%. Кроме того, обжиг в печи КС обеспечивает высокую степень отгонки спутника молибдена – рения – до 90 %, что позволяет получать рениевую продукцию при переработке растворов и шламов мокрого пылеулавливания. Двоокиси молибдена и молибдатов значительно меньше в огарках печей КС, но сульфатов кальция, меди и железа больше.

Подвижность ожигенного слоя позволяет просто осуществлять непрерывную подачу материала в слой и самопроизвольную разгрузку огарка из печи. Циркуляция частиц в кипящем слое обуславливает его высокую теплопроводность и хорошую теплопередачу.

Недостаток печей КС при обжиге MoS_2 – значительный пылеунос (до 40% от массы подаваемого концентрата). Пыль содержит повышенное количество MoS_2 сравнительно с огарком и требует возврата на дообжиг. Схема установки печи КС для обжига молибденита дана на рис.2.60.

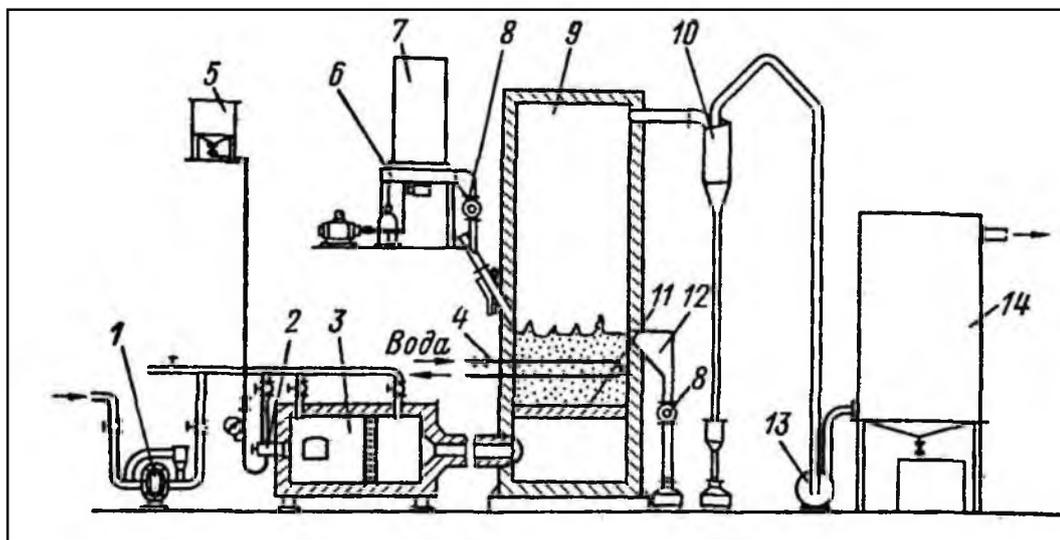


Рис.2.60. Схема установки печи КС для обжига молибденита:

- 1 – воздуходувка; 2 – форсунка; 3 – топка под давлением; 4 – система водяного охлаждения для отъёма избыточного тепла; 5 – бачок для мазута; 6 – тарельчатый питатель; 7 – бункер; 8 – шлюзовой затвор; 9 – камера печи; 10 – циклон; 11 – решётка (подина); 12 – разгрузочный бункер; 13 – дымосос; 14 – электрофильтр.

Молибденовые огарки печей КС содержат 2,0 – 2,5 % сульфидной серы. Организация обжига концентратов с целью получения огарков, кондиционных по сере и пригодных для выплавки

ферромолибдена, требует создания установки двухступенчатого обжига. Вторая стадия обжига обеспечивает дожигание сульфидной серы и проводится во вращающихся трубчатых печах до содержания $S_s < 0,2\%$. Технологическая схема двухступенчатого обжига молибденита и переработки огарка представлена на рис.2.61.

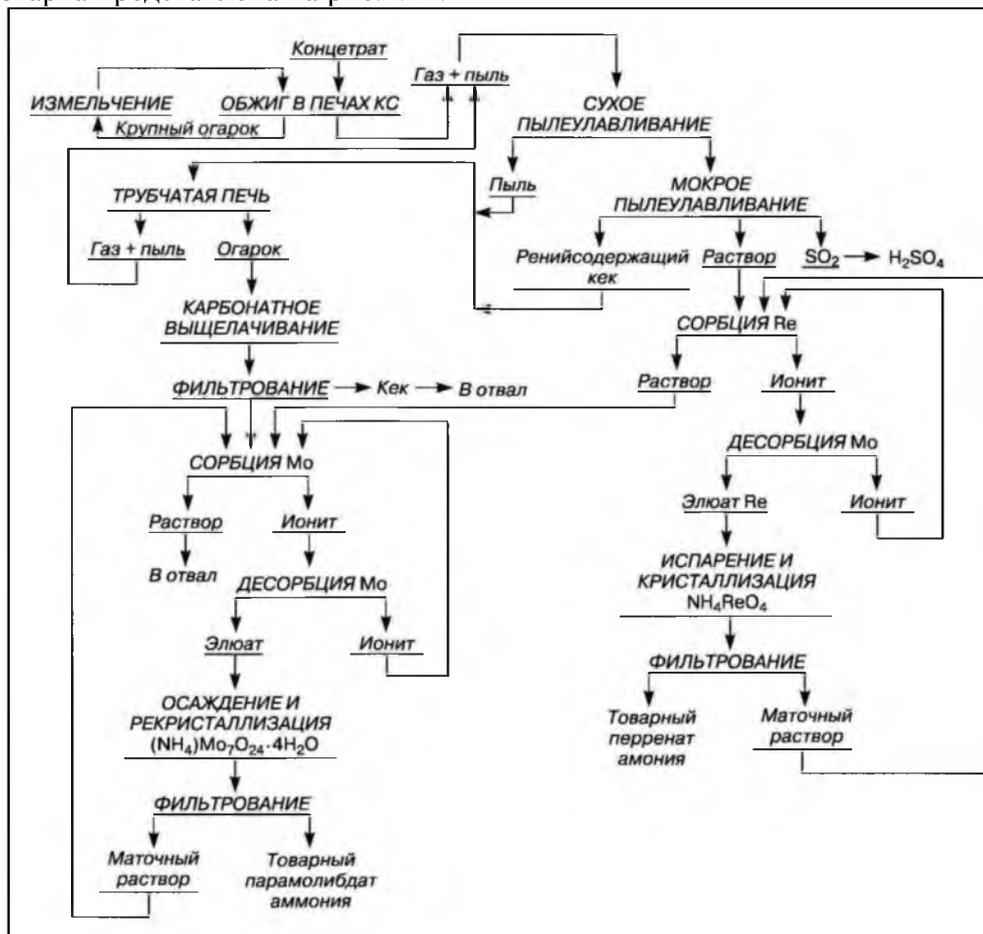


Рис.2.61. Технологическая схема двухступенчатого обжига молибденита и переработки огарка.

Для улавливания серы в виде оксидов используются настолько эффективные технологии очистки, что позволяют снизить выбросы ниже экологических пределов. Использование эффективных приёмов обжига, улавливание диоксида серы из сбросных газов, гидрометаллургии переработки огарков (см. раздел III, 3.4) позволило повысить извлечение рения в перренат аммония до 93 %, молибдена в парамолибдат аммония – до 99,0 %.

Список использованной литературы

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: - В 2-х томах. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999.
2. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: - В 2-х томах. – Москва: МИСИС, Руда и металлы, 2005.
3. Меретуков М.А. Золото (химия-минералогия-металлургия). – Москва: Руда и металлы, 2008.
4. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.В. Металлургия благородных металлов. – Москва: Металлургия, 1987.
5. Амелин А.Г., Малахов А.И., Зубова И.Е., Зайцев В.Н. Общая химическая технология. – Москва: Химия, 1977. – С. 240-242.
6. Малин К.М. Справочник сернокислотчика. - Москва: Химия, 1971. – С. 364-370.
7. Баликов С.В., Дементьев В.Е., Минеев Г.Г. Обжиг золотосодержащих концентратов. – Иркутск: Иргиредмет. – 2002.
8. Перри Дж. Справочник инженера – химика. – Ленинград: Химия, 1969. – Т. II. – С.250-256.
9. Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. – Москва: Металлургия, 1997.

10. Тарасов А.В. Минеральное сырьё, новые технологии и развитие производства тугоплавких редких металлов в России и странах СНГ // Цветные металлы. – 2011. - № 6. – С.57-65.
11. Зеликман А.Н. Молибден. – Москва: Металлургия, 1970.
12. Зеликман. А.Н., Мейерсон Г.А. Металлургия редких металлов. - Москва: Металлургия, 1973.
13. Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Фёдоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. - Москва: Высшая школа.- Т.3. - 1976.
14. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Ташкент: ФАН, 2009.
15. Хасанов А.С., Санакулов К. Переработка шлаков медного производства. – Ташкент: ФАН, 2009.
16. Хасанов А.С. Физическая химия медного производства. – Навои, 2003.
17. Лакерник Н.П. Металлургия цинка и кадмия. – Москва: Металлургия, 1998.

РАЗДЕЛ III. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

3.1. Общие положения

Выщелачивание – процесс избирательного извлечения одного или нескольких ценных компонентов из руды, рудного концентрата или полуфабриката в водный раствор. Наиболее широкое распространение процесс выщелачивания нашёл в гидрометаллургии и геотехнологии таких металлов, как золото, уран, молибден, скандий, медь и др. Для извлечения неметаллов этот процесс также эффективно используется. Примером может служить выщелачивание фосфора из фосфоритов или серы из пирита.

Выщелачивание – гетерогенный процесс, в котором участвуют по меньшей мере две фазы: твёрдое вещество и раствор. При участии в процессе выщелачивания в качестве окислителя или восстановителя газа, гетерогенный процесс становится трёхфазным: твёрдое тело – жидкость – газ.

В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают следующие его виды. Простое растворение – процесс, не сопровождающийся химической реакцией, например, водное растворение каменной соли (NaCl). Выщелачивание с химической реакцией – это процесс, в результате которого компонент, присутствующий в исходном сырье в составе малорастворимого соединения, переходит в хорошо растворимую форму. Это наиболее распространённый вид выщелачивания.

В зависимости от химической природы выщелачивающего раствора (растворителя) процессы выщелачивания подразделяют на водные, щелочные, карбонатные, кислотные и цианидные.

В зависимости от характера электрохимических процессов, протекающих при выщелачивании, различают следующие его виды. Процесс, протекающий без изменения валентности участвующих в реакции компонентом, например, выщелачивание алюминия из бокситов или вольфрама из шеелита. Процесс, протекающий по окислительно-восстановительному механизму, например, цианидное выщелачивание золота.

По методу контактирования твёрдой и жидкой фаз процессы выщелачивания разделяют на агитационные и перколяционные. При агитационном выщелачивании производится совместная агитация (перемешивание) смеси измельчённого материала и выщелачивающего раствора. Перемешивание осуществляют либо электромеханической мешалкой в реакторе, либо воздухом с использованием аэрлифтного устройства в пачуке. При перколяционном выщелачивании слой руды остаётся неподвижным, а выщелачивающий раствор просачивается через слой рудного материала. Процессы, подобные перколяции, проходят в случае кучного (КВ) и подземного выщелачивания (ПВ).

По характеру загрузки (во времени) твёрдого вещества и жидкости различают периодический и непрерывный процесс выщелачивания. При периодическом режиме производят разовую загрузку реагирующих веществ в аппарат и после определённого времени контакта фаз пульпу выгружают. При непрерывном режиме осуществляется непрерывная подача в аппарат или систему аппаратов исходных веществ и непрерывная выгрузка продуктов выщелачивания.

Термодинамика реакций, протекающих при выщелачивании, определяется изменением энергии Гиббса – изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0) и связанной с ним константой равновесия реакции (K_p). Необходимые для расчёта значения энтропии (ΔS^0) и энтальпии (ΔH^0) исходных веществ и продуктов реакции можно найти в справочниках. Следует только учитывать изменения термодинамических функций растворения, гидратации и образования кристаллической решётки. При больших отрицательных значениях ΔG^0 (более 42 кДж/моль) константа равновесия очень велика и реакция практически необратима, что характерно для большинства реакций выщелачивания ценных компонентов из минерального сырья.

Кинетика процесса выщелачивания – это кинетика гетерогенного процесса, и скорость его определяется самой медленной из следующих его стадий:

- 1) диффузионный перенос реагента к поверхности твёрдой фазы через слой жидкости, примыкающей к поверхности;
- 2) диффузионный перенос реагента через слой твёрдого продукта, образовавшегося в результате реакции;
- 3) химическая реакция на поверхности выщелачиваемого вещества;
- 4) диффузионный перенос растворённого вещества от поверхности реакции через слой твёрдого продукта реакции;
- 5) диффузионный перенос растворённого продукта реакции через слой жидкости, примыкающей к поверхности твёрдой фазы.

В том случае, когда выщелачивание протекает без образования новой твёрдой фазы, стадии 2 и 4 исключаются.

В гидрометаллургии скорость химической реакции лимитирует суммарную скорость выщелачивания лишь в сравнительно ограниченном числе случаев, в частности при переработке весьма упорных руд. Для большинства руд лимитирующая стадия процесса – диффузия выщелачивающих реагентов из объёма раствора к поверхности минералов. В этом случае скорость процесса выщелачивания описывается известным уравнением диффузии

$$dQ/dt = DS \, dC/dx,$$

где dQ/dt - скорость диффузии, количество реагента (Q), продифундировавшего к поверхности соприкосновения фаз (S) за время dt ; D - коэффициент диффузии; dC/dx - градиент концентрации. Градиент концентрации dC/dx , может быть выражен разностью концентраций реагента на граничных поверхностях диффузионного слоя, отнесённых к толщине слоя:

$$dC/dx = (C_1 - C_2)/\delta,$$

где C_1 - концентрация в объёме пульпы; C_2 - концентрация на внутренней поверхности; δ - толщина диффузионного слоя.

В это уравнение не входит значение скорости самой химической реакции взаимодействия растворимого вещества и растворителя (она предполагается достаточно большой), оно характеризует только процесс, полностью определяемый диффузией.

Значения коэффициентов диффузии зависят от величины зарядов ионов, при этом для внутренней диффузии D всегда меньше, чем для внешней диффузии (табл.3.1).

Таблица 3.1

Значения D (порядок) для внешней и внутренней диффузии

Ионы	D , см ² /сек	
	внутренняя диффузия	внешняя диффузия
Одновалентные	$10^{-6} - 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$
Двухвалентные	$10^{-7} - 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8} - 10^{-6}$
Трёхвалентные	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{-7} - 10^{-5}$

Рассмотрим влияние основных факторов, влияющих на скорость и полноту извлечения ценных компонентов при выщелачивании. Важнейшим фактором является температура. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$d \ln K_p / dT = E / RT^2,$$

где K_p – константа скорости реакции; E – энергия активации, Дж/моль; T - абсолютная температура, °K; R – газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль·град.

Температура как таковая не входит в обобщённое уравнение скорости процесса, однако коэффициент диффузии прямопропорционально зависит от температуры согласно уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$D = RT/N \cdot 1/3\pi\eta d,$$

где R - газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль·град; N_A – число Авагадро, $6,02252 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; T - абсолютная температура, °K; η - вязкость среды, Н·с/м²; r - радиус частиц, м.

Если температурный коэффициент скорости химической реакции $\gamma_x = 2-4$ (т.е. при повышении температуры на 10^0 скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза), то температурный

коэффициент скорости диффузионного процесса $\gamma_D = 1,1-1,4$ (т.е. для диффузионного процесса повышение температуры на 10^0 увеличивает скорость процесса всего в 1,1-1,4 раза).

Важнейшей кинетической характеристикой всех химических процессов, включая процесс выщелачивания, является *энергия активации*. Напомним, что энергия активации – это энергия, необходимая для активирования исходных частиц, обеспечивающих их участие в реакции. Энергия активации является основным фактором, определяющим скорость реакции. Связь константы скорости химической реакции (K_X) и энергией активации (E) гетерогенных реакций описывается уравнением

$$K_X = A \cdot \exp(-E/RT),$$

где E – предэкспоненциальный множитель.

Если энергия активации гетерогенного процесса выщелачивания равна 5-20 кДж/моль, то процесс протекает в диффузионной области. Если энергия активации равна 50-200 кДж/моль, то процесс выщелачивания протекает в кинетической области. В промежуточной области гетерогенный процесс выщелачивания лимитируется как диффузией, так и химическим процессом на границе твёрдая фаза – жидкость.

Тонина помола, увеличивающая поверхность соприкосновения фаз (S), влияет положительно на скорость процесса. (Следует учитывать, что реакционная поверхность частиц складывается не только из внешней поверхности, но и из поверхности пор, микроскопических углублений, выступов). Однако здесь есть предел, обусловленный возрастанием вязкости среды

$$\eta = \eta_0(1+4,5f),$$

где η - вязкость пульпы; η_0 – вязкость жидкой фазы пульпы; f - удельный объём тонкой шламовой фракции. Выход шламов зависит от минералогического состава руды и сильно возрастает при наличии в руде легкоизмельчающихся минералов, например лимонита $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, каолинита $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Следовательно, для руд определённого минералогического состава существует предел измельчения, выше которого извлечение ценных компонентов будет снижаться.

Концентрация выщелачивающего раствора (C_1) влияет положительно на процесс выщелачивания. Конечная кислотность или щёлочность процесса определяются из экономических соображений.

Чтобы уменьшить толщину диффузионного слоя (δ), отрицательно влияющую на скорость выщелачивания, необходимо осуществлять интенсивное перемешивание пульпы с помощью мешалок различных конструкций или организационного воздушного перемешивания (пачуки).

Есть ещё фактор плотности или отношения Т:Ж пульпы. Он зависит от состава руды и концентрации реагента. Однако практические пределы применяемых отношений Т:Ж ограничены, с одной стороны (густые пульпы) нетранспортабельностью пульп, а с другой стороны (чрезмерно жидкие пульпы)- большим объёмом и расходом реагентов. При цианидном выщелачивании золота отношение Т:Ж=1:1, при серноокислотном выщелачивании фосфоритов Т:Ж=1:1,5 -2,5.

При выщелачивании с участием газообразных реагентов необходимо иметь в виду, что увеличение давления повышает их концентрацию, и, следовательно, и скорость реакции.

Скорость окисления (восстановления) минералов подчиняется уравнению

$$V = K \cdot S \cdot p,$$

где S - поверхность частиц рудного материала, участвующего в реакции; p - парциальное давление газообразного окислителя или восстановителя; K - коэффициент пропорциональности.

Анализ многих экспериментальных данных позволил охарактеризовать специфику влияния различных факторов на степень извлечения ценных компонентов в раствор при выщелачивании кислотными или карбонатными реагентами. Общий вид этих зависимостей представлен на рис.3.1.

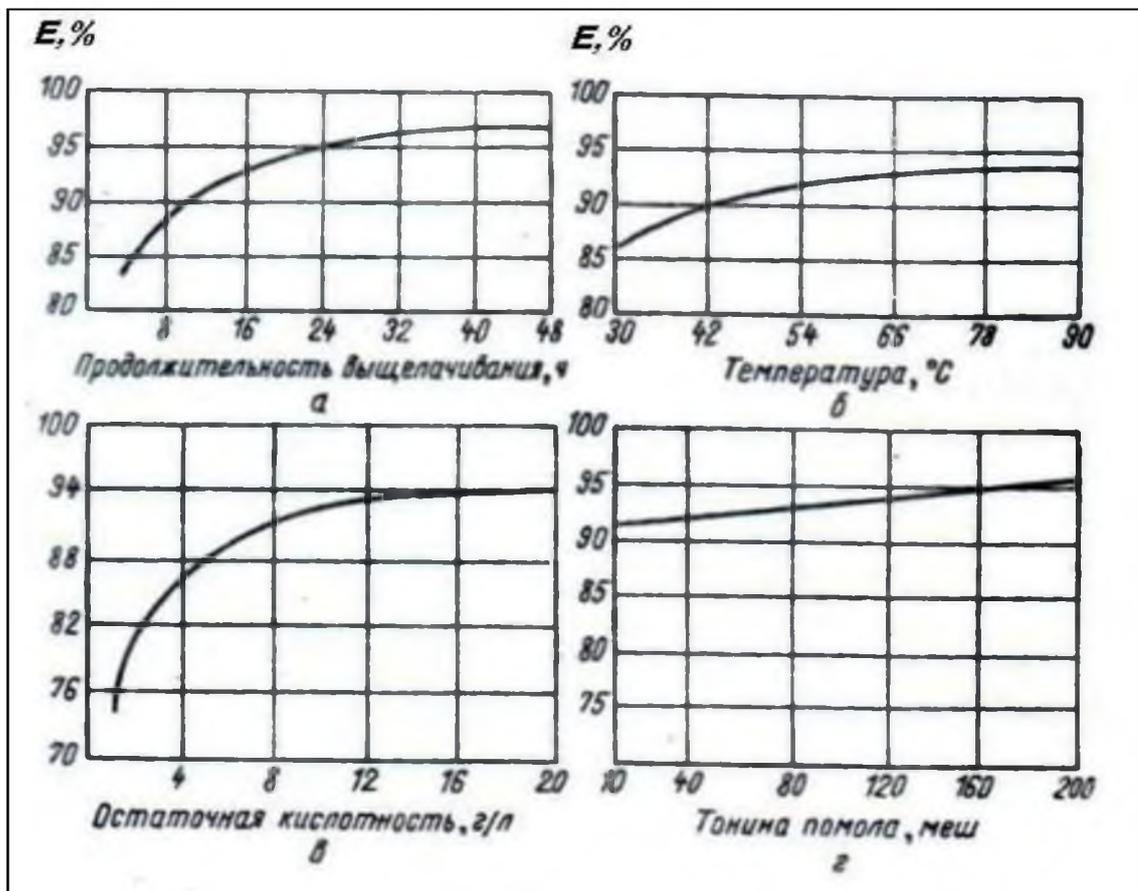


Рис.3.1. Влияние продолжительности (а), температуры (б), остаточной кислотности (в) и тонины помола (г) на степень извлечения (Е) металла при кислотном выщелачивании руд.

3.2. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании урана

3.2.1. Основные минералы урана

Известно около 190 урановых и урансодержащих минералов. Их можно разделить на три группы. К первой группе относятся минералы, в которых уран представлен окислами – настураном (урановой смолкой), уранинитом и урановыми чернями. Все эти минералы состоят из UO_2 и UO_3 , они образуют единый ряд с постепенным изменением отношения $UO_2 : UO_3$.

Ко второй группе урановых минералов относятся соединения шестивалентного урана с окислами других металлов, а также окись и гидрат окиси шестивалентного урана.

К третьей группе урановых минералов относятся соединения урана в четырёхвалентном состоянии в смеси с окислами таких металлов, как титан, торий и ниобий.

Основное промышленное значение имеют следующие минералы:

- эндогенные (первичные) минералы: настуран, уранинит, браннерит, ненадкевит;
- экзогенные (вторичные) минералы: урановые черни, настуран, коффенит, карнотит, тюямунит, гидронастуран, уранофан, казолит, соддиит, отенит, торбернит и др.

Краткая характеристика некоторых урановых минералов приведена в табл.3.2.

Таблица 3.2

Некоторые урановые и урансодержащие минералы и их свойства

Класс	Минерал	Химический состав	Система	Цвет	Твёрдость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Содержание U, %
Простые окислы	Уранинит	$x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$	Кубическая	Чёрный	5-7,6	7,6-11	46-88
	Настуран	$x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$	Кубическая	Чёрный	4-6,3	5-7,7	52-76
	Урановые черни	$y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$	Аморфная	Чёрный	1-4	3-4,8	8-34
Простые силикаты	Коффинит	$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$	Тетрагональная	Чёрный	5-6	5,1	46-67
	Ураноторит	$\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$	-	-	-	-	-
	Уранофан	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	$\text{UO}_3 - 60-67\%$
Титано-тантало-ниобаты	Давидит	$\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$	-	Чёрный	-	-	1,8-2
	Браннерит	$\text{A}=\text{PЗЭ}$	-	Чёрный	-	-	4-17
	Самарскит	U, Th, Ca, Mn, Zr	-	Чёрный	-	-	2-15
	Пирохлор	$\text{B}=\text{Nb, Ta, Ti, Sn, W}$	-	Жёлто-бурый	-	-	-
	Микролит	W	-		-	-	2-8
	Фергюсонит				Коричневый		
Гидроокислы	Беккерелит	$3\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	Чёрный	-	-	-
Гидратированные соли	Карнотит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	Жёлтый	2-2,5	4,5	52-54,5
	Тюямунит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	Жёлтый	1-2	3,3-4,4	45-52
Фосфориты	Уранапатит	$x\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Ca}(\text{F, OH}) \cdot y\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{UO}_2$	-	-	-	-	-
	Отенит	$\text{Ca}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональная	Зелёный	-	-	60
	Торбернит	$\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	$\text{UO}_3 - 57\%$
Органические соединения	Тухолит	Орг. вещество, содержащее H, O, U, Th, PЗЭ	-	-	-	-	до 3% в золе
	Кольм	Углеподобное вещество	-	-	-	-	-

В группу уранинита входят бреггерит и клеветит, в которых вместе с ураном имеются окислы тория и редких земель. Химический состав образцов уранинита не постоянен (табл.3.3).

Таблица 3.3

Химический состав уранинита

Компонент	Содержание, %	
	Образец 1	Образец 2
UO ₂	39,10	48,87
UO ₃	32,40	28,58
PbO	10,95	16,42
ThO ₂	10,60	2,15
(PЗ) ₂ O ₃	4,02	2,08
ZrO ₂	-	0,22
CaO + MgO	1,09	0,47
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +MnO	0,55	0,30
H ₂ O	0,70	0,44
SiO ₂	0,19	0,06

Минералы группы настурана представляют собой бесториевые окислы с переменным содержанием кислорода; по внешнему виду это плотные чёрные продукты без признаков макроскопической кристалличности, химический состав которых также колеблется (табл.3.4).

Таблица 3.4

Химический состав настурана

Компонент	Содержание, %	
	Образец 1	Образец 2
UO ₂	18,40	37,12
UO ₃	51,00	52,47
PbO	2,90	6,91
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +MnO	6,10	0,48
(PЗ) ₂ O ₃	1,0	-
ThO ₂	Следы	-
SiO ₂	1,8	1,2
CaO	6,3	-
V ₂ O ₅	0,2	-
CuO	3,9	-
H ₂ O	0,4	-
ППП	8,4	2,82

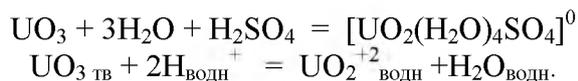
К урансодержащим минералам, имеющим промышленное значение, относятся танталониобаты, титанаты, монацит, давидит, цирколит и др. Общим свойством всех этих урановых минералов является высокая химическая инертность; вскрыть их можно лишь в очень жёстких условиях. Физические свойства этих минералов, (плотность, твёрдость, истираемость, флотуемость) позволяют обогащать их известными способами.

Такой минерал урана как тухолит содержит углеродсодержащие органические вещества. Концентрация урана в золе после сжигания тухолита достигает 10%.

3.2.2. Выщелачивание трёхокси урана

Наиболее применяемые реагенты для выщелачивания урана – серная кислота и сода. Выщелачивание трехоксида урана в растворах серной кислоты и карбоната натрия протекает быстро и с высоким выходом конечного продукта.

В кислой среде:



Изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитаем по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{UO}_2^{+2}]}{[\text{H}^+]^2}$$

При $\Delta G^0 = -83,6$ кДж/моль (-20 ккал/моль) и концентрации реагентов $[\text{UO}_2^{+2}] = 0,01$ моль и $[\text{H}^+] = 0,01$ моль (pH=2), значение $\Delta G = -72,31$ кДж/моль (-17,3 ккал/моль), говорит о высокой полноте протекания реакции.

В карбонатной среде процесс выщелачивания UO_3 протекает по реакции:



Реакция идет с образованием хорошо растворимого в воде, устойчивого ($K_{\text{уст}}=5,9 \cdot 10^{22}$) комплексного соединения, что свидетельствует о ее благоприятном протекании.

Нет особых проблем и с кинетикой реакций выщелачивания UO_3 , они протекают достаточно быстро.

3.2.3. Выщелачивание двуоксида урана в присутствии кислорода

Основная проблема перед гидрометаллургами, имеющими дело с выщелачиванием урановых руд, состоит в эффективном выщелачивании двуоксида урана, UO_2 .

Сернокислотное выщелачивание. Исследования показали, что в разбавленных растворах H_2SO_4 двуокись урана не растворяется, что находится в соответствии с термодинамическими данными. Из уравнения:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{U}^{+4}]}{[\text{H}^+]^4}$$

следует, что при $[\text{U}^{+4}]=0,01$ моль и $[\text{H}^+]=0,01$ моль $\Delta G = +12,54$ кДж/моль (+3 ккал/моль). Следовательно, в этих условиях растворения UO_2 с участием H^+ не происходит.

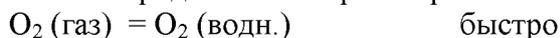
Практически не растворяется UO_2 и в концентрированных растворах H_2SO_4 .

Отрицательный результат был получен при растворении UO_2 в растворах соды различной концентрации.

В этой ситуации логично использовать окислительно-восстановительные реакции, способствующие переводу UO_2 в шестивалентный уран UO_3 , который легко выщелачивается растворами серной кислоты или соды.

При использовании в качестве окислителя кислорода можно предположить следующий механизм выщелачивания UO_2 :

а) растворение газообразного кислорода в кислом растворе



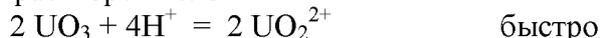
б) адсорбция O_2 (раств.) на поверхности UO_2



в) диссоциация адсорбированного O_2 , когда атомы переходят со своих адсорбированных мест на реакционные места, что сопровождается окислением UO_2 до UO_3



г) выщелачивание UO_3 в растворе кислоты



В целом реакцию окисления-восстановления можно представить так:



Энергия активации этой реакции составляет $E=75,6$ кДж/моль (18 ккал/моль).

Напомним, что энергия активации (E_x) – важнейшая кинетическая характеристика всех химических процессов. Связь константы скорости химической реакции (K_x) и E_x гетерогенных реакций, к которым относятся реакции выщелачивания, описывается уравнением:

$$K_x = A \cdot \exp - E_x / RT, \text{ где}$$

A – предэкспоненциальный множитель.

Если энергия активации равна 5-20 кДж/моль, то процесс диффузионный, если энергия активации равна 50-200 кДж/моль, то процесс протекает в кинетической области. В промежуточной области гетерогенный процесс выщелачивания лимитируется как диффузией, так и химическим процессом на границе твердая фаза – жидкость.

На практике при осуществлении реакции при нормальных условиях (давление кислорода 1 атм.) растворение UO_2 идет очень медленно (кривая 1 на рис. 3.2.). Объяснение этому факту состоит в том, что при нормальных условиях концентрация растворенного кислорода очень мала.

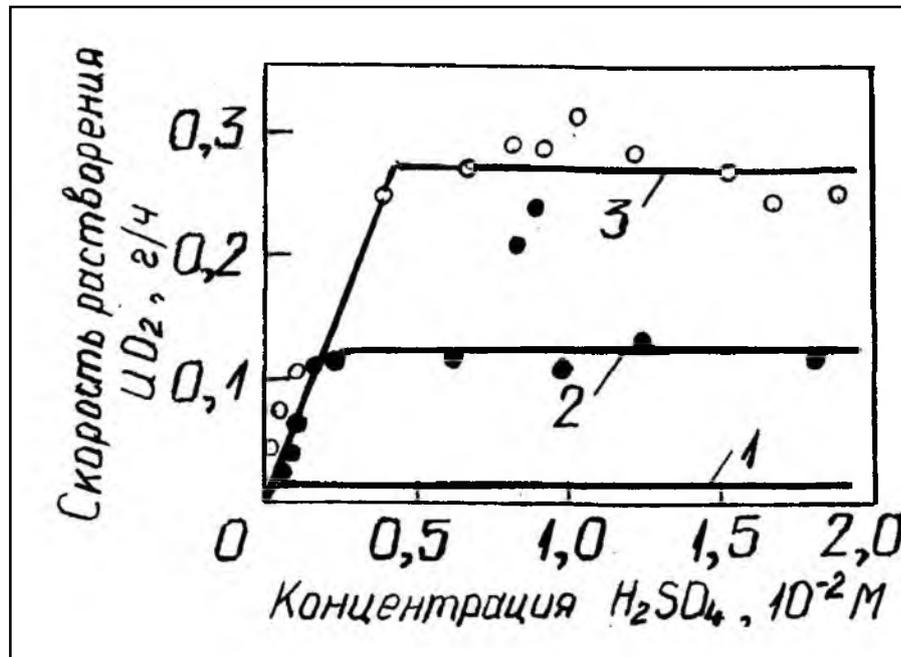


Рис.3.2. Зависимость скорости растворения двуокиси урана от концентрации серной кислоты при температуре $100^{\circ}C$ и давлении кислорода, МПа: 1-0,1(1атм); 2-0,68(6,8атм); 3-1,36 (13,6атм).

При повышении давления кислорода скорость выщелачивания UO_2 заметно возрастает (кривые 2 и 3 на рис. 3.2.).

Как видно из табл. 3.5, выщелачивание урана под давлением кислорода значительно улучшает технологические показатели процесса: резко снижается расход серной кислоты, сокращается время выщелачивания, получаются более чистые растворы урана.

Таблица 3.5.

Показатели сернокислотного выщелачивания урановой руды месторождения Рам-Джанга (Австралия)

Процесс выщелачивания	Показатели					
	$t^{\circ}C$	Время, час	Расход H_2SO_4 , кг/т	Извлечение урана, %	Концентрация примесей, г/л	
					Ti	Fe
Обычное давление, окислитель – $NaClO_3$	100	8	300-600	90	1	50
В автоклавах под давлением кислорода 1,01 МПа (10 атм.)	150	6	150	94	0,05	3

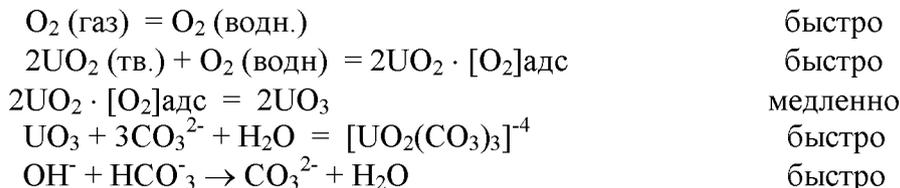
Несомненный интерес представляет автоклавное выщелачивание урана под давлением кислорода воздуха из сульфидных руд. При водном автоклавном выщелачивании руды, содержащей всего 2% сульфидной серы (в виде пирита), за счет образования серной кислоты по реакции:



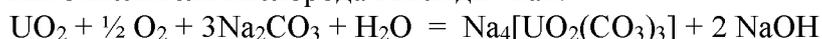
за 6 ч достигается извлечение урана в раствор на уровне 90-95% при $t = 160^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 1,01 МПа (10 атм).

Карбонатное выщелачивание. На практике в качестве окислителя четырехвалентного урана в карбонатной среде применяют кислород воздуха, как наиболее дешевый и доступный окислитель.

Механизм выщелачивания двуокиси урана аналогичен описанному выше и состоит из следующих стадий:



Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции растворения двуокиси урана содой в присутствии окислителя кислорода выглядит как:



Энергия активации реакции составляет 56,28 кДж/моль (13,4 ккал/моль).

Карбонатное выщелачивание урана с использованием в качестве окислителя кислорода (в начале использовали воздух) применяется на канадском заводе «Биверлодж». Из измельченной руды, содержащей 0,2% урана, предварительно флотацией выделяют пиритный концентрат (50% пирита и 0,4% урана), который подвергают сернокислотному выщелачиванию. Хвосты флотации выщелачивают содой в пачуках при Т:Ж= 1:1,5 и температуре 82°C . Замена окислителя с воздуха на кислород и совершенствование системы перемешивания пульпы позволило окупить затраты в течение года и повысить извлечение урана с 87 до 92%.

Как и при сернокислотном, при карбонатном выщелачивании скорость растворения UO_2 зависит от давления O_2 . Зависимость скорости растворения UO_2 от концентрации смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ при различных давлениях кислорода представлена на рис. 3.3.

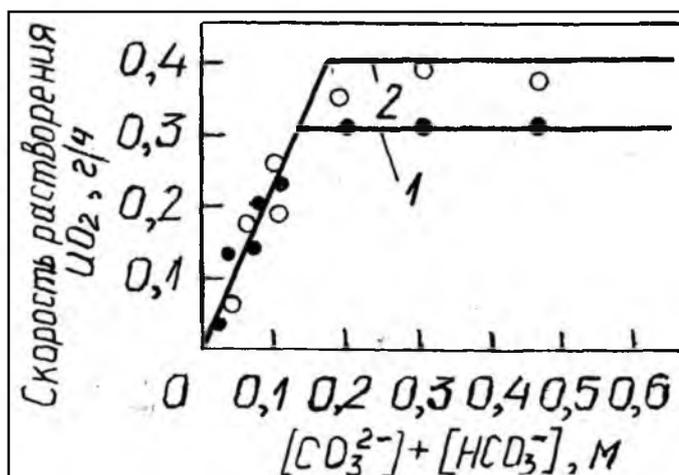


Рис.3.3. Зависимость скорости растворения двуокиси урана от концентрации карбоната-бикарбоната натрия в растворе при температуре 100°C и давлении кислорода, МПа: 1-0,17(1,7атм), 2-0,34 (3,4атм).

Как видно из приведенных зависимостей, выше некоторой концентрации реагентов, скорость реакции определяется подводом кислорода к реакционной поверхности, и пропорциональна его давлению (концентрации).

И, хотя уран при карбонатном выщелачивании извлекается хуже, чем при кислотном, на практике карбонатное выщелачивание под давлением применяется шире, чем кислотное. Одним из важных достоинств карбонатного выщелачивания под давлением является простота решения

аппаратурного оформления процесса, т.к. в этом случае отсутствуют коррозионные среды, а в качестве материала для аппаратов используют обычную сталь.

В табл. 3.6 приведены основные технологические показатели содового автоклавного выщелачивания урана из руд на действующих зарубежных заводах.

Таблица 3.6

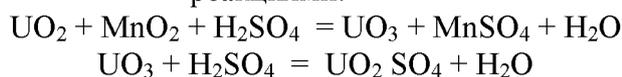
Технологические показатели содового автоклавного выщелачивания

Технологические показатели	Завод “Юнайтед н.х.п.”(США)	Завод “ Рио-Алгом-майнз” (Канада)
Содовый выщелачивающий раствор	40-45 г/л Na ₂ CO ₃ +7г/л NaHCO ₃	42-44 г/л Na ₂ CO ₃ +8,5-17 г/л Na HCO ₃
Производительность по руде, т/сут.	3500	750
Среднее содержание урана в руде, %	0,17	0,15-0,22
Содержание твёрдого в пульпе, %	52-54	50
Давление в автоклавах, МПа	0,45	0,35-0,42
Температура, °С	93	120
Время выщелачивания, ч	4,5	14

Ниже представлен типичный состав растворов, полученных при карбонатном автоклавном выщелачивании урановых руд, г/л: U₃O₈ – 0,3÷5; V₂O₅ – 0,02÷5; P₂O₅ – 0,15÷34; Fe₂O₃ – 0,07÷1; Al₂O₃ – 0,09÷0,6; SiO₂ – 0,07÷0,4; CaO + MgO – 0,05÷0,06.

3.2.4. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии MnO₂ (пиролюзита) и ионов трехвалентного железа (Fe⁺³)

Выщелачивание UO₂ в кислой среде с помощью пиролюзита можно описать следующими реакциями:



С точки зрения термодинамики реакция окисления четырехвалентного урана с помощью пиролюзита весьма благоприятна (E = 1,22 В), однако, скорость ее невелика: энергия активации составляет 25,2 кДж/моль (6 ккал/моль). Как видно из рис. 3.4, даже при мольном соотношении MnO₂/UO₂ = 125 за 3 ч растворяется всего около 50% двуокиси урана.

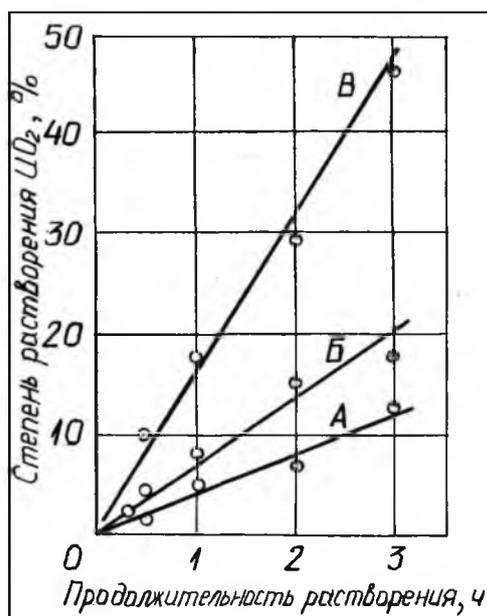


Рис.3.4. Влияние продолжительности растворения и соотношения числа молей MnO_2 и UO_2 на степень перехода двуокиси урана в сернокислый раствор. Отношение $MnO_2 : UO_2$: А-5:1; Б-25:1; В-125:1.

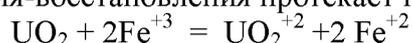
Влияние расхода пиролюзита на извлечение урана из руд представлено в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Влияние расхода MnO_2 на выщелачивание урана

Расход MnO_2 , кг/т руды	Извлечение, %	
	из настурана	из уранинита
0	85-88	83-86
2	92,3	91,8
6	95,2	94,7
12	95,6	95,4
20	95,6	95,6

Очень эффективным, доступным и дешевым окислителем двуокиси урана являются ионы Fe^{+3} . С их участием процесс окисления-восстановления протекает по реакции:



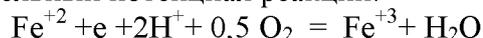
Окислительно-восстановительный потенциал этой системы будет зависеть от соотношения трехвалентного и двухвалентного железа. Практически полное окисление двуокиси урана достигается при соотношении $Fe^{+3} / Fe^{+2} \geq 1$. Источником ионов трехвалентного железа часто служат минералы железа, содержащиеся в руде.

В качестве окислителя ионы железа (+3) используют на французском заводе «Сен-Приест». Для этого урановую руду (1000 т/сутки) подвергают выщелачиванию серной кислотой в присутствии гидроокиси железа (+3). Гидроокись железа получают путем осаждения из фильтрата с предварительным удалением из него урана.

На заводе «Дрифонтейн» (ЮАР) в качестве окислителя также используют ионы трехвалентного железа, которые вводят в процесс выщелачивания в виде сульфата окиси железа. Выщелачивание ведут в пачуках при концентрации свободной серной кислоты 8 г/л, в течение 22 ч при температуре $60^{\circ}C$. При выщелачивании добавляют раствор $Fe_2(SO_4)_3$, который получают на собственном заводе по производству серной кислоты обработкой огарка концентрированной серной кислотой при высокой температуре. При исходном содержании урана в руде 0,34 кг/т извлечение достигает 85%.

На ГМЗ Ленинабадского ГХК (Таджикистан) ионы железа(+3) также использовали при сернокислотном выщелачивании урана. Источником ионов железа служили соединения железа, находящиеся в руде. Специалистами предприятия оригинально был решен вопрос окисления

двухвалентного железа в трехвалентное с помощью кислорода воздуха. Дело в том, что железо, находящееся в руде, представлено в виде Fe^{+2} . Для окисления железа технологи отказались от дорогостоящего пиролюзита, заменив его доступным и дешевым кислородом воздуха. В основе разработанной ими технологии лежат положения, вытекающие из уравнения Нернста (см. главу 1), а именно зависимость окислительно-восстановительного потенциала (E) от pH реакции. Действительно, нетрудно подсчитать, что при соотношении концентраций $Fe^{+3}/Fe^{+2} = 1/10$ окислительно-восстановительный потенциал реакции:



при pH = 1 составит 0,594 В, а при pH=5 E = 0,122 В. Другими словами, если в кислой среде для окисления Fe^{+2} в Fe^{+3} необходимо использовать такие сильные окислители, как MnO_2 или $NaClO_3$, то в среде, близкой к нейтральной, можно с успехом применять и кислород воздуха. На практике технология была реализована следующим образом. Исходная рудная пульпа разделялась на два потока. В первом потоке проводили выщелачивание железа в кислом режиме, pH=1-1,5. Затем потоки объединялись при таком соотношении, что в объединенной пульпе pH=5,0-5,5. При этих значениях pH проводили аэрацию пульпы до полного окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Затем в пульпу добавляли серную кислоту и вели выщелачивание урана (+4) в течение 14-16ч, при температуре 60-80°C., в кислом режиме. О высокой эффективности использования ионов трехвалентного железа в качестве окислителя служат и результаты по кучному выщелачиванию (КВ) урана из руды месторождения Бика (США). В рудах этого месторождения уран представлен метаторбернитом и уранинитом. Среднее исходное содержание урана в руде составляло 0,16%. Крупность руды, поступающей на выщелачивание, находилась в пределах -25+6,6мм. Равновесная концентрация серной кислоты составляла 1,5 – 2,5 г/л. Как видно из результатов табл. 3.8, добавка в сернокислый выщелачивающий раствор 3 г/л Fe^{+3} приводит к резкому повышению извлечения: за 15 недель кучного выщелачивания извлечение урана возросло с 3,5 до 65,7%.

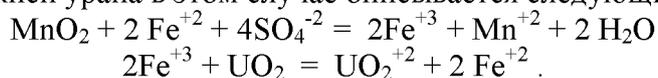
Таблица 3.8

Результаты по кучному выщелачиванию урана

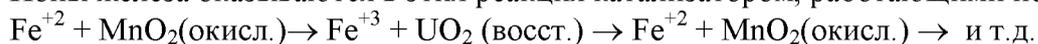
Время выщелачивания, недели	Извлечение урана (%) при добавках железа (+3)			
	0	0,5 г/л	1,5 г/л	3,0 г/л
5	2,1	6,4	22,3	34,1
10	2,7	18,5	41,7	52,6
15	3,5	45,2	50,8	65,7

Практика показала, что особенно эффективно выщелачивание двуокиси урана протекает при использовании в качестве окислителей пиролюзита в сочетании с ионами железа. По данным исследований введение в сернокислый раствор, содержащий пиролюзит, всего 0,5 г/л Fe^{+3} более, чем в три раза повышает скорость растворения четырехвалентного урана.

Выщелачивание двуокиси урана в этом случае описывается следующими реакциями:



Ионы железа оказываются в этих реакция катализатором, работающими по схеме:



Причем, ионы железа служат переносчиком электронов от урана к окислителю. Зависимости, приведенные на рис. 3.5, наглядно иллюстрируют высокую эффективность использования в качестве окислителей пиролюзита в сочетании с ионами железа.

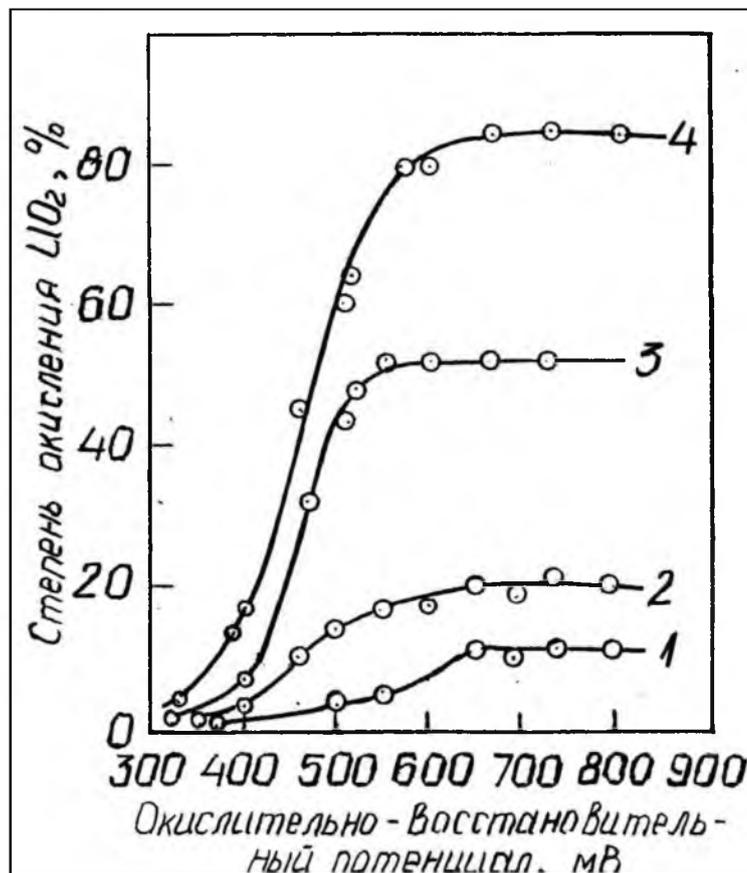


Рис.3.5. Зависимость степени окисления двуокиси урана двуокисью марганца от окислительно-восстановительного потенциала в 25%-ном растворе серной кислоты при следующих условиях:
 1-20⁰С, 60мин.; 2-85⁰С, 15мин.; 3-20⁰С, 60мин, добавлено 0,5г/л Fe⁺³; 4-85⁰С, 15мин, добавлено 0,5г/л Fe

В действительности, механизм реакции окисления Fe⁺² двуокисью марганца сложнее. Процесс протекает через последовательную сорбцию ионов Fe⁺² поверхностью MnO₂ и последующую десорбцию окисленного Fe⁺³ ионами водорода. Т.е. серная кислота в растворе выполняет роль десорбента – поставщика ионов водорода. Скорость реакции зависит от поверхности пиролюзита с ростом которой увеличивается скорость окисления двухвалентного железа. Данные по влиянию температуры, концентрации серной кислоты, количества двуокиси марганца на скорость окисления двухвалентного железа представлены в табл.3.9 и 3.10.

Таблица 3.9

Влияние количества двуокиси марганца на окисление железа при температуре 20⁰ и времени 30 мин.

Количество двуокиси марганца, г	Концентрация, г/л	
	Fe ⁺²	Fe ⁺³
0,139	1,78	0,147
0,415	1,35	0,578
0,695	0,79	1,140
0,975	0,28	1,650
1,090	0,15	1,780
1,640	0,06	1,860
2,180	-	1,932
3,280	-	1,933

Таблица 3.10

**Кинетика реакции окисления двухвалентного железа
пирролюзитом**

Время, мин.	Концентрация, г/л		Концентрация серной кислоты (г/л) и температура (°С)
	Fe ⁺²	Fe ⁺³	
5	0,252	0,703	5 и 20 ⁰
10	0,212	0,742	
15	0,193	0,702	
30	0,126	0,809	
45	0,093	0,862	
60	0,071	0,884	
120	0,017	0,938	
5	0,732	4,05	25 и 20 ⁰
10	0,535	4,20	
15	0,420	4,35	
30	0,075	4,70	
5	0,170	0,687	5 и 70 ⁰
10	0,102	0,850	
15	0,057	0,900	
30	0,022	0,930	
5	0,42	4,35	25 и 70 ⁰
10	0,175	4,80	
15	0,083	5,17	

Классическим примером сернокислотного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителей пирролюзита и ионов железа может служить технологическая схема переработки руды месторождения Витватерсранд (ЮАР). В рудном материале содержится: урана – 0,02 ÷ 0,003% (представлен уранинитом); двуокиси кремния – 85÷95%; железа – 0,5÷0,75%; алюминия – 0,2÷1,5%; серы – 0,2÷1%. Расход пирролюзита составляет 25-30 кг/т, извлечение урана достигает 90%. Типичный состав раствора, полученного в результате сернокислотного выщелачивания этих руд с добавкой пирролюзита, представлен в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Состав растворов после выщелачивания

Компонент	U	H ₂ SO ₄	SO ₄	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mn ⁺²	SiO ₂	Cl ⁻	S _x O ₆ ²⁻
Концентрация, г/л	0,09- 0,12	3-7	20- 40	0,5- 0,6	2-4	5-10	1-2	0- 0,6	0-0,006

На ГМЗ Приаргуньского ПГХО (Россия) сернокислотное выщелачивание урана из руд проводят также с использованием в качестве окислителей природной MnO₂ и ионов Fe⁺³. Проектная технология включала дробление и мокрое измельчение руды до крупности –0,1мм, сгущение полученной пульпы, ее сернокислотное выщелачивание при температуре 60-65⁰С и рН=1,1-1,2 в присутствии природного пирролюзита. В результате многолетней эксплуатации схемы были достигнуты следующие показатели: расход серной кислоты составил 145,8, пирролюзита 12,2 кг/т руды, извлечение урана 96,2-96,6 %. Совершенствование технологии коснулось главным образом условий окисления железа. С учетом опыта ГМЗ Ленинабадского ГХК часть железа окисляют кислородом воздуха при рН = 5,0-5,5, а остальную часть железа – двуокисью марганца при рН=1,5-2,5 (рис.3.6). Усовершенствованная технология позволила сократить расход серной кислоты до 88-96, а пирролюзита до 10,3-10,9 кг/т руды.



Рис.3.6 Комбинированная схема извлечения урана с использованием в качестве окислителей пиролюзита

Большой практический интерес представляет технология сернокислотного выщелачивания с использованием в качестве окислителя гетит-пиролюзитовых руд. Эти руды наряду с двуокисью марганца (15-40%) содержат и окисленное железо (5-20%) – источник ионов Fe^{+3} . Отличительной особенностью этой технологии является то, что перед подачей на выщелачивание выщелачивающий раствор пропускают через слой гетит-пиролюзитовой руды. Способ позволяет значительно сократить расход окислителя, надежно поддерживать ОВП (за счет регулирования скорости пропускания раствора через колонну) и, в итоге, при заданной полноте извлечения металла значительно сократить время выщелачивания.

В табл. 3.12 приведены данные по кинетике изменения концентрации двух-, - и трехвалентного железа, а также ОВП и pH сернокислого остаточного раствора ПВ. Перемешивание осуществляли с гетит-пиролюзитовой рудой крупностью –1мм, содержащей 17% пиролюзита и 8% гетита, при отношении фаз Т:Ж=1:2 и температуре 25°C .

Таблица 3.12

Кинетика окисления сернокислых остаточных растворов ПВ в статических условиях

Исходная концентрация серной кислоты 3,8 г/л, сульфат ионов – 16,8 г/л.

Время агитации, мин.	ОВП, мВ	pH	Концентрация в растворе, г/л		
			Fe^{+2}	Fe^{+3}	Fe (общ.)
0	410	1,40	0,75	0,61	1,36
0,5	590	1,95	0,08	1,33	1,41
1,0	610	2,45	-	1,47	1,47
2,0	620	2,51	-	1,52	1,52
2,5	590	2,82	-	1,35	1,35
5,0	570	2,94	-	1,21	1,21

Как видно из результатов табл. 3.12, скорость процесса окисления двухвалентного железа в трехвалентное весьма высокая: за 1 мин контакта фаз все двухвалентное железо переходит в трехвалентное, а ОВП раствора увеличивается с 410 до 610 мВ. Суммарная концентрация железа в растворе возрастает за счет растворения железа из гетита. Увеличение времени агитации при данном отношении Т:Ж=1:2 более 2,5 мин. приводит к повышению pH раствора за счет реагирования серной кислоты с минералами руды. Происходит также снижение концентрации железа вследствие его гидролиза. Целесообразно поэтому вести окисление растворов, содержащих двухвалентное железо, в динамическом режиме, пропуская раствор через слой гетит-пиролюзитовой руды. Как видно из результатов опытных работ, приведенных в табл. 3.13,

крупность гетит-пирролюзитовой руды должна находиться в пределах +1 – 5 мм, а объемная скорость пропускания раствора, $V=0,5 - 1,0 \text{ ч}^{-1}$.

Таблица 3.13

**Окисление остаточных растворов ПВ гетит-пирролюзитом
в динамических условия**

Крупность руды, мм	ОВП, мВ		
	$V=0,1-0,2 \text{ ч}^{-1}$	$V=0,5-1,0 \text{ ч}^{-1}$	$V=1-2 \text{ ч}^{-1}$
-1	Раствор не фильтруется		
+1 – +5	610-620	600-620	570-600
+5 - +10	430-450	420-430	410-420

На рис. 2.6 приведена принципиальная технологическая схема кучного или подземного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителя гетит-пирролюзитовой руды. Как видно из этого рисунка принципиальная новизна схемы состоит в том, что выщелачивание руды производится обратным сернокислым раствором, пропускаемым через колонну с гетит-пирролюзитовой рудой со скоростью, обеспечивающей получение заданного значения ОВП.

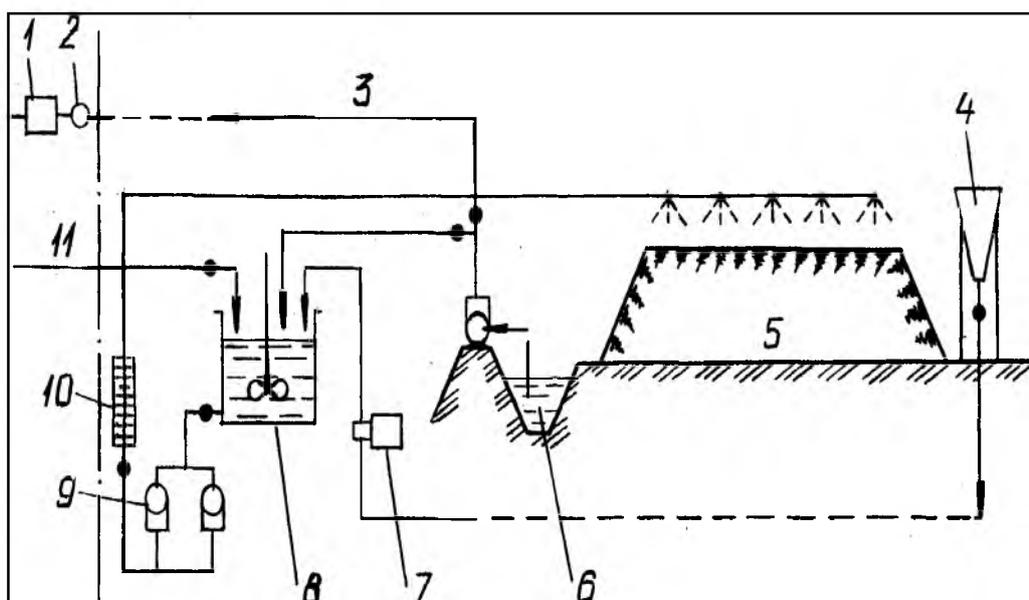
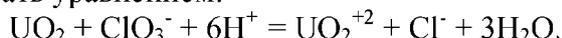


Рис. 3.7 Технологическая схема кучного выщелачивания с применением в качестве окислителя гетит-пирролюзитовых руд.

- 1-автоматический пробоотборник; 2- расходомер; 3-раствор на сорбцию;
4-емкость с серной кислотой; 5-штабель урановой руды; 6-зумпф для сбора уранового продуктивного раствора; 7-подача кислоты дозирующим насосом; 8- емкость для приготовления разбавленного раствора серной кислоты; 9-насосы для подачи кислоты на орошение руды; 10-колонна с гетит-пирролюзитовой рудой; 11-сбросные растворы.

3.2.5. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии хлората натрия

Хлорат натрия (NaClO_3) – окислитель, также нашедший применение при сернокислотном выщелачивании четырехвалентного урана на некоторых заводах США и Канады. Механизм процесса окисления можно описать уравнением:



Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал системы при $\text{pH} = 1$ и концентрации хлорат - и хлорид ионов равных 1г-ион/л.

$$E = E_{\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

Величину $E_{\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-}^0 = 1,45 \text{ В}$ находим из табл.1.1, расчеты показывают, что $E=1,391 \text{ В}$.

Полученное значение E говорит о весьма высокой окислительной способности хлората натрия в кислых растворах. Применение этого окислителя обеспечивает также и высокую скорость процесса. В США этот окислитель используют весьма широко, в частности, при сернокислотном выщелачивании урана из карботитовых руд.

На заводе фирмы «Керр-Мак-Ги» (США) мощностью 7000 т/сут, сернокислотному выщелачиванию подвергают низкокарбонатную руду, представленную песчаником и содержащую до 0,2% урана, 0,01-0,03% молибдена и 0,05-0,2% ванадия. В качестве окислителя используют хлорат натрия, продолжительность выщелачивания 4ч, температура 60°C, pH=0,8-1, ОВП=430-510мВ.

Американский завод фирмы «Эксон» также использует хлорат натрия в качестве окислителя при сернокислотном выщелачивании руды (3200 т/сут) Продолжительность выщелачивания составляет 8ч, расход серной кислоты 27 кг/т руды, расход хлората натрия 0,45 кг/т руды. На заводе «Петротомикс» (США) расход реагентов при выщелачивании составляет: серной кислоты – 43-48 кг/т, хлората натрия – 0,7-0,9кг/т руды.

Стоимость хлората натрия выше, чем кислорода, однако затраты могут быть уменьшены из-за возможности рецикуляции неизрасходованного хлората, тогда как, например, непрореагировавший кислород из раствора теряется безвозвратно. К недостаткам хлората относится то, что он не окисляет уран (+4) достаточно эффективно в карбонат-бикарбонатных растворах. Другие недостатки хлоратов обусловлены образованием хлоридов и их накоплением по мере рециркуляции растворов. Присутствие хлоридов связано с применением коррозионностойкой аппаратуры; кроме этого они отрицательно влияют на емкость сорбентов.

3.2.6. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии катализаторов окисления

Очень интересным с научной точки зрения и перспективным для практического осуществления является использование при карбонатном выщелачивании окислитель-катализаторов.

При карбонатном выщелачивании двуокиси урана с добавлением различных окислитель-катализаторов (рис.3.8) наилучший эффект обеспечивает использование феррицианидов, ионов серебра и двухвалентной ртути. Стоимость этих реагентов, а также солей меди такова, что их самостоятельное применение в сколько-нибудь значительных количествах не может быть экономичным.

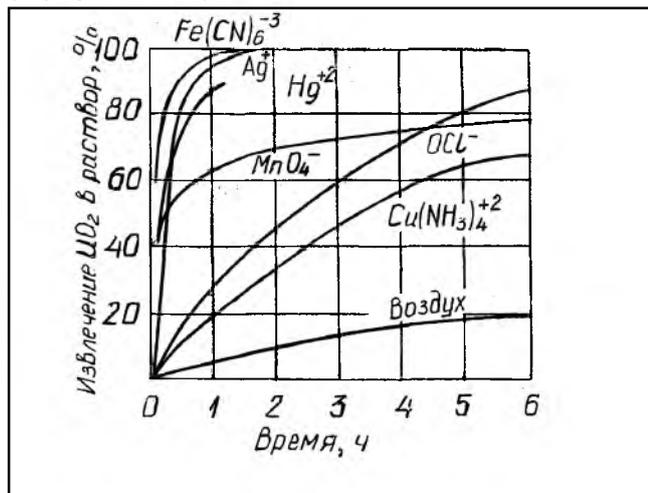


Рис.3.8. Скорость растворения двуокиси урана в присутствии различных окислителей.

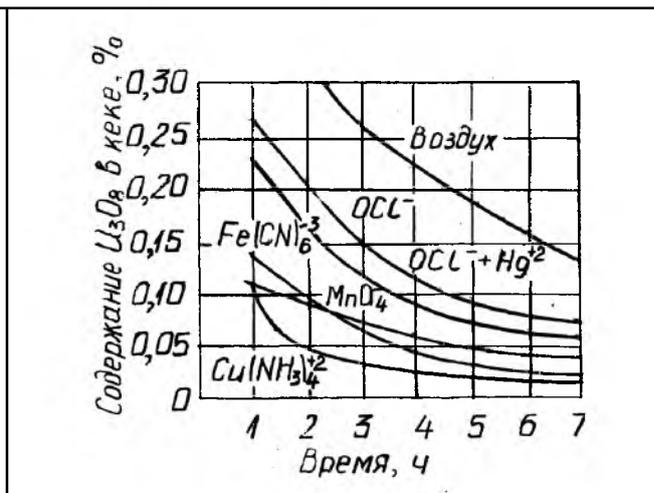
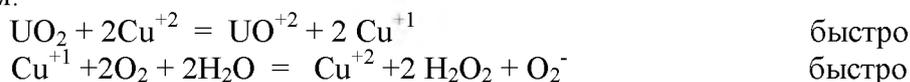


Рис.3.9. Кинетика выщелачивания урана из руды с использованием в качестве окислителя воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления.

Поэтому эти реагенты могут применяться при карбонатном выщелачивании только в качестве катализаторов при использовании в качестве окислителя воздуха. На рис. 3.9 приведены данные по выщелачиванию урана из реальной пробы урановой руды карбонатным раствором с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления.

Из этого рис.3.9 видно, что наибольшая скорость выщелачивания двуокиси урана получается при использовании в качестве катализатора окисления ионов медноаммиачного комплекса. В качестве исходных реагентов для получения аммиаката меди используют сульфат меди и аммиак, взятых в стехиометрических количествах, или только аммиак, если достаточное количество меди имеется в руде. При этом рекомендовано остаточную концентрацию меди в растворе поддерживать на уровне 0,15 – 0,20 г/л, а температуру – 80-90⁰С. При выщелачивании в автоклаве при температуре 120⁰С и давлении 0,354 МПа (3,5 атм) остаточную концентрацию меди рекомендуют поддерживать около 0,08 г/л.

Механизм реакции окисления двуокисью урана ионами меди можно представить следующим образом:



Образующиеся H₂O₂ и O₂⁻ также способствуют окислению UO₂.

Общая скорость окислительно-восстановительного процесса может быть выражена уравнением:

$$V = K \cdot S [\text{Cu}^{+2}]^{0,5} + V_n, \quad \text{где}$$

K – константа скорости;

S – поверхность зерен двуокиси урана;

V_n – скорость некатализированного процесса.

С учетом этих представлений можно провести известную аналогию данного процесса с процессом окисления двуокиси урана ионами трехвалентного железа в присутствии двуокиси марганца.

3.2.8. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия (NaClO) – является наиболее сильным окислителем четырехвалентного урана при выщелачивании его карбонатными растворами. Уравнение окислительно-восстановительной реакции может быть представлено так:



Расчет окислительно-восстановительного потенциала реакции при pH=10 и концентрациях гипохлорит- и хлорид-ионов равных 1г-ион/л показывает, что E=1,60В. Экспериментальные данные подтверждают высокую эффективность этого окислителя. Исследования по карбонатному выщелачиванию урана с использованием в качестве окислителей перекиси водорода и гипохлорита натрия проводились на пробе руды, где уран представлен в форме коффинита. Матрица помимо карбонатного материала содержала пирит, апатит, анатаз и хлорит. Среднее содержание урана в пробе составляло 0,074%. Результаты опытов представлены в табл.3.14.

Таблица 3.14

Результаты по выщелачиванию урана

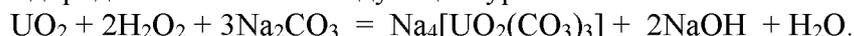
№ п/п	Выщелачивающий раствор				Константа скорости реакции, K·10 ⁻³ ч ⁻¹
	Окислители, %		Комплексообразователи, %		
	NaOCl	H ₂ O ₂	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	
1	1,0	-	0,4	0,3	24,3
2	1,0	-	0,4	-	24,3
3	0,5	-	0,4	0,3	18,5
4	0,2	-	0,4	-	8,0
5	0,2	-	0,4	0,3	11,6
6	-	0,2	0,4	-	1,8
7	-	0,2	0,4	0,3	1,9

Как видно из результатов табл.3.14, при одном и том же составе выщелачивающего раствора и концентрации окислителей использование гипохлорита натрия в сравнении с перекисью водорода заметно эффективнее.

3.2.9. Выщелачивание двуокиси урана в присутствии перекиси водорода

Основное преимущество перекиси водорода как окислителя состоит в том, что продукты распада этого соединения – вода и кислород, не загрязняют окружающую среду. Это обстоятельство учитывается при использовании перекиси водорода при карбонатном ПВ урана в тех районах, где требования к чистоте подземных вод особенно велики.

Выщелачивание двуокиси урана карбонатными растворами с применением в качестве окислителя перекиси водорода описывается следующим уравнением



В результате исследования кинетики растворения урана в карбонатных растворах в присутствии кислорода и перекиси водорода установлено, что при концентрации карбоната аммония 0,5 М, рН = 9,8 и температуре 25⁰С скорость растворения двуокиси урана при давлении кислорода 0,744 МПа составляла 6,8•10⁻¹⁰ моль•см⁻²•мин⁻¹, в то время как для эквивалентной концентрации перекиси водорода, равной 0,009М она составила 2,3•10⁻⁸ моль•см⁻²•мин⁻¹, т.е. на два порядка выше.

Проведены сравнительные исследования по карбонатному выщелачиванию урана из руды месторождения Краунпойнт (США) с использованием в качестве окислителей перекиси водорода, гипохлорита натрия, хлората натрия и перманганата калия. В табл.3.15 представлен химический анализ рудной пробы месторождения Краунпойнт (США).

Таблица 3.15

Химический анализ рудных проб Краунпойнта, США (%)
среднее пределы (от – до)

Уран (в виде U ₃ O ₈)	0,1	0,02-1,8
Ванадий (в виде V ₂ O ₅)	0,023	0,003-0,54
Молибден	0,008	< 0,001-0,332
Пирит	0,1	0,04-0,17
Сера	0,05	< 0,01-0,14
Карбонаты	2,12	< 0,01-16,4
Органический углерод	0,76	< 0,01 -2,0

Исследования проводились в статическом режиме при Т:Ж=1:5 и температуре 25⁰С. Результаты опытов представлены в табл.3.16.

Таблица 3.16

Сравнительные результаты по выщелачиванию урана в присутствии различных окислителей

№№	Состав раствора выщелачивания	рН	Константа скорости, К 10 ⁻³ · ч ⁻¹
1	50 г/л NaOCl 2,1 г/л NaHCO ₃	8,3-9,6	12-15
2	10 г/л NaOCl 2,1 г/л NaHCO ₃	8,3-9,3	10,0
3	5 г/л NaOCl 2,1 г/л NaHCO ₃	8,3	2,3
4	2,1 г/л H ₂ O ₂ H ₂ SO ₄ – рН – 1,2	1,2	2,3
5	21 г/л H ₂ O ₂ 2,1 г/л NaHCO ₃	8,3	2,3
6	2,1 г/л H ₂ O ₂ 2,1 г/л NaHCO ₃	8,0-8,3	2,0
7	2,1 г/л H ₂ O ₂ H ₂ SO ₄ – рН 2	2,0	1,5
8	2,1 г/л H ₂ O ₂ HCl - рН 2	2,0	1,5

9	2,1 г/л H ₂ O ₂ 2,1 г/л NaHCO ₃ 50 % ацетона	8,3	1,3
10	2,1 г/л H ₂ O ₂ 2,1 г/л NaHCO ₃ 50 % метанола	8,3	< 1
11	2,0 г/л NaClO ₃ 2,1 г/л NaHCO ₃	8,3	< 1
12	10 г/л NaClO ₃ 4,2 г/л NaHCO ₃	6,5	< 1
13	10 г/л NaClO ₃ 10 г/л NaHCO ₃	5	< 1
14	10 г/л NaClO ₃ H ₂ SO ₄ – pH – 2	2	< 1
15	2,1 г/л H ₂ O ₂ 2,5 г/л Na ₂ CO ₃	11,3-12,0	< 1
16	5 г/л KMnO ₄ 21 г/л NaHCO ₃	8,3	< 1

Как видно из представленных результатов, перекись водорода более эффективный окислитель урана, чем хлорат натрия и перманганат калия, однако уступает гипохлориту натрия.

Список использованной литературы

1. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1964.
2. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgy, 1975.
3. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1969.
4. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978.
5. Петухов О.Ф., Хасанов А.С. Metallurgy радиоактивных металлов. – Ташкент.: Muharrir, 2011.
6. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И. и Иванов Д.И. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья. – М.: Атомиздат, 1979.
7. Несмеянова Г.М., Викулов А.И. О механизме окисления железа (+2) пиролюзитом в гидрометаллургии урана // Журнал прикладной химии. – 1962. - №5. – С.989-994.
8. Садыков Р.Х. Подземное выщелачивание урана за рубежом. Растворители и окислители при ПВ урана и средства подачи газообразных реагентов в пласт. – М.: ЦНИИиТЭИ по атомной науке и технике, 1986, №79(330).
9. Ларин В.К., Литвиненко В.Г., Шелудченко В.Г. Совершенствование технологии гидрометаллургической переработки урановых руд // Горный журнал. – 1999. - №12. –С.59-61.
10. Петухов О.Ф., Латышев В.Е. Переработка и комплексное использование гетит-пиролюзитовых руд // Горный журнал. – 2003. - №8. –С.65-66.
11. Деси́га М.А., Магно П. Доклад. Использование медноаммиачного комплекса в качестве окислителя при карбонатном выщелачивании урановых руд. В книге «Технология атомного сырья», под редакцией Зефи́рова А.П. – М.: Атомиздат. – 1959. - т.7. – С.38-45.
12. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. - Ташкент: Фан, 2005.
13. Санакулов К.С., Скрипко С.В., Петухов О.Ф., Орехов В.В., Гайбуллаев Г.С. и др. Способ подземного выщелачивания урана. – Патент РУз IAP 04442 от 20.11.2009.
14. Скрипко С.В., Петухов О.Ф., Истомин В.П. и Орехов В.В. Опытные работы по подземному выщелачиванию урана с применением гипохлорита натрия в качестве окислителя // Горный вестник Узбекистана. – 2010. - №1. – С.37-40.

3.3. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании меди

В табл. 3.17. приведены основные медьсодержащие минералы и полупродукты, используемые для выщелачивания меди.

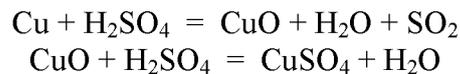
Таблица 3.17.

Медьсодержащие минералы и полупродукты

Минералы и полупродукты	Химическая формула
1. Самородная медь, медный лом	Cu
2. Куприт	Cu ₂ O
3. Тенорит	CuO
4. Малахит	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
6. Азурит	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
6. Халькозин	Cu ₂ S
7. Халькопирит	CuFeS ₂
8. Борнит	Cu ₅ FeS ₄
9. Хризоколла	CuSiO ₃ ·2H ₂ O
10. Ковеллин	CuS
11. Брошантит	CuSO ₄

3.3.1. Серноокислотное выщелачивание меди

Серноокислотное выщелачивание меди из металлического лома без окислителей возможно только горячей концентрированной H₂SO₄. При этом половина затрачиваемой кислоты восстанавливается до SO₂, окисляя медь в CuO, которая и растворяется в H₂SO₄. Процесс идет по схеме:



На практике, с целью сокращения расхода H₂SO₄, процесс выщелачивания ведут разбавленной серной кислотой (100-120 г/л) в присутствии окислителей. При использовании в качестве окислителя O₂ воздуха процесс протекает по схеме:

а) растворение O₂ в растворе



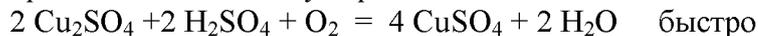
б) окисление Cu до закиси меди



в) растворение Cu₂O в серной кислоте

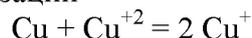


г) окисление сульфата закиси меди в сульфат окиси меди



Общая скорость процесса лимитируется наиболее медленной его стадией – окислением меди до закиси меди (Cu₂O).

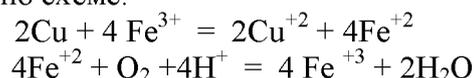
Процесс значительно ускоряется, когда в растворе уже присутствует CuSO₄. Это объясняется тем, что в результате деполяризации



CuSO₄ восстанавливается медленно до Cu₂SO₄, а затем Cu₂SO₄ вновь окисляется растворенным кислородом до CuSO₄. Таким образом, CuSO₄ играет роль переносчика кислорода. Максимум скорости растворения наблюдается при концентрации CuSO₄ 120 г/л и температуре 80-85⁰С.

На окисление меди используется около 25% кислорода, поступающего на окисление.

Скорость выщелачивания меди значительно ускоряется в присутствии в качестве окислителя ионов Fe⁺³. Процесс идет по схеме:



Ионы Fe^{+3} служат катализатором процесса, как и в случае окисления UO_2 .

Для раствора с концентрацией H_2SO_4 110 г/л, $CuSO_4$ 60 г/л рекомендуется концентрацию $Fe_2(SO_4)_3$ поддерживать в пределах 20-25 г/л.

В качестве окислителя железа (+3) широко используется при кучном выщелачивании (КВ) меди из рудных отвалов. В табл.3.18 приведены составы растворов образующихся при КВ меди из рудных отвалов на некоторых рудниках США.

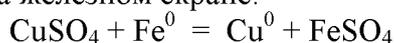
Таблица 3.18

Характеристика растворов при КВ меди из отвалов

Рудники	Растворы									
	Рабочие					Продуктивные				
	pH	Fe^{+3} , г/л	Fe^{+2} , г/л	Cu, г/л	Расход, м/мин	pH	Fe^{+3} , г/л	Fe^{+2} , г/л	Cu, г/л	Расход, м/мин
Рей	3,4	3,5-3,8	0,1	0,1	17,0	2,3	1,0	1,3	1,5	15,1
Багдад	2,0	4,5	0,2	0,2	12,5	2,5	0	2,8	1,0	12,0
Чино	3,5	3,5	0,2	0,3	37,8	2,5	0,9	0,6	2,3	34,0
Сильвер-Белл	3,35	1,6	0,004	0,07	3,4	2,5	0,01	0,57	1,1	3,3
Эсперанца	3,25	1,1	0,1	0,0	3,8	2,4	0,01	0,01	1,0	3,6
Юта	2,40	2,5	0,2	0,1	7,6	2,8	1,0	1,0	1,2	6,8

В процессе КВ особое внимание уделяется контролю pH и Eh (ОВП) растворов. При повышении pH происходит гидролиз железа и выпадение в осадок гидроксида. Для предотвращения этого в раствор периодически добавляют серную кислоту. Контроль за ОВП процесса осуществляют по соотношению концентрации Fe^{+3}/Fe^{+2} , которое должно быть более или равно 1.

При сернокислотном КВ меди из отвальных смешанных руд ПО «Балхашмедь» в качестве окислителя также используют ионы железа (+3). Железо поступает в раствор в результате обменной реакции цементации меди на железном скрапе:



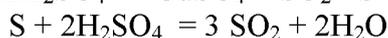
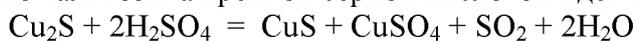
Окисление железа (+2) происходит в накопительных прудках и на поверхности кусков руды по реакции:



В качестве примера выщелачивания меди серной кислотой в присутствии окислителя трёхвалентного железа рассмотрим опыт работы фабрики «Ксеро» (Кипр), перерабатывающей руды месторождения Мавроуни. В руде содержится до 4,2% меди, 48% серы, 43% железа, 0,4% цинка, 0,75 г/т золота. Сульфидные медные минералы в руде представлены халькопиритом, борнитом, ковеллином и сажистым халькозином. Характер присутствующих сульфидов обуславливает их быстрое и достаточно полное окисление с образованием брошантита – $CuSO_4$ ещё до поступления руды в технологический процесс. В связи с этим исходная руда, после дробления её до крупности – 13мм, поступала на водную промывку. Продуктивный раствор направлялся на цементацию меди. Для доизвлечения других окисленных соединений меди, нерастворимых в воде, применяется дополнительная операция сернокислотного выщелачивания. Руду обрабатывают раствором серной кислоты (40 г/л), содержащим в качестве окислителя сульфат трёхвалентного железа (2 г/л). После сернокислотного выщелачивания меди материал промывали водой и направляли на флотацию сульфидных минералов меди.

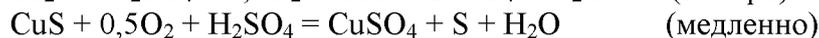
Выщелачивание меди серной кислотой из сульфидных минералов – более сложная задача, которая решается также с использованием окислительно-восстановительных процессов. В рудах медь большей частью содержится в виде халькопирита ($CuFeS_2$). Однако в некоторых полупродуктах пирометаллургии присутствует и полусернистая медь – Cu_2S (халькозин или матит), в подчиненных количествах халькозин встречается и в концентратах.

Выщелачивание меди из халькозина крепкой серной кислотой идет по реакциям:



Наибольшее извлечение меди достигается при температуре 200⁰С.

Выщелачивание меди из халькозина разбавленной серной кислотой возможно только путем автоклавного выщелачивания в присутствии окислителя – кислорода. Установлено, что халькозин при автоклавном выщелачивании разбавленной серной кислотой окисляется в две стадии:



Данные, приведенные на рис. 3.10, иллюстрируют протекание процесса по этому механизму. Начальные ветви кривых соответствуют быстрому протеканию первой стадии (10-15 мин.); пологие, близкие к линейным участкам, относятся ко второй медленной стадии (8 час).

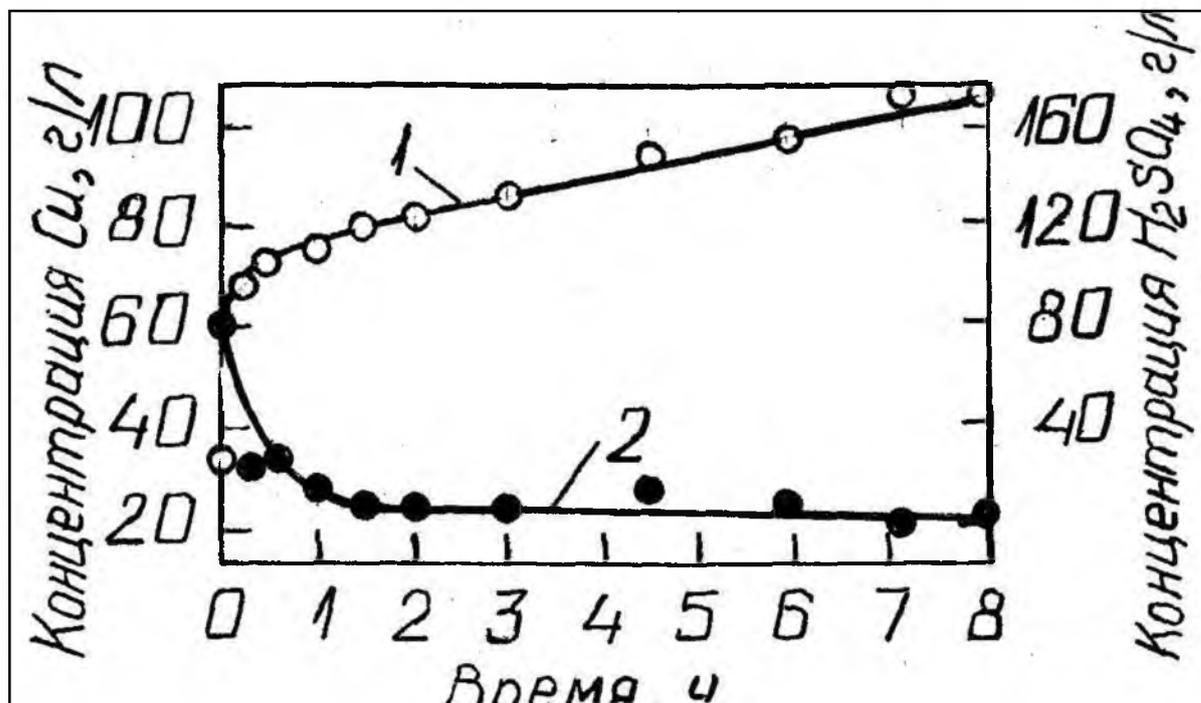


Рис. 3.10. Скорость извлечения меди из мелкозернистого (0,044мм) белого штейна (Cu₂S) при окислительном выщелачивании серной кислотой при температуре 110°С.

1-концентрация меди в растворе (г/л);
2-концентрация серной кислоты в растворе (г/л).

Скорость выщелачивания прямо пропорциональна концентрации серной кислоты, давлению кислорода в степени 0,5. Энергия активации процесса E = 42-50 кДж/моль, что говорит о протекании процесса в кинетической области. Суммарная скорость процесса может быть описана уравнением:

$$V = K(1,25+6,22C) \cdot P^{0,5} \cdot \exp(-5745T)$$

При оптимальных условиях проведения выщелачивания: давлении кислорода 0,4 МПа (4атм), концентрации серной кислоты 0,01 моль, температуре 140°С, извлечение меди достигает 98%.

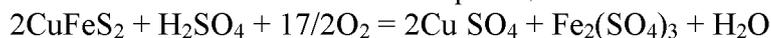
Ниже приведены экспериментальные данные по сернокислотному автоклавному выщелачиванию меди в зависимости от температуры. Выщелачивание проводили из медного штейна состава, %: 35,24 меди, 33,10 железа, 24,86 серы, крупностью 80% класса – 74мкм.

Давление кислорода, МПа	0,6	0,6
Температура, С	110	140
Удельный расход кислоты, кг/кг	1,2-1,3	0,9-1,0
Время выщелачивания, ч	4	2
Извлечение меди, %	97-98	97-98
Извлечение железа, %	10-15	8-10
Выход кека, %	90-92	60-65
Окисление серы, %	85-90	60-65

Таким образом, повышение температуры процесса со 110 до 140⁰ С обеспечивает сокращение продолжительности процесса в два раза и уменьшение удельного расхода серной кислоты на 25-35%.

Автоклавное выщелачивание меди из CuS в нейтральной среде идет с переходом в раствор не только меди, но и серы в виде сульфат-иона.

Выщелачивание меди из халькопирита серной кислотой в автоклаве описывается следующей суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



Результаты исследований по кинетике извлечения меди и железа в зависимости от концентрации серной кислоты приведены на рис. 3.11.

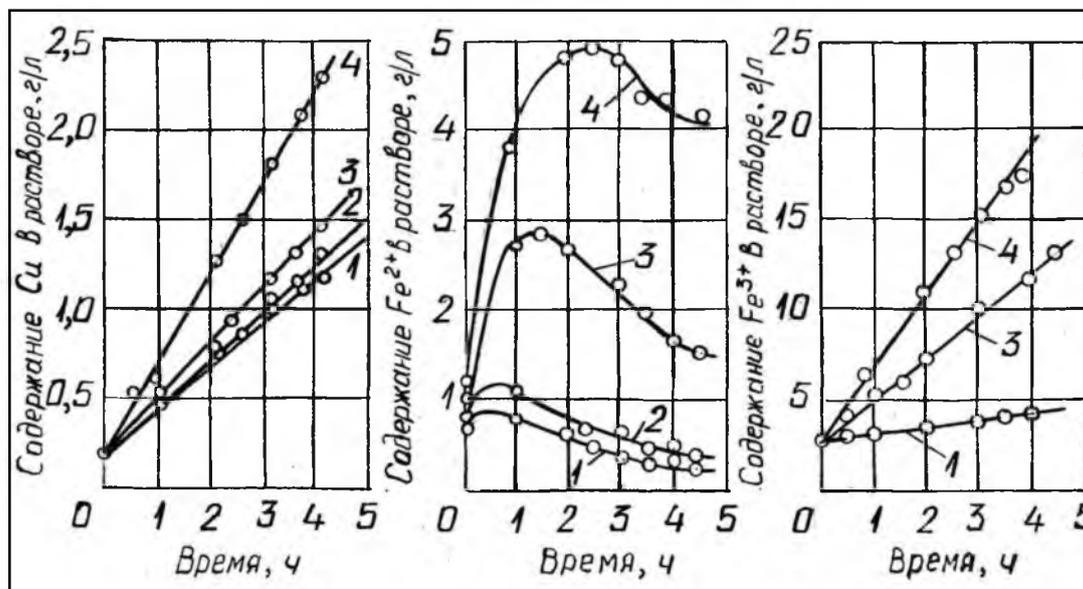


Рис. 3.11. Кинетика перехода меди и железа в раствор при выщелачивании халькопирита серной кислотой в автоклаве при температуре 125⁰С и давлении кислорода 1,0МПа(10-атм).

а - медь; б - железо(+2); в - железо(+3); 1-0,0433 мольH₂SO₄; 2-0,0427 мольH₂SO₄; 3-0,075 мольH₂SO₄; 4-0,271 мольH₂SO₄

3.3.2. Аммиачное выщелачивание меди

Аммиачное выщелачивание меди из металлического лома возможно только в присутствии окислителя, в качестве которого используют кислород воздуха. При этом в раствор аммиака добавляют соли аммония, как правило (NH₄)₂CO₃, что объясняется их буферным действием, предотвращающим увеличение концентрации OH⁻, образующихся при выщелачивании.

Суммарная реакция выщелачивания аммиачно-карбонатными растворами:



Реакция протекает достаточно полно, что объясняется высокой устойчивостью образующегося аммиачного комплекса меди ($K_{уст} = 10^{12,59}$).

Известно несколько аналогичных комплексов меди - аммиакатов с различной $K_{уст}$. Относительная концентрация того или иного комплекса в растворе зависит от концентрации аммиака (рис. 3.12.)

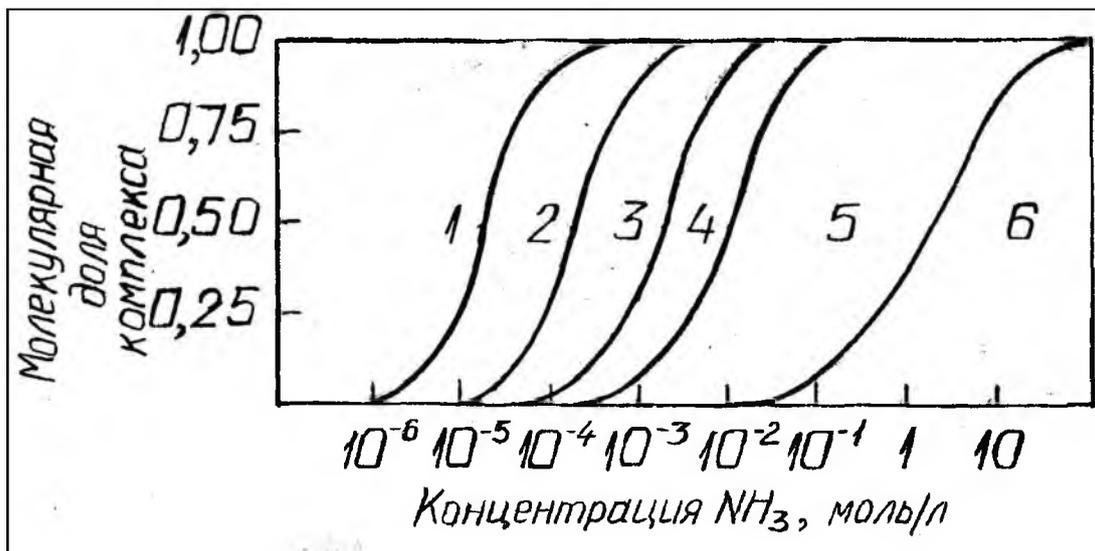
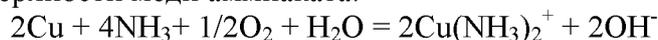


Рис.3.12. Образование аммиачных комплексов меди в зависимости от концентрации аммиака.
 1-Cu²⁺; 2-Cu(NH₃)₂²⁺; 3-Cu(NH₃)₂²⁺; 4-Cu(NH₃)₃²⁺;
 5-Cu(NH₃)₄²⁺; 6-Cu(NH₃)₅²⁺.

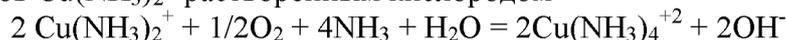
Механизм протекающих процессов можно представить следующим образом:

а) образование на поверхности меди аммиаката:

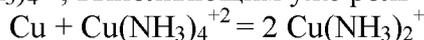


б) переход аммиаката Cu(NH₃)₂⁺ с поверхности в раствор;

в) окисление ионов Cu(NH₃)₂⁺ растворенным кислородом



г) взаимодействие Cu и Cu(NH₃)₄²⁺, выполняющим уже роль окислителя



Скорость реакции в этих условиях пропорциональна концентрации Cu(NH₃)₄²⁺, в степени 0,5; энергия активации E = 12,2 кДж/моль. Экспериментальные данные, описывающие влияние концентрации аммиака и парциального давления кислорода на скорость растворения меди представлены на рис. 3.13.

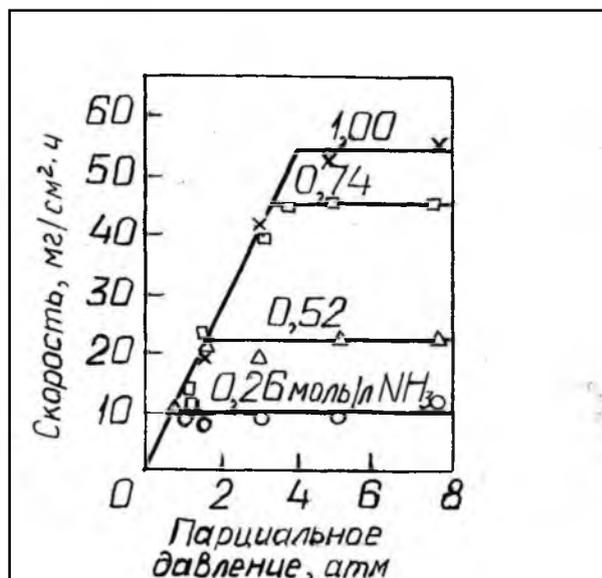


Рис. 3.13. Влияние концентрации аммиака и парциального давления кислорода на скорость растворения меди.

Скорость выщелачивания может быть описана уравнением:

$$V = K \cdot C^{0,5} + \exp(-12200/RT) \cdot S, \quad \text{где}$$

K – константа скорости;

C – концентрация аммиаката меди;

S – поверхность зерен меди.

Большие запасы самородной меди сосредоточены в районе Великих озер (США). Эти руды подвергают плавке, а хвосты процесса, содержащие около 0,4% меди, - аммиачному выщелачиванию. На рис. 3.14. представлена принципиальная схема аммиачного выщелачивания самородной меди.

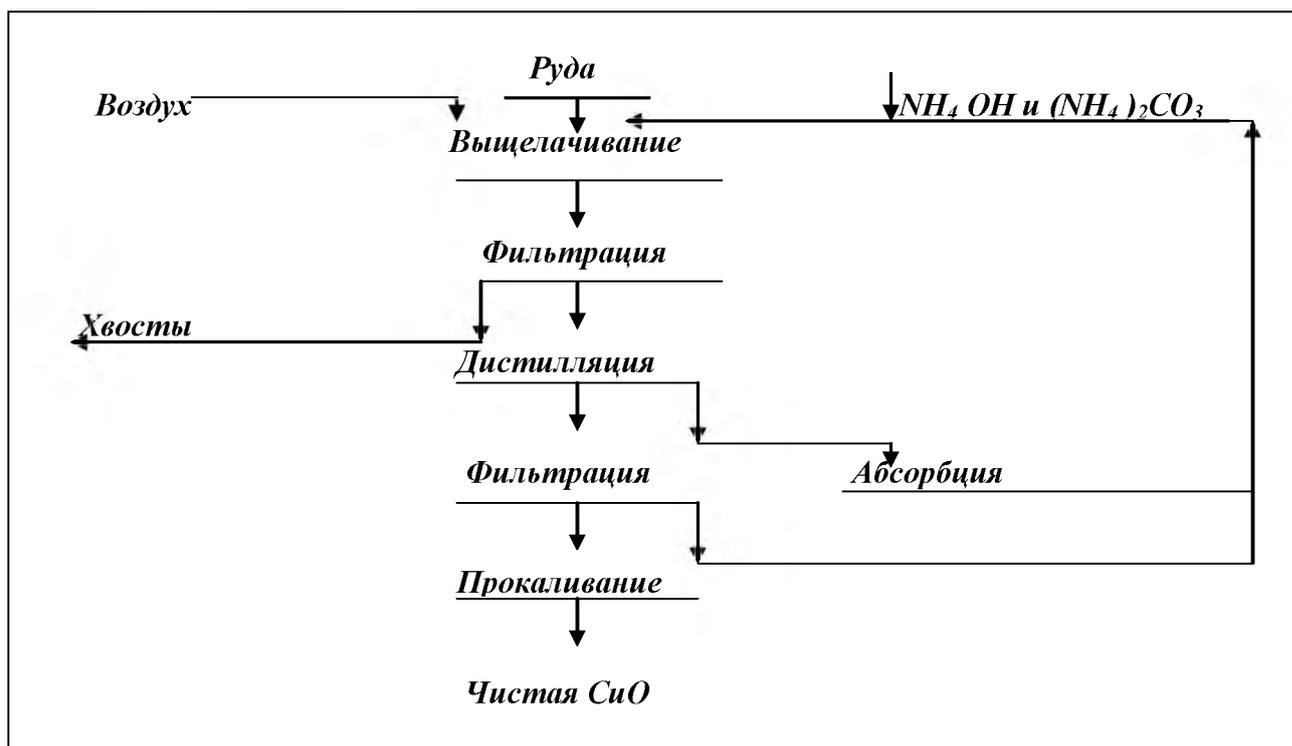
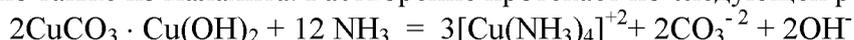
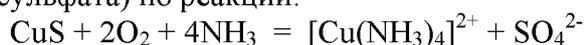


Рис.3.14 Схема аммиачного выщелачивания самородной меди

По этой схеме раствор после выщелачивания нагревают для удаления избытка аммиака и углекислого газа. Медь при этом осаждается в виде основного карбоната. Выделяющиеся газы абсорбируют водой, и полученный аммиачный раствор направляют на стадию выщелачивания. Основной карбонат меди прокаливают, получая чистую двуокись меди. Выщелачивание меди аммиаком возможно также из малахита. Растворение протекает по следующей реакции:



В аммиачной среде при автоклавном выщелачивании в раствор также переходят медь (в виде аммиаката) и сера (в виде сульфата) по реакции:



Эти результаты показывают, что в зависимости от среды раствора процесс может идти либо с образованием элементарной серы (кислая среда), либо – сульфатов, что характерно для нейтральной и аммиачной сред. Помимо сульфатов в ходе процесса выщелачивания образуются промежуточные продукты: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ и др. Отметим, что скорость окислительного выщелачивания меди в аммиачной среде значительно выше, чем в кислой или нейтральной.

При окислительном выщелачивании халькопирита в нейтральных и аммиачных средах железо остается в осадке. Медь переходит в раствор в виде сульфата меди и тетрааминсульфата – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$. Скорость выщелачивания в аммиачных средах значительно выше, чем в других средах, что объясняется каталитическим действием аммиаката меди (см. главу 2).

Известен опыт трёх промышленных установок, в разное время осуществлявших аммиачную технологию выщелачивания меди из богатых руд, содержащих окисленную и самородную медь (табл.3.19).

Показатели работы заводов, применявших аммиачное выщелачивание

Наименование показателей	«Калюмет энд Гекла» (США, 1916-1968гг.)	«Кеннекотт» (США, 1916 – 1934гг.)	«Бвана М. Кюбва» (Замбия, до1931г.)
Содержание меди, % в исходной руде	0,4-0,7	0,9-1,0	3,9
в отвальных хвостах	0,1	0,14	
Производительность по руде, т/сут	8000	800	1000
Выпуск меди в концентрате, тыс. т в год	6,7	2,0	10,0
Количество аппаратов для выщелачивания, шт.	16	8	10
Вместимость аппаратов, т	1000	500	1000
Извлечение меди в раствор, %	79,5	76-80	90
Содержание меди в концентрате, %	80 - 82	75 - 76	76

На всех предприятиях исходным материалом для выщелачивания являлась песковая фракция дроблённой руды класса - 9мм. Процесс выщелачивания производился в герметичных перколяционных чанах в течение 45-60 ч с использованием оборотных аммиачно – карбонатных растворов, содержащих 60 г/л NH₃, 40 г/л CO₂ и 30 г/л Cu.

Хвосты подвергались пропарке с целью отмывки аммиака, после чего направлялись в отвал. Продуктивные растворы подвергались дистилляции при температуре 105 – 130⁰С. Аммиак и CO₂ улавливали в скрубберах и возвращали на выщелачивание. Медь при этом выпадала в осадок, содержащий 75-80% Cu.

На заводе «Бвана М. Кюбва» в связи с наличием в руде некоторого количества хризоколлы (CuSiO₃·2H₂O), трудно растворяющейся в аммиаке, перед выщелачиванием руда подвергалась обжигу в присутствии восстановителей (уголь, нефть) при температуре 700⁰С. В процессе обжига окисленные медные минералы восстанавливались до металлической меди. Одновременно происходило вскрытие и восстановление других упорных для выщелачивания медных минералов, в частности, сульфидов. В совокупности это дало существенный прирост извлечения меди: с 60-70 до 95%.

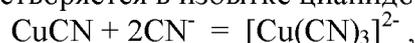
Тем не менее, из-за отсутствия достаточного количества сырья, пригодного для переработки методом аммиачного выщелачивания, данный метод не получил широкого распространения.

3.3.3. Цианидное выщелачивание меди

Цианидное выщелачивание меди протекает весьма активно с образованием очень устойчивого комплекса – цианида меди [Cu(CN)₃]²⁻ с lgK_{уст}=28,6. Особенностью взаимодействия окисленных соединений меди (+2) с цианистым раствором является восстановление меди до одновалентной за счет цианид-ионов, которые окисляются при этом с образованием дициана (CN)₂:



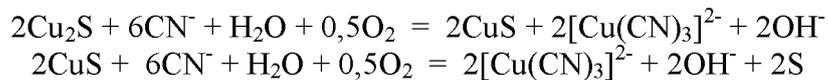
Простой цианид меди легко растворяется в избытке цианидов:



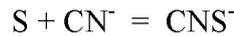
а дициан взаимодействует с ионами гидроксила, образуя ионы цианида и цианата (CNO⁻):



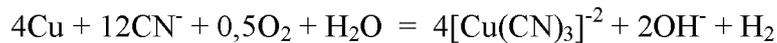
Цианидное выщелачивание меди из халькозина протекает ступенчато через образование ковеллина:



Образующаяся сера, вступая во взаимодействие с цианидами, образует роданид-ион:



Металлическая медь растворами цианидов выщелачивается подобно благородным металлам:



Из хризоколла (CuSiO_3) и халькопирита медь цианидными растворами выщелачивается незначительно (табл. 3.20.).

Таблица 3.20

Извлечение меди в раствор при выщелачивании медных минералов 0,1%-ным раствором цианида натрия в течение 24 ч, Т:Ж=1:10, крупность – 0,15 мм

Минерал	Извлечение, %		Минерал	Извлечение, %	
	t=23 ⁰ C	t=45 ⁰ C		t=23 ⁰ C	t=45 ⁰ C
Азурит	94,5	100,0	Халькопирит	5,6	8,2
Малахит	90,2	100,0	Борнит	70,0	100,0
Куприт	85,5	100,0	Энардит	65,8	75,1
Хризоколла	11,8	15,7	Тетраэдрит	21,9	43,7
Халькозин	90,2	100,0	Самородная медь	90,0	100,0

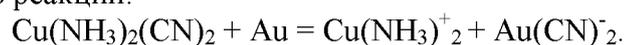
Цианидное выщелачивание меди используют для очистки сульфидного молибденового концентрата от примесей меди на фабрике «Магма Коппер» (США). Черновой молибденовый концентрат содержит 91% MoS_2 , 1% Cu , 13,7г/т Au . Медь в концентрате представлена, в основном, сажистым халькопиритом, относительно легко растворяющимся в NaCN . Процесс цианирования ведут по следующей технологии: агитационное выщелачивание, двухстадиальная фильтрация пульпы на дисковых фильтрах с промежуточной распульповкой кека обеззолоченным цианистым раствором, осаждение меди и золота из фильтрата цинковой пылью (0,25 кг/т раствора) в присутствии ацетата свинца (0,13 кг/т). Полученный осадок, содержащий 28% Cu , 7% Zn , 4850 г/т Au и 6130 г/т Ag , отгружают для дальнейшей переработки на медеплавильный завод. Производительность цианистого цикла составляет 350 т концентрата в сутки, несмотря на высокий расход NaCN (25 кг/т концентрата), процесс признан экономически выгодным в связи с попутным извлечением меди, золота, серебра и цинка, а также с получением концентрата более высокого качества.

Цианидное выщелачивание меди применяют также на австралийской фабрике «Уоррего». Выделяемый при обогащении руды медный концентрат, содержащий 24% Cu , 0,7% Bi и 20 г/т Au , подвергают цианированию с последующим осаждением меди и золота цинковой пылью. Полученные осадки обрабатывают серной кислотой, обжигают и плавят на черновое металлическое золото. Кислотный раствор перерабатывают в отдельном технологическом цикле с целью извлечения меди.

Определённый интерес представляет аммиачное цианирование меди для переработки руд и концентратов, содержащих также золото. Сущность данного метода заключается в обработке руды смесью аммиака и цианида натрия. Данный способ позволяет достичь относительно высоких показателей извлечения золота при умеренном переходе в раствор меди, в отличие, например, от последовательного выщелачивания аммиачными и цианидными растворами.

На австралийской фабрике «Пэрис» аммиачному цианированию подвергали лежалые хвосты флотации, содержащие 1,2% Cu и 6,0 г/т Au . При добавке аммиака в количестве 5 кг/т хвостов общий расход NaCN снизился с 20 до 1,5 кг/т. При этом в растворы извлекается около 70% золота и 35% меди.

Исследованиями установлено, что присутствие в цианидных растворах аммиака приводит к образованию медьсодержащего комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$, который взаимодействует с металлическим золотом по реакции:

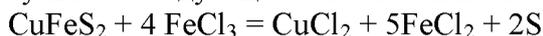


Данная реакция протекает без участия кислорода и свободного CN^- . Процесс рекомендуется вести с периодическим подкреплением растворов по цианидам и постоянным контролем за концентрациями меди, золота и цианида натрия.

3.3.4. Солевое выщелачивание меди

Солевое выщелачивание меди (способ Пайка). Этот способ разработан для селективного (в отношении золота) выщелачивания меди (в форме халькопирита) из концентратов. Выщелачивание меди рекомендуется производить горячим раствором хлорного железа (температура 106°C , продолжительность 2 ч, соотношение концентрации $\text{FeCl}_3 : \text{CuFeS}_2 = 2,7$). Выделение меди из растворов осуществляется цементацией металлическим железом. Извлечение меди составляет 99%. Из садков после селективного выщелачивания меди золото извлекают цианированием с извлечением 96%.

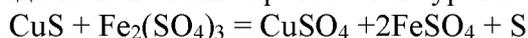
Медь выщелачивается в результате следующей окислительно-восстановительной реакции:



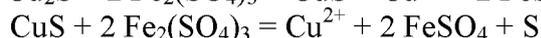
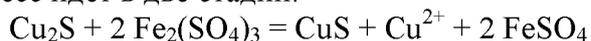
Этот процесс внедрен на фабрике фирмы «Дюваль» (США). Выщелачивание производится раствором, содержащим 10% хлорида железа (+3) и 30% хлорида кальция в течение 2 ч. при Т:Ж=1:3 при температуре 110°C . Извлечение меди достигает 98%. Хлорид железа регенерируют обработкой маточного раствора газообразным хлором до заданной величины ОВП.

Медь предложено также выщелачивать растворами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 90°C .

Процесс выщелачивания меди из ковеллина протекает по уравнению:

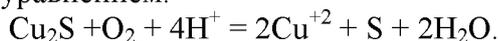


В случае халькозина процесс идет в две стадии:



Этот метод используется на заводе «Испирейшен» (США), где сульфидные медные руды выщелачивают растворами сульфата окиси железа. Концентрацию ионов двухвалентного и трехвалентного железа в растворе поддерживают в пределах 8-12 г/л и 4,5-9,5 г/л соответственно. Очень важно поддерживать рН системы, поскольку при рН 3,5 начинается гидролиз и выпадает осадок основного сульфата окиси железа.

Выщелачивание меди из халькозина (Cu_2S) предложено проводить раствором NaCl с добавкой в пульпу кислорода и серной кислоты. Показано на примере $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Au}$ концентратов, получаемых из руд месторождения Тельфер, что за 4-5 ч выщелачивания концентрата раствором, содержащим 0,5 моль/л NaCl + 0,3 моль/л H_2SO_4 , при температуре 85°C извлечение меди достигает 98%. При этом присутствующий в концентратах пирит практически не разлагается. Суммарная реакция может быть выражена уравнением:



Осадок после выщелачивания меди подвергают цианированию для извлечения золота. Железо остаётся в кеке в виде пирита.

Разработан и испытан способ выщелачивания меди из халькопиритовых концентратов с использованием высококонцентрированного раствора NaCl с добавкой NaBr и CuCl_2 . Процесс рекомендуется вести в присутствии воздуха при атмосферном давлении и температуре $80 - 85^\circ\text{C}$. Железо выделяется в форме гетита HFeO_2 , сера – в элементарном виде. Достигнуто извлечение меди в раствор 97,2%.

3.3.5. Другие растворители меди

Выщелачивание меди азотной кислотой. Азотная кислота выщелачивает медь из всех медных минералов (табл.3.5). Используя высокую окислительную способность азотной кислоты и нитратов, можно выщелачивать медь из халькозина по реакции:

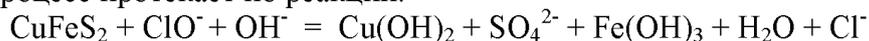


Примеры промышленного использования азотной кислоты в гидрометаллургии меди пока не известны.

Выщелачивание меди щелочами. Определенный практический интерес представляют исследования по выщелачиванию сульфидов меди едкими щелочами. Выщелачивание

халькопирита 2,5М раствором гидроокиси натрия при 400⁰С в течение 3 ч показало, что в раствор извлекается лишь сера, стехиометрически связанная с железом, а медь остается в осадке в форме CuS, что было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями.

Выщелачивание меди гипохлоритом натрия. Выщелачивание меди из халькопирита возможно также щелочным раствором гипохлорита натрия. Окислительно-восстановительный процесс протекает по реакции:



с образованием осадков гидроокисей меди и железа, вследствие этого скорость реакции уменьшается во времени (рис. 3.15)

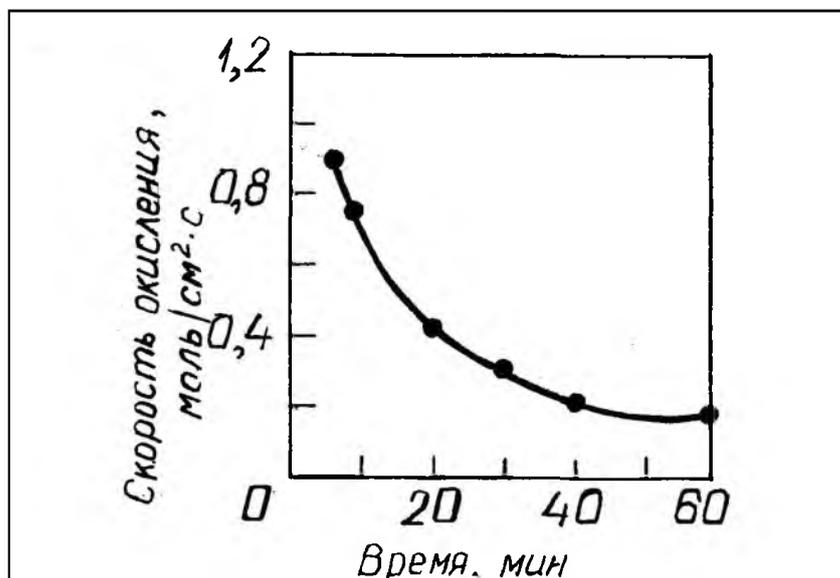


Рис.3.15. Кинетика скорости окисления халькопирита гипохлоритом натрия. Концентрация NaClO=20г/л; температура 20⁰ С; скорость перемешивания 300 об/мин.

В табл.3.21 приведены данные по действию некоторых растворителей на минералы меди.

Таблица 3.21

Действие растворителей на минералы меди

Минерал	Растворители меди							
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaCN	NH ₃	H ₂ SO ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeCl ₃
Медь	+	+	+	+	+	+	+	+
Тенорит	+	+	+	+	+	+	+	+
Куприт	+	+	+	+	+	+	+	+
Малахит	+	+	+	+	+	+	+	+
Азурит	+	+	+	+	+	+	+	+
Хризоколла	+	+	+	+/-	+/-	+/-	-	-
Ковеллин	-	+	-	+	-	-	+	+
Халькозин	-	+	-	+	-	-	+	+
Борнит	-	+	-	+	-	-	+/-	+/-
Халькопирит	-	+	-	-	-	-	+/-	+/-

Примечание: «+» - растворяет; «-» - не растворяет; «+/-» - частично растворяет.

Список использованной литературы

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: - В 2-х томах. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999.
2. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Ташкент: Фан, 2009.

3. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. – Ташкент: Фан, 2005.
4. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975.
5. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1974.
6. Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. – М.: Металлургия, 1975.
7. Масленицкий И.Н., Доливо – Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н. Автоклавные процессы в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969.

3.4. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании молибдена

В табл. 3.22 приведены основные молибденсодержащие минералы и полупродукты.

Таблица 3.22

Основные молибденсодержащие минералы и полупродукты

№№ п/п	Наименование минерала и полупродукта	Химическая формула
1	Молибденит	MoS_2
2	Молибдит	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3	Повеллит	CaMoO_4
4	Молибденовый «огарок»	MoO_3
5	Молибденовые отвалы после выщелачивания огарка	Смесь Ca MoO_4 ; MoO_2 ; MoS_2

3.4.1. Азотнокислородное выщелачивание молибдена

Азотнокислородное выщелачивание Мо из молибденита протекает по следующей окислительно-восстановительной реакции:



Для рентабельности азотнокислородного выщелачивания надо иметь в виду, что избыток HNO_3 и продуктов ее разложения (NO , NO_2) должны быть регенерированы и эффективно использованы (рис.3.16). При разложении молибденита кислота расходуется еще и на разложение примесных минералов, таких как сульфид мышьяка:



Выщелачивание ведут 27%-ной HNO_3 , взятой в количестве 80% от стехиометрии, при циркуляции газов и с добавкой кислорода. Циркуляция газообразных продуктов разложения с дополнительным введением кислорода в смесь газов позволяет значительно снизить расход HNO_3 . Преимущество азотнокислородного выщелачивания состоит и в том, что в раствор извлекается сопутствующие рений медь, а из маточных растворов сорбции рения получают комплексное азотное удобрение, содержащее микроэлементы (Cu, Mo и др.). Схема успешно эксплуатировалась в течение многих лет на УзКТЖМ (Узбекистан).

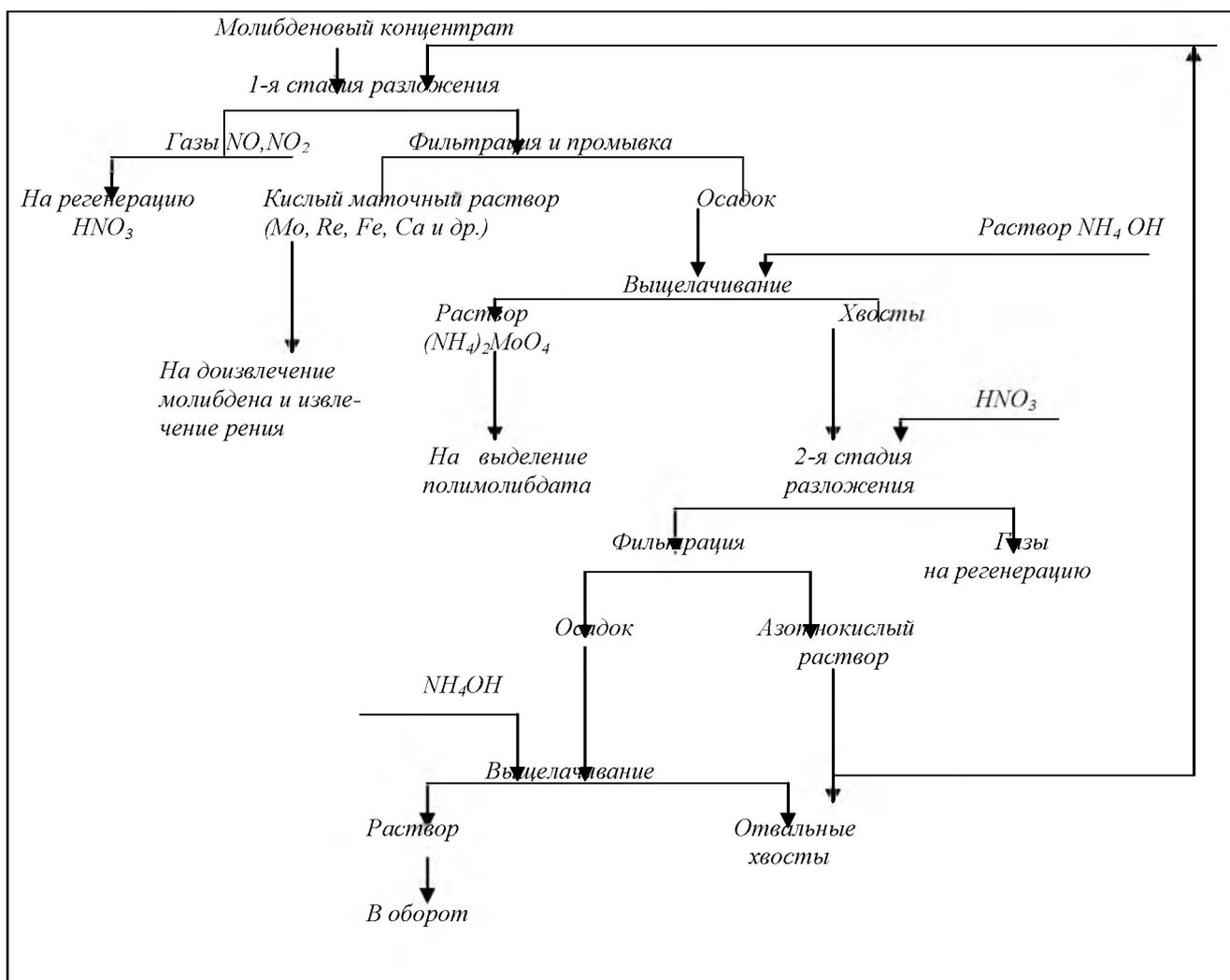


Рис.3.16. Принципиальная схема разложения молибденитового концентрата азотной кислотой.

3.4.2. Выщелачивание молибдена гипохлоритом натрия

Выщелачивание Мо гипохлоритом натрия протекает по следующей окислительно-восстановительной реакции:



Гипохлорит натрия NaClO является очень сильным окислителем. В кислых средах его $E^0 = 1,72 \text{ В}$ превышает нормальный окислительно-восстановительный потенциал хлората натрия $E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^0 = 1,45 \text{ В}$. В щелочных средах E^0 гипохлорита также очень высок, в то время как у NaClO_3 он составляет $0,62 \text{ В}$.

Реакция выщелачивания протекает со значительным выделением свободной энергии $\Delta G_{298}^0 = -140 \text{ кДж/моль}$.

Молибденит окисляется с постоянной скоростью, возрастающей с повышением температуры. Однако, повышение температуры выше 40°C нецелесообразно, т.к. резко возрастает каталитическое разложение NaClO и его расход резко увеличивается. Процесс протекает в промежуточной области, т.к. энергия активации процесса $E=22 \text{ кДж/моль}$.

Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации NaClO и мало зависит от концентрации свободной щелочи.

Расход гипохлорита при окислении молибдена приблизительно соответствует теоретически необходимому.

Изменение скорости окисления MoS_2 гипохлоритом натрия во времени представлено на рис. 3.17.

Сульфидная сера окисляется через промежуточные стадии: $S \rightarrow S_2O_2^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_4^{2-}$. Концентрация тиосульфата $S_2O_3^{2-}$ во времени проходит через максимум и к концу реакции снижается до нуля. Средняя скорость окисления MoS_2 при $20^\circ C$ составляет $0,00045$ мм/мин.

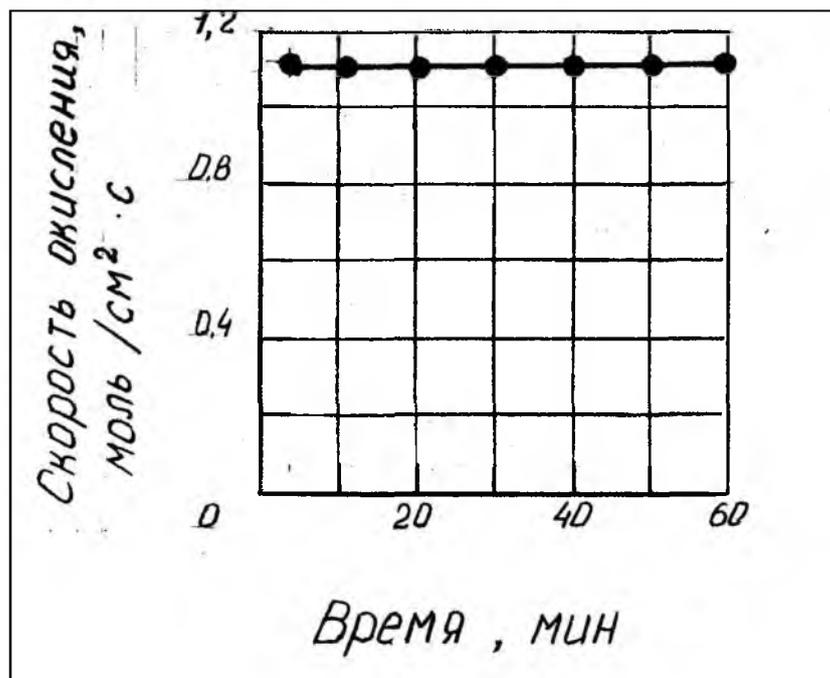


Рис.3.17. Изменение скорости окисления сульфида молибдена гипохлоритом натрия во времени. Концентрация гипохлорита натрия 20г/л, температура $20^\circ C$, скорость перемешивания 300об/мин

Щелочные растворы $NaClO$ для практических целей готовят пропуская Cl_2 через раствор $NaOH$ с получением раствора нужной концентрации.

Преимущество применения $NaClO$ – высокая избирательность реагента, высокое извлечение Mo в раствор, возможность проведения процесса при низких температурах ($20-40^\circ C$).

Ниже (табл.3.23) приведены сравнительные экспериментальные данные по кучному выщелачиванию молибдена растворами гипохлорита натрия и серной кислоты. Выщелачивание проводили из смешанной руды состава, %: 0,039 – 0,049 Mo (общего), 0,005-0,015 Mo (окисленного), 0,022-0,035 Mo (сульфидного). Плотность орошения составляла 50л/т мин, концентрацию реагентов последовательно снижали с 50 до 10 г/л.

Таблица 3.23

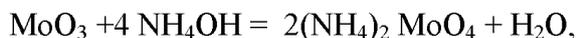
Результаты по кучному выщелачиванию молибдена

Крупность руды, мм	Извлечение молибдена, %	
	Гипохлорит натрия	Серная кислота
-100 +50	32-42	24-26
-50 +20	33-45	22-38
-20 +10	63-66	23-32
-10 +0	66-80	50-56

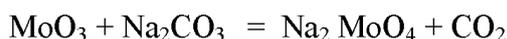
Как видно из приведенных результатов, использование раствора гипохлорита натрия значительно эффективнее раствора серной кислоты, поскольку в первом случае происходит выщелачивание молибдена не только из окисленных, но и из сульфидных руд.

3.4.3. Щелочное и содовое выщелачивание молибдена

Щелочное и содовое выщелачивание молибдена из «огарка» не представляет сложности и может осуществляться либо раствором аммиака:



либо раствором соды:



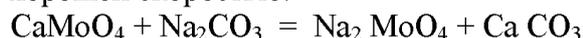
Выбор реагента зависит от содержания примесей в огарке. При большом содержании меди и повеллита используют соду, т.к. аммиак непроизводительно расходуется на выщелачивание меди и не растворяет CaMoO_4 .

Константа скорости выщелачивания молибдена из MoO_3 содой может быть выражена через равновесные молярные концентрации Na_2CO_3 и $\text{Na}_2 \text{MoO}_4$ в растворе

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{MoO}_4]}; \lg K = -\frac{835,5}{T} + 2,877$$

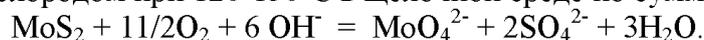
Выщелачивание ведут в режиме: концентрация соды 8-10%, pH = 7 – 8,7; T:Ж=1:5; t=90-100°C.

Выщелачивание молибдена содой из повеллита, а также из молибдитов меди и железа протекает достаточно полно и с хорошей скоростью.



Извлечение молибдена из молибденита – основного рудного минерала молибдена возможно только с участием окислительно-восстановительных процессов и может проводиться в растворах KOH, NaOH, Na_2CO_3 . В растворах NH_4OH вместе с Mo растворяется Cu, что нежелательно, кроме того смесь $\text{NH}_3\text{-O}_2$ взрывоопасна.

MoS_2 окисляется кислородом при 120-150°C в щелочной среде по суммарной реакции:



Окислительно-восстановительный механизм процесса может быть представлен следующими стадиями:

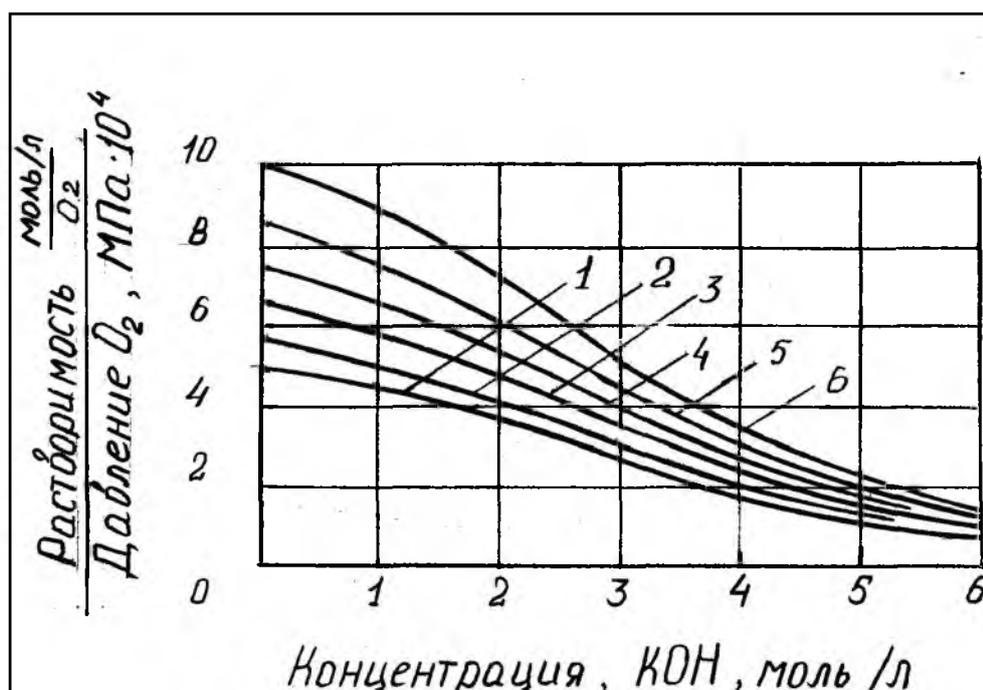


Рис.3.18. Зависимость растворимости кислорода от концентрации KOH при температуре, °C: 1-100; 2-112; 3-125; 4-140; 5-156; 6-175.

а) растворение газообразного O_2 в выщелачивающем растворе (рис. 3.18):



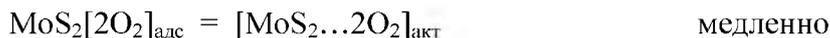
б) хемсорбция растворенного O_2 на активных участках поверхности молибденита:



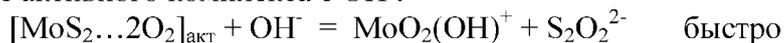
в) сорбция второй молекулы O₂:



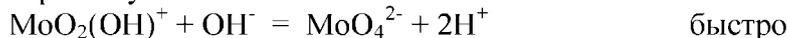
г) образование активного комплекса:



д) взаимодействие активного комплекса с OH⁻:



е) взаимодействие промежуточного оксо - катиона с OH⁻:



ж) взаимодействие ионов H⁺ и OH⁻:



з) окисление в растворе:



Общая скорость процесса выщелачивания будет лимитироваться реакциями (в) и (г), энергии активации которых соответственно равны 49,5 и 27,6 кДж/моль.

На рис. 3.19 представлена зависимость скорости окисления MoS₂ от давления O₂ при различных температурах, а на рис. 3.20 скорость окисления от концентрации KOH.

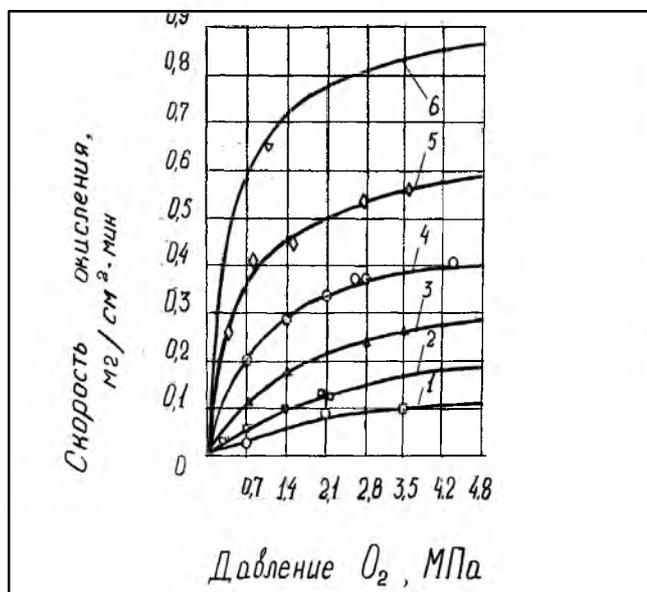


Рис.3.19. Зависимость скорости окисления молибденита от давления кислорода. Концентрация KOH 2,6 моль/л, скорость перемешивания 750об/мин, (кривые 1-6-расчетные; точки- экспериментальные данные).

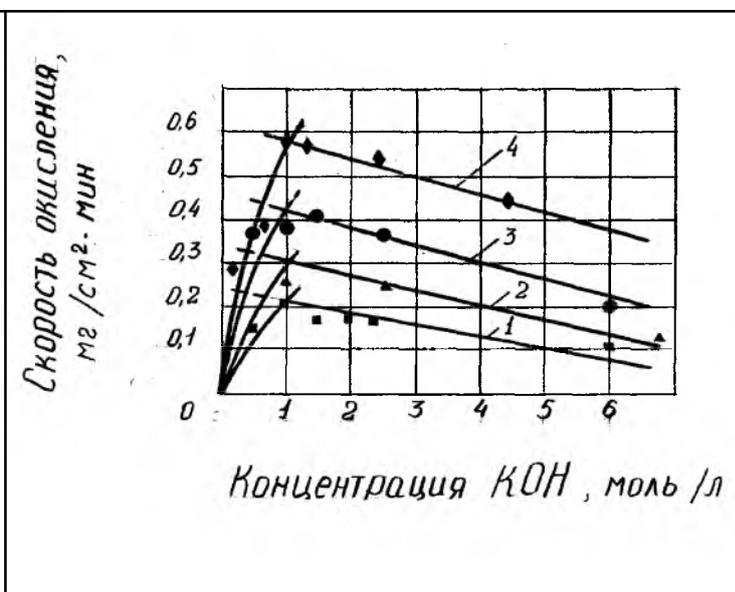
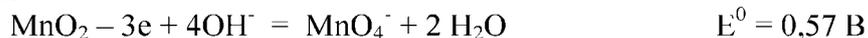


Рис.3.20. Зависимость скорости окисления молибденита кислородом от концентрации KOH. Давление кислорода 2,8МПа, скорость перемешивания 750об/мин. 1-112⁰С; 2-125⁰С; 3-140⁰С; 4-156⁰С.

Подробнее остановимся на рис.3.19. При концентрациях KOH в растворе 0-1 моль/литр, когда растворимость O₂ высокая (см. рис. 3.18.), доля активных участков поверхности MoS₂ велика, и поэтому при этих концентрациях щелочи скорость лимитируется не реакцией (в), а реакциями (д) и (е). В этих условиях скорость выщелачивания прямо пропорциональна концентрации OH⁻. Однако дальнейшее повышение концентрации KOH сопровождается уменьшением растворимости O₂, и доля участков MoS₂, покрытых O₂ уменьшается. Линейно уменьшается и скорость процесса, которая лимитируется реакцией (в).

Представляет несомненный практический интерес исследования по щелочному автоклавному выщелачиванию молибдена из MoS₂ с применением в качестве окислителя пиролюзита (MnO₂). Пиролюзит проявляет свои окислительные свойства не только в кислых, но и в щелочных растворах:



Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пиролюзита в щелочных растворах выше, чем у кислорода (E⁰ = 0,4В).

Окисление молибденита пиролюзитом в щелочной среде протекает с образованием молибдата и сульфата натрия по реакции:



Влияние температуры и концентрации NaOH на скорость окисления молибденита в присутствии пиролюзита представлено в табл. 3.24.

Таблица 3.24

**Влияние температуры и концентрации NaOH
на скорость окисления MoS₂**

(расход MnO₂ – 100% от стехиометрически необходимого)

Температура, °С	Концентрация NaOH, г/л	Скорость окисления, г/л·ч
150	40	0,27
	80	0,31
	120	0,38
200	40	0,85
	80	1,15
	120	2,30
250	40	2,7
	80	4,3
	120	6,6

Вычисленная кажущаяся энергия активации составила 60 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Исследовано также влияние ионов Cu⁺² в качестве катализатора окисления MoS₂. Установлено, что при оптимальной концентрации Cu⁺² = 0,4-0,5 г/л и расходе MnO₂ 7,5% скорость окисления молибдена возрастает в 1,45 раза, а извлечение молибдена в раствор достигает 90% (табл. 3.25). Выщелачивание проводили из сырья с исходным содержанием MoS₂- 0,3%.

Таблица 3.25

Технологические показатели по выщелачиванию молибдена

при t=225°С, τ=3ч; расходе Na₂CO₃ 25% от стехиометрии

Расход концентрата MnO ₂ (70%), % масс	Концентрация в растворе CuSO ₄ , г/л	Извлечение Mo в раствор, %
0	-	10
2,5	-	28
5,0	-	56
7,5	-	78
10,0	-	79
7,5	0,05	84
7,5	0,05	85
7,5	0,05	90

Список использованной литературы

1. Зеликман А.Н. Молибден. – Москва: Металлургия, 1970.
2. Зеликман. А.Н., Мейерсон Г.А. Металлургия редких металлов. - Москва: Металлургия, 1973.
3. Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Фёдоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. - Москва: Высшая школа. - Т.3. - 1976.
4. Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. – Москва: Металлургия, 1997.
5. Тарасов А.В. Минеральное сырьё, новые технологии и развитие производства тугоплавких редких металлов в России и странах СНГ // Цветные металлы. – 2011. - № 6. – С.57-65.

**3.5. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании
цинка**

В табл. 3.26. приведены основные цинковые минералы и полупродукты, служащие сырьем для выщелачивания цинка.

Таблица 3.26

Основные цинкосодержащие руды и полупродукты

№ п/п	Наименование	Химическая формула
1	Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS
2	Цинкит	ZnO
3	Каламин, галмей	Zn ₂ SiO ₄ ·H ₂ O
4	Смитсонит (цинковый шпат)	ZnCO ₃
5	Феррит	ZnO·Fe ₂ O ₃
6	Пуссьера (отход производства)	до 70% Zn + ZnO + C + NaCl
7	Лом цветных металлов	40-65%Zn
8	Цинковый огарок (после обжига ZnS)	до 62% Zn (примеси Cu, Pb, Mn, Fe, Cd, Au и др.)

3.5.1. Выщелачивание цинка из полуфабрикатов, содержащих Zn и ZnO

Выщелачивание цинка из полуфабрикатов, содержащих Zn и ZnO, можно производить серной кислотой, сернистой кислотой, гидроокисью натрия и NH₄OH. При сернокислотном выщелачивании процесс протекает полно в кинетической области при концентрации H₂SO₄ ниже 0,36 моль/л, и в диффузионной области при более высоких концентрациях.

Наиболее полно процесс выщелачивания цинка отработан для обожжённых цинковых концентратов (раздел II, 2.5). Выщелачивание проводят с целью наиболее полного перевода цинка и некоторых сопутствующих ему ценных компонентов в раствор при минимальном загрязнении последнего примесями, затрудняющими получение чистого металлического цинка на последующих операциях. На выщелачивание поступает мелкий обожжённый концентрат (цинковый огарок), содержащий цинк в основном в виде ZnO и в небольших количествах в виде ZnSO₄, ZnS, Zn₂SiO₄·H₂O и ZnO·Fe₂O₃. Кроме цинка, в огарке присутствуют различные соединения меди, свинца, железа, кадмия, мышьяка, сурьмы, кобальта, благородные и редкие металлы. В качестве выщелачивающего раствора используют оборотный раствор серной кислоты – отработанный электролит, содержащий 120 – 160 г/л H₂SO₄ и 30 -50 г/л Zn.

Выщелачивание проводят при обязательном перемешивании фаз. Существуют две разновидности технологического оформления процесса выщелачивания: периодический и непрерывный режим.

Периодическое выщелачивание проводят в чанах объёмом 140 м³, снабжённых механическими пропеллерными мешалками. После заливки в чан расчётного количества раствора, содержащего 60 г/л H₂SO₄, в него загружают огарок. При снижении концентрации серной кислоты до 4 – 5 г/л её остаток нейтрализуют до pH=5,5 малыми порциями огарка. Дальнейшая обработка пульпы сходна с описанными ниже операциями технологии с непрерывным выщелачиванием.

Периодическое выщелачивание эффективно при переработке небольших порций концентратов, поступающих от разных поставщиков. Оно позволяет легко изменять режим процесса, направленный на повышение полноты извлечения ценных компонентов в раствор, но трудно поддаётся механизации и автоматизации.

При непрерывном выщелачивании огарок и пыль из обжиговых печей разгружают в транспортирующий желоб на струю раствора, подаваемого в него из стадии кислотного выщелачивания. Выщелачивание проводят в противоточном режиме, что обеспечивает наиболее полное растворение цинка и практически полное использование серной кислоты. Процесс проводят в две, а иногда и в три стадии.

При двух стадийном выщелачивании последовательно проводят нейтральное и кислое выщелачивание (рис.3.21).

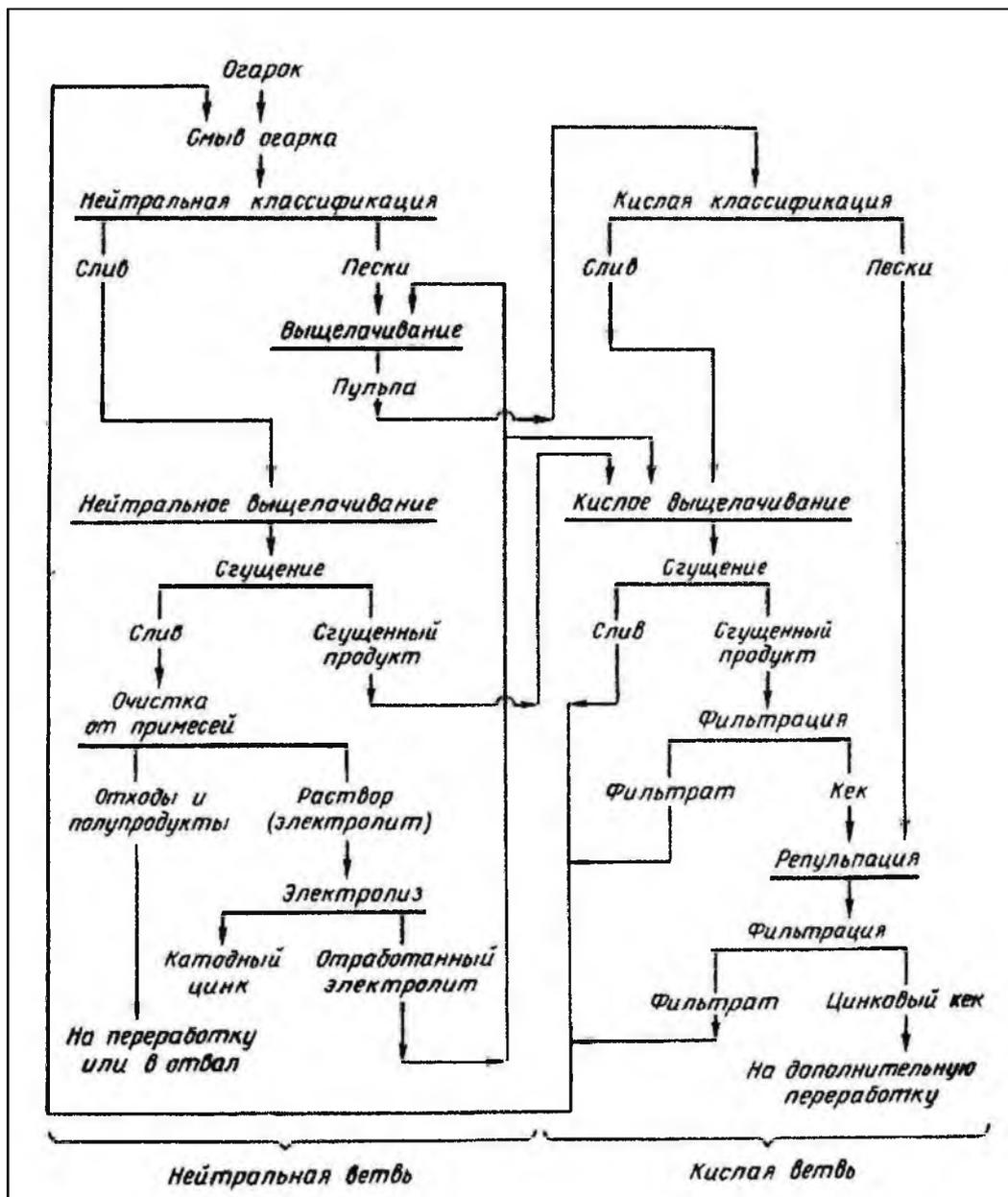


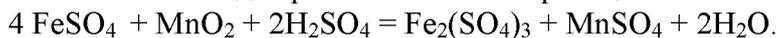
Рис.3.21. Схема двухстадийного непрерывного противоточного выщелачивания цинкового огарка.

На стадии кислотного выщелачивания используют достаточно концентрированный раствор серной кислоты – отработанный электролит процесса электролитического осаждения цинка, содержащий до 200 г/л H_2SO_4 . Наряду с цинком в раствор переходят и другие ценные компоненты, а также примеси. Кислотное выщелачивание заканчивают при остаточной концентрации серной кислоты 2-3 г/л. Далее этот раствор подают на первичную обработку горячего огарка в транспортирующем желобе, передающем образующуюся пульпу на мокрую классификацию в конусные классификаторы, работающие по принципу гидроциклонов. Крупную фракцию классификаторов нейтральной ветви (пески) после доизмельчения и дополнительной обработки отработанным электролитом вместе с цинковым кеком отправляют на вельцевание.

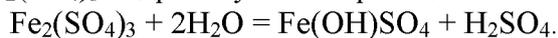
На нейтральной стадии выщелачивания остаток серной кислоты за счёт оксида цинка, поступающего в избытке с исходным огарком, полностью расходуется до $pH = 5,2-5,4$. Таким образом, на стадии нейтрального выщелачивания в раствор переходят лишь небольшая часть цинка из ZnO , а также весь $ZnSO_4$. Практически полная нейтрализация серной кислоты в этой стадии выщелачивания приводит одновременно к полному или частичному гидролизу ряда примесей, перешедших в раствор в кислой ветви процесса. К таким примесям относятся Fe, As, Sb и др. В результате гидролиза многие примеси выпадают в осадок.

В свете основной темы данной книги подробнее остановимся на поведении железа на этой операции. В растворах выщелачивания всё железо находится в двухвалентном состоянии. Следовательно, чтобы гидролизовать железо на этой стадии технологии, его необходимо окислить

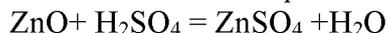
до Fe^{+3} . На практике это достигается частично за счёт кислорода воздуха и главным образом с помощью пиролюзита, добавляемого в пульпу. При этом, как было подробно описано выше (3.2.4), двухвалентное железо окисляется до трёхвалентного по реакции



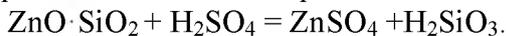
При pH нейтрализации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ гидролизуется по реакции



При сернокислотном выщелачивании цинкового огарка помимо основной реакции



цинк переходит в раствор при взаимодействии серной кислоты и с силикатами цинка:

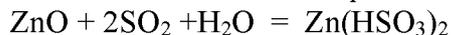


Выделяющаяся по этой реакции метакремниевая кислота склонна к образованию устойчивых коллоидных взвесей, что отрицательно сказывается на результатах сгущения и фильтрации пульп. Её вредное влияние на эти важные технологические операции устраняется в результате повышения pH раствора в стадии нейтрального выщелачивания и добавкой флокулянта – полиакриламида.

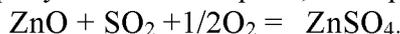
К числу основных нерастворимых соединений цинка относятся его ферриты и неокислившиеся при обжиге сульфиды. Для их растворения требуется высокая концентрация серной кислоты и температура выше $80-90^\circ\text{C}$. При рассмотренной схеме двухстадийного выщелачивания извлечение цинка в раствор составляет 85-93%. Для дополнительного извлечения цинка на некоторых цинковых заводах дополнительно образующиеся в результате двухстадийного выщелачивания кеки обрабатывают при $90-95^\circ\text{C}$ крепким раствором серной кислоты. Извлечение цинка в раствор повышается до 96-98%. Целесообразность проведения третьей операции выщелачивания определяется экономическими соображениями.

В кеке кислотного выщелачивания – цинковом кеке – остаются Zn, Au, Ag, Pb, Cu и Cd. Являясь отходом гидрометаллургического производства, цинковые кеки требуют обязательной дополнительной переработки с целью извлечения из них всех полезных компонентов.

Также легко цинк из окиси цинка выщелачивается и сернистой кислотой по реакции:



Если вести выщелачивание в присутствии кислорода, то образуется сульфат цинка:



Выщелачивание цинка из ZnO можно также проводить NaOH. При этом в области низких концентраций NaOH в растворе преобладают ионы $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, а при высоких концентрациях – ионы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, (рис.3.22).

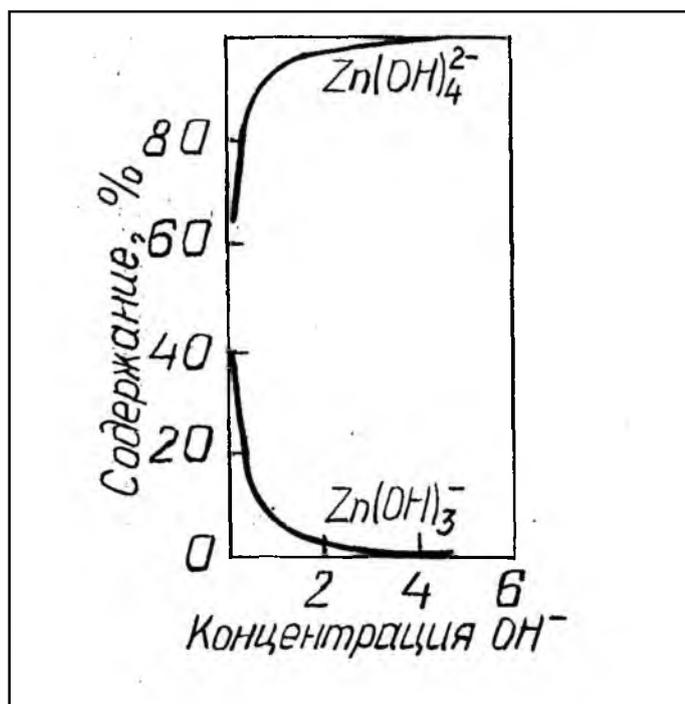


Рис.3.22. Ионные формы цинка в щелочных растворах

Выщелачивание цинка из ZnO раствором аммиака также возможно, однако процесс идет слабо. Добавление солей аммиака, например, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, увеличивает растворимость ZnO (рис.3.23). Очень важно при этом регулировать pH, поскольку в области pH 10-10,5 ZnO имеет минимальную растворимость (рис.3.24). Это объясняется тем, что при $\text{pH} < 10,5$ цинк находится в виде $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, а при $\text{pH} > 10,5$ в виде ZnO_2^{2-} .

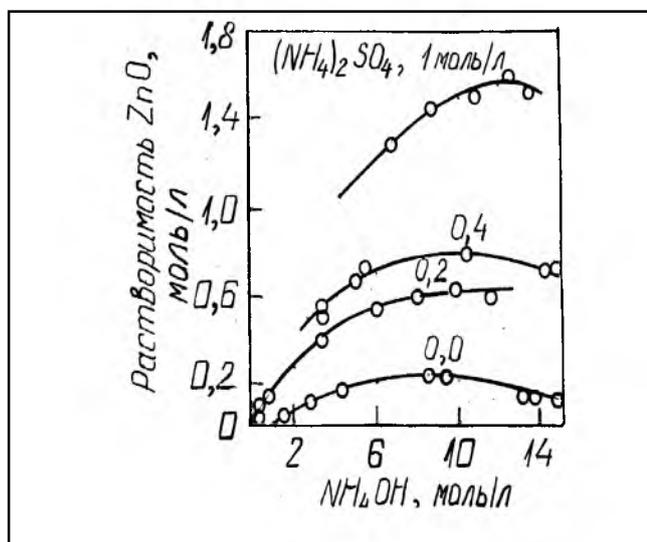


Рис.3.23. Влияние концентрации аммиака на растворимость окиси цинка при различных концентрациях сульфата аммония.

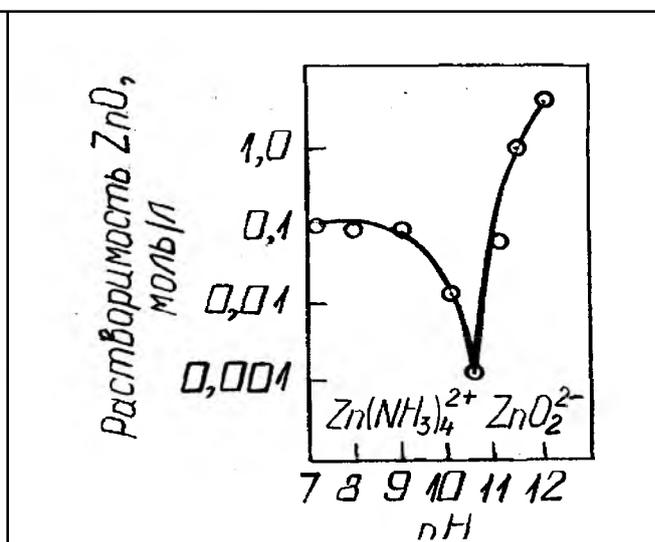
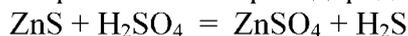


Рис.3.24. Влияние pH на растворимость окиси цинка в растворах аммиака.

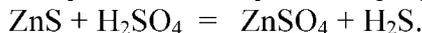
3.5.2. Выщелачивание цинка из сфалерита

Выщелачивание цинка из сфалерита возможно разбавленной серной кислотой (10%) при температуре 110-120⁰С. Реакция идет с образованием сероводорода:

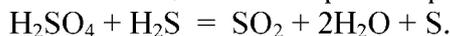


Установлено, что наряду со сфалеритом полностью растворяются в 10%-ной серной кислоте сульфиды кобальта и никеля, в незначительной степени растворяется пирит, а сульфиды свинца, мышьяка и кадмия нерастворимы. Так, при обработке смеси ZnS и CuS разбавленным раствором серной кислоты при 150⁰С в раствор переходит 95% цинка и всего 5% меди.

Горячая концентрированная серная кислота, являющаяся сильным окислителем, также легко выщелачивает цинк из сфалерита. Процесс идет при температуре 160-200⁰С по реакции:

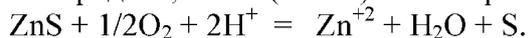


Выделяющийся сероводород окисляется до элементарной серы:



Степень сульфатизации цинка достигает 97%.

Несомненный интерес представляет процесс автоклавного выщелачивания цинка с одновременным извлечением элементарной серы. Водную суспензию сфалерита подвергают автоклавированию при давлении кислорода 1,0МПа (10атм) и температуре 200⁰С:

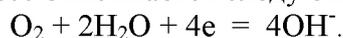


На рис.3.25 представлена зависимость скорости окисления сфалерита от концентрации серной кислоты и парциального давления кислорода при 100⁰С.

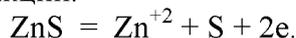


Рис.3.25. Зависимость скорости окисления ZnS от концентрации серной кислоты при различных значениях парциального давления кислорода при температуре 100°С.
1-давление кислорода 1,36МПа (13,6атм);
2-давление кислорода 0,68МПа (6,8атм).

Представленные зависимости свидетельствуют в пользу электрохимического механизма растворения сфалерита. Катодный процесс описывается следующим уравнением:



Анодный процесс протекает по реакции:



Ионы меди (+2) каталитически ускоряют выщелачивание цинка (рис.3.26).

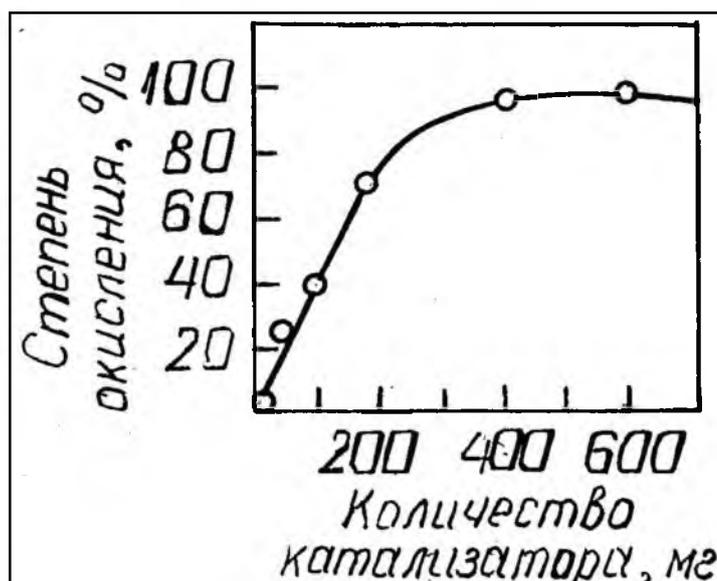
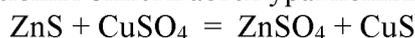
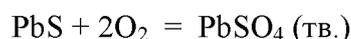


Рис.3.26. Каталитическое действие ионов меди (+2) в виде сульфата меди на окисление ZnS в водном растворе.

Процесс каталитического окисления описывается уравнениями:



При автоклавном выщелачивании цинка из сульфидных руд происходит его отделение от свинца, поскольку цинк переходит в раствор, а образующийся нерастворимый сульфат свинца остается в твердой фазе:



Список использованной литературы

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1974.
2. Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. – М.: Металлургия, 1975.

3. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно – металлургического производства. - Ташкент: Фан, 2009.

4. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. - Ташкент: Фан, 2005.

3.6. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании никеля

Основным сырьем для выщелачивания никеля является сульфид никеля – пентландит, FeNiS, а также промежуточные продукты, образующиеся при восстановительном обжиге сульфида. Однако среди разведанных никелевых руд большая доля приходится на окисленные железистые и магнезиальные руды, которые не поддаются механическому обогащению и поступают в гидрометаллургическую переработку целиком.

3.6.1. Аммиачное выщелачивание никеля

Процесс аммиачного выщелачивания никеля во многом аналогичен выщелачиванию меди и протекает по реакции:



Реакция протекает полно, $\lg K_{\text{уст}}$ образующегося комплекса никеля равен 7,79. Процесс ведут в присутствии карбоната аммония для предотвращения гидролиза гидроксида аммония. Зависимости скорости выщелачивания никеля от концентрации аммиака и кислорода аналогичны рассмотренным выше при выщелачивании меди. Подобные закономерности характерны для процессов, лимитируемых внешней диффузией при участии двух реагентов. На рис.3.27 представлена технологическая схема извлечения никеля из бедного пирротинового концентрата (0,7-0,9% никеля) с использованием процесса аммиачного выщелачивания (6% аммиака и 3% CO₂) при аэрации пульпы.

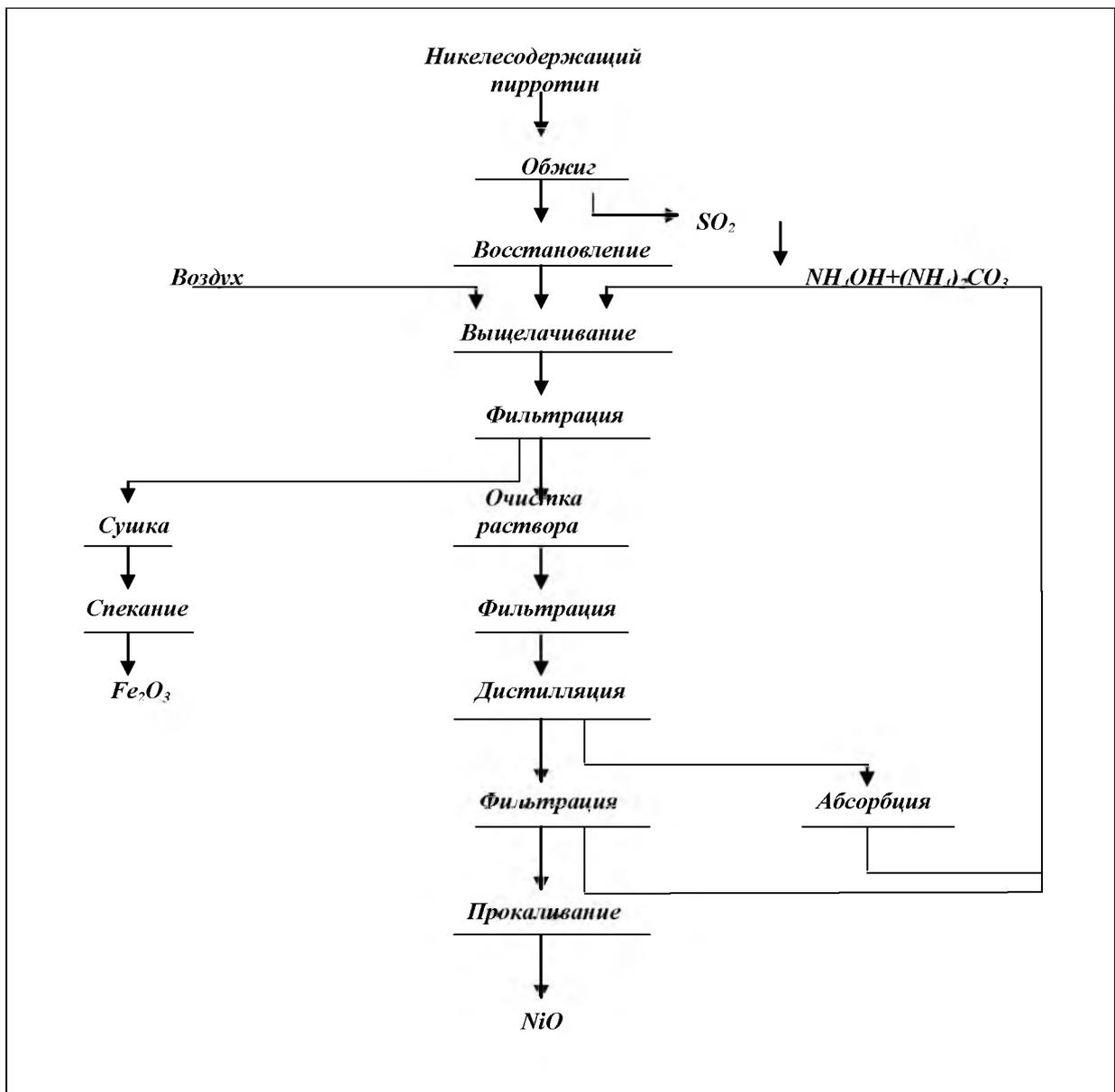
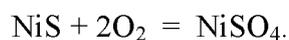


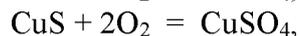
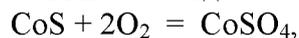
Рис.3.27. Схема аммиачного выщелачивания никеля.

3.6.2. Выщелачивание никеля из сульфидных руд

Выщелачивание никеля из сульфидных руд возможно только с применением автоклавного выщелачивания. Водное автоклавное выщелачивание проводят при температуре 200⁰С и давлении кислорода 4МПа (40 атм):



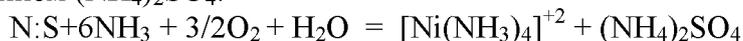
При этом в раствор также переходят кобальт и медь:



а свинец и железо остаются в осадке. В исследованиях использовали два типа флотоконцентратов, отличающихся степенью обогащения по сульфидной составляющей: 2% и 7%. Никель в них присутствует в виде пентландита (1 и 3%), медь – в виде халькопирита (0,6 и 2% соответственно). Показатели автоклавного окислительного выщелачивания никеля зависят от содержания серы в концентрате. Так, при выщелачивании первого концентрата с содержанием серы 7% (температура 150⁰С, давление кислорода 1 МПа) без добавления серной кислоты извлечение никеля составляет 96%, меди – 80%, а железо, магний и алюминий переходят в раствор в незначительных количествах. Выщелачивание второго концентрата с содержанием серы 2% в тех же условиях возможно с добавлением серной кислоты в количестве 30% от массы твердого. В этом случае в раствор извлекается 93-94% никеля и 62,5% меди, возрастает извлечение железа, магния и

алюминия. Переход в раствор платиновых металлов невелик и не превышает 0,5% для платины и палладия, и 1,2% для рутения и родия. Недостатком этого процесса является необходимость применения высоких температур и давлений кислорода, а также высокая агрессивность образующихся кислых растворов.

При аммиачном автоклавном выщелачивании никеля эти недостатки значительно снижаются. Никель (а также Cu и Co) переходит в раствор в виде аммиакатов, а сера окисляется до сульфат-ионов с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Окисление сульфидов в аммиачной среде протекает через несколько стадий, и в растворе присутствуют различные промежуточные соединения (полисульфиды, тиосульфаты и т.д.). Этот процесс реализован на канадском заводе «Шерритт Гордон» при выщелачивании никеля из флотационного сульфидного концентрата, содержащего, %: никеля – 10÷14; меди - 1÷2; кобальта – 0,3÷0,4; железа - 33÷40; серы - 28÷34. Процесс ведут в автоклавах в течение 20-24 ч под давлением воздуха 0,65-0,75 МПа (6,5-7,5 атм) и при температуре 70-80⁰С. Вследствие экзотермичности реакций дополнительный обогрев автоклавов не нужен. Остаточное содержание ценных компонентов в хвостах выщелачивания составляет, %: никеля – 0,6; меди – 0,2; кобальта – 0,1.

На рис.3.28 приведена схема, иллюстрирующая электрохимическую природу растворения сульфида никеля в аммиачном растворе.

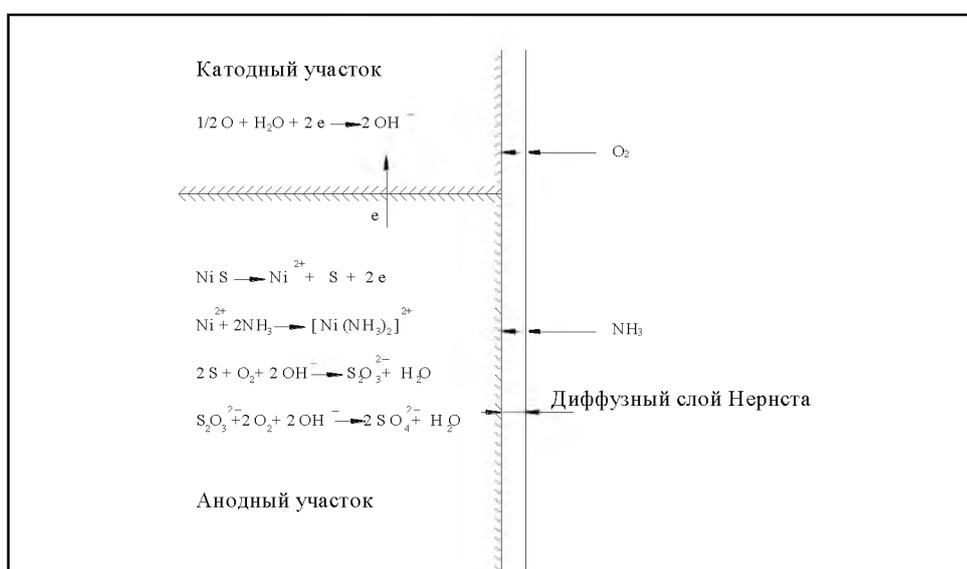
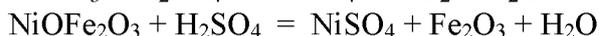


Рис.3.28. Схема, поясняющая электрохимический механизм окисления NiS в аммиачном растворе.

3.6.3. Выщелачивание никеля из железистых окисленных руд

Выщелачивание никеля из железистых окисленных руд осуществляют раствором серной кислоты. При этом протекают следующие реакции:



Кинетика выщелачивания никеля в зависимости от температуры и удельного расхода серной кислоты представлена на рис.3.29.

Процесс сернокислотного автоклавного выщелачивания никеля из железистых окисленных руд внедрен на заводе «Моа» (Куба). Сначала пульпу выщелачивают при температуре 230-250⁰С и давлении 3,5-4 МПа (35-40 атм) в течение 80-100 мин. На этой стадии происходит высокая степень разложения рудных минералов никеля и кобальта. На второй стадии пульпу охлаждают до 120-150⁰С и выщелачивание продолжают еще около 1 ч. Это осуществляют с целью растворения пленок вторичных осадков свободной серной кислотой, присутствующей в растворе. Извлечение никеля в раствор составляет 95%.

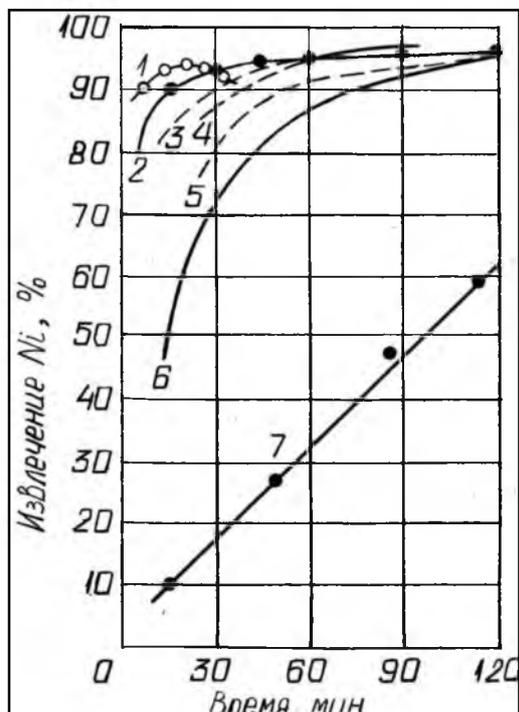


Рис.3.29. Влияние температуры и удельного расхода серной кислоты на извлечение никеля из руд Моа и Буруктальской:

Буруктальская руда;

----- руды Моа.

- 1- 272⁰С, 22,5% серной кислоты;
- 2- 250⁰С, 22,5% серной кислоты;
- 3- 255⁰С, 20% серной кислоты;
- 4- 246⁰С, 25% серной кислоты;
- 5- 246⁰С, 20% серной кислоты;
- 6- 250⁰С, 20% серной кислоты;
- 225⁰С, 22,5% серной кислоты.

Представляет несомненный практический интерес способ окислительного выщелачивания никеля из руды с добавкой пирита при соответствующих температуре и давлении (см. гл.VII), позволяющий обеспечить процесс получения дешевой серной кислоты из пирита в результате реакции окисления- восстановления.

Список использованной литературы

1. Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. – М.: Металлургия, 1975.
2. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. - Ташкент: Фан, 2005.
3. Масленицкий И.Н., Доливо – Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н. Автоклавные процессы в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969.

3.7. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании железа

В табл.3.27 приведены основные минералы железа и полупродукты, которые могут быть использованы в качестве сырья для выщелачивания.

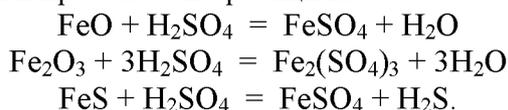
Таблица 3.27

Минералы и полупродукты железа

Минерал или полупродукт	Формула
Магнетит	Fe_3O_4
Гематит	Fe_2O_3
Лимонит	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
Гетит	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$
Сидерит	$FeCO_3$
Пирит	FeS_2
Арсенопирит	$FeAsS$
Пирротин	FeS
Железный лом	$Fe(+Fe_2O_3)$

3.7.1. Выщелачивание железа серной кислотой

Выщелачивание железа из окисленных минералов, сидерита и пирротина серной кислотой не представляет особой сложности и протекает по реакциям:

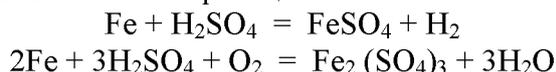


Эти реакции лежат в основе выщелачивания железа из огарка после обжига колчедана. Примерный состав огарка, %: Fe_2O_3 – 45; FeO – 25; FeS – 10-15. Образующийся при разложении пирротина сероводород восстанавливает сульфат окиси железа:



Разложение огарка серной кислотой проводят в реакторе с мешалкой в течение 5-10 мин.

Выщелачивание неокисленного железа из металлического лома или железосодержащей «магнитной фракции», образующейся в результате магнитной сепарации, протекает по следующим окислительно-восстановительным реакциям:



Образующийся сульфат железа (+3) восстанавливается до двухвалентного состояния металлическим железом:



Подробно окислительно-восстановительный процесс этой реакции рассмотрен в главе I.

В табл.3.28 приведены данные по кинетике выщелачивания железа из «магнитной фракции» при исходной концентрации серной кислоты 250 г/л и исходном отношении фаз Т:Ж=1:5. Процесс протекает бурно с большим выделением тепла и заканчивается за 1 ч.

Кинетика выщелачивания железа из «магнитной фракции»

Исходное содержание железа 95%

Время, мин	Концентрация в растворе, г/л				Выход осадка, %	Содержание железа, %	Извлечение железа, %
	Fe ⁺³	Fe ⁺²	Fe _{общ}	H ₂ SO ₄			
15	4,9	165,4	170,3	39,7	22,0	17,5	95,94
30	3,2	181,0	184,2	28,4	15,0	12,6	98,01
60	1,2	201,3	202,5	22,6	10,0	7,0	99,32
90	1,2	201,3	202,5	21,8	10,0	7,0	99,32

Разработанная технологическая схема сернокислотного выщелачивания железа из «магнитной фракции» с получением железного купороса представлена на рис.3.30.

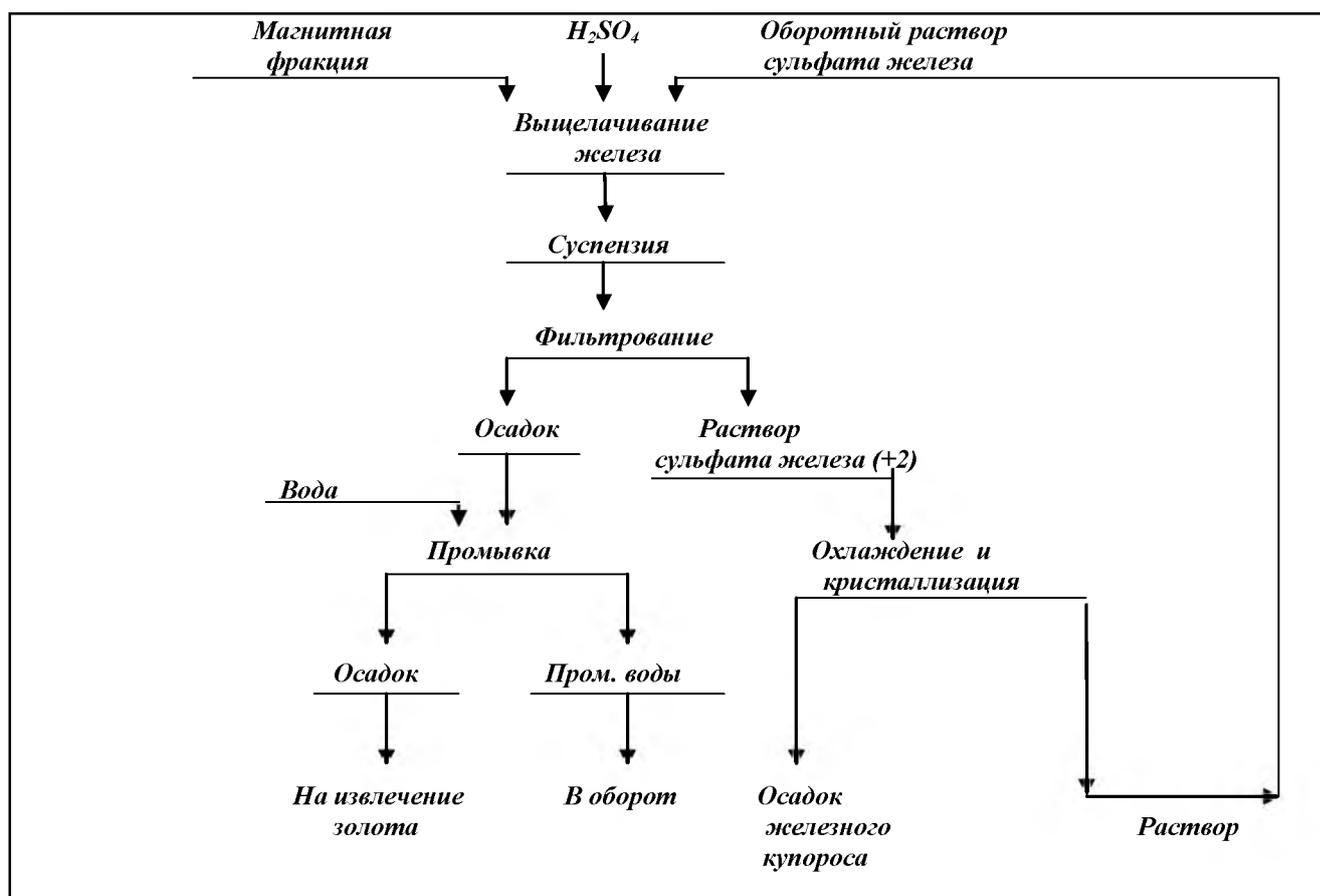
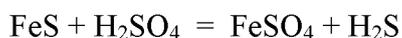


Рис.3.30. Технологическая схема сернокислотного выщелачивания железа.

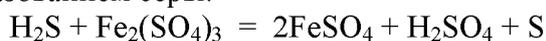
Выщелачивание железа из гематита возможно также сернистой кислотой в присутствии кислорода:



Выщелачивание железа серной кислотой из сульфидных руд – более сложный процесс. Так, сульфатизация пирротина протекает бурно с выделением сероводорода уже при температуре 50-60⁰С:



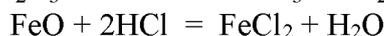
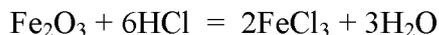
Выделяющийся сероводород восстанавливает сульфат трехвалентного железа до двухвалентного состояния с образованием серы:



Сульфатизация пирита начинается при 200⁰С и идет медленно с выделением двуокиси серы и элементарной серы. Для полного разложения пирита серной кислотой необходима температура 300⁰С и большой избыток кислоты.

3.7.2. Выщелачивание железа соляной кислотой

Достаточно полно и быстро выщелачивается железо из окисленных минералов и металлического железа соляной кислотой:



Для выщелачивания используют 20-30% HCl, процесс протекает бурно с выделением тепла и заканчивается за 0,5 ч. Необходимо помнить, что FeCl₃ – коррозионноактивное вещество, и поэтому, если в руде содержится трехокись железа, её необходимо предварительно восстановить до двуокиси железа или железа металлического. Схема солянокислой переработки бедной железной руды, содержащей 34-36% железа, представлена на рис.3.31.

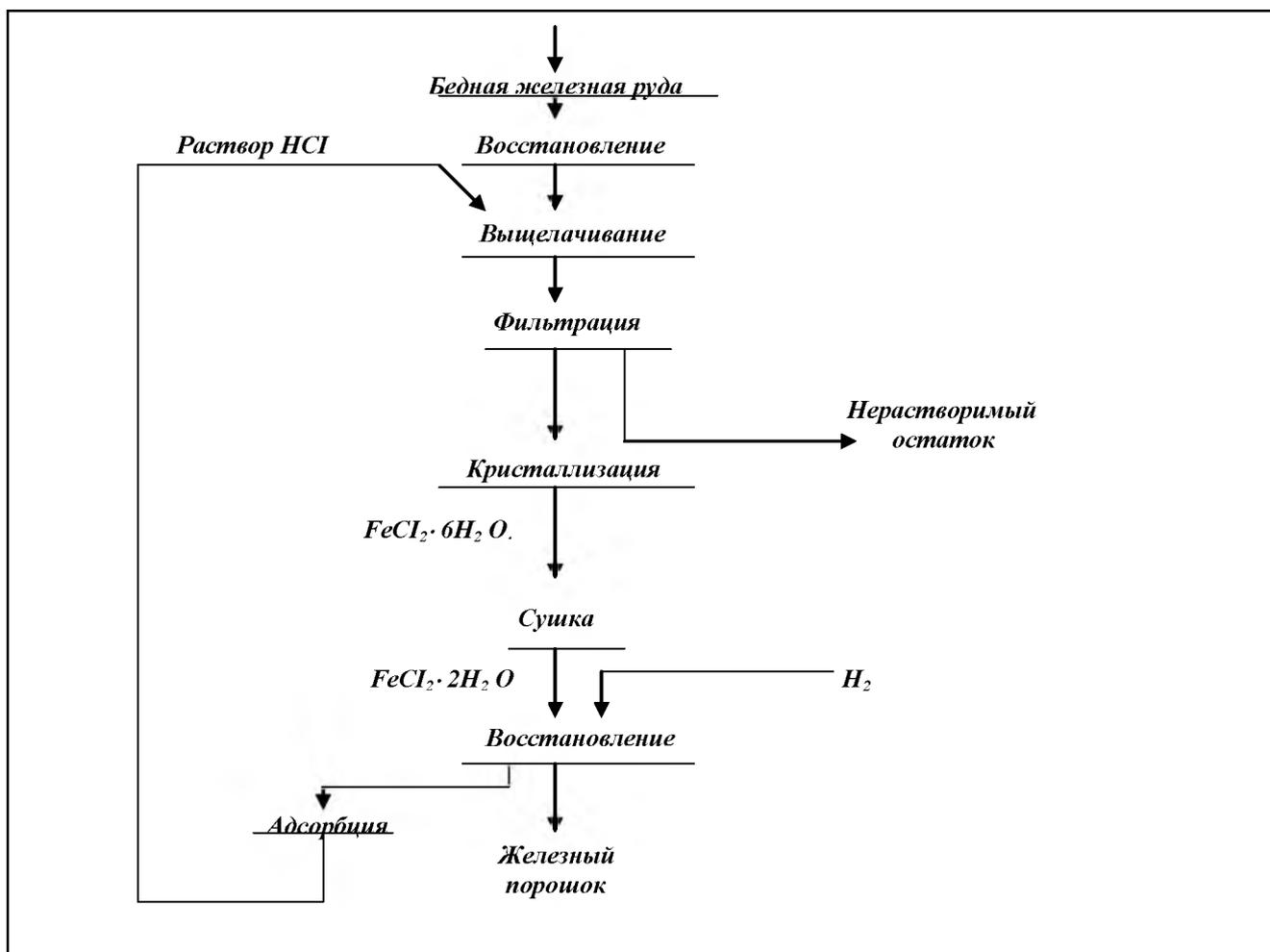


Рис.3.31. Схема гидрометаллургической переработки бедной железной руды.

3.7.3. Автоклавное выщелачивание железа

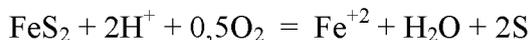
Большой практический интерес представляет выщелачивание железа из пирротина в автоклавах с помощью диоксида серы. Основой технологии является селективное выщелачивание пирротин диоксидом серы. Железо переходит в раствор в виде сульфата железа (+2), сера

пирротина и часть диоксида серы – в элементарную серу. Процесс характеризуется суммарной реакцией:

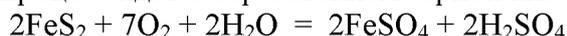


Операция выщелачивания производится в автоклавах. Пульпа готовится с плотностью, соответствующей Ж:Т = 5:1. Условия выщелачивания: давление диоксида серы 0,1 МПа, температура – 90-130⁰ С, время 2ч. В раствор вместе с железом переходит 1-3% никеля, 1% кобальта; медь и платиноиды остаются в остатке.

Автоклавное выщелачивание железа из пирита (t=80⁰С) может протекать по двум направлениям, в зависимости от кислотности раствора. При высокой кислотности образуется элементарная сера:



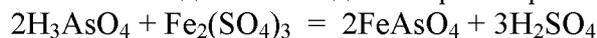
При низкой кислотности процесс идет с образованием серной кислоты:



Из арсенопирита выщелачивание железа протекает по реакции:



Перешедший в раствор мышьяк осаждается в виде малорастворимого арсената железа:



Полнота осаждения мышьяка тем выше, чем выше концентрация ионов железа (+3) и чем меньше кислотность раствора. Как видно из рис.3.32, при рН ниже 2,5 отношение сульфатов к железу (+2) линейно возрастает от 0 до 2. При очень низких значениях рН преобладает образование элементарной серы, при рН = 2,5 – сульфат-иона, при рН > 3 отношение сульфатов к железу (+2) быстро возрастает вследствие гидrolитического осаждения железа.

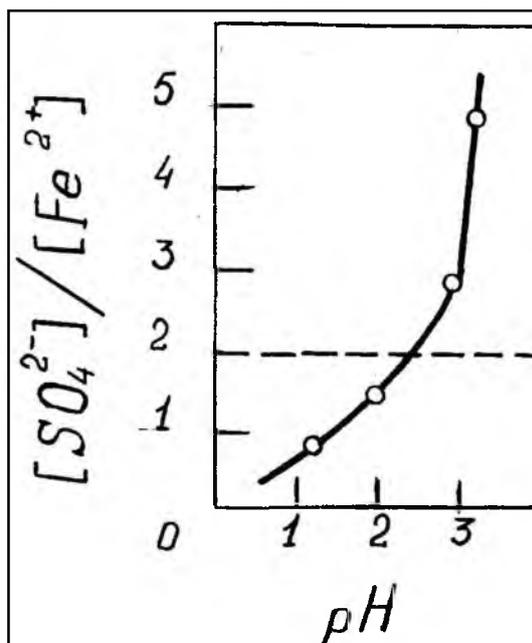


Рис.3.32. Влияние рН на выщелачивание железа из пирита серной кислотой при температуре 80⁰С.

На рис.3.33 представлены зависимости содержания различных форм серы от температуры автоклавного выщелачивания при рН менее 3.

Из рисунка видно, что при 175⁰С сульфидная сера полностью окисляется до сульфат - иона, однако при более низких температурах образуется сера.

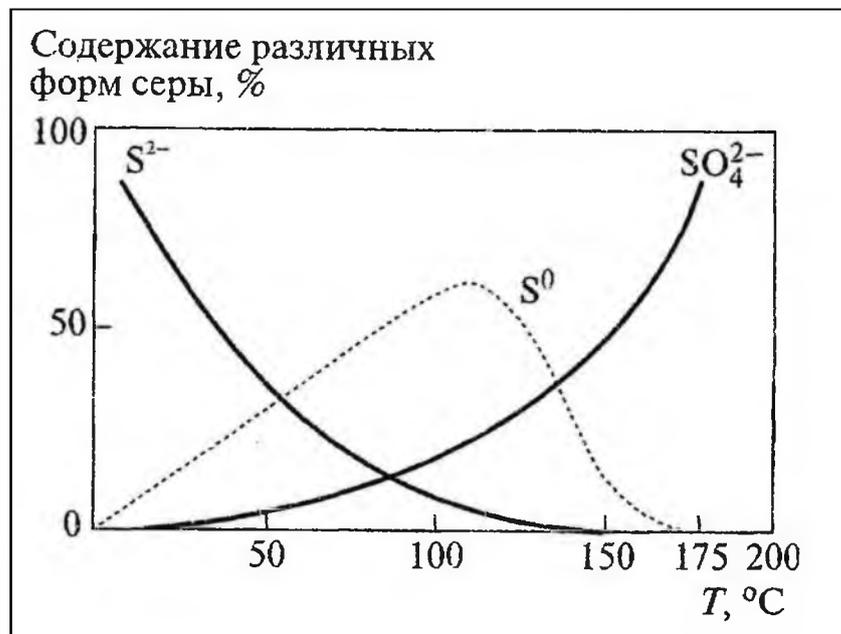
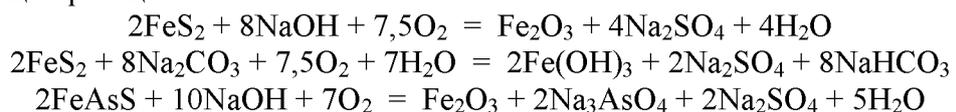


Рис.3.33. Окисление сульфидной серы при pH менее 3 в условиях автоклавного выщелачивания (сульфид + H₂SO₄ + O₂).

Процесс автоклавного разложения пирита в кислой среде используют в промышленности для получения элементарной серы. Выщелачивание пирита ведут в автоклаве в течение 4ч при pH =1, температуре 110⁰С и давлении 1,0 МПа (10 атм). Для отделения серы от твердых остатков выщелачивания и раствора используют процесс пеллетизации (окомкования). Пеллитизацию проводят в автоклаве после завершения выщелачивания. Для этого подачу воздуха в автоклав прекращают, стравливают его остаток и поднимают температуру до 150⁰С. Сера быстро расплавляется и образует гранулы диаметром 0,2-1,0 см. Пульпу охлаждают и подвергают грохочению. Сера в виде гранул задерживается на сетке, а раствор и твердые частицы хвостов проходят сквозь ячейки.

Процесс водного окисления пирита с получением серной кислоты используют в технологии автоклавного выщелачивания урана, а также в процессе автоклавного выщелачивания никеля.

При выщелачивании пирита в щелочной и карбонатной средах под давлением кислорода протекают следующие реакции:



В результате выщелачивания в раствор переходит сера и мышьяк, а железо остается в осадке.

Возможно выщелачивание пирита в щелочной среде с использованием в качестве окислителя гипохлорита натрия.

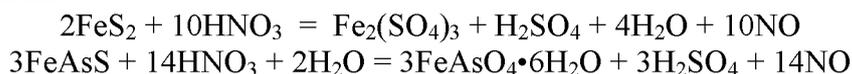
В результате реакции образуется осадок гидроокиси железа, поэтому скорость реакции уменьшается во времени.

Автоклавное выщелачивание железа используют для получения основного сульфата окиси железа [Fe(OH)SO₄]. Для этого применяют сульфидный концентрат, состоящий из сульфидов железа и содержащий сульфиды меди, никеля и кобальта. Водную пульпу концентрата с 10-40% твёрдой фазы перемешивают 1-3 ч в автоклаве при 220-240⁰С и давлении 30-100 атм в присутствии кислорода. При этом сульфиды меди, никеля и кобальта окисляются в растворимые сульфаты, а железо осаждается в виде основного сульфата.

Автоклавное выщелачивание сульфидов железа в нейтральной среде применяют на предприятии Barrick Mercur. Процесс ведут при 225⁰С. Образующаяся при окислении пирита серная кислота нейтрализуется присутствующими в концентрате карбонатами кальция. Жидкая фаза имеет pH =7,2.

3.7.4. Азотнокислое выщелачивание железа

Выщелачивание железа азотной кислотой из пирита и арсенопирита описывается следующими уравнениями:



На рис.3.34 приведены кинетические кривые разложения пирита азотной кислотой.

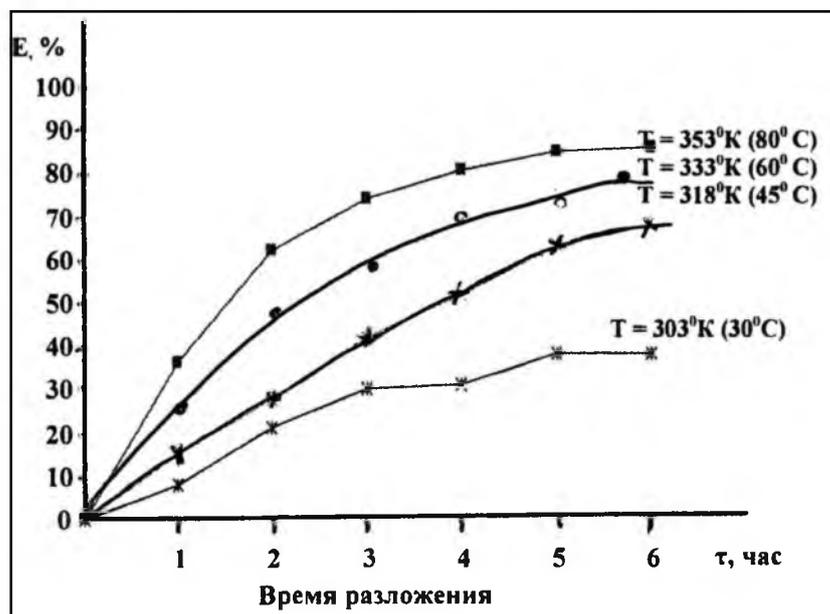
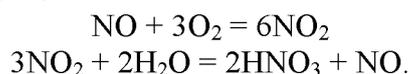


Рис.3.34. Кинетика разложения пирита азотной кислотой (200 г/л) при различных температурах, исходном Т:Ж=1:5 и скорости вращения мешалки 700 об/мин

Определена энергия активации, равная 26,04 кДж/моль, указывающая на то, что процесс разложения пирита азотной кислотой протекает в переходной области.

Азотнокислое выщелачивание железа из сульфидного сырья – один из перспективных методов, основное преимущество которого состоит в том, что выделяющаяся при разложении сульфидов азотистая кислота интенсивно поглощает кислород, тем самым регенерируя азотную кислоту. Связывание газообразного реагента создаёт разрежение в зоне реакции, что позволяет избегать газообразных выбросов из аппаратов, где протекает процесс. Регенерация азотной кислоты протекает по следующим уравнениям:



Предполагается, что окислителем в процессе разложения сульфидных минералов является кислород, а азотная кислота действует как гомогенный катализатор и не расходуется при реакции.

В табл.3.29 приведены результаты по азотнокислому разложению сульфидных концентратов азотной кислотой при концентрации HNO_3 80г/л, температуре 60⁰С и времени 4 ч.

Таблица 3.29

Результаты азотнокислого выщелачивания сульфидных концентратов

Тип концентрата	Содержание в концентрате, %				Извлечение в раствор, %			Выход осадка, %
	Fe	S	As	Cu	Fe	As	Cu	
Пиритный	33,0	40,4	0,3	0,4	60,2	80,3	85,0	65,4
Пирито – арсенопиритный	28,1	26,5	3,5	0,0	80,1	96,3	-	61,0
Пирито – халькопиритный	10,2	9,1	0,0	1,3	85,9	-	89,3	76

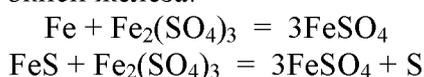
Разработано несколько вариантов азотнокислого разложения сульфидных концентратов железа. Вариант Nitrox – process предусматривает разложение при 80⁰С в реакторах без избыточного давления. Окислы азота выделяются в газовую фазу, азотная кислота регенерируется в каскаде скрубберов вне реактора. Реакции протекают при температурах ниже точки плавления серы. Недостатком процесса является сложная система газоулавливания и регенерации азотной кислоты.

Автоклавное окисление сульфидов азотной кислотой при высоких температурах (180⁰С) протекает очень энергично и обеспечивает практически полное окисление сульфидной и элементарной серы. Мышьяк практически полностью остаётся в твёрдой фазе, оседая в виде скородита.

Автоклавное выщелачивание сульфидов азотной кислотой при низких температурах (Арсено – процесс) проводят при температуре 100⁰С, давлении 700 кПа в течение 15 мин. В результате использования низких температур и короткого времени взаимодействия при использовании этого метода осадки не образуются – всё железо, мышьяк и сульфидная сера остаются в растворе.

3.7.5. Солевое выщелачивание железа

Выщелачивание железа из металлического лома и пирротина количественно осуществляется с помощью сульфата окиси железа:



Отличительной особенностью этих реакций является то, что они протекают с высокой скоростью при комнатной температуре без газовыделения. Образующийся в результате выщелачивания сульфат закиси железа может быть легко регенерирован в сульфат окиси железа путём биоокисления.

В качестве примера на рис.3.35 представлены экспериментальные кинетические зависимости биоокисления FeSO₄ в Fe₂(SO₄)₃ с использованием различных биокультур.

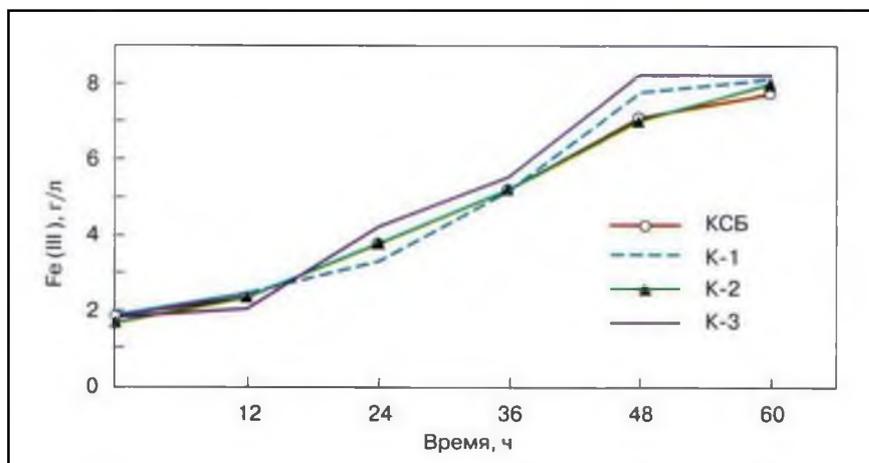


Рис.3.35. Кинетика биоокисления FeSO₄ в Fe₂(SO₄)₃ с использованием различных биокультур

На рис.3.36 представлена схема полупромышленной установки биоокисления FeSO₄ в Fe₂(SO₄)₃.

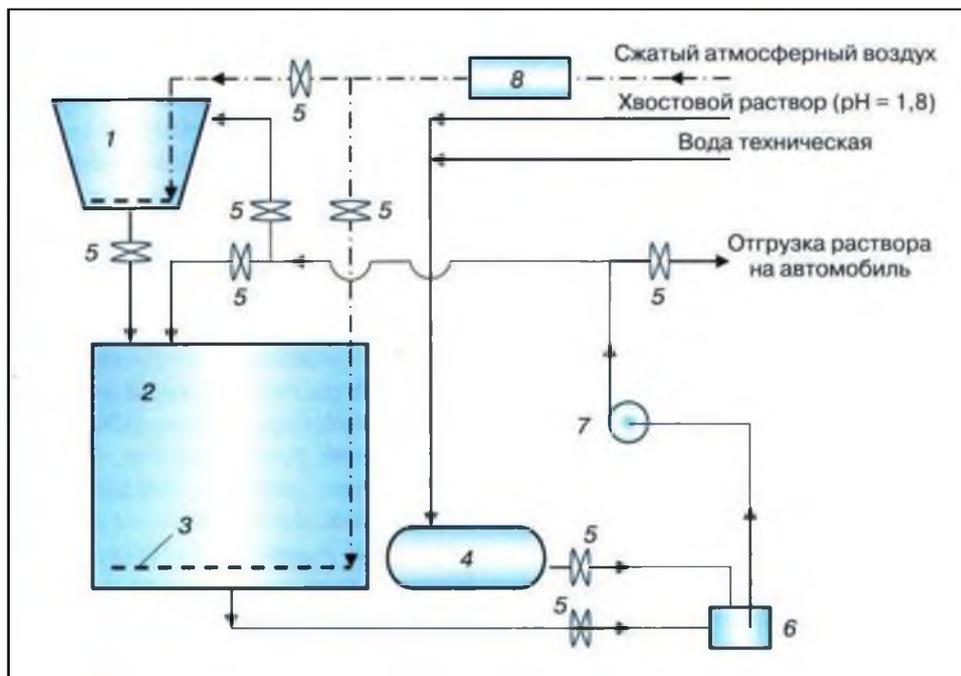


Рис.3.36. Схема полупромышленной установки биоокисления FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:
 1 – бункер; 2 – накопительная ёмкость; 3 – диспергатор воздуха; 4 – ёмкость; 5 – вентиль; 6 – сборная ёмкость; 7 – насос; 8 – фильтр грубой очистки.

Питательный раствор готовят с применением соли железного купороса с добавлением сульфата аммония, необходимого для роста микроорганизмов, в емкости (4), откуда он насосом подается в бункер (1) и далее - в накопительную ёмкость (2), где происходит биоокисление FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Готовый раствор сбрасывается в ёмкость (6), откуда насосом (7) откачивается в цистерну автомобиля и вывозится на полигон ПВ.

Список использованной литературы

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1974.
2. Петухов О.Ф., Юлдашева Н.Э. Термодинамика и кинетика азотнокислого разложения пирита // Горный вестник Узбекистана. – 2003. - № 2. – С.68-70.
3. Горбунов П.Д., Емельянов Ю.Е., Карпунин А.И. Выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов // Цветные металлы. – 1993. - №4. – С.7-8.
4. Смирнов И.П., Смирнов К.М., Меньшиков Ю.А., Мартынов А.Г. Технологические схемы извлечения золота из упорных руд с применением автоклавного окисления сульфидов // Цветные металлы. – 2002. - №6. – С.20-23.
5. Меретуков М.А. Золото: химия – минералогия – металлургия. – М.: Руда и металлы, 2008.
6. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. – М.: Металлургия, 1975.
7. Петухов О.Ф., Хван А.Б., Латышев В.Е. и др. Способ получения железного купороса. Патент РУз № IDP 05038 по заявке № IDP 0580 от 13.07.2001. – Официальный бюлл. изобретений РУз 2002г, №1.
8. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. - Ташкент: Фан, 2005.
9. Петухов О.Ф., Куканова С.И., Борминский С.И., Латышев В.Е. Способ переработки отходов гидрометаллургии. Патент РУз № IAP 02946 по заявке № IAP 0450 от 28.12.2001.
10. Петухов О.Ф., Куканова С.И., Колпакова Е.В., и др. Кинетика биоокисления железа (+2) в сернокислых растворах // Горный вестник Узбекистана. - 2007. - №1. – С.99-101.

3.8. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании марганца

Основные природные соединения марганца, служащие сырьем для его выщелачивания, приведены в табл.3.30.

Таблица 3.30

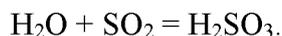
Природные соединения марганца

Минералы	Химическая формула
Пирролюзит	MnO_2
Вернадит	$MnO_2 \cdot nH_2O$
Манганит	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$
Браунит или курнакит	$Mn_2O_3 \cdot 3(Mn,Fe)_2O_3 \cdot MnSiO_3$
Родохрозит или марганцовый шпат	$MnCO_3$
Родонит	$MnSiO_3$
Гаусмант	Mn_3O_4

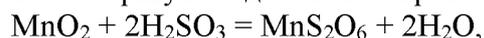
Марганцевые руды подразделяют на три класса: марганцевые – при содержании марганца более 40%, железа менее 10%; железомарганцевые – марганца 5-40%, железа 10-35%; марганцовистые железные руды – содержание марганца менее 5%.

3.8.1. Выщелачивание марганца из пирролюзита

Выщелачивание марганца из пирролюзита проводят методом восстановительного выщелачивания с использованием сернистой кислоты. Этот способ, названный дитионатным, получил наибольшее распространение. Выщелачивание осуществляют путем насыщения водной суспензии пирролюзитовой руды сернистым газом:



На первой стадии выщелачивания образуется дитионат марганца:



который с течением времени и при повышении температуры разлагается, образуя сульфат марганца:

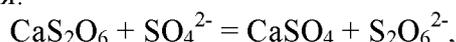


Протекают также побочные реакции, способствующие увеличению выхода сульфата марганца:



При осуществлении процесса выщелачивания пирролюзита в режиме: Т:Ж=1:10, Mn:SO₂ = 1:3, исходная концентрация сернистого газа – 14%, температура 80⁰С; за 1,5 ч достигается 95% - ное извлечение марганца в раствор.

Особенностью дитионатного способа, схема которого показана на рис.3.36, является то, что выщелачивание марганца сернистой кислотой идет в присутствии дитионата кальция. При взаимодействии дитионата кальция с образующимися сульфат-ионами образуется труднорастворимый сульфат кальция:



то есть процесс выщелачивания марганца совмещается с очисткой раствора от основной примеси – сульфат-ионов. Очистка продуктивного раствора от фосфатов, железа и алюминия производится с помощью гашеной извести – Ca(OH)₂.

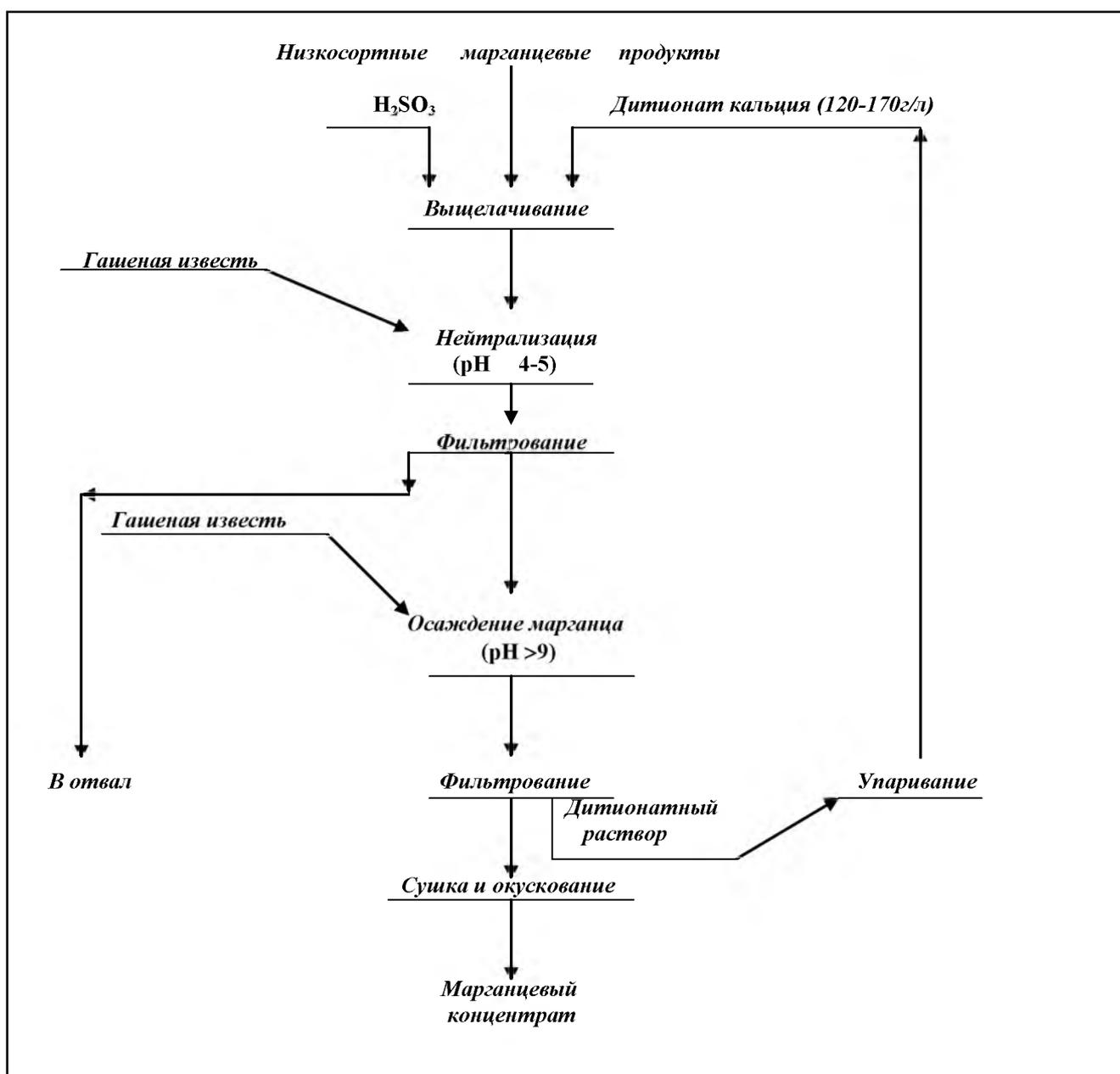
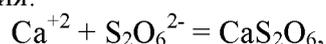


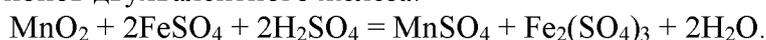
Рис.3.36. Схема переработки низкосортных марганцевых концентратов дитионатным процессом.

Для этого раствор обрабатывают известью до pH=4-5. Именно в результате этой реакции и образуется растворимый дитионат кальция:



который возвращают в голову процесса.

Выщелачивание марганца из пиролюзита серной кислотой возможно с использованием в качестве восстановителя ионов двухвалентного железа:



Подробно механизм этого процесса был рассмотрен нами в главах I и II. В практическом плане представляет интерес выщелачивание марганца из бедных руд и шламов с использованием сернокислых растворов после травления проката, которые содержат сульфат закиси железа. Так, при выщелачивании шлама, содержащего 14-20% марганца (в виде пиролюзита), 0,1-0,2% фосфора, 50-60% кварца, до 20% карбонатов и до 12% глинистого вещества, отработанным

травильным раствором, содержащим 22,4% сульфата железа (+2) и 2,5% серной кислоты при Т:Ж=1:3, температуре 90⁰С, за 30 мин достигается 95%-ное извлечение марганца в раствор.

Выщелачивание марганца из пиролюзита соляной кислотой протекает по уравнению



Этот способ выщелачивания интересен с точки зрения получения хлора в качестве окислителя, например, сульфидных минералов в рудах. Преимуществом этого способа является то, что газ выделяется непосредственно в объеме раствора, на атомарном уровне. Это способствует его усвоению раствором без перехода в газовую фазу. Выделение хлора в раствор происходит дозированно, в соответствии со скоростью растворения пиролюзита (рис.3.37).

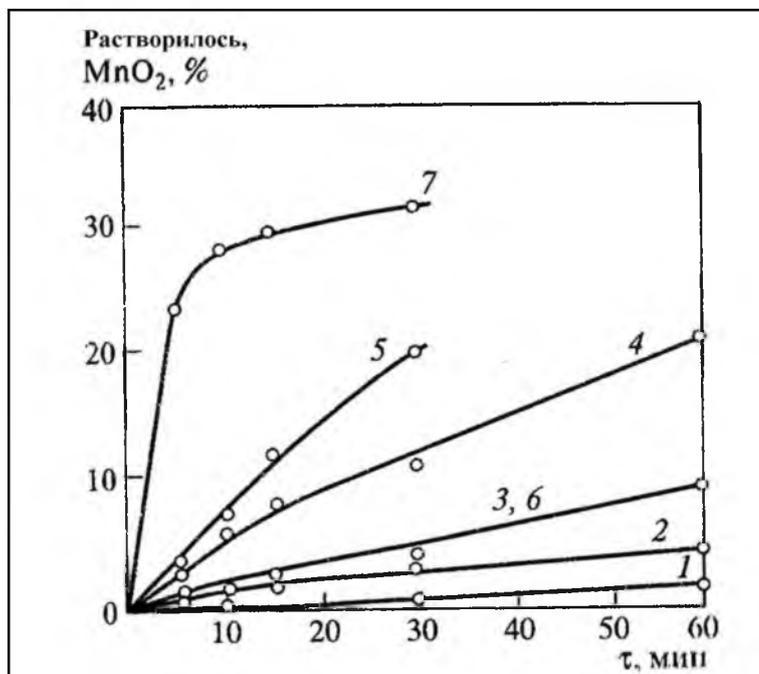


Рис.3.37. Скорость растворения MnO_2 в солянокислых растворах при 25⁰С:
 1- HCl (1M) + MnO_2 ; 2- HCl (1M) + MnO_2 + PbS; 3 - HCl (8M) + MnO_2 ; 4- HCl (8M) + MnO_2 + ZnS; 5 - HCl (8M) + MnO_2 + CuFeS.
 При 70⁰С: 6- HCl (4M) + MnO_2 ; 7- HCl (8M) + MnO_2 + ZnS.

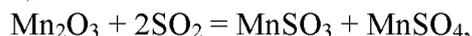
3.8.2. Выщелачивание марганца из манганитных руд

Выщелачивание марганца из манганитных руд осуществляют в две стадии. На первой стадии руду обрабатывают разбавленной серной кислотой:



на второй стадии выщелачивание марганца из осадка – двуокиси марганца – проводят дитионатным способом.

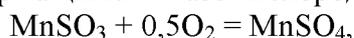
При прямом сернистоокислом выщелачивании марганца из манганитной руды образуется сульфит, сульфат и дитионат марганца:



Поскольку дитионат марганца разлагается до сульфата:



а сульфит марганца окисляется содержащимся в газе кислородом воздуха:



то в результате получается раствор сульфата марганца. Однако, манганитные руды реагируют с сернистым газом значительно медленнее пиролюзитовых. При обработке водной суспензией манганитной руды при Т:Ж=1:10 сернистым газом (16-17%), отношении $\text{Mn}:\text{SO}_2=1:2$ и температуре 80⁰С, 90%-ное извлечение марганца в раствор достигается только за 3ч.

3.8.3. Выщелачивание марганца из карбонатных руд

Выщелачивание марганца из карбонатных руд, составляющих 65% общих запасов марганцевых руд, возможно с использованием азотной кислоты. Для этого измельченную руду обрабатывают 45%-ным раствором азотной кислоты при температуре 25⁰С:



Наряду с марганцем в раствор при выщелачивании переходят железо, кальций, магний, фосфор и алюминий. Один из вариантов технологической схемы азотнокислого выщелачивания марганца из карбонатных руд показан на рис.3.38.

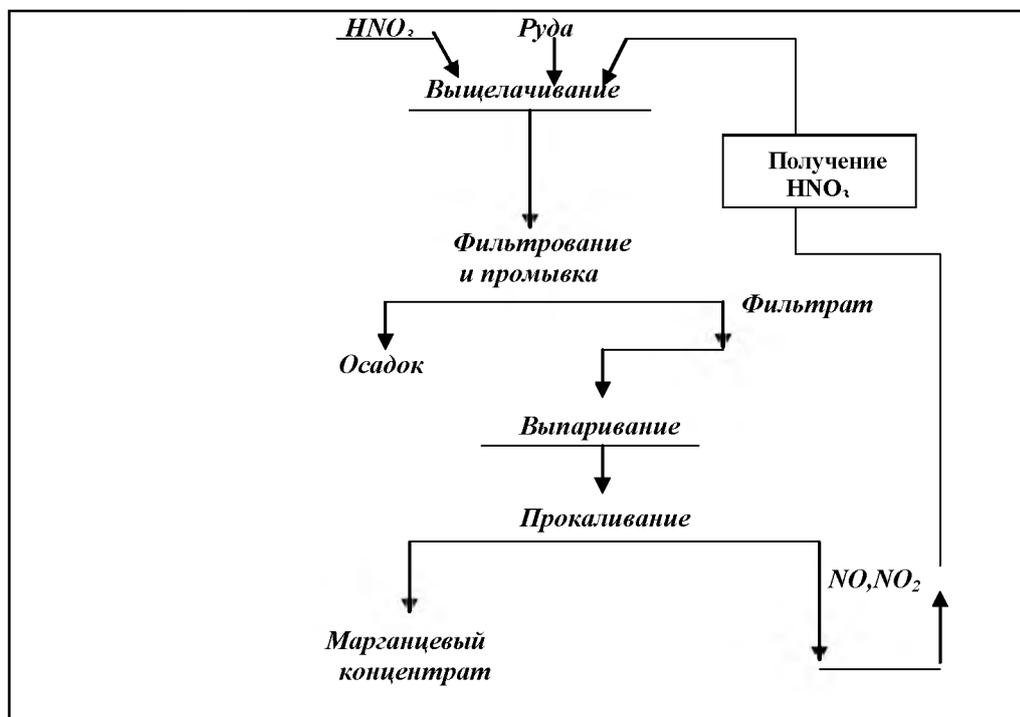
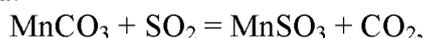


Рис.3.38. Схема переработки карбонатных руд азотнокислым процессом

Преимуществом этого варианта является то, что выделяющиеся при упаривании продуктивного раствора окислы азота, возвращаются в начало процесса и используются для получения азотной кислоты, поэтому требуется добавление только 5% свежей кислоты от необходимого расхода. По этому варианту продуктивные растворы, содержащие соли марганца, кальция, магния, упаривают до выпадения кристаллов. Кристаллы прокаливают при температуре 700⁰С с получением окислов марганца, кальция и магния.

По второму варианту азотнокислому выщелачиванию подвергают флотационный марганцевый карбонатный концентрат состава, %: MnO – 21,6, MnO₂ – 2,5, CaO – 10,5, MgO – 1,6, Fe₂O₃ – 1,6, Al₂O₃ – 2,0, CO₂ – 28, SiO₂ – 16,8. Концентрат обрабатывают азотной кислотой и из вытяжки осаждают газообразным аммиаком при pH=4-4,5 железо, алюминий и фосфор. После отделения примесей раствор обрабатывают аммиаком до pH=8,5 и осаждают Mn(OH)₂. Вследствие образования в растворе комплекса [Mn(NH₃)_n](NO₃)₂ полнота осаждения марганца в виде гидрата закиси составляет всего 80-85%. Выделить марганец из растворимого комплекса в виде Mn₂O₃ можно окисляя его в течение 2-3 ч воздухом при pH=8-9. Отфильтрованная и промытая паста гидрата закиси марганца содержит 28-32% марганца и менее 0,5% окислов кальция и магния. Прокаливанием этой пасты при 700⁰С получают марганцевый концентрат, содержащий 65% марганца. Его используют для получения перманганата калия. Шламы, отделяемые от растворов, после осаждения примесей и разрушения комплекса, высушивают и используют в качестве микроудобрений. Оставшийся раствор нитрата аммония перерабатывают в твердую аммиачную селитру.

Сернистокислое выщелачивание марганца из карбонатных руд протекает в два этапа. Сначала образуется сульфит марганца:



который затем окисляется содержащимся в газе кислородом воздуха в сульфат марганца:



Дитионат марганца в этом процессе образуется в очень малых количествах. При 18-20⁰С взаимодействие SO₂ с суспензией карбонатной руды идет весьма медленно. Однако, для некоторых типов карбонатных руд отмечалось достаточно интенсивное выщелачивание марганца, особенно при температуре 70-80⁰С. Из этих руд было достигнуто практически полное извлечение марганца за 50 мин при двукратной обработке их 14%-ным сернистым газом при соотношении Mn:SO₂ = 1:2,6. Поэтому схемы и условия переработки карбонатных руд могут быть различными в зависимости от их типов.

Список использованной литературы

1. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. – М.: Металлургия, 1975.
2. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. - Ташкент: Фан, 2005.
3. Масленицкий Н.М., Беликов В.В. Химические процессы в технологии переработки труднообогатимых руд. – М.: Недра, 1968.
4. Печерская А.Г., Гедзь Н.М. Переработка бедных марганцевых руд и шламов при помощи отработанных травильных растворов // Горный журнал. – 1965. - №6. – С. 64-65.

3.9. Окислительно – восстановительные процессы при выщелачивании золота и серебра

Состав некоторых самородных минералов золота приведен в табл.3.31. Из всех известных минералов золота (свыше 20) основное промышленное значение имеет самородное золото. Остальные минералы встречаются редко.

Таблица 3.31

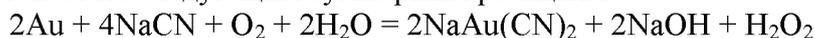
Состав самородных минералов золота

Минерал	Содержание, %				
	Au	Ag	Fe	Cu	Прочие
Золото самородное	70-100	30	0-1	0-1	-
Электрум	50-70	30-50	0-1	0-1	-
Медистое золото	74,3-80,1	2,3-20	-	9-20,4	-
Палладистое золото (порпецит)	86,0	4,2	-	0,1	8,2-11,6 Pd
Платинистое золото	86,0	-	-	-	10,5Pt
Родистое золото (родит)	88,4	-	-	-	11,6Rh

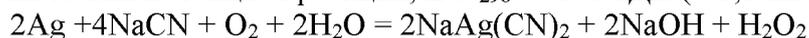
Поскольку самородное золото имеет валентность 0, то его выщелачивание возможно только с участием окислительно-восстановительных процессов. Роль процессов окисления-восстановления возрастает при выщелачивании руд, в которых золото диспергировано в сульфидных концентратах (пирите, арсенопирите, халькопирите и др.), поскольку именно с помощью реакции окисления-восстановления удастся эффективно разложить сульфиды, и перевести золото в доступную для выщелачивания форму.

3.9.1. Цианидное выщелачивание золота и серебра

Цианидное выщелачивание золота и серебра – наиболее распространенный процесс. Установлено, что процесс цианидного растворения золота и серебра является электрохимическим по своей природе и протекает по следующим суммарным реакциям:



Изобарно-изотермический потенциал реакции, $\Delta G_{298}^0 = -190$ кДж (-45,5 ккал).



Изобарно-изотермический потенциал реакции, $\Delta G^0_{298} = -168$ кДж (-40,2 ккал).

Доказательством протекания растворения золота и серебра по указанным реакциям служат следующие факты:

- а) соответствие расхода цианида и кислорода стехиометрии реакций: на 2 г-атома растворенного металла расходуется 1 моль кислорода и 4 моля цианида натрия;
- б) в результате реакций образуется перекись водорода, причем на каждые 2 г-атома растворенного металла образуется 1 моль H_2O_2 .

Образующиеся в результате выщелачивания цианидные комплексы металлов весьма устойчивы: для золота $\lg K_{уст} = 38,3$, для серебра $\lg K_{уст} = 21,1$. Подробнее остановимся на влиянии факторов, определяющих процесс выщелачивания.

Влияние концентрации цианида показано на рис.3.39.

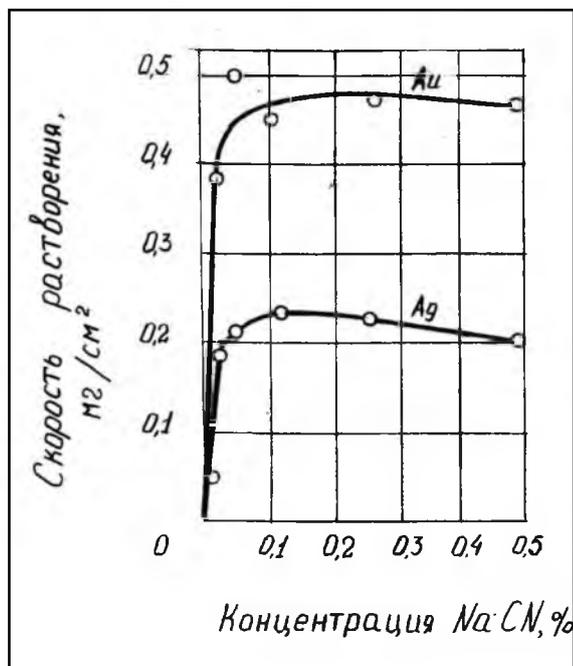


Рис.3.39. Влияние концентрации цианида натрия на скорость растворения золота и серебра

С повышением концентрации цианида скорость растворения линейно возрастает и достигает максимума. Дальнейшее повышение концентрации цианида приводит к некоторому замедлению процесса. Это объясняется тем, что при повышении концентрации цианидов увеличивается рН раствора в результате гидролиза:



а, как будет показано ниже, скорость растворения золота и серебра уменьшается с ростом рН.

Влияние рН весьма заметно сказывается на скорости растворения золота: при рН = 11-13 снижение скорости растворения металлов прямопропорционально величине рН (рис.3.40.). На практике величину рН поддерживают в пределах 11-12.

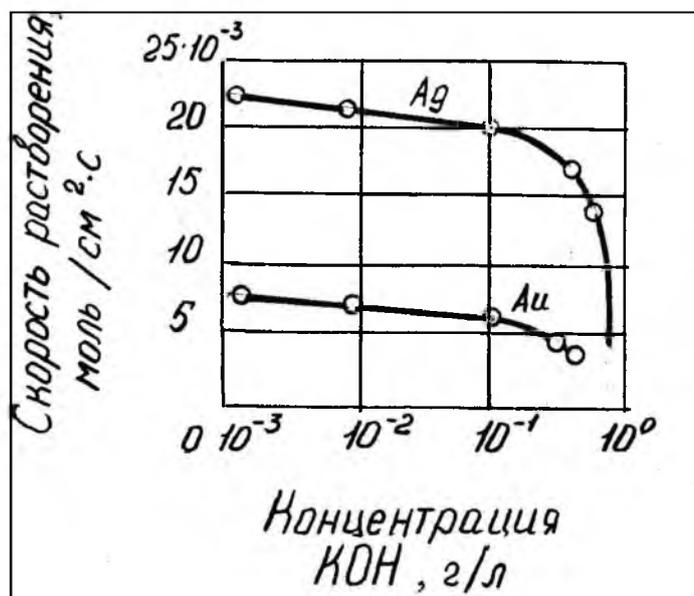


Рис.3.40. Влияние величины рН(в виде концентрации KOH) на скорость растворения золота и серебра в растворе цианида калия.

Влияние температуры показано на рис.3.41. Оптимальная температура составляет 85⁰С, повышение температуры приводит к снижению скорости растворения золота за счет уменьшения растворимости кислорода.

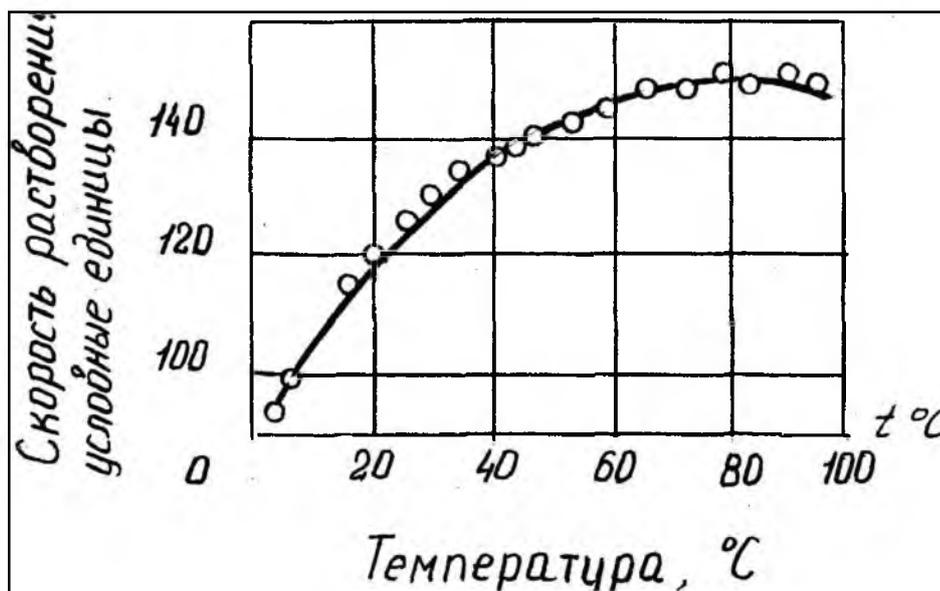


Рис.3.41. Влияние температуры на скорость растворения золота в 0,25%-ном растворе цианида калия.

Влияние концентрации кислорода показано на рис.3.42 и 3.43. При низких концентрациях цианида скорость растворения золота и серебра зависит только от концентрации CN⁻. При высоких концентрациях цианида скорость растворения металлов не зависит от концентрации CN⁻, а зависит только от концентрации растворенного кислорода. При этом для каждого давления кислорода имеется критическая концентрация цианида. В области малых концентраций цианида (до критических) энергия активации реакции растворения золота равна 15,1 кДж/моль, что характерно для диффузионного режима. При концентрациях цианида выше критических скорость очень мало зависит от температуры, так как влияние увеличения коэффициента диффузии кислорода в растворе с ростом температуры погашается понижением растворимости кислорода.

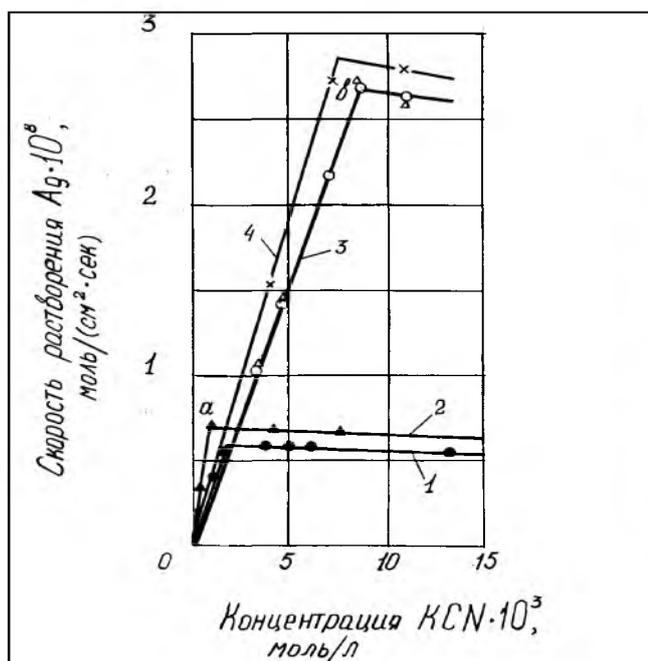


Рис.3.42. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации цианида и давления кислорода: 1-25⁰С, P_{o2}=0,021 МПа, 2- 35⁰С, P_{o2}=0,021 МПа, 3-25⁰С, P_{o2}=0,1 МПа; 4--35⁰С, P_{o2}=0,1 МПа.

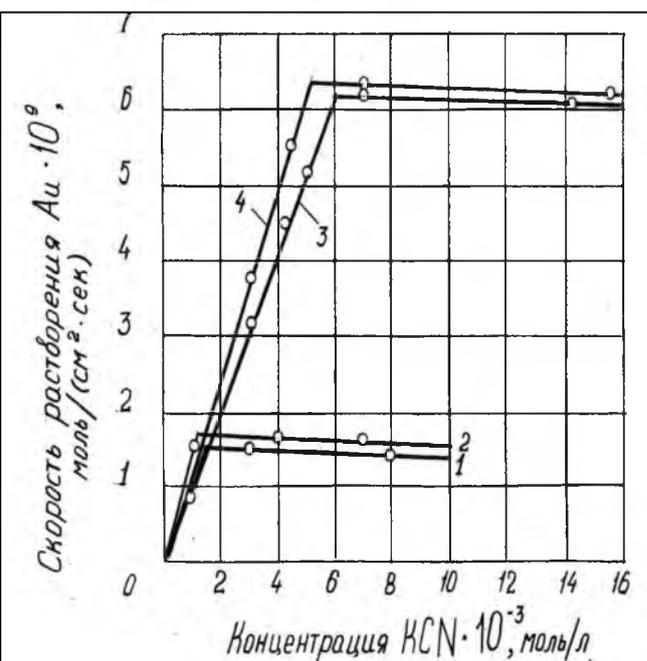


Рис.3.43. Зависимость скорости растворения золота от концентрации цианида и давления кислорода: 1-25⁰С, P_{o2}=0,021 МПа, 2- 35⁰С, P_{o2}=0,021 МПа, 3-25⁰С, P_{o2}=0,1 МПа; 4--35⁰С, P_{o2}=0,1 МПа.

Экспериментально определенные значения соотношений концентраций цианидов и кислорода (табл.3.32) в точках перегиба на кривых скорости растворения золота и серебра составляют 4,6-7,4 (в среднем 6), что близко к результатам теоретических расчетов.

Таблица 3.32

Данные для расчета предельных скоростей растворения золота и серебра при различных концентрациях цианида и кислорода

Металл	Температура, °С	Давление O ₂ , атм.	Концентрация O ₂ , моль/л · 10 ⁻³	Концентрация CN ⁻ , моль/л · 10 ⁻³	Отношение концентрации CN ⁻ /O ₂
Золото	25	1,00	1,28	6,0	4,69
	25	0,21	0,27	1,3	4,85
	35	1,00	1,10	5,1	4,62
	25	1,00	1,28	8,8	6,80
	25	0,21	0,27	1,7	6,30
Серебро	24	7,48	9,55	56,0	5,85
	24	3,40	4,35	25,0	5,75
	35	2,70	2,96	22,0	7,40
	25	1,00	1,28	9,4	7,35
	35	1,00	1,10	8,1	7,35
	25	0,21	0,27	2,0	7,40

Например, при комнатной температуре и атмосферном давлении растворимость кислорода в воде составляет 8,2 мг/л (или 0,27 · 10⁻³ моль/л). Тогда предельная скорость растворения золота в этих условиях должна быть при концентрации цианида равной 6 · 0,27 · 10⁻³ = 1,62 · 10⁻³ моль/л (или ≈ 0,01%). Повышение концентрации цианидов выше этой величины не приведет к увеличению скорости процесса. Аналогично при дефиците свободного цианида повышение давления кислорода, например, за счет улучшения аэрации так же не увеличит скорость растворения золота. Поэтому при выщелачивании нужно контролировать состав раствора по обоим реагентам таким образом, чтобы молярное отношение концентрации свободного цианида к концентрации растворенного кислорода равнялась примерно 6.

Механизм процесса цианидного растворения золота и серебра – электрохимический, согласно которому на поверхности металла образуются локальные электрохимические ячейки – анодные и катодные участки (рис.3.44.). Это обусловлено неодинаковыми энергетическими уровнями электронов в различных точках поверхности вследствие наличия дефектов и примесей атомов других металлов.

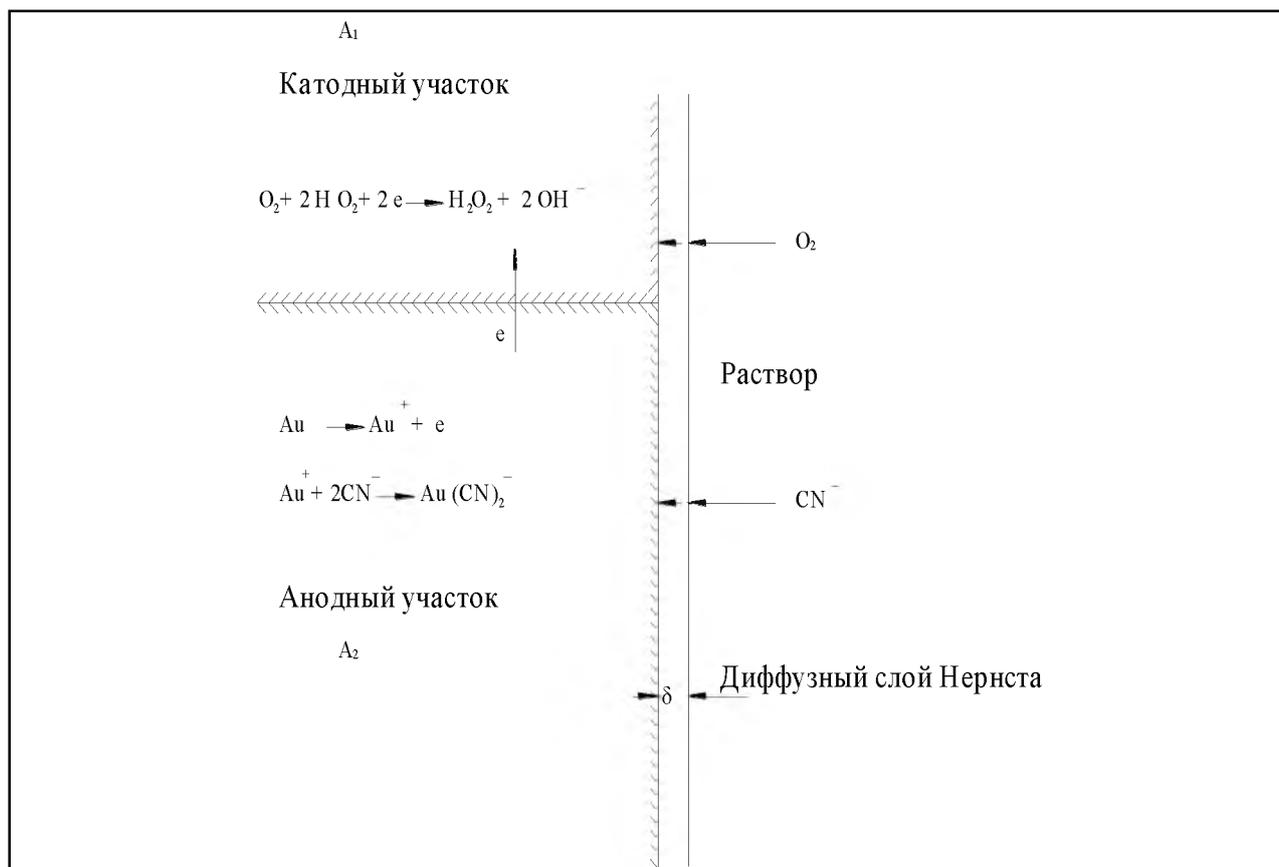
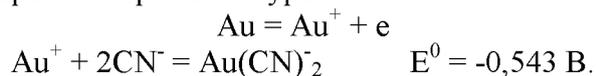


Рис.3.44. Схема, поясняющая электрохимический механизм растворения золота в растворе цианидов.

Анодный процесс растворения выражается уравнениями:



Катодный процесс растворения выражается уравнением:



Электрохимический механизм растворения золота доказан экспериментально. Маленькие шарики золота (121 мкм) были погружены в желатинизированный раствор цианида натрия. Кислород вводился так, что он диффундировал только в одном направлении. При электрохимическом механизме растворения, то есть при раздельном протекании катодной и анодной реакции, на поверхности, обращенной к потоку кислорода, очевидно, должна протекать та реакция, в которой кислород участвует (катодная реакция). Эта часть поверхности частиц не должна растворяться. Действительно, оказалось, что золотые шарики растворяются со стороны, противоположной току кислорода (рис.3.).

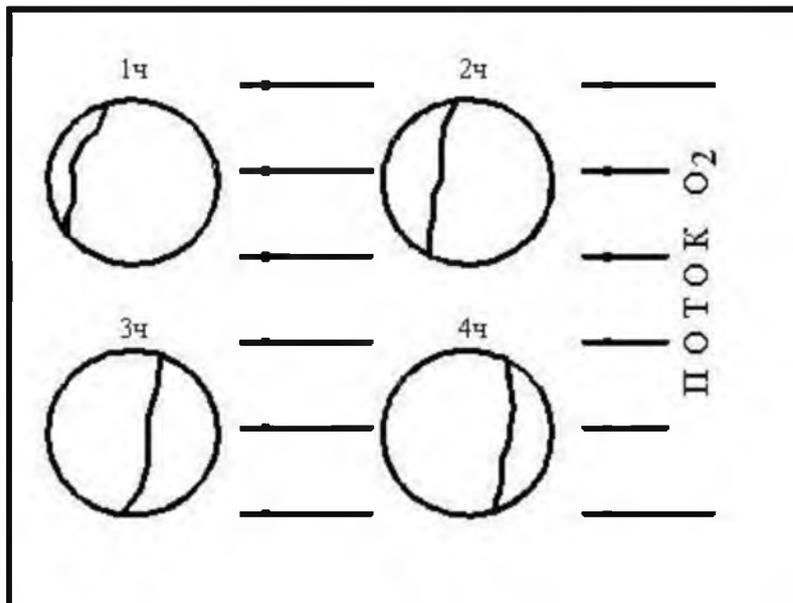


Рис.3.45. Схема опыта Томсона.

Влияние посторонних ионов может заключаться как в ускорении, так и в замедлении процесса выщелачивания золота и серебра.

В присутствии малых концентраций ионов свинца (рис.3.46), висмута, ртути, таллия процесс растворения протекает быстрее.

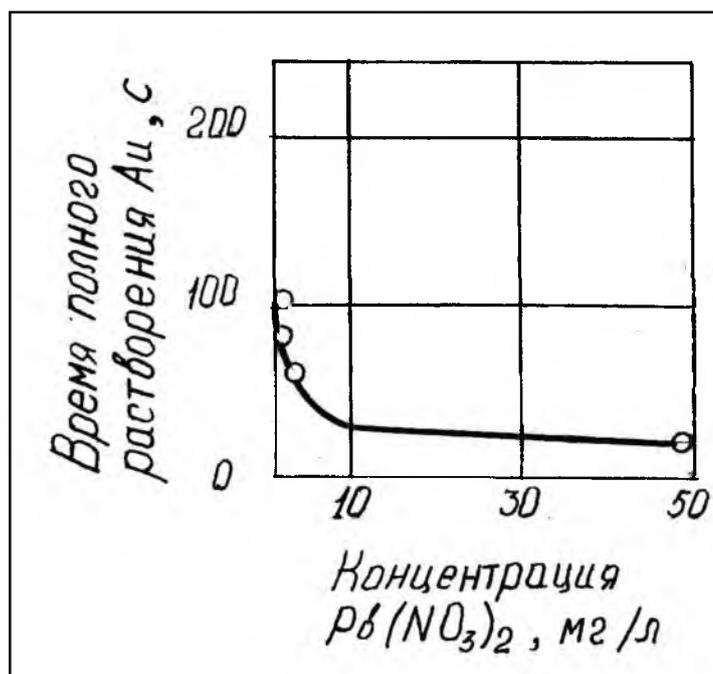
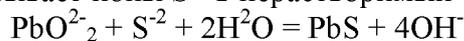


Рис.3.46. Влияние концентрации азотнокислого свинца на растворение золота в растворе цианида натрия концентрации 0,1 %.

Механизм ускорения сводится, по-видимому, к тому, что свинец, образующий с щелочных растворах плюмбит-ион PbO^{2-}_2 , связывает ионы S^{2-} в нерастворимый сульфид свинца:



Как видно из рис.3.47, добавка нитрата свинца при цианировании золотой руды, содержащей сульфиды мышьяка и сурьмы дает значительный эффект.

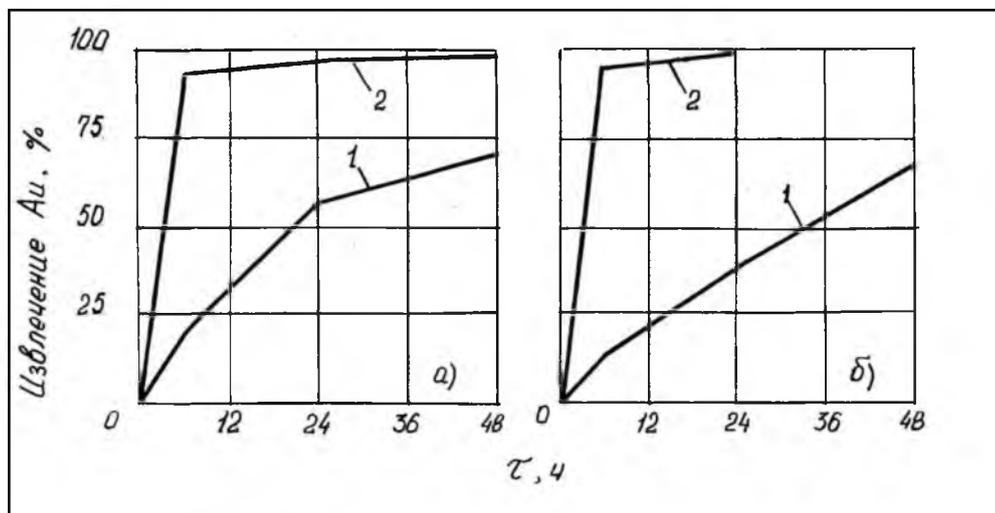


Рис.3.47. Зависимость степени извлечения золота из руд во времени.
 а) руда содержит аурипигмент ;б) руда содержит антимонит;
 1-без добавки азотнокислого свинца;
 2-добавлено 0,6 кг/т азотнокислого свинца.

Как видно из рис.3.48, замедляющее действие сульфид – ионов проявляется при концентрации их в растворе уже 0,5 мг/л, что можно объяснить образованием пленки сульфида золота, препятствующей растворению металла.

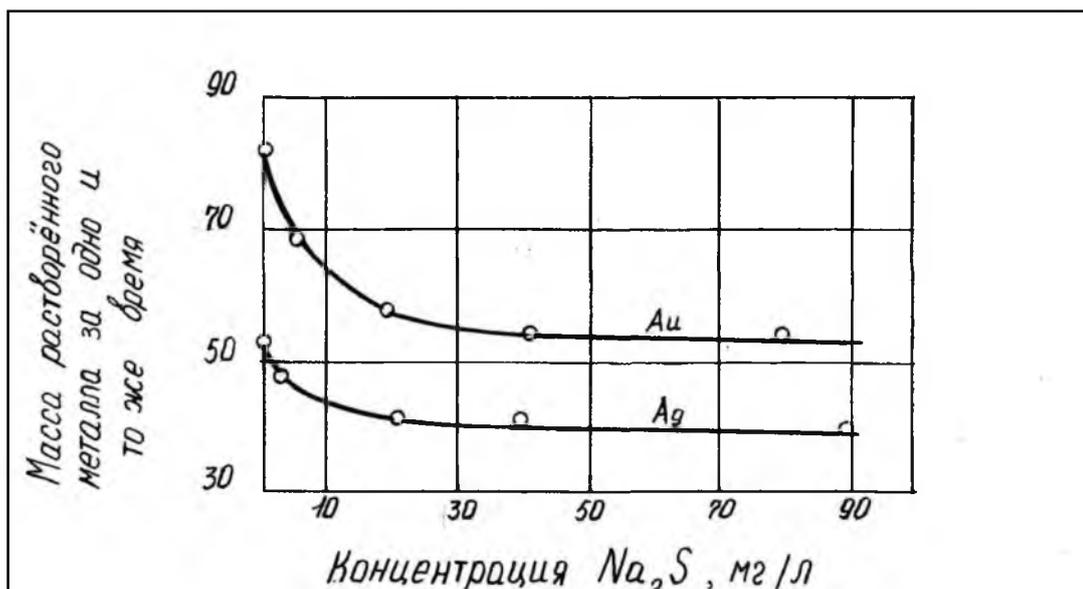
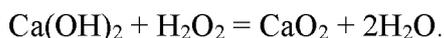


Рис.3.48. Влияние концентрации сульфида натрия на скорость растворения золота и серебра в 0,25%-ном растворе цианида калия.

Ионы кальция при рН более 11,5 тормозят растворение золота и серебра за счет образования пленки перекиси кальция:



Это подтверждается тем, что известь, вводимая в цианистый раствор для поддержания нужной щелочности, значительно сильнее тормозит растворение золота и серебра по сравнению с гидроксидом натрия или калия (рис.3.49).

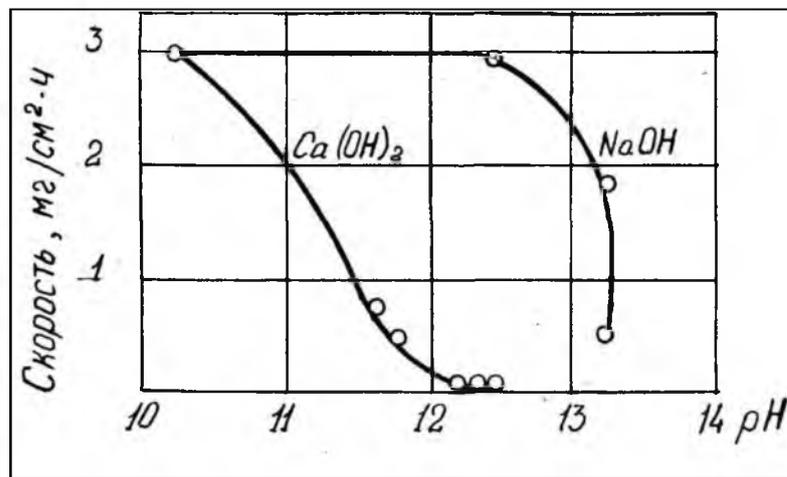


Рис.3.49. Замедляющее действие ионов кальция и натрия при высокой щелочности раствора на растворение золота.

Введение озона также замедляет скорость растворения золота вследствие образования на поверхности золота оксидной пленки. Это подтверждается видимым изменением цвета золота от желтого до красного.

Содержание в растворе цианидов ксантогената калия – реагента используемого при флотации сульфидов, также приводит к образованию пленки ксантогената золота, придающей металлу красноватый оттенок.

Вредное влияние на скорость растворения золота оказывает и медь, как за счет понижения концентрации в растворе свободного цианида, так и за счет образования на поверхности благородных металлов пленок, замедляющих процесс растворения. На рис.3.50 приведены результаты опытов по растворению золота в цианидных растворах с различной концентрацией меди.

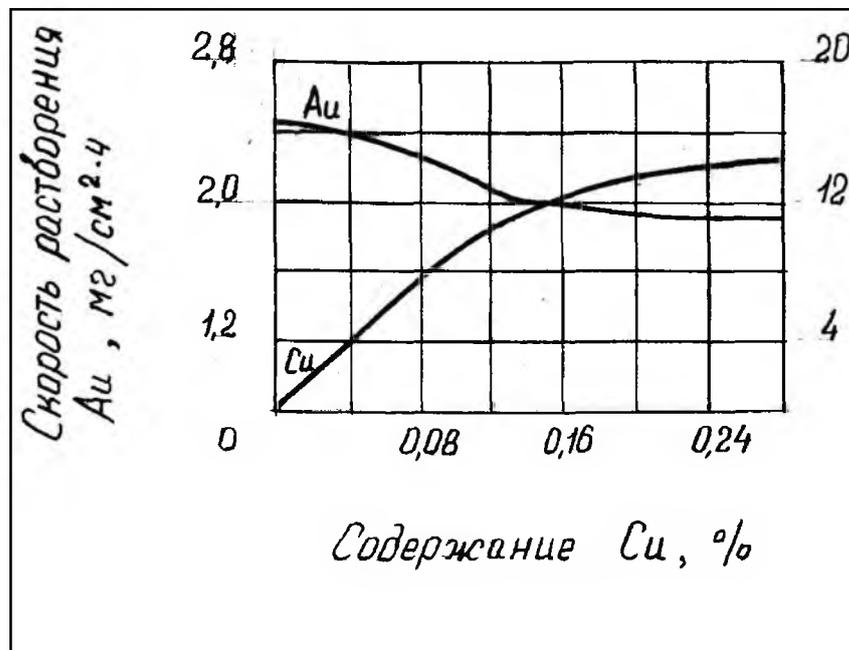


Рис.3.50. Зависимость скорости растворения золота и содержания меди на поверхности от концентрации меди в растворе.

Как видно из этих данных, количество поглощенной меди, и, следовательно, плотность образующейся пленки возрастают при повышении концентрации меди. Соответственно снижается скорость растворения золота.

Отрицательно на скорость растворения золота влияет присутствие в цианидных растворах таких анионов как SbS_3^- , AsS_3^- . Появление в растворах этих анионов связано с разложением сульфидных минералов сурьмы и мышьяка.

Цианирование с использованием синтетических сорбентов (анионообменные смолы, активированные угли) в настоящее время получило широкое распространение в промышленной практике гидрометаллургической переработки золоторудного сырья. Применение технологии сорбционного выщелачивания позволило извлекать золото из пульп и тем самым решить вопрос бесфильтрационной технологии цианирования.

Принципиальная схема сорбционного извлечения золота и серебра из рудного сырья приведена на рис.3.51.

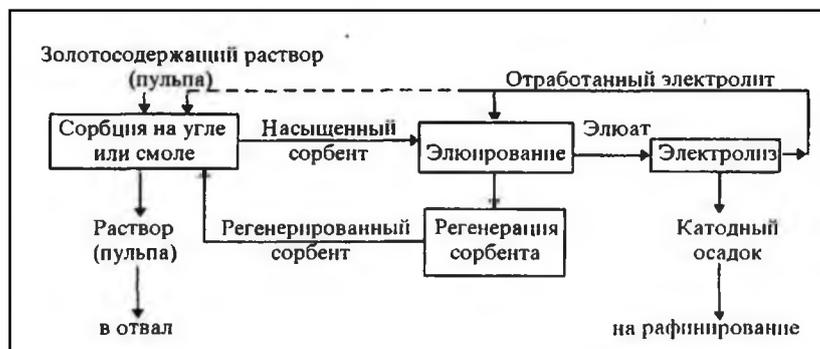


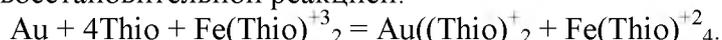
Рис.3.51. Принципиальная схема процесса цианидного сорбционного извлечения золота из цианистых растворов и пульп.

При осуществлении процесса цианидного сорбционного выщелачивания возможны два варианта:

1. Последовательное применение операций цианистого выщелачивания и сорбции золота. В зависимости от типа применяемого сорбента различают процессы СІР («Carbon in pulp» - «Уголь в пульпе») и RІР («Resin in pulp» - «Смола в пульпе»).
2. Совмещение операций выщелачивания и сорбции во времени и аппаратуре (процессы СІІ и RІІ («Уголь (смола) – в выщелачивание»)).

3.9.2. Тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра

Процесс растворения золота в тиокарбамиде (тиомочевине) протекает в кислой среде ($pH=2-4$) с применением в качестве окислителя ионов трёхвалентного железа и описывается следующей окислительно-восстановительной реакцией:



На рис.3.52 приведены диаграммы Eh-pH для золота и серебра в растворах тиокарбамида, из которых видно, что зоны растворимости комплексных соединений благородных металлов в растворе тиокарбамида расположены в кислой области.

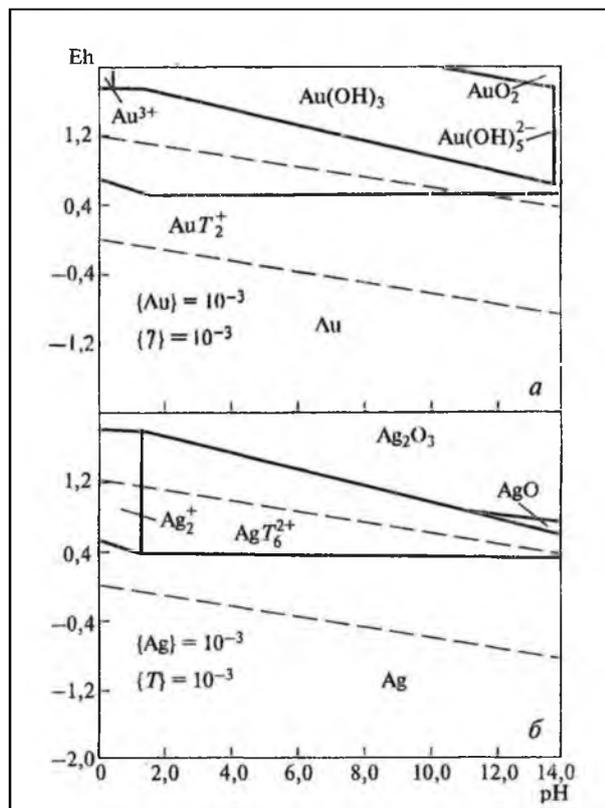


Рис.3.52. Диаграмма Eh-pH для систем:
 а) Au- тиокарбамид – вода;
 б) Ag - тиокарбамид – вода.

Температура оказывает двойное противоречивое действие на скорость тиокарбамидного выщелачивания. С одной стороны с повышением температуры скорость растворения золота увеличивается в соответствии с установленной зависимостью изменения величины константы скорости реакции (K) от температуры (T):

$$K = 0,4745 - 1784/T \quad (\text{диффузионный режим}),$$

$$K = 4,66 - 3280/T \quad (\text{кинетический режим}).$$

Однако одновременно с этим интенсифицируется и процесс химического разложения тиокарбамида – $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, который сопровождается выделением элементарной серы. Поэтому процесс тиокарбамидного выщелачивания золота из руд рекомендуется проводить при температуре 20-25⁰С.

Обеспечение кислотности среды в пределах pH=2-4 проводится с целью предохранения тиокарбамида и образовавшегося золотого комплекса от разрушения.

Применение в качестве окислителя ионов Fe^{+3} связано с необходимостью перевода металлического золота в ионное состояние и не окисляющего тиокарбамид.

На рис.3.53 – 3.55 приведены кинетические кривые, характеризующие скорость растворения металлического золота и серебра в кислых растворах тиокарбамида, в зависимости от интенсивности перемешивания растворов (n – скорость вращения диска), концентрации растворителя Thio и окислителя Fe^{+3} . Из рис.3.53 видно, что процесс растворения металлического золота в тиокарбамиде (так же, как в NaCN) подразделяется на диффузионную область (V пропорциональна $n^{0,5}$) и кинетическую область, разделяемые в принятых условиях эксперимента граничным значением $n=4,5$ об/с.

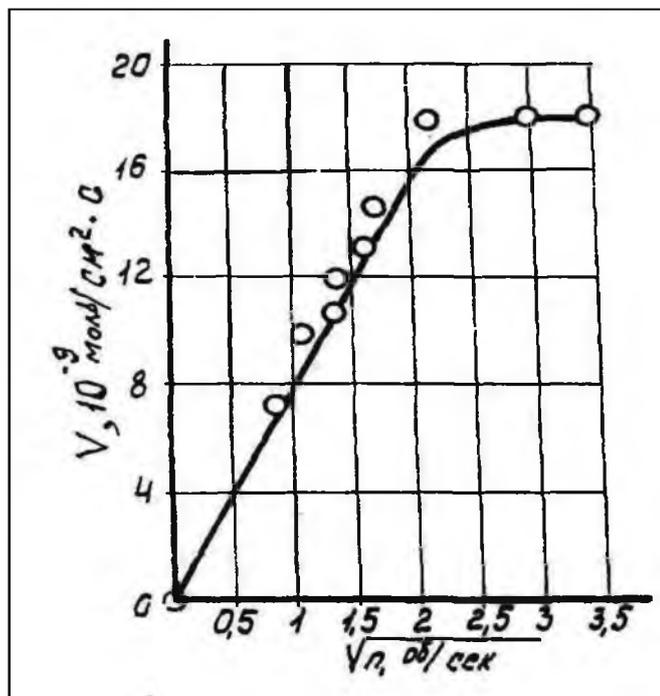


Рис.3.53. Зависимость скорости растворения золота (V) от скорости вращения диска (n).
 Постоянные условия опытов: концентрация ThIO $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л; концентрация сульфата железа $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация серной кислоты $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Предельная концентрация тиокарбамида в растворах, выше которой влияние на процесс растворения золота уже не проявляется, составляет $(3,9-4,8) \cdot 10^{-2}$ моль/л (3,0- 3,6 г/л). Для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ аналогичная величина равна $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л или 3,2 г/л.

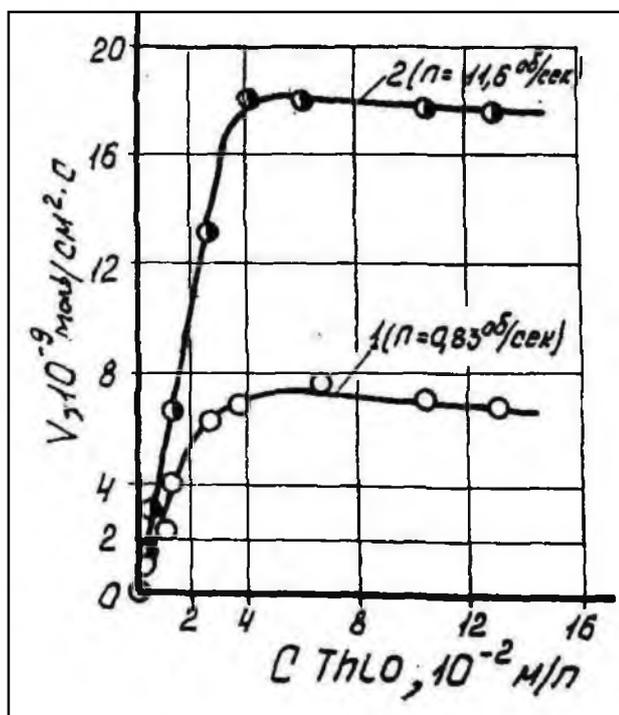


Рис.3.54. Зависимость скорости растворения золота (V) от концентрации ThIO .
 Постоянные условия опытов: концентрация сульфата железа $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация серной кислоты $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л

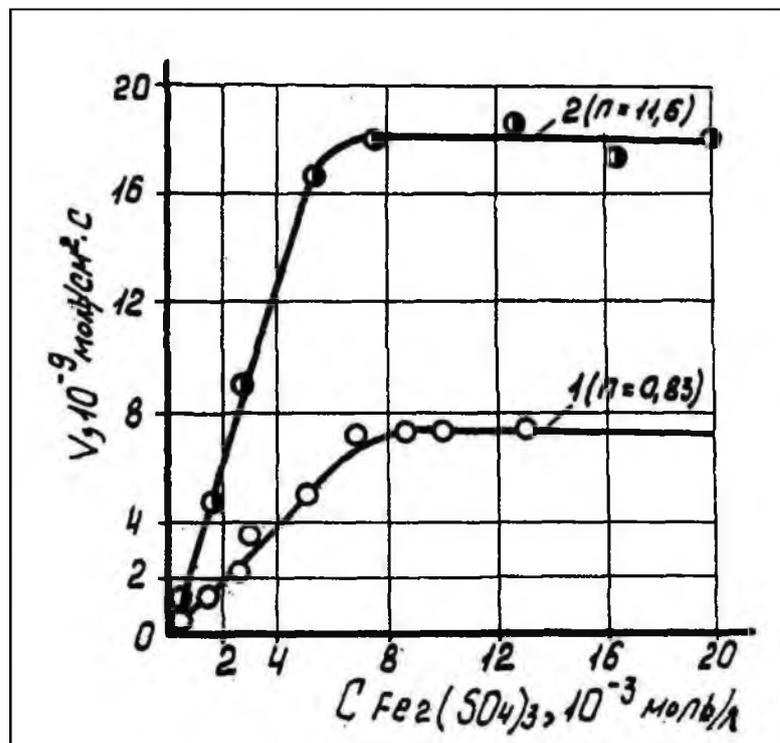


Рис.3.55. Зависимость скорости растворения золота (V) от концентрации сульфата железа. Постоянные условия опытов: концентрация серной кислоты $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; концентрация Thio $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Константа скорости растворения золота в тиокарбамиде, определённая из выражения $V=K \cdot C \cdot n^{0,5}$ на основании экспериментальных данных, представленных на рис.3.54 (диффузионная область), составила $1,38 \cdot 10^{-7}$ л·см⁻²·с^{-0,5}·рад^{-0,5}, что примерно в 2,4 раза ниже установленной аналогичным образом константы скорости реакции растворения золота в NaCN ($K=3,32 \cdot 10^{-7}$ л·см⁻²·с^{-0,5}·рад^{-0,5}). Отсюда следует вывод, что в кинетическом отношении тиокарбамид, как растворитель золота уступает цианиду натрия.

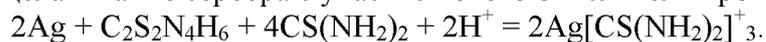
Присутствующая в растворе серная кислота не оказывает влияния на скорость растворения золота в тиокарбамиде и не принимает участия в самой реакции. Роль её заключается, как отмечено выше, в сохранении тиокарбамидного комплекса золота, устойчивого только при pH менее 4, а также предупреждения гидролиза сульфата железа.

Приведённые закономерности сохраняются и в случае тиокарбамидного выщелачивания серебра, однако для этого металла процесс осложняется образованием на поверхности металлических частиц химических плёнок, состоящих из Ag, S, Fe.

Поэтому в качестве окислителя для тиокарбамидного выщелачивания серебра предложено использовать формамидиндисульфид (дисульфид, Dithio, $C_2S_2N_4H_6$), являющийся продуктом окисления тиокарбамида



Тиокарбамидное выщелачивание серебра с участием этого окислителя протекает по реакции:



Изобарно – изотермический потенциал реакции, $\Delta G = -76,5$ кДж. В табл.3.33 представлены сравнительные результаты по выщелачиванию серебра из концентратов (Ag 1250 г/т) тиокарбамидными растворами с участием различных окислителей.

Таблица 3.33

Результаты по выщелачиванию серебра

Выщелачивающий раствор	Извлечение Ag, %	Условия выщелачивания
Раствор Thio, 40 г/л	70,0	Две стадии обработки по 6ч каждая; $[H_2SO_4] = 15$ г/л (1-я стадия) и 5 г/л (2-я стадия); Ж:Т = 4:1
Раствор Thio, 40 г/л + $Fe_2(SO_4)_3$, 10 г/л	87,0	
Раствор Thio, 40 г/л, подвергнутый анодному окислению (степень окисления	89,5	

На рис.3.56 и 3.57 представлены зависимости по растворению в тиокарбамидных растворах сульфида и хлорида серебра, а также синтезированных минералов серебра: пираргирита, прустита и гессита. Результаты тиокарбамидного выщелачивания сопоставлены с цианидным выщелачиванием (пунктирные линии).

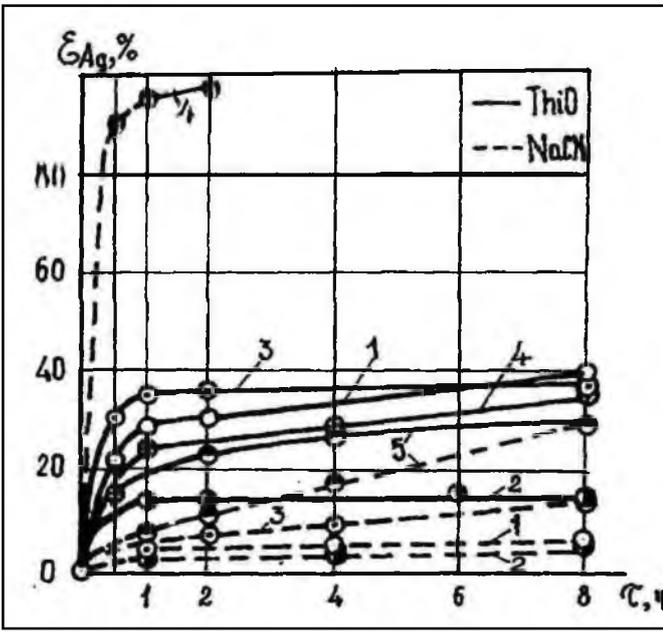


Рис.3.56. Влияние продолжительности выщелачивания (τ) на степень растворения серебра (E) из химических соединений в растворах Thio (15 г/л, pH=1) и NaCN (5 г/л, pH=11):
 1 – Ag₃SbS₃; 2 - Ag₃AsS₃; 3 – Ag₂S; 4 – AgCl; 5 – Ag₂Te

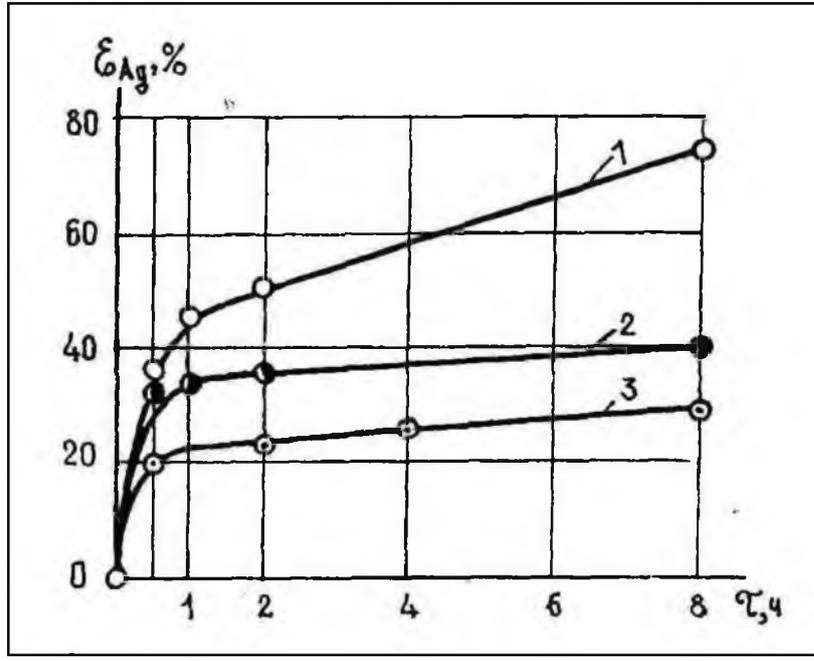
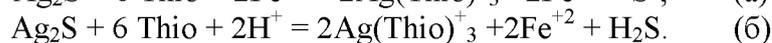
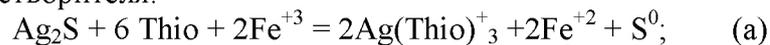


Рис.3.57. Влияние продолжительности выщелачивания (τ) на степень растворения серебра из Ag₂S в растворах Thio (15 г/л, pH=1) при различных температурах:
 1 – 35⁰С; 2 - 25⁰С; 3 - 15⁰С.

Установлено, что в области низких концентраций тиокарбамида (1,95·10⁻¹ моль/л) скорость растворения Ag₂S лимитируется диффузией до n= 15 рад/с. При концентрации растворителя

$9,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л определяющей является скорость протекания химической реакции, которая возрастает с увеличением кислотности среды. На основании полученных результатов предложен механизм процесса растворения Ag_2S в тиокарбамидных растворах при низких (а) и повышенных (б) концентрациях растворителя:



Указанные реакции, сопровождающиеся образованием элементарной серы (выпадающей в осадок) и летучего продукта – сероводорода, объясняют причины относительно высокой скорости растворения Ag_2S в данных условиях.

На рис.3.58 представлена принципиальная схема гидрометаллургической переработки золотых и серебряных руд методом тиокарбамидного выщелачивания. Схема состоит из следующих основных технологических операций.

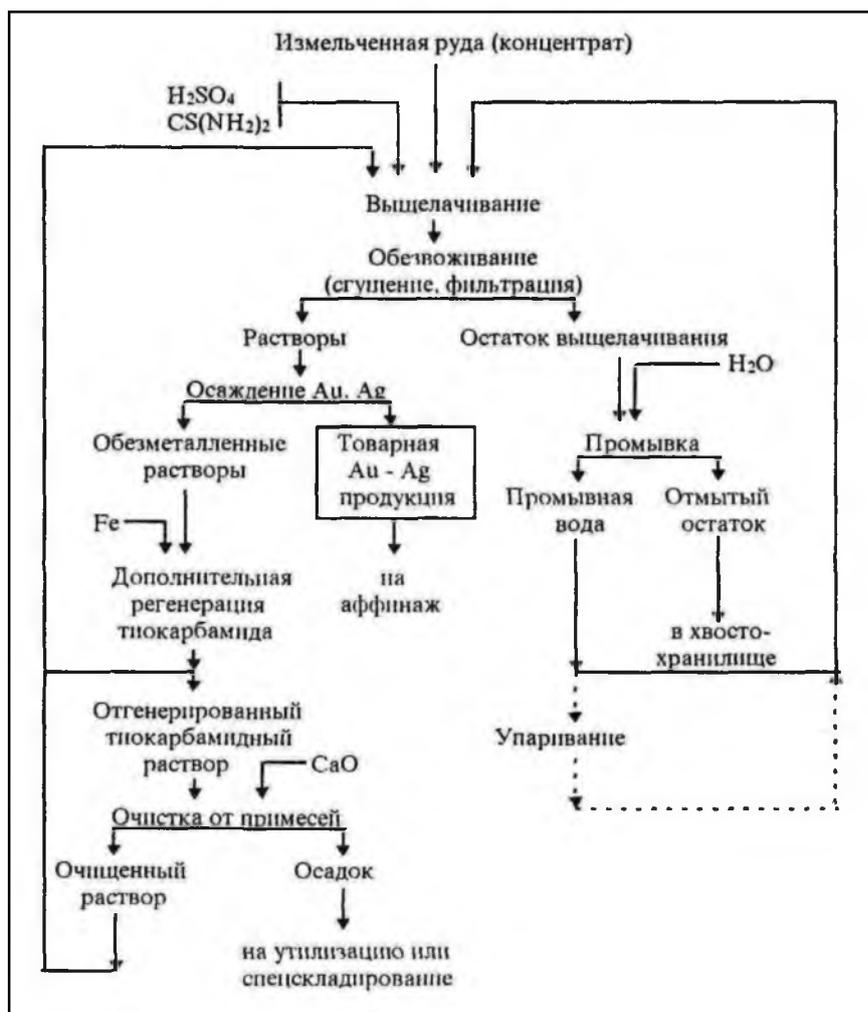


Рис.3.58. Принципиальная схема гидрометаллургической переработки золотых и серебряных руд методом тиокарбамидного выщелачивания

1. Выщелачивание золота и серебра отрегенированными и доукрепленными до необходимой концентрации Thio растворами тиокарбамида.
2. Отделение продуктивных растворов от твердой фазы пульпы фильтрацией или сгущением с промывкой осадков.
3. Выделение золота и серебра из продуктивных растворов.
4. Обработка маточных растворов с целью регенерации $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и очистки растворов от примесей.

Выщелачивание золота рекомендуется проводить при температуре $20 - 25^\circ\text{C}$ в кислой среде с $\text{pH}=2-4$, в присутствии окислителя $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($3,0$ г/л). Концентрация Thio в растворе не должна превышать $3-4$ г/л.

Выщелачивание серебра рекомендуется проводить растворами тиокарбамида с концентрацией Thio 5-6 г/л без применения солей железа. В качестве окислителя рекомендуется использовать формамидиндисульфид (дисульфид, Dithio, C₂S₂N₄H₆) в количестве, соответствующем соотношению Thio: Dithio =4:1. При наличии в рудах сульфидных форм серебра выщелачивание серебра целесообразно вести при температуре 30-40⁰С растворами тиокарбамида с концентрацией Thio 60-80 г/л без применения окислителя.

В табл.3.34 приведены сравнительные данные по выщелачиванию золота из различных руд с использованием NaCN и Thio. Постоянные условия выщелачивания: температура 20 - 25⁰С, продолжительность 6 ч, Ж:Т = 2:1; исходная концентрация NaCN - 2500 мг/л; состав тиокарбамидных растворов, г/л: Thio -20; Fe₂(SO₄)₃ - 3,0; H₂SO₄ – 5,0.

Таблица 3.34

Сравнительные результаты по выщелачиванию золота цианидными и тиокарбамидными растворами

Исходный материал для выщелачивания	Извлечение золота, %	
	Цианирование	Тиокарбамидное выщелачивание
Руда №1 с исходным содержанием Au 12,9 г/т	93-97	87-96
Руда №2 с исходным содержанием Au 2,3 г/т	80-85	75-78
Руда №1 с добавкой борнит – халькозинового концентрата	50-60	87-91
Руда №2 с добавкой борнит – халькозинового концентрата	17-22	65-74
Руда №1 с добавкой антимонита	0	75-79
Руда №2 с добавкой реальгар - аурипигмента	22-43	65-70
Руда №1 с добавкой активированного угля	0	0

Как следует из данных табл.3.34, процесс тиокарбамидного выщелачивания, обеспечивая примерно одинаковые с цианированием показатели извлечения золота из простых кварцевых руд, менее чувствителен к примесям (медь, сурьма, мышьяк), что позволяет рассматривать его в качестве одного из возможных вариантов гидрометаллургической переработки золотосодержащих руд.

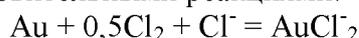
Промышленный опыт использования тиокарбамидного выщелачивания имеется на заводе «Хиллгроув» (Австралия), перерабатывающий концентрат на основе стибнита. Золото в составе концентрата находится в металлическом виде (30-40 г/т) и не входит в решётку сульфидных минералов. Продолжительность выщелачивания 15 мин, золото из раствора извлекают активированным углём. Тиокарбамидный раствор возвращают в процесс после корректировки ОВП перекисью водорода. Производительность установки 1т концентрата в час.

В Китае процесс тиокарбамидного выщелачивания золота используют при переработке углеродсодержащих концентратов, а во Франции – из огарков обжига цинковых концентратов.

Отмечено падение интереса к тиокарбамидному выщелачиванию золота главным образом из-за токсичности этого реагента его высокой цены.

3.9.3. Хлоридное выщелачивание золота и серебра (хлоринация)

Выщелачивание золота с применением хлорсодержащих растворителей описывается следующими окислительно-восстановительными реакциями:



Кинетическое уравнение реакции характеризуется видом

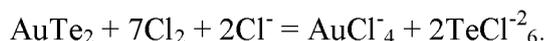
$$\lg K = - 1,09 - 1580/T.$$

Энергия активации равна 30,3 кДж/г-ат, реакция имеет первый порядок по начальной концентрации хлора и протекает в диффузионном режиме. Далее растворение золота протекает с образованием



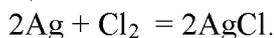
Реакция протекает в присутствии HCl.

Из теллуридов золото выщелачивается по следующему окислительно-восстановительному уравнению с участием HCl



Энергия активации равна 20,3 кДж/г-ат, процесс определяется диффузией, при малой кислотности образуется TeO_2 .

Выщелачивание серебра с применением хлорсодержащих растворителей описывается следующими окислительно-восстановительными реакциями:



Энергия активации равна 9,5 кДж/г-ат, процесс определяется диффузией ионов Ag^+ через плёнку AgCl. Далее хлорид серебра переходит в растворимый дихлорид по реакции:



Реакция протекает в присутствии $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$. Энергия активации реакции равна 18,4 кДж/г-ат. Лимитирующей стадией процесса является диффузия AgCl_2^- в объём раствора.

Возможность использования хлоридного выщелачивания определяется рядом преимуществ перед цианированием:

- растворимость, а значит, и концентрация окислителя (хлора) в водных растворах значительно выше, чем у кислорода, что определяет высокую скорость процесса (рис.3.59);

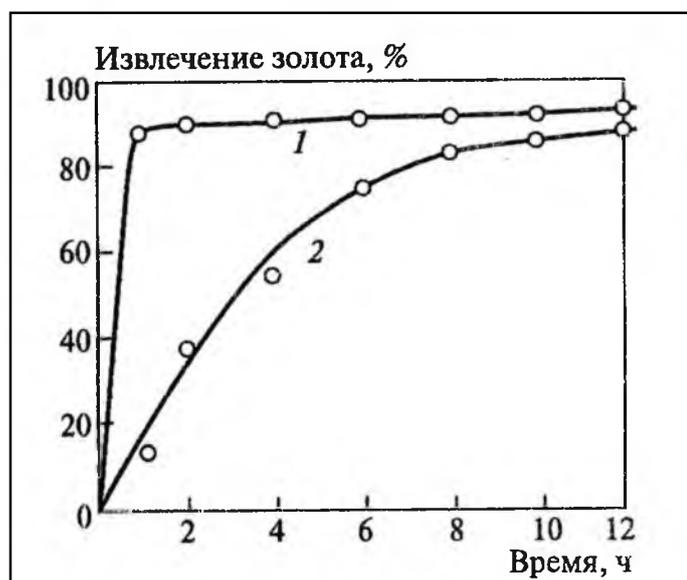


Рис.3.59. Сравнительные данные по скорости растворения золота из окисленной руды при хлоридном (1) и цианидном (2) выщелачивании

- хлоринация может быть применена к переработке ряда упорных для цианирования руд и концентратов, в том числе углистых, теллуристых, мышьяковистых и других;
- золото в результате выщелачивания образует хлоркомплексы, что обуславливает лёгкость его выделения из раствора;
- в раствор вместе с золотом переходят платина и палладий.

Рассмотрим несколько примеров использования процесса хлоринации золота в промышленности. Вообще, метод выщелачивания золота с использованием хлора использовался в промышленной практике задолго до цианирования. Газообразный хлор был открыт в 1774 году, а уже в 1848 году Платтнер предложил перерабатывать богатые мышьяксодержащие отвалы, сначала проводя обжиг, а затем пропуская хлор через слой измельчённого огарка с образованием хлорида золота, растворённого в воде. Из продуктивных растворов золото выделяли на угле или осаждали с помощью сульфата железа или сероводорода. Начиная середины 1860-х годов, хлоринацию применяли как основной метод гидрометаллургической переработки золотосодержащих руд в различной модификации: с использованием газообразного хлора, белильной извести и серной кислоты, а также смеси на основе $\text{KMnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

На заводе «Консолидэйтед Мерчисон» (ЮАР) хлоринацию используют для переработки сурьмянистых концентратов. Из концентратов, содержащих 85 г/т Au и 9,9% Sb,

гидрохлорированием извлекают 80 % золота. Сурьму из раствора выделяют гидролизом, а золото – угольной сорбцией.

На заводе «Карлин Гоулд» (США) для переработки 500 т углистой руды в сутки применяют двухстадийный процесс (рис.3.60).

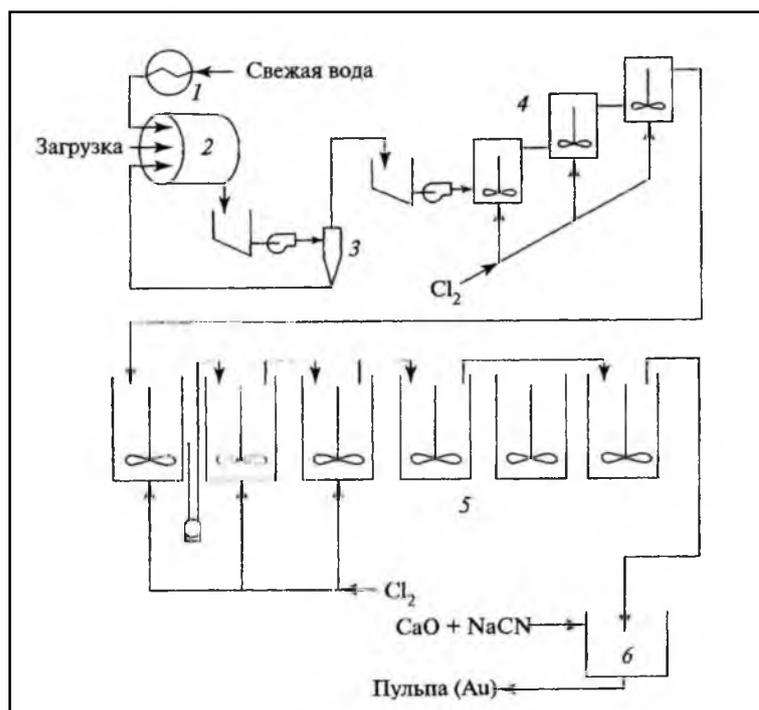


Рис.3.60. Схема отделения хлоринации на заводе «Карлин Гоулд» (США):

1 – теплообменник; 2 – шаровая мельница; 3 – циклон; 4 – реакторы первого отделения «мгновенной» хлоринации; 5 – реакторы второго отделения хлоринации; 6 – первый агитатор в отделении цианирования.

Эта технология использует реакторы, которые обеспечивают высокую степень диспергирования хлора в пульпе и его полную усвояемость раствором. Газообразный хлор добавляют в течение короткого промежутка времени (15 мин) в небольшие по объёму ёмкости, а образующиеся гипохлоритные соединения «работают» в основной части окислительного цикла.

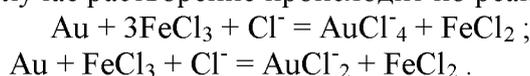
Горным бюро США проведены сравнительные испытания различных вариантов технологии хлорного окисления углистых и сульфидных золотосодержащих руд газообразным хлором в присутствии активированного угля. Процесс назван CICL («Carbon in Chlorine Leaching»). На примере двух проб углеродсодержащих руд установлено, что извлечение золота по методу CICL составило 90 и 92%, а по цианидной технологии 6 и 46% соответственно.

Описан опыт скважинного подземного выщелачивания (ПВ) золота с использованием хлоринации. Первоначально проводили закисление рудного пласта сернокислым раствором (27-30 г/л H_2SO_4) с целью удаления депрессантов – железа, меди, цинка, алюминия и др. Для выщелачивания золота использовали раствор состава, г/л: $NaCl$ – 30; $NaClO$ – от 8 – 16 (по активному хлору). Выщелачивание золота протекает по реакции



Присутствие в растворе $NaCl$ позволяет стабилизировать состояние золота в растворе благодаря образованию комплексного аниона $AuCl_4^-$. При выщелачивании золота рекомендовано поддерживать ОВП не менее 900 мВ, pH = 2-7. Наиболее высокое извлечение золота наблюдается в кислой области pH, однако при этом происходит интенсивное разрушение гипохлорита с выделением хлора. В результате опытов достигнуты следующие результаты: участок №1 – извлечение золота 70% при концентрации золота в продуктивном растворе 10-75 мг/л; участок №2 – извлечение золота 65% при концентрации золота в продуктивном растворе 0,5 – 3,0 мг/л.

В качестве хлорсодержащих реагентов для выщелачивания золота может быть использован и хлорид железа (+3). В этом случае растворение происходит по реакциям:

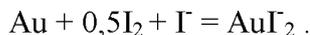


Параметры процесса выщелачивания: измельчение руды (концентрата) до $-0,125 - 0,175$ мм; температура $35-40^{\circ}\text{C}$; давление – атмосферное; время выщелачивания 2-6 ч.

Процесс применим к окисленным рудам россыпных месторождений, содержащим тонкодисперсное золото; к окисленным рудам с повышенным содержанием тяжёлых металлов; к углеродистым и «кислым» рудам, а также к различным концентратам.

3.9.4. Йодное выщелачивание золота

Выщелачивание золота в йод – йодидной системе протекает по следующему окислительно – восстановительному уравнению реакции:



На рис.3.61 приведены кинетические зависимости извлечения золота при различных молярных отношениях концентраций $[\text{I}_2] / [\Gamma]$.



Рис.3.61. Кинетика растворения золота при различных молярных отношениях концентраций $[\text{I}_2] / [\Gamma]$ в растворе:

1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,5; 5 – 0,7

Наиболее высокая скорость реакции выщелачивания наблюдается при молярном отношении $[\text{I}_2]/[\Gamma]$ в растворе, равном 0,01. При значении отношения, равном 0,7 извлечение падает, что связано с образованием на поверхности золотины плёнки нерастворимого моновалентного йодида золота.

Результаты по влиянию pH среды на кинетику растворения золота приведены на рис.3.62.

В качестве растворителя использовали йодидный раствор с соотношением $[\text{I}_2]/[\Gamma] = 0,1$. Наибольшая скорость растворения золота достигается при $\text{pH} = 8$. Снижение скорости растворения золота в области $\text{pH} = 0-2$ связано с окислением йодида кислородом воздуха по реакции

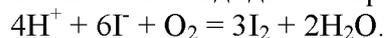




Рис.3.62. Кинетика йодидного растворения золота при рН:
1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 8; 5 – 11.

На рис.3.63 приведена принципиальная технологическая схема переработки золотосодержащего сырья с использованием йодидного растворителя.

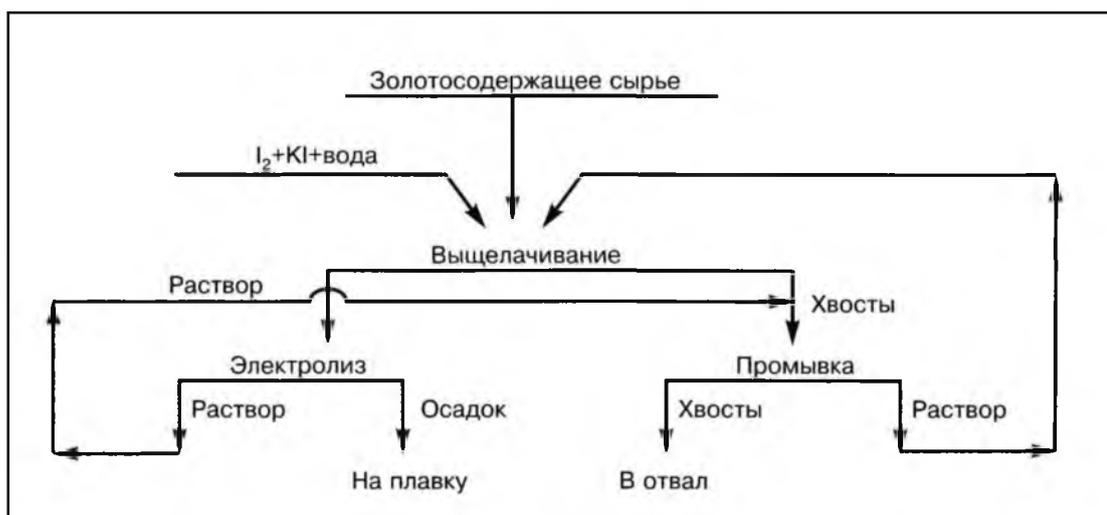
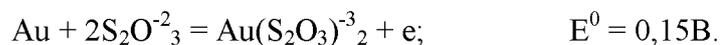


Рис.3.63. Принципиальная технологическая схема переработки золотосодержащего сырья с использованием йодидного растворителя.

К преимуществам использования йодидов при выщелачивании золота является высокая скорость растворения и малотоксичность применяемого реагента; к недостаткам – его дороговизна. Примеров использования йодидного выщелачивания золота в литературе не найдено.

3.9.5. Тиосульфатное выщелачивание золота

Растворение золота в растворе тиосульфата можно представить следующей электрохимической реакцией:



На рис.3.64 представлено строение тиосульфатных комплексов золота и серебра.

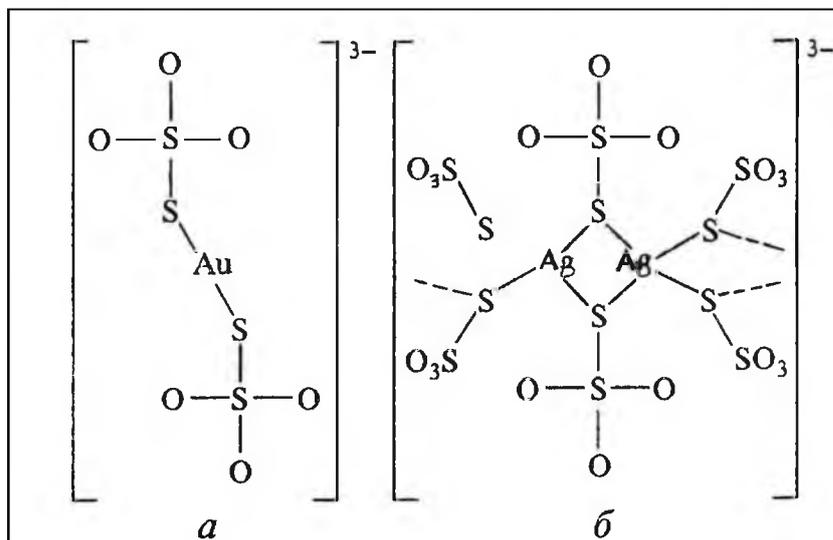


Рис.3.64. Строение тиосульфатных комплексов золота (а) и серебра (б).

Так как для растворённого кислорода в щелочной среде $E^0 = 0,4В$, он может окислять золото до тиосульфатного комплекса. Однако в реальных условиях эта реакция протекает слабо.

Установлено, что для получения приемлемой скорости растворения золота в растворе должны присутствовать тиосульфат, аммиак и медь (+2). Схема растворения золота в таком растворе представлена на рис.3.65.

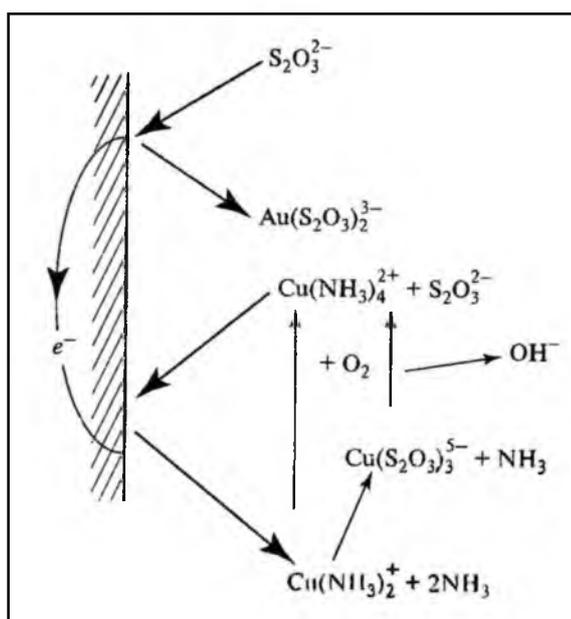


Рис.3.65. Схема электрохимически – каталитического механизма аммиачно-тиосульфатного растворения золота.

Для эффективного растворения золота должен поддерживаться ОВП = 150 – 200 мВ. Энергия активации, необходимая для растворения золота в присутствии аммиака (рН=10), избытка тиосульфата и меди (+2), составляет 15,5 кДж/моль. Значение энергии активации возрастает до 28,0 кДж/моль, если в растворе отсутствует аммиак и медь.

Существенная роль аммиака заключается в стабилизации катализатора – ионов меди (+2) и уменьшении перехода в раствор оксидов железа, силикатов, карбонатов и кремния.

Одной из проблем тиосульфатного выщелачивания золота являются высокие потери тиосульфата. Эти потери определяются неоптимальными значениями концентраций и рН, наличием некоторых примесей и бактерий, а также ультрафиолетовым облучением. Разбавленные растворы тиосульфата (менее 0,01 моль/л) разлагаются быстрее, чем концентрированные (более

0,1 моль/л), а растворы, приготовленные на основе свежеекипяченой воды, прошедшие двойную дистилляцию, проявляют высокую стабильность при условии хранения без доступа воздуха.

При изучении кинетических параметров растворения золота в тиосульфатных растворах использована методика вращающегося диска.

На рис.3.66 приведена кинетика растворения золотого и серебряного дисков (Δm – потеря массы диска). Из приведённых зависимостей видно, что растворение серебра подчиняется линейному закону (реакция нулевого порядка), то растворение золота нелинейно и характеризуется скоростью растворения в 7 раз меньшей ($3,9 \cdot 10^{-5}$ против $26,6 \cdot 10^{-5}$ моль/м²·с). Это объясняется образованием осадка серы на поверхности золотого электрода.

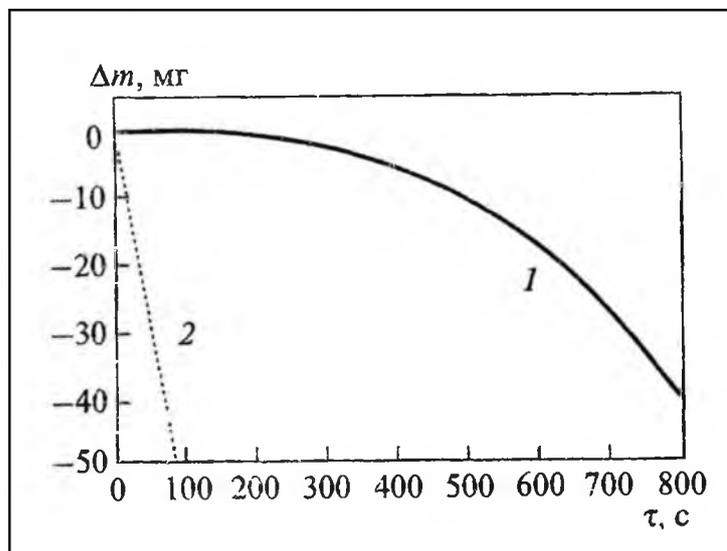


Рис.3.66. Кинетика растворения золотого (1) и серебряного (2) дисков при концентрациях: $[S_2O_3^{2-}] = 0,4M$; $[NH_3] = 0,84M$; $[Cu] = 25$ мМ

На рис.3.67 показано влияние концентраций меди и тиосульфата на скорость растворения золота. При концентрации меди менее 5 мМ скорость растворения определяется транспортной стадией – диффузией Cu^{+2} к поверхности золота, а при больших концентрациях – кинетическим режимом. При низких концентрациях тиосульфата скорость растворения золота определяется кинетическим режимом, а при высоких – диффузией Cu^{+2} .

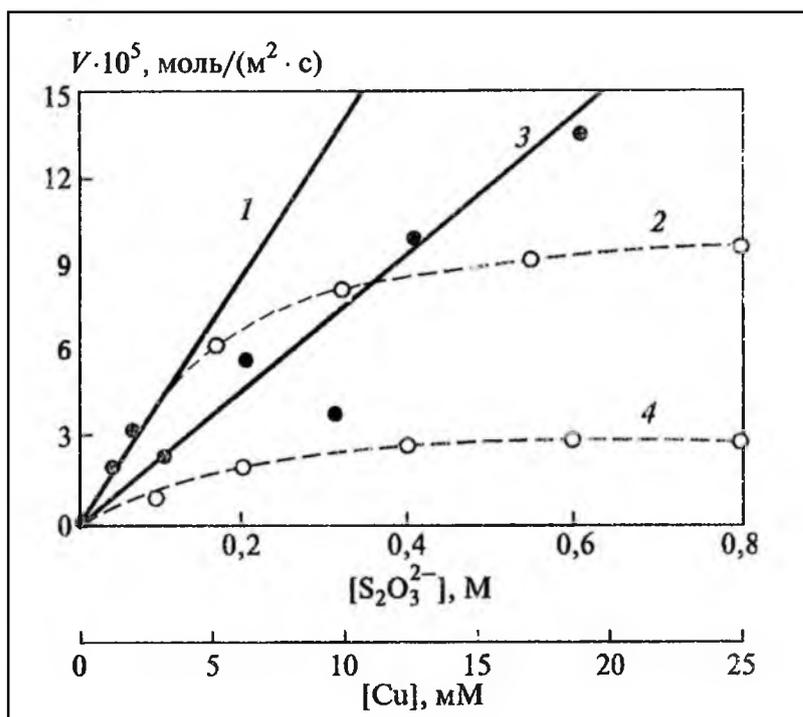


Рис.3.67. Влияние концентрации меди и тиосульфата на скорость растворения золота при концентрациях: $[S_2O_3^{2-}] = 0,4M$; $[NH_3] = 0,84M$; $[Cu] = 25 \text{ mM}$

(сплошные линии – расчёт; пунктирные линии – эксперимент; 1 и 2 – медь, 3 и 4 – тиосульфат)

Как отмечалось, концентрация аммиака влияет на устойчивость комплексов меди и, следовательно, на величину редокс - пары Cu^{+2}/Cu^+ . Это определяет скорость взаимодействия меди с тиосульфатом и в итоге скорость растворения золота (рис.3.68.)

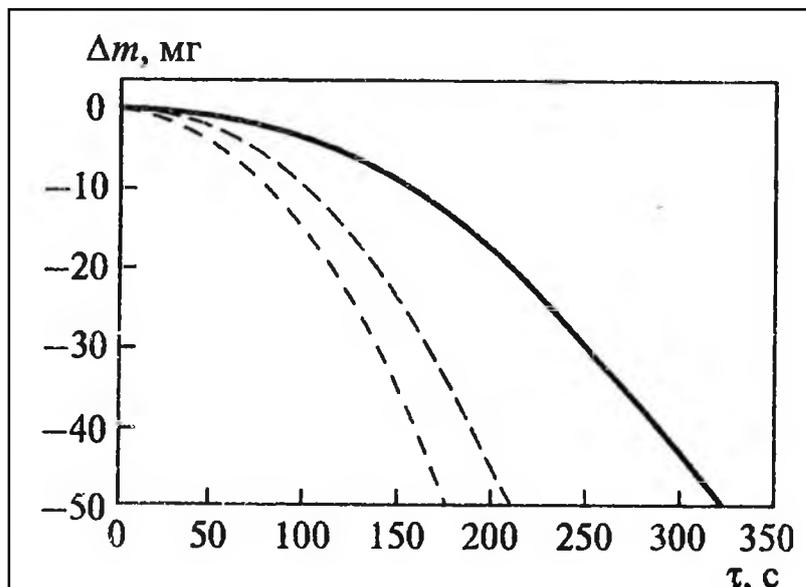


Рис.3.68. Влияние концентрации аммиака на скорость растворения золота: концентрации аммиака снизу вверх, М: 0,4; 0,84 и 1,68.

В результате экспериментов рекомендованы следующие концентрации реагентов: 0,2 М тиосульфата; 0,4 М гидроокиси аммония и 5 мМ меди для условий кучного выщелачивания. Для условий агитационного выщелачивания рекомендуются следующие концентрации: 0,4 М тиосульфата; 0,6 М гидроокиси аммония и 10 мМ меди.

В общем скорость растворения золота может быть представлена уравнением

$$V = K \cdot [Ok]^a \cdot [L]^b,$$

где V – скорость реакции; K – константа скорости; a и b – порядки реакции по окислителю (Ok) и лиганду (L) соответственно.

Рассмотрим несколько примеров аммиачно – тиосульфатного выщелачивания золота.

Технологическая схема аммиачно – тиосульфатного выщелачивания золота из медьсодержащей руды, разработанная для рудника в Ла Колорада, Мексика, представлена на рис.3.69.

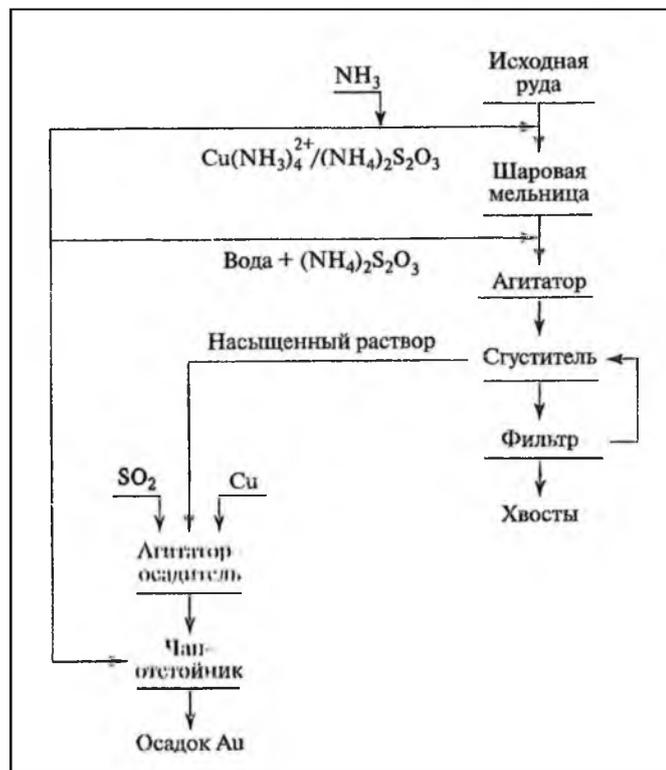


Рис.3.69. Технологическая схема аммиачно – тиосульфатного выщелачивания золота (Ла Колорада, Мексика)

При испытаниях схемы рН поддерживали на уровне 8 – 9,5, крупность измельчения руды составляла -0,074мм, содержание твёрдого в пульпе 40%, время выщелачивания 1,5 ч.

Для условий завода «Гоулдстрайк» (США), перерабатывающего руды одноимённого месторождения, разработан процесс тиосульфатного выщелачивания золота в варианте RIP («смола в пульпе»). Перед выщелачиванием руда подвергалась автоклавному окислению при 225⁰С и парциальном давлении кислорода 690 кПа. После автоклавирования пульпу охлаждали, нейтрализовали известью и выщелачивали при следующих условиях: концентрация тиосульфата – 5-6 г/л; концентрация меди – 0,03 г/л; концентрация аммония – 2 г/л; рН=7,5-8,0; температура 40-60⁰С; время сорбционного выщелачивания – 8 ч.

В табл.3.35 приведены сравнительные данные по цианидному и тиосульфатному выщелачиванию золота из руд различных участков месторождения «Гоулдстрайк».

Таблица 3.35

Сравнительные данные по цианидному и тиосульфатному выщелачиванию золота из руд различных участков месторождения «Гоулдстрайк»

Рудная зона месторождения	Содержание золота в руде, г/т	Извлечение золота, %	
		CN/CIL	S ₂ O ₃ ⁻² / RIP
Родео	9,1	78,5	87,6
Аутпост	6,3	73,4	85,7
Вест Битзе	7,2	88,2	92,2
Норт Битзе	6,7	61,8	89,5
Дип Аутпост	5,6	60,4	80,8
Скример	6,2	40,3	84,6
В среднем	6,9	67,1	86,7

Заслуживает внимания опыт кучного тиосульфатного выщелачивания золота, серебра и меди из хвостов медной обогатительной фабрики (МОФ), имеющийся в Алмалыкском ГМК (Республика Узбекистан).

Кучное выщелачивание проводили на песковой фракции хвостов (класс + 0,15 мм), содержащей: золота – 1,93 г/т; серебра – 1,98 г/т и меди 0,4%. В качестве выщелачивающего раствора использовали раствор состава, г/л: тиосульфата аммония – 30-50; аммиака - 7-10;

сульфита аммония – 5-7.

Показатели КВ определяли на опытном блоке с загрузкой хвостов 50 т и в колоннах с загрузкой 100 кг. Высота слоя хвостов 2 м. Плотность орошения 7 л/м²·ч. Из полученных данных (рис.3.70) следует, что при высоте слоя 2 м основное количество металлов переходит в раствор в течение 10 суток орошения. Извлечение за этот период составило: золота – 65%, серебра – 28% и меди – 16%.

Уменьшение высоты слоя до 1 м позволило получить прирост извлечения за аналогичный период выщелачивания по меди на 4%, по серебру – на 22%. Для золота прирост извлечения не наблюдался.

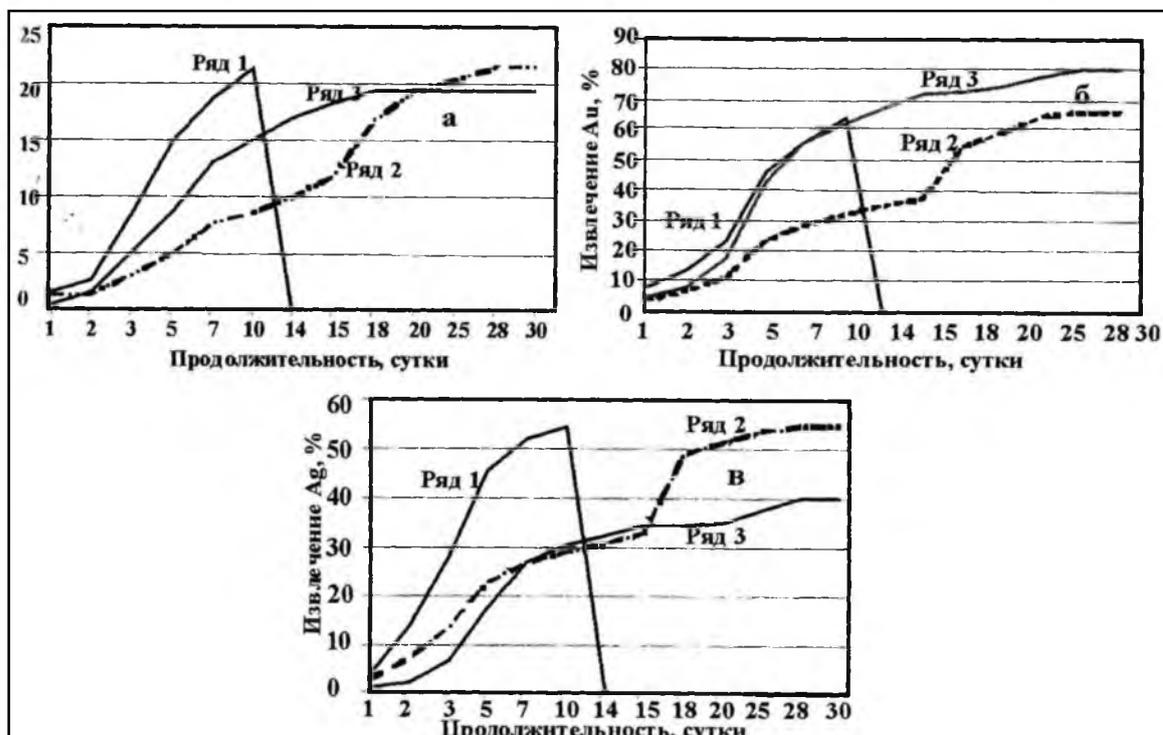


Рис.3.70. Динамика извлечения меди, золота и серебра при последовательном КВ слоя хвостов МОФ высотой 1 м (ряд1) и 2 м (ряд2) в сравнении с прямым выщелачиванием слоя высотой 2 м (ряд3).

Преимущества тиосульфатного выщелачивания:

- малотоксичность и меньшее воздействие на окружающую среду;
- высокая скорость растворения золота;
- дешевизна и доступность растворителя.

К недостаткам тиосульфатного выщелачивания относятся:

- образование в растворах политионатов, сульфитов и сульфатов;
- образование осадков элементарной серы и сульфидов;
- необходимость использования токсичного аммиака (ПДК 14 мг/м³).

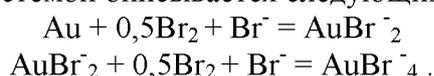
9.6. Бромидное выщелачивание золота

Растворение металлического золота бромидами известно с 1891 г. Однако до настоящего времени метод не нашёл применения в промышленности, главным образом из-за дороговизны растворителя.

В последнее время интерес исследователей к бромидному выщелачиванию золота возрос из – за низкой токсичности растворителя и возможности применения его при подземном выщелачивании золота.

Предложено для выщелачивания золота использовать систему, состоящую из $\text{Br}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ с рН 1,3 -2,0 и ОВП = 1089-1099.

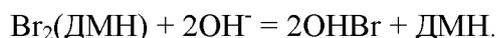
Выщелачивание золота такой системой описывается следующими уравнениями:



При выщелачивании золота и серебра из руды месторождения Кортес (США) с помощью такой системы удалось извлечь в раствор 57% Au и 13% Ag.

Корпорацией «Грейт Лейкс Кемикал» (США) разработан процесс извлечения золота с помощью соединения брома, получившего наименование гидантион. При использовании только гидантиона или в комбинации с ионом бромида гидантионовые продукты могут окислять золото до растворимых соединений.

Дибромдиметилгидантион в воде диссоциирует с получением бромноватистой кислоты и диметилгидантиона (ДМН):



Бромноватистая кислота в присутствии бромид-ионов окисляет золото до трибромидов золота:



Трибромид золота в дальнейшем комплексуется с бромид-ионом с образованием тетрабромидов золота:



Диметилгидантион – нетоксичная, биологически разлагающаяся молекула, которая представляет небольшую опасность или не приносит вреда окружающей среде.

Список использованной литературы

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: - В 2-х томах. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999.
2. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: - В 2-х томах. – Москва: МИСИС, Руда и металлы, 2005.
3. Меретуков М.А. Золото (химия-минералогия-металлургия). – Москва: Руда и металлы, 2008.
4. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.В. Металлургия благородных металлов. – Москва: Металлургия, 1987.
5. Зырянов М.Н., Леонов С.Б. Хлоридная металлургия золота. – Москва: СП «Интермет инжиниринг», 1997.
6. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Ташкент: Фан, 2009.
7. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. – Ташкент: Фан, 2005.
8. Лодейщиков В.В. Возможности и перспективы промышленного использования нецианистых растворителей золота и серебра // Горный журнал. – 2005. - № 8. – С.80-82.
9. Воробьев А.Е., Чекушина Т.В. Опыт скважинного подземного выщелачивания золота в России // Горный журнал. – 1999. - № 5. – С.55-56.
10. Крылова Г.С., Седельникова Г.В. Применение йодных растворителей золота взамен цианидов // Горный журнал. – 2003. - № 12. – С.46-48.
11. Лукомская Г.А., Санакулов К., Варавин А.А., Филиппович В.Г. Закономерности кучного тиосульфатного выщелачивания меди, золота и серебра из хвостов обогащения медной руды // Горный вестник Узбекистана. – 2003. - № 4. – С. 7-9.
12. Меретуков М.А. Оценка нецианистых растворителей золота // Цветные металлы. – 2007. - № 2. – С.74- 78.
13. Меретуков М.А. Хлоридная гидрометаллургия золота // Цветные металлы. – 2005. - № 12. – С.54- 60.

3.10. Аппаратурное оформление процессов выщелачивания

3.10.1. Реакторы с механическим перемешиванием

Реакторы с механическим перемешиванием (контактные чаны) – распространенный тип аппаратуры для выщелачивания металлов из руд, в том числе с применением окислительно-восстановительных процессов. Особенно эффективно применение этих реакторов, когда лимитирующей стадией процесса выщелачивания является внешняя диффузия. Для внешней диффузии определяющим признаком является зависимость скорости выщелачивания от скорости движения жидкости, содержащей окислитель или восстановитель, относительно поверхности выщелачиваемого материала. Закономерность процесса выщелачивания в этом случае выражается первым законом Фика:

$$j = D(C_0 - C_1)/\delta, \text{ где}$$

j – поток диффузии реагента через слой раствора, примыкающего к твердой фазе (внешний диффузионный слой);

D – коэффициент диффузии реагента в растворе;

δ – толщина эффективного диффузионного слоя;

$(C_0 - C_1)$ – градиент концентрации выщелачивающего реагента.

Увеличение относительной скорости жидкости с растворенной в ней окислителем или восстановителем приводит к уменьшению толщины эффективного диффузионного слоя и, следовательно, к увеличению скорости выщелачивания.

Схема реактора с механическим перемешиванием пульпы пропеллерной мешалкой представлена на рис.3.71.

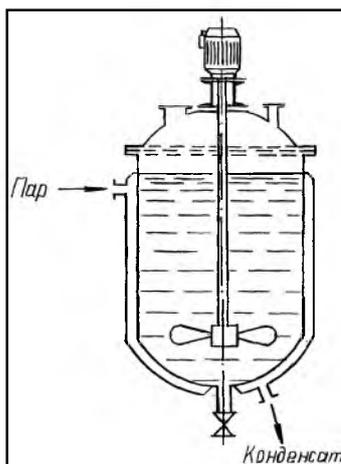


Рис.3.71. Схема реактора с механическим перемешиванием пропеллерной мешалкой.

Реактор представляет собой аппарат цилиндрической формы с коническим или полукруглым дном. Изготавливаются реакторы из обычной или нержавеющей стали, иногда из дерева (на некоторых американских заводах). В случае необходимости аппараты гуммируются, футеруются диабазовой плиткой или кислотоупорным кирпичом. Для нагревания пульпы реактор может быть снабжен внешним теплообменником. Часто с целью нагревания пульпы в реактор подается острый пар. Реактор снабжен несколькими отверстиями. Верхние отверстия служат для подачи исходной пульпы, реагента для выщелачивания, окислителя или восстановителя. Через нижние отверстия осуществляют слив или перелив пульпы в последующий реактор. На рис.3.72 показаны различные способы соединения реакторов с мешалками в батарее (каскады).

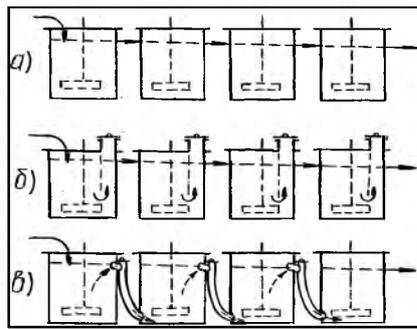


Рис.3.72. Способы соединения реакторов с мешалками в батарее (каскады).
 (а) - соединение реакторов с верхним перетоком пульпы;
 (б) - соединение реакторов с нижним перетоком пульпы;
 (в) - соединение реакторов наружными Г-образными формами перетоков пульпы.

При верхних перетоках (рис.3.72,а) увеличивается вероятность проскока непрореагировавших частиц сырья. Этому можно избежать устройством в аппаратах карманов с нижним перетоком для пульпы (рис.3.72,б). В результате этого пульпа до перетока в следующий аппарат направляется с поверхности в нижнюю часть реактора, что увеличивает продолжительность пребывания частиц в реакционной системе. Однако, вследствие того, что пульпа в кармане не перемешивается, в нижней его части происходит осаждение частиц и их затвердевание. В выносных (наружных) перетоках Г-образной формы направление течения пульпы совпадает с направлением силы тяжести (рис.3.72,в), что уменьшает возможность осаждения в перетоке твердых частиц.

Для перемешивания пульпы в реакторе применяют мешалки, конструкции которых приведены на рис.3.73, 3.74,3.75.Выбор типа мешалки осуществляют исходя из вязкости пульпы и ее объема (рис.3.76). Мешалку укрепляют на валу. Приводом вала служит электродвигатель, который монтируется на ферме или на двух швеллерах на крышке реактора. Техническая характеристика реакторов с механическим перемешиванием приведена в табл.3.36.

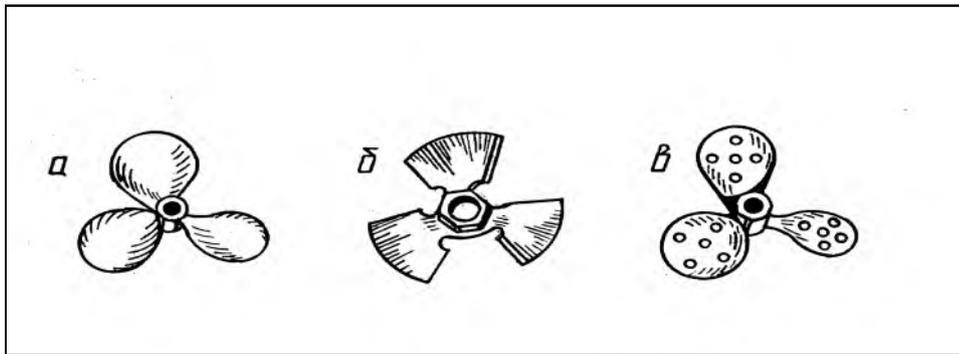


Рис.3.73. Конфигурации пропеллерных мешалок: а) стандартное решение; б) альтернативное решение; в) пропеллер с отверстиями в лопастях.

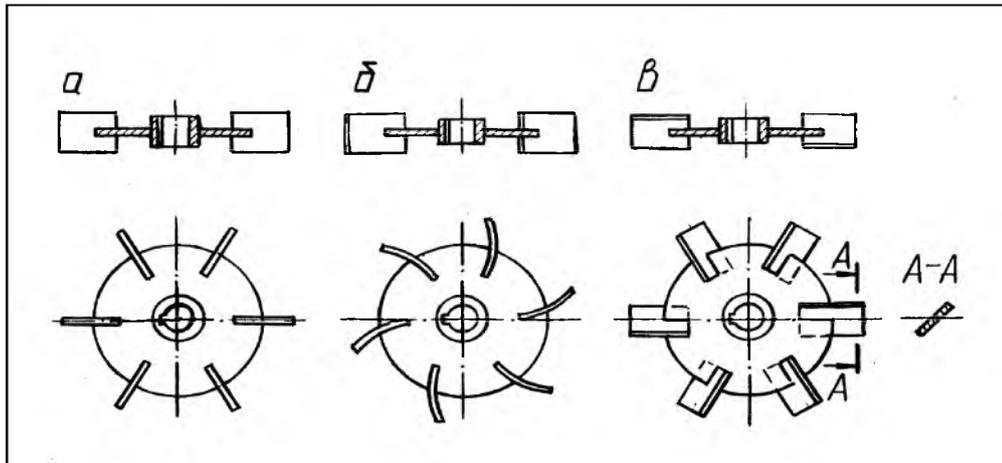


Рис.3.74. Типы турбинных открытых мешалок: а) с прямыми лопатками; б) с загнутыми лопатками; в) с наклонными лопатками.

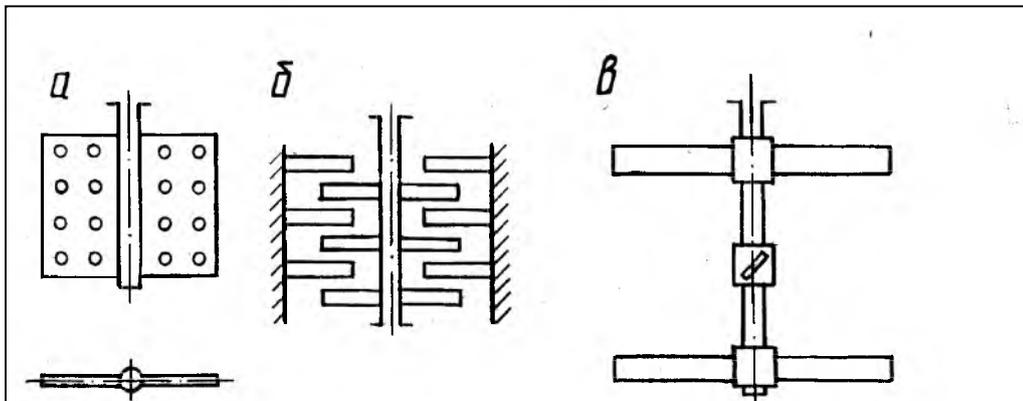


Рис.3.75. Типы лопастных мешалок: а) мешалка с высокими лопастями; б) мешалка с несколькими лопастями на одном валу в реакторе с радиальными отражательными перегородками; в) мешалка со скрещенными лопастями.

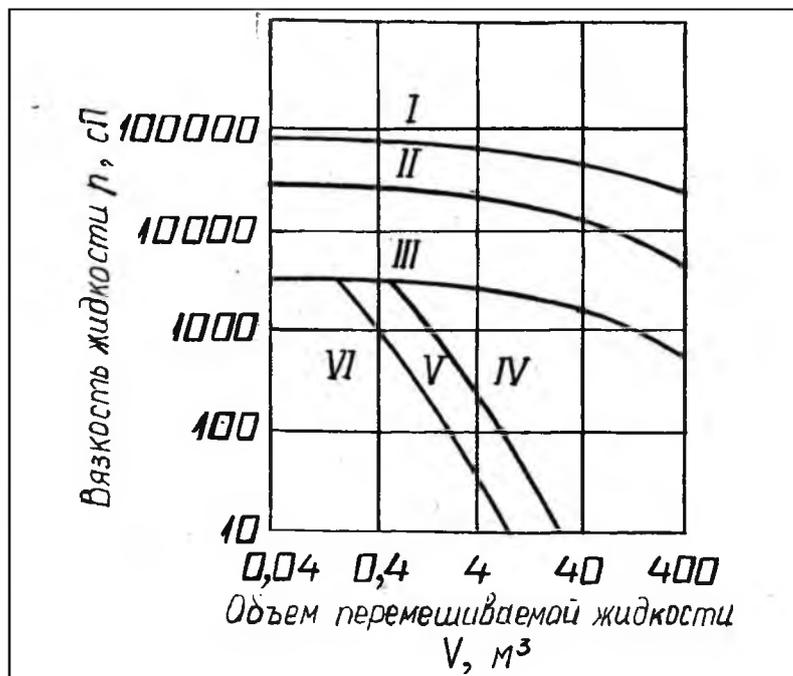


Рис.3.76. График, иллюстрирующий выбор пропеллерных, турбинных и лопастных мешалок. I –лопастная модифицированная мешалка; II- лопастная мешалка; III- турбинная мешалка; IV- пропеллерная мешалка, 420 об/мин; V – пропеллерная мешалка, 1150об/мин; VI- пропеллерная мешалка, 1750об/мин

Таблица 3.36

Техническая характеристика реакторов с механическим перемешиванием

Внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м ³	Потребляемая мощность, кВт	Скорость вращения мешалки, об/мин
диаметр	высота			
1000	1000	0,58	1,0	530
1200	1200	1,06	1,7	365
1500	1500	2,19	2,8	320
2000	2000	5,46	4,5	230
2500	2500	11,00	4,5	230
3000	3000	19,40	7,0	170
3500	3500	31,20	7,0	170
4000	4000	46,60	10,0	145

Следующим шагом в разработке реакторов с механическим перемешиванием является создание мощных однобаковых многомешальных аппаратов. Однобаковые многомешальные реакторы бывают различной конструкции и объема, с различными мешалками, а также с перегородками, разделяющими аппараты на 4-10 секций. Несекционные реакторы имеют объем не более 100 м³. Пропеллерные мешалки обеспечивают местную, а лопастные и турбинные – интенсивную замкнутую циркуляцию во всем объеме пульпы. Простейший однобаковый реактор – несекционированный аппарат с четырьмя пропеллерными мешалками, расположенными в диффузорах (рис.3.77,а). Секционированные цилиндрические реакторы обычно разделяются перегородками на четыре секции с нижними и верхними перетоками для пульпы. Исходные реагенты подают в первую секцию сверху; во вторую секцию пульпа переходит по нижнему перетоку и т.д. Из последней секции пульпу отводят через верхний переток погружным насосом на циркуляцию и фильтрацию.

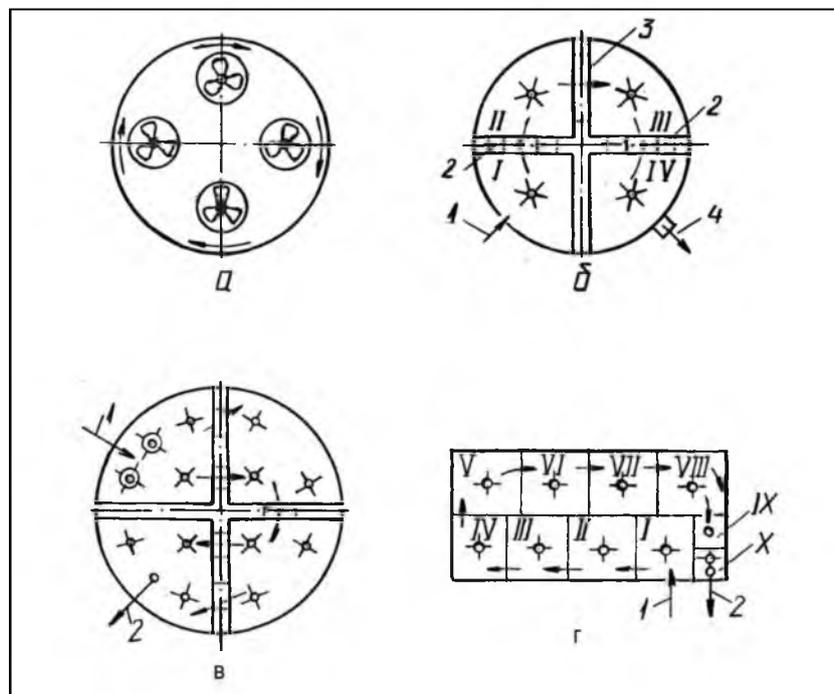


Рис.3.77 Однобаковые многомешальные экстракторы: а) цилиндрический экстрактор с 4-мя пропеллерными мешалками в диффузорах; б) цилиндрический экстрактор с 4-мя секциями; в) цилиндрический 4-х секционный экстрактор с рабочим объемом 440 м^3 (1-подача руды, 2-отвод пульпы); г) прямоугольный 10-ти секционный экстрактор с рабочим объемом 730 м^3 .

В перегородке, разделяющей первую и четвертую секции, перетока нет. Если в каждой секции установлена одна мешалка (рис.3.77,б), то объем и производительность секционированного реактора почти такие же, как несекционированного, вследствие ограниченности зоны действия мешалок. Увеличить емкость цилиндрического секционированного аппарата до $400\text{-}500\text{ м}^3$ можно, расположив в каждой секции по 3-4 мешалки (рис.3.77,в). Прямоугольный секционированный реактор с 8 основными и 2 вспомогательными секциями имеет рабочую емкость 720 м^3 (рис.3.77,г). В перегородках, разделяющих отдельные секции, расположены чередующиеся нижние и верхние перетоки, так что пульпа совершает зигзагообразный путь. Сырье, реагенты, раствор разбавления и циркулирующую пульпу подают в первую секцию. Из двух последних вспомогательных секций отводят полученную пульпу на рециркуляцию и на фильтрацию.

В заключении раздела приведем несколько примеров использования реакторов с механическим перемешиванием для окислительно-восстановительных процессов выщелачивания металлов из руд.

На американском заводе «Керр-Мак-Ги» выщелачивание урана производят в 14 стальных гуммированных чанах диаметром 4м и высотой 4,2 м, оборудованных мешалками турбинного типа и установленных по самотечной схеме. Окислитель – хлорат натрия, продолжительность выщелачивания 4ч, температура 80°C , $\text{pH} = 0,8\text{-}1$, ОВП = $430\text{-}440\text{ мВ}$.

На гидрометаллургическом заводе Целинного ГХК (Казахстан) производили выщелачивание урана из низкосортных фосфоритов в однобаковом (400 м^3) четырехсекционном реакторе. В каждой секции было установлено по 3 мешалки. Пульпа из четвертой секции погружным насосом перекачивалась на циркуляцию и фильтрацию. Режим выщелачивания: Т:Ж=1:2,5, температура $80\text{-}85^{\circ}\text{C}$, время 5-6ч, циркуляционная нагрузка 500%, концентрация свободной серной кислоты 40-60 г/л. В качестве окислителя вначале использовали пиролюзит в сочетании с ионами железа (+3), затем – только ионы трехвалентного железа.

На заводе «Сплит-Рок» выщелачивание осуществляют в цепочке из 11 деревянных чанов, каждый из которых оборудован четырехлопастной мешалкой. Диаметр первых 9 чанов 4,8 м, последних двух – 6м, высота всех чанов 4,8 м. Кислота и пар подаются в первые три чана, окислитель – пиролюзит – в третий чан. Продолжительность выщелачивания 14 ч, ОВП = 500 мВ , $\text{pH} = 1,1\text{-}1,3$. При исходном содержании урана 0,2% извлечение его в раствор составляет 94%, расход серной кислоты 31 кг/т, пиролюзита 3,6 кг/т руды.

Окислительное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов азотной кислотой проводили на опытном заводе Иргриедмета (Россия). Выщелачивание проводили в каскаде из 4 титановых реакторов, снабженных роторными мешалками. Режим выщелачивания: температура 40-80⁰С, концентрация азотной кислоты 20-100 г/л, время 2-6ч.

3.10.2. Реакторы с воздушным перемешиванием (пачуки)

Реакторы с воздушным перемешиванием (пачуки) – также весьма распространенная аппаратура для выщелачивания металлов из руд. Применение этих аппаратов, также как и реакторов с мешалками, эффективно тогда, когда лимитирующей стадией процесса выщелачивания является внешняя диффузия. При этом в пачуках лучше, чем в других аппаратах поддерживается взвешенное состояние твердых частиц, следовательно, создается наибольшая поверхность соприкосновения фаз.

Промышленная практика показала, что при выщелачивании металлов из руд перемешивание пульпы с помощью воздуха обходится дешевле, чем механическое перемешивание. Кроме того, пачуки проще в изготовлении и обслуживании. Особенно эффективно использование пачуков в окислительно-восстановительных процессах выщелачивания, так как воздух обеспечивает не только перемешивание пульпы, но и играет роль окислителя. Для выщелачивания густых и вязких пульп преимущество пачука становится еще более очевидным.

Поэтому пачуки нашли широкое применение в промышленной практике выщелачивания металлов (в частности, золота, цинка и урана) из вязких и густых пульп совместно с сорбцией металлов, т.н. сорбционное выщелачивание.

Пачук представляет собой цилиндрический аппарат с коническим днищем (рис.3.78 и рис.3.79). Конусная форма днища (45-60⁰) обеспечивает скольжение твердых частиц по стенкам аппарата и исключает забивание его песковой фракцией пульпы.

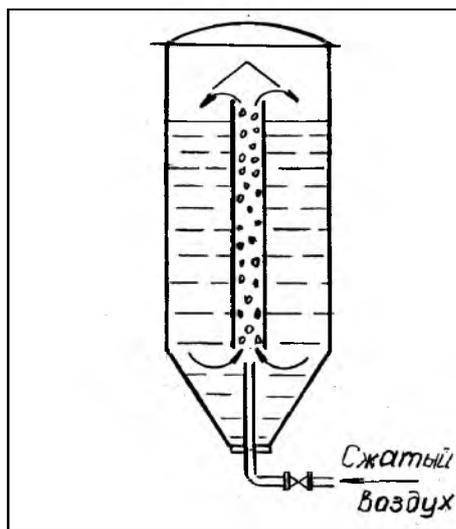


Рис.3.78. Схема пачука.

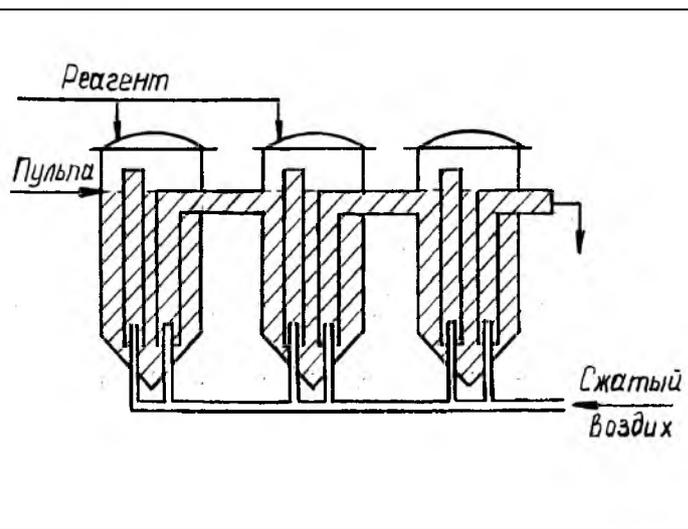


Рис.3.79. Каскад выщелачивания из 3-х пачуков.

Высота пачуков, как правило, в 2-3 раза превышает их диаметр. В центре пачука укрепляется аэролифтная труба (циркулятор), диаметр которой в 5-10 раз меньше диаметра аппарата. Верхний конец циркулятора находится на уровне зеркала пульпы. Нижний конец аэролифтной трубы на 0,2-0,5 м не доходит до днища аппарата. Снизу в аэролифтную трубу подается сжатый воздух, который интенсивно перемешивает пульпу и аэрирует ее. Плотность образующейся в аэролифтной трубе пульпо-воздушной смеси значительно меньше плотности исходной, неаэрированной пульпы, поэтому пульпо-воздушная смесь устремляется вверх и свободно перетекает через верхний конец трубы в аппарат. При необходимости над циркулятором укрепляют защитный козырек. Так как диаметр пачука сравнительно невелик, то восходящие потоки пульпы обуславливают хорошее перемешивание всего содержимого аппарата. Техническая характеристика пачуков приведена в табл.3.37.

Техническая характеристика пачуков

Основные внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м ³	Диаметр циркулятора, мм	Расход воздуха на 1 м ³ пульпы (м ³ /мин)	Давление воздуха, МПа
Диаметр	Высота				
4600	11300	120	450	0,020	0,30
5500	13700	200	450	0,020	0,30
6900	15300	380	450	0,020	0,30
6850	13700	300	-	0,015	0,25
10000	14600	600	-	0,015	0,25

Приведенные ниже примеры убедительно доказывают высокие технологические возможности пачуков для выщелачивания металлов из руд.

На всех четырёх гидрометаллургических заводах и одной золотоизвлекательной фабрике Навоийского ГК (Узбекистан) пачуки используют для цианидного сорбционного выщелачивания золота. Специалистами предприятия много сделано для практического усовершенствования работы пачуков. Так, на ГМЗ-2 усовершенствовали дренажную головку пачука, системы отмывки и отделения смолы от щепы, вибрационные грохота заменили на барабанные, установили смолотовушки.

На американском заводе фирмы “ Коммонуэлс Эдисон “ пачуки используют для карбонатного выщелачивания урана из хвостов флотации. Исходная пульпа с содержанием твердого 45-50% подается на выщелачивание в каскад из 10 пачуков. Продолжительность выщелачивания в пачуках составляет 96ч. Плотность пульпы не более 58% твердого, температура 80⁰ С, окислитель- кислород воздуха, расход соды 36кг/т руды.

3.10.3. Реакторы с пневмомеханическим перемешиванием

Реакторы с пневмомеханическим перемешиванием объединяют в своей конструкции перемешивание пульпы одновременно мешалками и воздухом. Отметим, что для перемешивания системы твердое – жидкость - газ лучше использовать турбинные мешалки, так как они лучше исполняют свою роль при больших потоках газа. При этом наиболее интенсивное разрушение пузырьков газа происходит на концах лопаток, т.е. в зоне наибольшей турбулентности жидкости. Для хорошего перемешивания жидкости и газа иногда устанавливают отражательные перегородки. Они могут быть закреплены на стенке сосуда или на некотором расстоянии от нее.

Определенный практический интерес представляет диспергатор Вогельбуша. Такой аппарат эффективен для перемешивания пульпы с газом. Отличительной его особенностью является то, что мешалка имеет две полые сужающиеся к краю лопатки с отверстиями в верхней части около острых краев. Газ поступает через вал и отверстия в полых лопатках, раздробляясь на мельчайшие пузырьки при вращении мешалки. Вращение мешалки осуществляется в сторону ее острых краёв (рис.3.80).

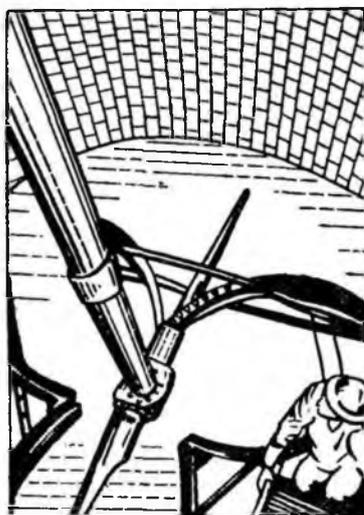


Рис.3.80. Диспергатор Вогельбуша.

Типичная конструкция реактора с мешалкой, предназначенного для работы в системе твердое-жидкость-газ, представлена на рис.3.81, а на рис.3.82 представлен аппарат с мешалкой для контактирования газа в системе твердое-жидкое с циркуляцией.

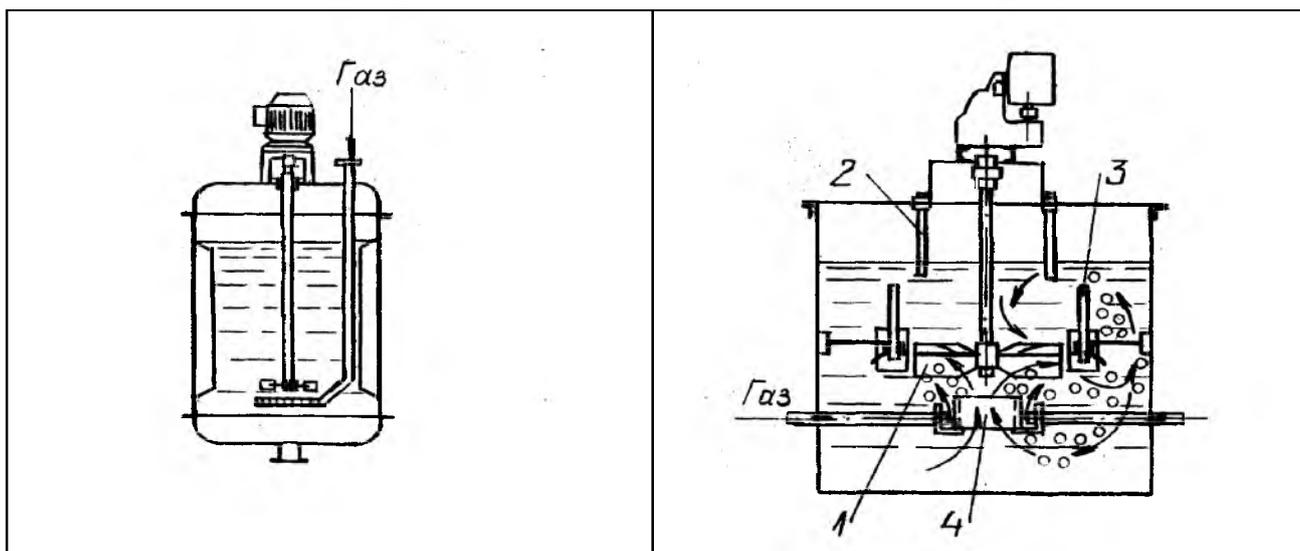


Рис.3.81. Реактор с мешалкой для контактирования пульпы с газом

Рис.3.82. Реактор с мешалкой для контактирования газа с жидкостью или пульпой
1-мешалка; 2-поддерживающие стержни; 3-неподвижное кольцо; 4-диффузор (циркуляционная труба)...

В этом аппарате газ подводится в виде больших пузырей под мешалку с помощью двух труб. Эти пузыри дробятся в пределах мешалки и при проходе через лопатки направляющего аппарата. Под мешалкой расположена короткая циркуляционная труба, повышающая интенсивность циркуляции жидкости в нижней части аппарата. Лопатки мешалки наклонены назад относительно направления вращения. Жидкость под мешалкой также подвергается медленному перемешиванию благодаря дополнительным лопаткам небольшой ширины.

На рис.3.83 показан реактор для выщелачивания с пневмомеханическим перемешиванием пульпы и её обогревом глухим паром через змеевик. Для лучшего перемешивания пульпы путём её циркуляции внутри аппарата установлен диффузор.

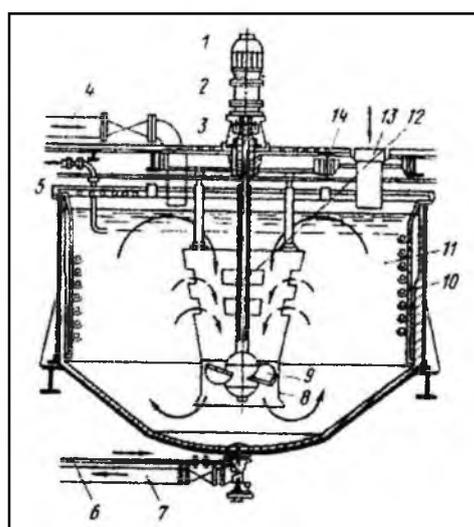


Рис.3.83. Реактор для выщелачивания с пневмомеханическим перемешиванием пульпы и её обогревом глухим паром через змеевик:

1 – электродвигатель; 2 – редуктор; 3 – стойка; 4 – подвод раствора; 5 – подвод пара; 6 – подача сжатого воздуха; 7 – выпускная труба; 8 – диффузор; 9 – импеллерная мешалка; 10 – змеевик; 11 – реактор (чан); 12 – вал; 13 – разгрузка выщелоченной пульпы; 14 – рама.

Рассмотрим несколько примеров промышленного использования реакторов с пневмомеханическим перемешиванием. Реакторы, изображенные на рис.3.82, используются в диотонатном процессе восстановительного выщелачивания марганца из пиролюзитовых шламов на ПО “Орджоникидзе-марганец”. В каскад из шести реакторов, снабженных турбинными мешалками, подают сернистый газ через перфорированные трубы, укрепленные под мешалками. Сернистый газ получают сжиганием комковой серы во вращающейся печи. Суммарная продолжительность выщелачивания 1ч, температура 30-35⁰С, Т: Ж= 1:3.

Реакторы, представленные на рис. 3.83, используются для выщелачивания цинка из огарка

Примером эффективного использования реакторов с пневмомеханическим перемешиванием может служить опыт уранового завода “Биверлодж” (Канада). На этом заводе пачуки высотой 15м, диаметром 5,5м и углом конусности нижней части 60⁰ были переоборудованы. Реконструкция коснулась главным образом системы перемешивания пульпы (рис.3.84).

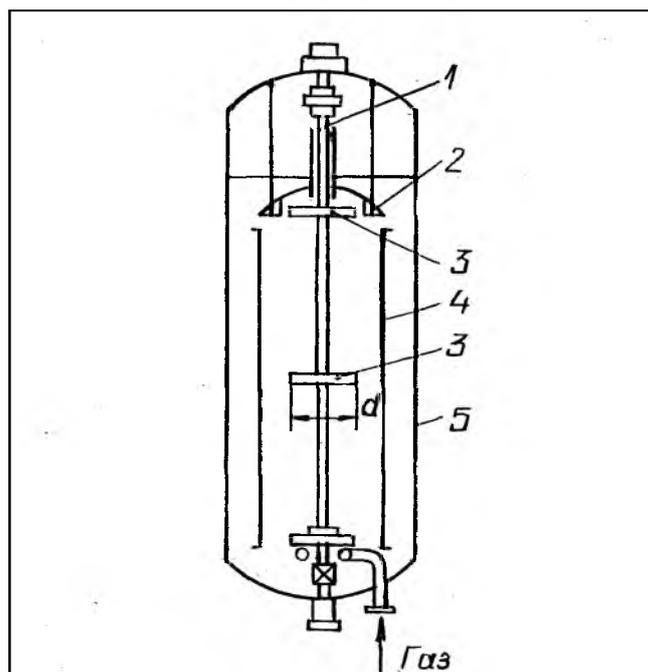


Рис.3.84. Усовершенствованная конструкция пачука с пневмомеханическим перемешиванием пульпы.

- 1- вал с пропеллерными мешалками;
- 2- отражательная перегородка;
- 3- пропеллерные мешалки;
- 4- циркуляционная труба;
- 5- корпус.

Ранее перемешивание осуществлялось с помощью аэролифтных труб диаметром 400мм, проходивших через середину пачуков. Вместо них были установлены трубы диаметром 635мм, в которых установлены мешалки пропеллерного типа диаметром 558мм. Мешалки приводятся в действие двигателем мощностью 11кВт, смонтированном на верху пачука.. Благодаря такому переоборудованию обеспечивается более быстрое и тщательное перемешивание пульпы с кислородом и, как следствие, более высокое извлечение урана.. Недостатком является быстрый износ пропеллерных мешалок. Проводятся эксперименты с керамическими и резиновыми мешалками.

На рис.3.85 представлен аппарат (кавитатор), который снабжён турбинной мешалкой с большим числом лопаток. Вал мешалки обведён двумя концентрически расположенными трубами. Внутренняя труба подводит свежий газ, а в кольцевом сечении между трубами – наружной и

внутренней – происходит самовсасывание газа из пространства аппарата и циркуляция этого газа. Однако всасывание газа – медленное (достигается скорость 0,17 м/с). Реактор мешалки вращается со скоростью, близкой к скорости кавитации, что вызывает интенсивное растворение газовых пузырьков. Этот аппарат может применяться для растворения газообразных окислителей или восстановителей при подачи в процесс.

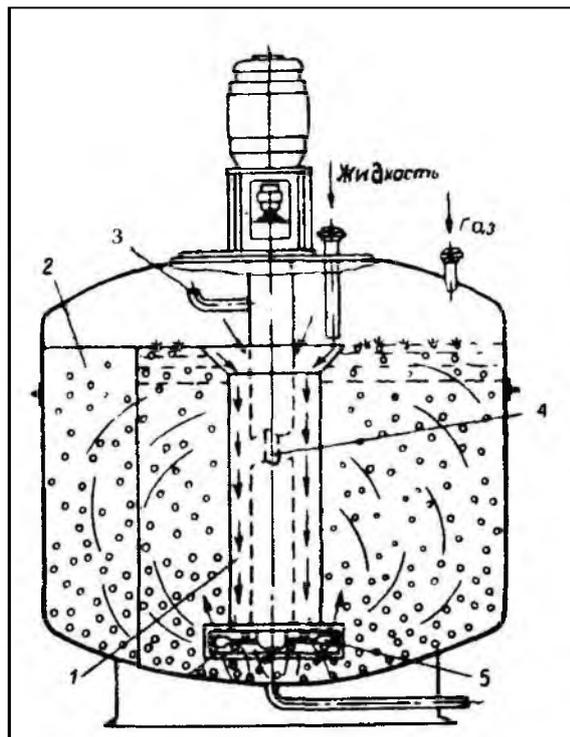


Рис.3.85. Аппарат с мешалкой (кавитатор):
1 – засасывающая труба; 2 – отражательная перегородка; 3 – трубопровод для подвода газа к ротору; 4 – вал мешалки; 5 – турбинная мешалка.

3.10.4. Аппараты- перколяторы

Аппараты- перколяторы - представляют собой чаны, в нижней части которых установлено ложное днище (рис.3.86).

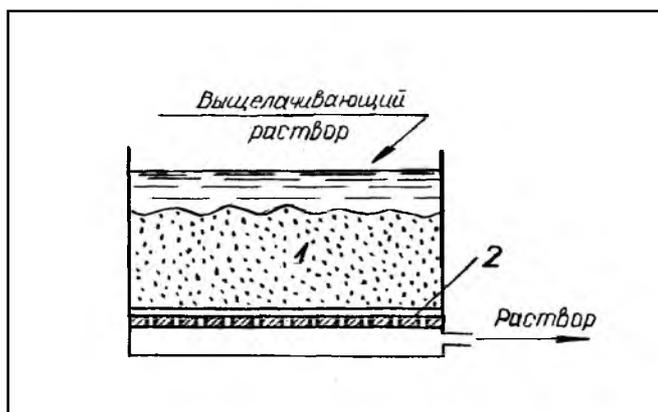


Рис.3.86. Схема аппарата для перколяции.
1- выщелачиваемый материал (руда);
2- ложное днище.

Ложное днище покрывают фильтровальной тканью или сеткой. Поверх ткани укладывается решетка из деревянных планок. Высота перколяторов ограничивается скоростью просачивания,

обычно она составляет 2,5 – 3,5 м, диаметр чанов в 2-3 раза больше высоты. Выщелачивание производится просачиванием растворителя через слой рудного материала. Перколяторы бывают деревянные, бетонные или стальные, футерованные кислотоупорным материалом.

Примером выщелачивания руды в перколяторах служит аппаратная схема завода “Ранстад” (Швеция). Перколяционному выщелачиванию подвергают битуминозные сланцы с содержанием урана 0,03%. Выщелачивание ведут в семи перколяторах, вмещающих по 15400 т руды каждый, и установленных последовательно. Размер каждого перколятора 60x45м, эффективная высота 5м. Длина всего отделения выщелачивания составляет 500м. Перколяторы установлены под открытым небом, причем их верхние части находятся на уровне поверхности земли, и оборудованы крышками на рельсовом ходу для снижения тепловых потерь. Перколяционное выщелачивание осуществляют в противоточном режиме, время выщелачивания бсут, температура 60⁰С, окислитель- кислород воздуха, расход серной кислоты 60кг/т сланца, извлечение урана составляет 79%.

Перколяторы очень удобно использовать для окисления растворов перед подачей их на кучное или подземное выщелачивание. С этой целью в перколятор загружают пиролюзит или гетит-пиролюзитовую руду определенной крупности. Через слой окислителя пропускают серноокислый оборотный раствор, содержащий ионы двух- и трехвалентного железа. Скорость пропускания раствора регулируют таким образом, чтобы на выходе из колонки иметь заданное значение ОВП и необходимое отношение Fe^{+3}/Fe^{+2} . Перечисленные аппараты для выщелачивания работают при атмосферном давлении, что ограничивает возможность увеличения скорости выщелачивания путем повышения температуры и давления газообразного реагента.

3.10.5. Автоклавы

В настоящее время широкое распространение получили автоклавы - герметические сосуды, работающие под давлением. Можно выделить две группы автоклавных процессов. Первая группа-это процессы, в которых не участвуют газообразные реагенты, и назначение автоклава состоит в том, чтобы обеспечить возможность проведения выщелачивания при температуре выше 100⁰С. К таким процессам относятся выщелачивание глинозема по способу Байера или разложение шеелитовых концентратов раствором соды.

Ко второй группе автоклавных процессов относятся окислительно-восстановительные процессы выщелачивания, протекающие с участием газообразных реагентов (окислителей или восстановителей).

Типичные конструкции автоклавов приведены на рис.3.87 и 3.88. Автоклавы вертикального типа со сферическим днищем снабжены несколькими механическими мешалками, укрепленными на одном валу. Обогрев пульпы может производиться либо с помощью змеевика, либо острым паром (рис.3.87).

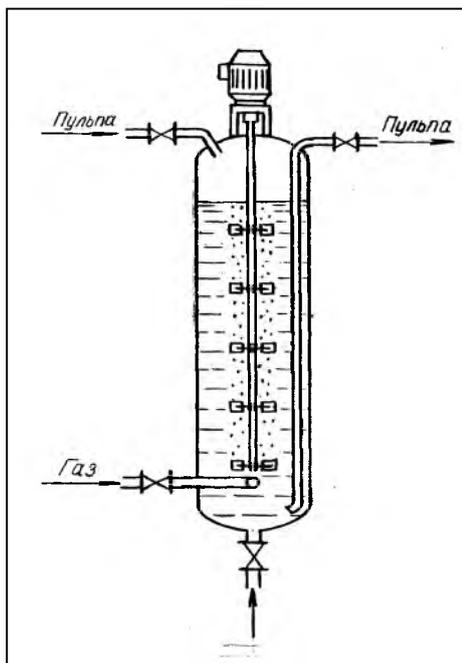


Рис.3.87. Схема вертикального автоклава с обогревом пульпы острым паром.

Аппарат снабжен патрубком для ввода сжатого газа. Вертикальный автоклав объемом 36 м^3 имеет диаметр 3,5м и высоту 3,6м.

Горизонтальный автоклав (рис.3.88) разделен перегородками на несколько секций, в каждую из которых помещена мешалка.

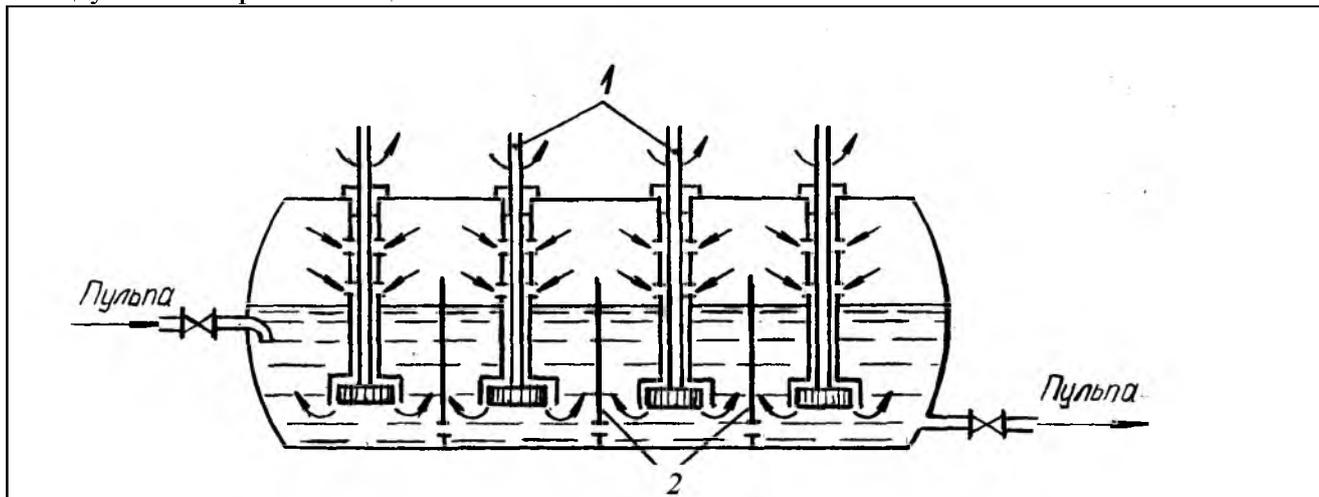


Рис.3.88. Схема горизонтального многокамерного автоклава:
1-перемешивающее устройство; 2-перегородка.

Автоклав объемом 36 м^3 имеет диаметр 2,43м и длину 7,6м. Перемешивание пульпы в автоклавах производится газом и мешалками, которые обеспечивают интенсивную аэрацию пульпы.

Приведем несколько примеров промышленного использования окислительно-восстановительного выщелачивания металлов из руд в автоклавах.

На заводе "Юнайтед Ньюклар-Хоумстейк партнерз" (США), производительностью 3500 т руды/сут, производят содовое автоклавное выщелачивание урана. Основные урановые минералы - коффинит, уранинит, туямунит и карнотит. Среднее содержание урана в руде 0,17%. Пульпа измельченной руды с содержанием твердого 52-54% подается на выщелачивание в вертикальные автоклавы при 0,45Мпа (4,5 атм) и 93°C . Автоклавы (диаметр 3,6м и высота 4,8м) установлены в две нитки по четыре аппарата в каждой и оборудованы мешалками турбинного типа и двумя импеллерами, установленными на валу. Воздух для окисления поступает через диффузоры в днище каждого автоклава. Продолжительность выщелачивания составляет 4,5 ч. Пульпа через автоклавы перемещается самотеком, так как аппараты установлены с разницей в уровне 150мм. Первый автоклав в каждой цепочке оборудован паровым змеевиком. Регулирование давления обеспечивается автоматическим выпускным воздушным клапаном на распределительном патрубке, соединенном с каждым автоклавом. Расход сжатого воздуха составляет $9,8-12,6\text{ м}^3/\text{мин}/\text{т}$ руды. Из последних автоклавов пульпа автоматически выпускается в промежуточные чаны и затем пропускается через теплообменники для утилизации тепла.

На заводе в Лисбоне (США) карбонатное выщелачивание осуществляют в автоклавах при температуре 120°C и давлении 3,5 атм.

Наиболее крупный завод, на котором применяют карбонатное выщелачивание урана действует в Грантсе (США). Мощность завода составляет 3500 т руды в сутки. Выщелачивание ведут в вертикальных автоклавах.

Карбонатное выщелачивание урана в автоклавах применяют на американском заводе в Каннон-Сити, а также на заводе в Моабе. Выщелачивание ведут в автоклавах ёмкостью по $30,3\text{ м}^3$, продолжительность выщелачивания 6,5 ч, давление 3,5 атм, расход соды составляет $27\text{ кг}/\text{т}$ руды. Схема горизонтального автоклава для карбонатного выщелачивания приведена на рис.3.89.

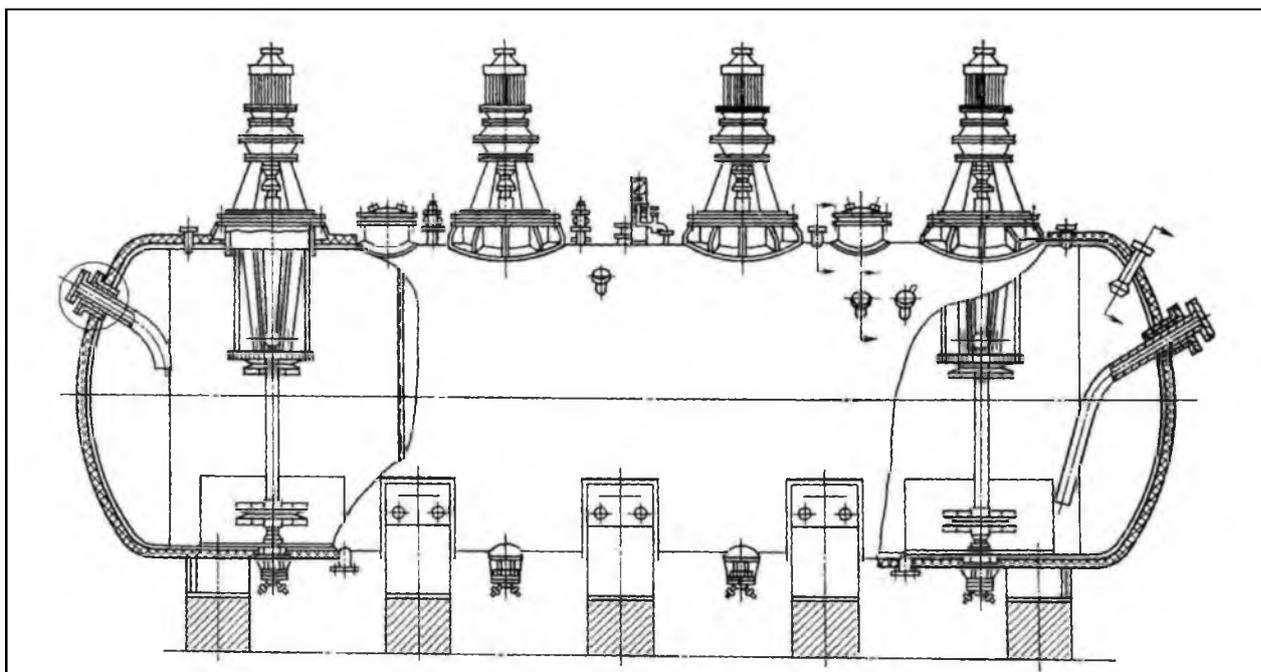


Рис.3.89. Схема горизонтального автоклава для карбонатного выщелачивания.

На заводе “Юнайтед Ньюоклар-Хоумстейк партнерз” (США), производительностью 3500 т руды/сут, производят содовое автоклавное выщелачивание урана. Основные урановые минералы - коффинит, уранинит, туямунит и карнотит. Среднее содержание урана в руде 0,17%. Пульпа измельченной руды с содержанием твердого 52-54% подается на выщелачивание в вертикальные автоклавы при 0,45Мпа (4,5 атм) и 93⁰С. Автоклавы (диаметр 3,6м и высота 4,8м) установлены в две нитки по четыре аппарата в каждой и оборудованы мешалками турбинного типа и двумя импеллерами, установленными на валу. Воздух для окисления поступает через диффузоры в днище каждого автоклава. Продолжительность выщелачивания составляет 4,5 ч. Пульпа через автоклавы перемещается самотеком, так как аппараты установлены с разницей в уровне 150мм. Первый автоклав в каждой цепочке оборудован паровым змеевиком. Регулирование давления обеспечивается автоматическим выпускным воздушным клапаном на распределительном патрубке, соединенном с каждым автоклавом. Расход сжатого воздуха составляет 9,8-12,6м³/мин/т руды. Из последних автоклавов пульпа автоматически выпускается в промежуточные чаны и затем пропускается через теплообменники для утилизации тепла.

Для выщелачивания урана из руд также применяют вертикальные автоклавы с пневматическим перемешиванием пульпы. Основным преимуществом этих автоклавов (рис.3.90) является любая кратность циркуляции газа без его специальной очистки, что позволяет работать при оптимальном использовании газовых реагентов и скорости растворения газов. При работе на чистом кислороде степень его использования может достигать 100%.

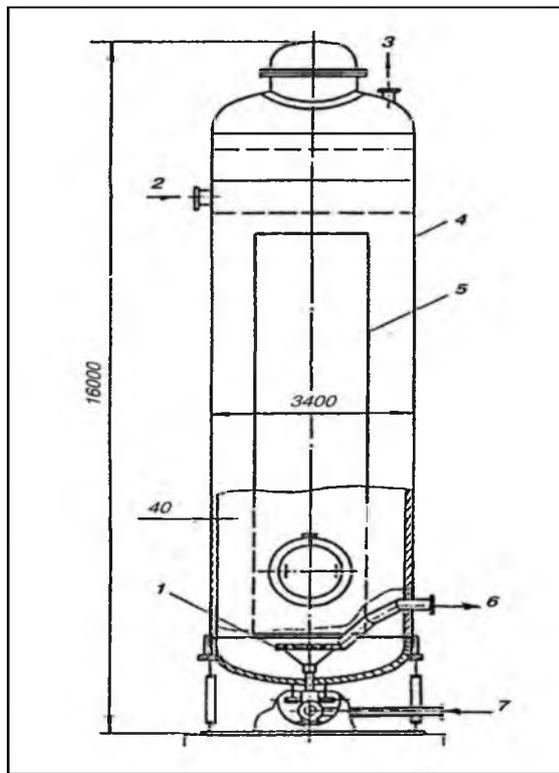


Рис.3.90. Автоклав с пневматическим перемешиванием пульпы:

1 – воздухораспределительное устройство; 2- исходная пульпа; 3 – паро-воздушная смесь; 4 – корпус; 5 – циркулятор; 6 – выщелоченная пульпа; 7 – сжатый воздух.

На Норильском ГМК (Россия) проводят окислительное автоклавное выщелачивание пирротинового концентрата (FeS) кислородом с целью получения элементарной серы и вскрытия сырья, содержащего медь и никель для дальнейшей переработки. Для выщелачивания используют медно-никелевые пирротинные концентраты состава, %: 2,1-3,1 никеля, 0,47-0,86 меди, 46,3-53,0 железа и 25,1-33,1 сульфидной серы. Водную пульпу концентрата подвергают автоклавному выщелачиванию в режиме: Т : Ж=1:1,5, температура 110°C , окислитель- кислород, общее давление 1,5МПа (15атм), крупность помола –44мкм, продолжительность 3,3-5,0ч. В результате получают гранулированную элементарную серу с извлечением 50% и концентрат, содержащий, %: 8,5-10 никеля, 2,0-3,8 меди, 31,2-36,4 железа и 5 серы. Выщелачивание проводят в горизонтальных многокамерных автоклавах (рис.3.91) вместимостью 125 м^3 .

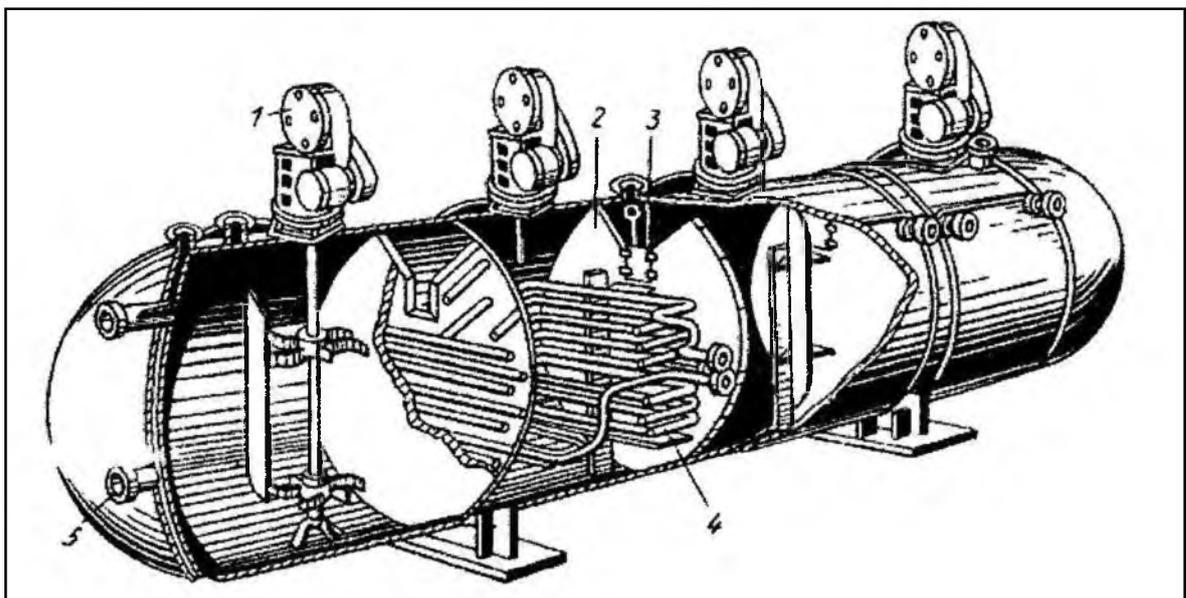


Рис.3.91. Горизонтальный многокамерный автоклав:

1 – перегородка; 2 – регулирующий затвор; 3 – перемешивающие устройства; 4 – змеевик для охлаждения; 5 – патрубок для выпуска пульпы.

Широкое распространение автоклавы получили при окислительном кондиционировании сульфидных золотосодержащих концентратов. В табл.3.38 представлены характеристики зарубежных заводов, применяющих процесс автоклавного окисления.

Таблица 3.38

Характеристики зарубежных заводов, применяющих процесс автоклавного окисления сульфидных золотосодержащих концентратов

Страна	Завод	Количество автоклавов	Производительность, т/сут
США	Хоумстейк, Мак – Лафлин;	3	2700
	Ферст Миссисипи, Гетчел;	3	2730
	Америкен Бэррик, Гоулдстрайк;	6	11600
	Меркью	1	680
Греция	Олимпиас	1	315
Бразилия	Сао Бенто	2	240
Папуа – Новая Гвинея	Поргера	6	1350
Канада	Кэмпбелл	1	70

Технологическая схема процесса автоклавного окисления флотоконцентратов в водной среде (процесс Шеррит – Гордон) приведена на рис.3.92. Автоклавное окисление ведут при температурах 180 – 210⁰С и давлениях 1800 – 2200 кПа в присутствии кислорода.

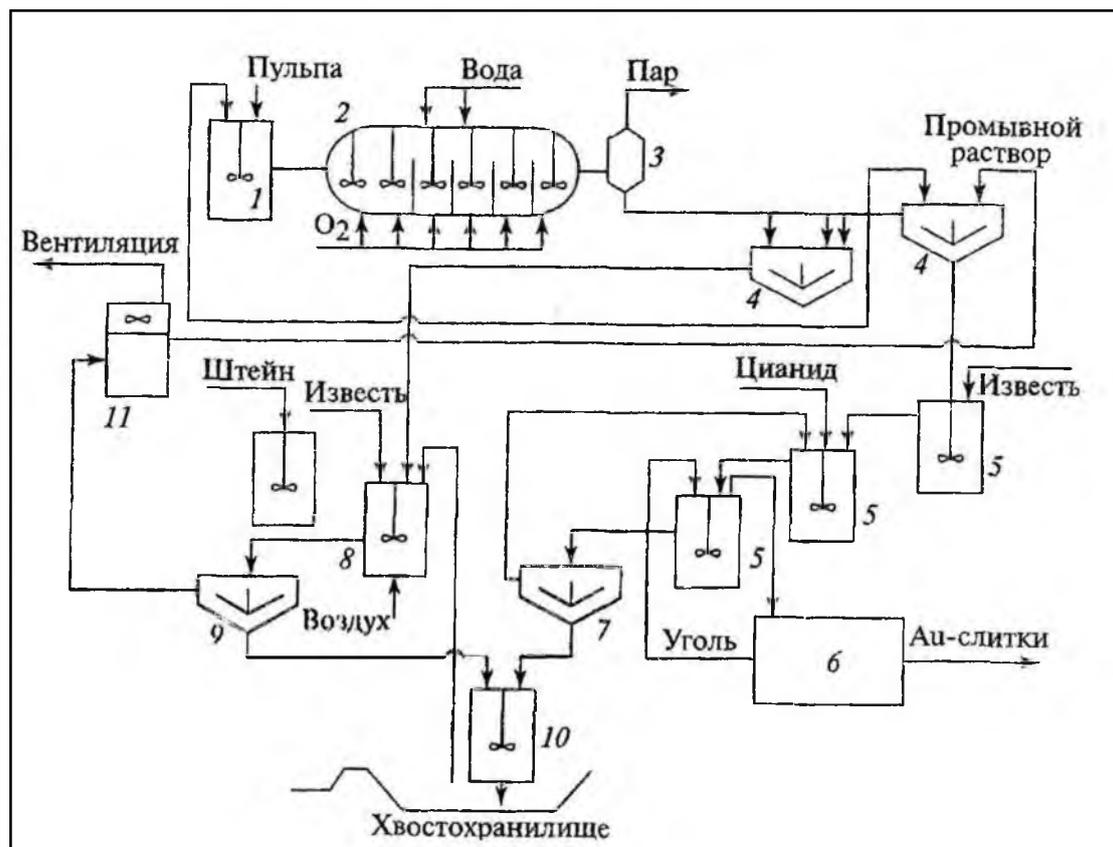


Рис. 3.92. Технологическая схема процесса автоклавного окисления золотосодержащих флотоконцентратов в водной среде (процесс Шеррит – Гордон):

1 – чан кислотного кондиционирования; 2 – автоклав; 3 – самоиспаритель; 4,7 – промывные сгустители; 5 – чаны в отделении угольной сорбции; 6 – отделение десорбции; 7 – сгуститель; 8 – чан – кондиционер; 9 – контрольный сгуститель; 10 – чан – «мутилка»; 11 – градирня.

Приведённая схема характерна для заводов Кэмпбелл, Олимпиас, Поргера, Сао Бенто. На рис. 3.93 приведены план и размеры автоклава, используемого в процессе Шеррит – Гордон.

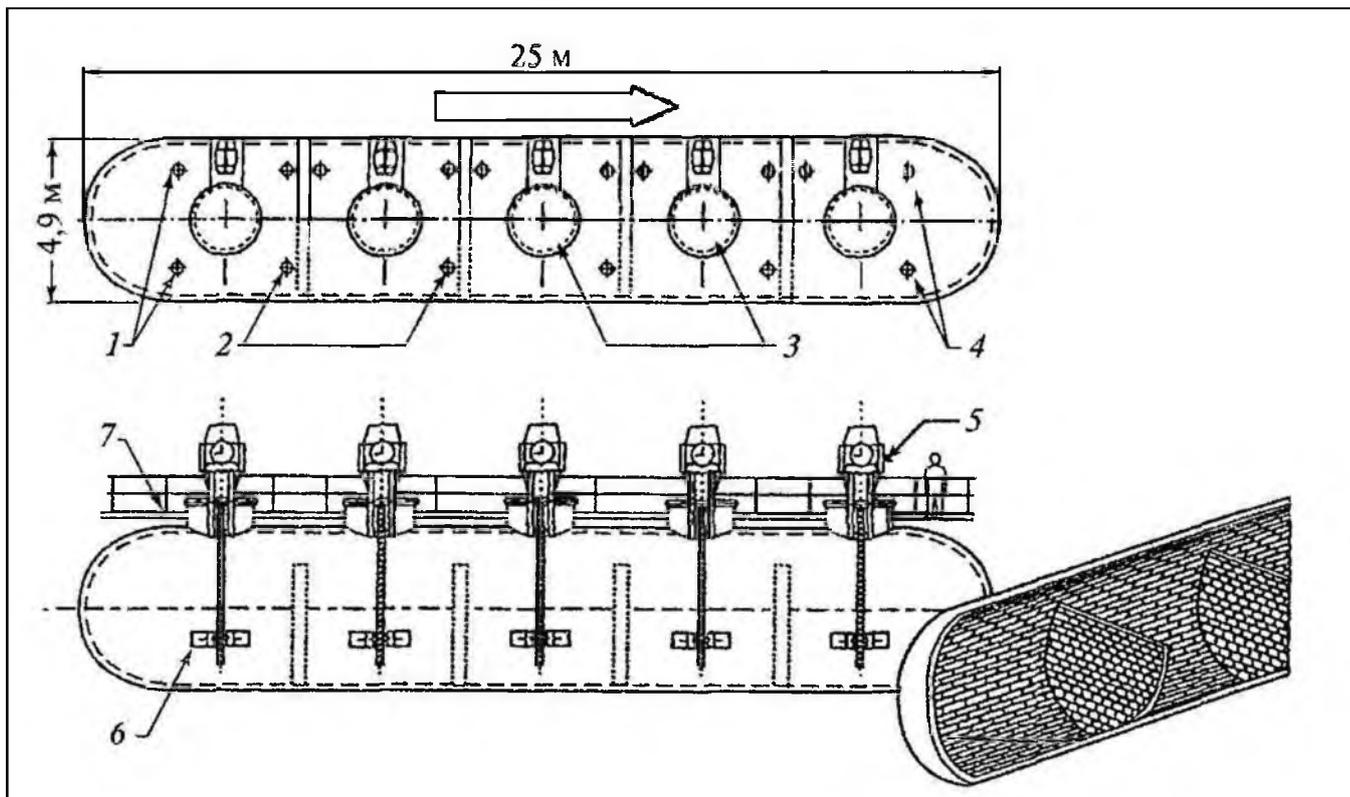


Рис. 3.93. План и размеры автоклава, используемого в процессе Шеррит – Гордон:
1 – ввод пульпы; 2 – ввод пара и кислорода; 3 – монтажные отверстия; 4 – вывод пульпы; 5 – перемешивающее устройство; 6 – импеллер; 7 – площадка обслуживания.

Основные типы автоклавов и их характеристики представлены в табл.3.39.

Таблица 3.39

Основные промышленные автоклавы

Параметр	Горизонтальный четырёхкамерный			Вертикальный однокамерный			
	Способ перемешивания						
	Механический			Механический		Пневматический	
	Масштаб изготовления						
	Серийный		Проект	Опытный	Опытный	Серийный	
Ёмкость, м ³ :							
геометрическая	30	125	300	30	50	100	125
рабочая	24	100	240	24	40	80	100
Габариты, м:							
диаметр	2,4	4,1	4,6	3,6	4,5	3,0	4,0
длина (высота)	10,0	14,5	19,2	3,7	4,9	17,0	17,0
Режим работы:							
давление, МПа	1,5	1,6	1,6	2,0	1,5	1,6	1,6
температура, °С	150	160	150	200	90	180	150
Конструкционный материал корпуса	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; (X18H 10T)	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; Ст.3+ футер.	Ст.3+ н/сталь; (X18H 13M 2T)	Титан Вт-1-0; Ст.3+ футер.
Параметр	Перемешивающее устройство						
	2-х ступенчатая турбинная мешалка-аэратор					Аэролифт с диспергатором	
Число	4	4	4	1	1	1	1
Частота вращения, мин ⁻¹	270	196	170	196	135	-	-
Общая мощность электропривода, кВт	116	300	400	75	100	-	-
Суммарный объём газа, засасываемого мешалкой в пульпу, нм ³ /ч	1600	1200	960	460	240	1200	1200

Список использованной литературы

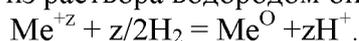
1. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана. М.: Атомиздат, 1964.
2. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1969.
3. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978.
4. Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А. и Латышев В.Е. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. – Ташкент.: Фан, 2005.

5. Смирнов И.П., Смирнов К.М. Выщелачивание урановых и комплексных руд // Цветные металлы. – 2003. - №4. – С.27-34.
6. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. – Л.: Химия, 1975.
7. Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1997.
8. Меретуков М.А. Золото (химия-минералогия-металлургия). – Москва: Руда и металлы, 2008.

Раздел IV. Окислительно – восстановительные процессы при осаждении металлов и окислов из растворов

4.1. Термодинамика восстановления металлов водородом

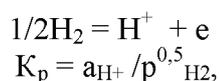
Восстановление катиона металла из раствора водородом описывается реакцией



Реакция протекает в том случае, если потенциал водорода меньше, чем электродный потенциал металла:

$$E_{\text{H}} < E_{\text{Me}}$$

Для реакции



где K_p – константа равновесия;

a_{H^+} - активность ионов водорода H^+ ;

p_{H_2} – парциальное давление водорода H_2 .

Отсюда равновесный потенциал водорода

$$E_{\text{H}} = 2,3RT/F \cdot \lg(a_{\text{H}^+} / p_{\text{H}_2}^{0,5}),$$

где R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град;

T – абсолютная температура раствора, $^{\circ}\text{K}$;

F – число Фарадея, равное 96500 Кулонов.

Учитывая, что $\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+})$, имеем:

$$E_{\text{H}} = -2,3RT/F \cdot (\text{pH} + 1/2 \lg p_{\text{H}_2}).$$

Из полученного соотношения видно, чтобы изменить потенциал водорода в отрицательную сторону, необходимо повысить pH и (или) увеличить давление водорода. В практических условиях легче повысить pH . Кроме того, изменение pH на одну единицу эквивалентно изменению давления водорода в 100 раз.

На рис.4.1 представлены зависимости равновесной активности металлов от pH для реакций восстановления ионов в водных растворах водородом при температуре 25°C и давлении водорода 1 атм.

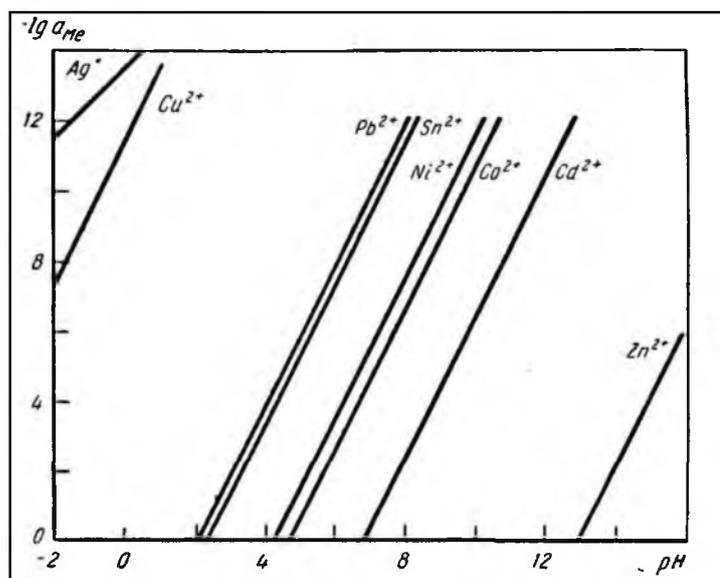
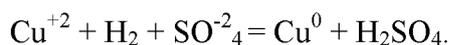


Рис.4.1. Зависимости равновесной активности металлов от pH для реакций восстановления ионов в водных растворах водородом при температуре 25°C и давлении водорода 1 атм.

В сильноокислых средах можно полно осадить из растворов лишь такие электроположительные металлы, как серебро, медь и золото.

В результате восстановления металла из сульфатных растворов образуется серная кислота, например:



Поэтому для полного выделения металлов со значениями потенциалов лишь немного более положительными в сравнении с водородным потенциалом необходимо поддерживать определённую величину рН, нейтрализуя регенерируемую кислоту щёлочью.

На рис.4.2 приведены зависимости потенциала водородного электрода от рН при различных давлениях водорода, а также потенциалов некоторых двухвалентных металлов от концентрации сульфатов.

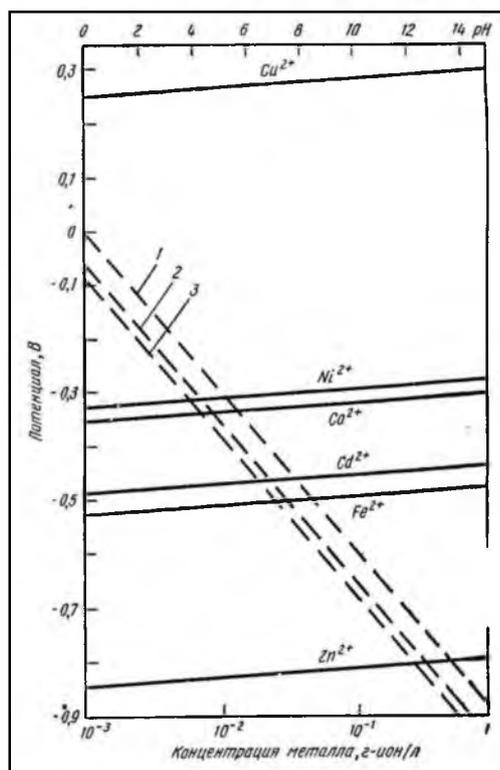


Рис.4.2. Зависимости потенциала водородного электрода от рН при различных давлениях водорода, а также потенциалов некоторых двухвалентных металлов от концентрации сульфатов.

Из рис.4.1 и 4.2 следует, что такие тяжёлые металлы, как Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe можно полно осадить из растворов в интервале рН=4-10. Однако это практически неосуществимо вследствие выделения гидроокисей металлов при этих рН. Одним из путей снижения потенциала водорода до нужных отрицательных значений и предотвращения выпадения гидроокисей металлов является проведение процесса восстановления в аммиачных растворах. В этом случае образуются прочные комплексы – аммиакаты меди, никеля, кобальта и кадмия. За счёт образования прочных комплексов, концентрация свободных ионов металлов в растворе низкая и потенциал металлов сдвигается в электроотрицательную сторону (подробнее см. раздел I, 1.4).

Однако восстановление водородом возможно, если потенциал металла будет оставаться более положительным, чем потенциал водорода в аммиачной среде. Уменьшение потенциала металла в присутствии комплексующего лиганда объясняется снижением концентрации свободных ионов металлов, что следует из уравнения Нернста (см. раздел I).

Следует учитывать, что по мере выделения металла из раствора непрерывно меняется соотношение между общими концентрациями лиганда и металла. Соответственно будет изменяться соотношение между различными комплексами в растворе, как это показано, например, для аммиачных растворов никеля и меди (рис.4.3 и 4.4). При большом избытке комплексующего

лиганда можно принять, что в растворе присутствует только комплексный ион с максимальным координационным числом n . Для никеля - это $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{+2}_6$, а для меди - $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{+2}_5$.

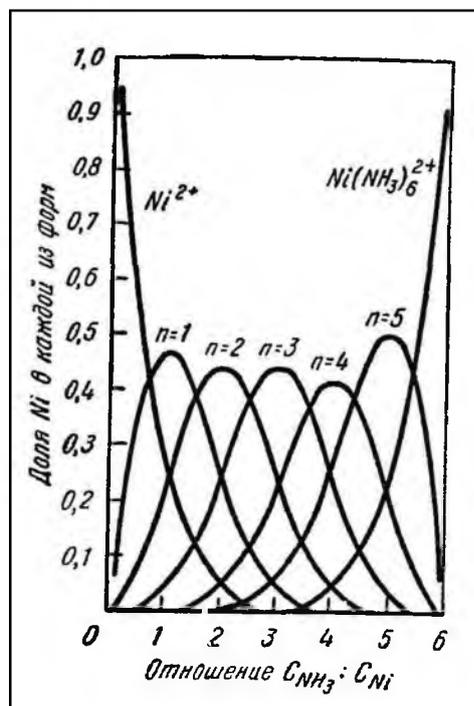


Рис.4.3. Комплексообразование в системе $\text{Ni}^{+2} : \text{NH}_3$ (при концентрации $\text{Ni}^{+2} = 1$ г-ион/л).

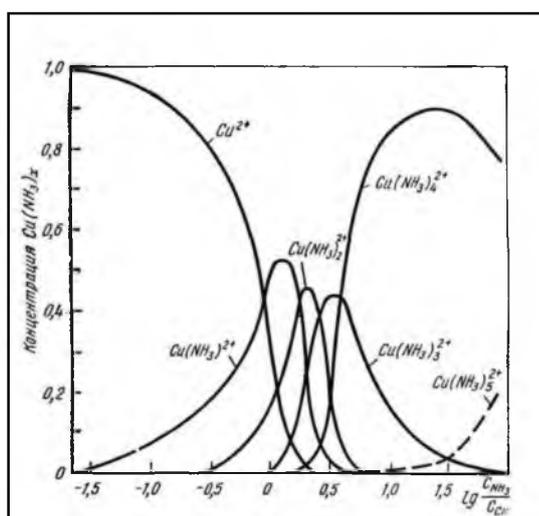


Рис.4.4. Комплексообразование в системе $\text{Cu}^{+2} : \text{NH}_3$ (при концентрации $\text{Cu}^{+2} = 0,01$ г-ион/л).

Как сказано выше, такие металлы, как никель и кобальт, осаждают восстановлением водородом из аммиачных растворов. По мере увеличения отношения общих молярных концентраций аммония и металла потенциалы металлов уменьшаются, но сдвиги потенциалов не одинаковые для разных металлов, что обусловлено различием констант устойчивости их аммиачных комплексов. Как видно из табл.4.1, при низком отношении $[\text{NH}_3]:[\text{Me}]$ потенциал никеля выше потенциала кобальта, тогда как при $[\text{NH}_3]:[\text{Me}] = 5:1$, соотношение потенциалов обратное. Различия в сдвигах потенциалов никеля и кобальта в аммиачных растворах используют для селективного осаждения никеля и кобальта. Для этого при восстановлении водородом из аммиачных растворов находят оптимальный режим: молярное отношение $[\text{NH}_3]:[\text{Me}]$, pH и давление водорода.

Потенциалы в системах Ni - NH₃ и Co - NH₃ при 25⁰С и общей концентрации металла 1 г – атом на 100 г воды

Молярное отношение [NH ₃]:[Me]	E _{Ni}	E _{Co}
0,0	- 0,241	- 0,267
0,5	- 0,248	- 0,275
1,5	- 0,269	- 0,293
5,0	- 0,460	- 0,419

На рис.4.5 приведены кривая изменения потенциала никеля в системе Ni⁺² – NH₃ и кривая для потенциала водорода в зависимости от отношения концентраций [NH₃]:[Ni].

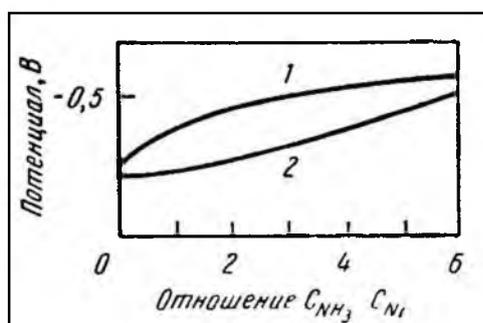


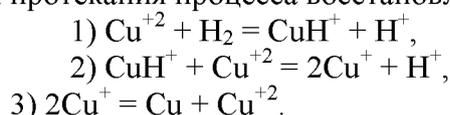
Рис.4.5. Изменение потенциала водорода (1) и никеля (2) в системе Ni⁺² – NH₃.

Из рисунка видно, что наибольшее различие значений потенциалов водорода и никеля (что соответствует максимальной движущей силе процесса) наблюдается при отношении [NH₃]:[Ni] = 2 – 2,5. Это отношение поддерживают на практике при выделении никеля из растворов.

4.2. Механизм и кинетика восстановления металлов водородом

4.2.1. Осаждение меди

Из зависимости, приведённой на рис.4.2 видно, что медь может быть выделена восстановлением водородом как из кислых, так и щелочных растворов. В кислых растворах ионы Cu⁺² быстро реагируют с растворённым кислородом, поэтому нет надобности вводить катализатор или затравку. Выделяют три стадии протекания процесса восстановления:



Кинетика восстановления сульфата меди в сернокислом растворе описывается уравнением:

$$-d[\text{Cu}^{+2}]/d\tau = K_1 \cdot p_{\text{H}_2} [\text{Cu}^{+2}]^2 / [\text{Cu}^{+2}] + (K_2/K_3) \cdot [\text{H}^+],$$

где K_1 – константа равновесия первой стадии прямой реакции;

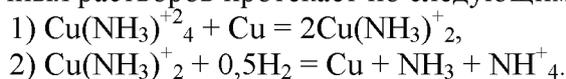
K_2 – константа равновесия первой стадии обратной реакции;

K_3 – константа равновесия второй стадии прямой реакции.

Согласно представленному механизму медь выделяется в результате диспропорционирования ионов Cu⁺ по третьей реакции, которая протекает быстро. Скорость процесса определяется первой и второй стадиями. Добавки сульфата натрия сдвигают равновесие реакции в сторону восстановления. Это можно объяснить связыванием ионов водорода в слабодиссоциированные ионы HSO₄⁻.

При осаждении меди из аммиачных растворов скорость процесса возрастает с увеличением количества суспендированной меди. Вместе с тем образование новых зародышей происходит непрерывно в ходе осаждения. Другими словами, имеет место как гетерогенный, так и гомогенный механизм зародышеобразования.

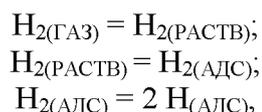
Восстановление меди из аммиачных растворов протекает по следующим реакциям:



Скорость второй реакции не зависит от концентрации ионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (псевдонулевой порядок реакции) и пропорциональна общей поверхности осаждаемой меди S и давлению водорода в степени 0,5:

$$-d[\text{Cu}^{+2}]/d\tau = K \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} \cdot S.$$

Половинный порядок по давлению водорода объясняется тем, что в кинетически определяющей стадии водород принимает участие в атомарном состоянии в результате активированной адсорбции на поверхности меди:



следовательно,

$$\text{H}_{(\text{АДС})} = (K[\text{H}_2]_{\text{АДС}})^{0,5} = p_{\text{H}_2}^{0,5}.$$

В итоге имеем восстановление меди по реакции:



4.2.2. Осаждение никеля и кобальта

Что касается выделения никеля и кобальта методом осаждения, то выделение этих металлов возможно при $\text{pH} > 4$ (см. рис.4.2). Поэтому осаждение этих металлов восстановлением ведут из растворов, содержащих аммиачные комплексы. Для ускорения процесса в раствор вводят затравку – порошок металлического никеля. Процесс носит автокаталитический характер: выделяющийся металл ускоряет дальнейшее развитие реакции. Гетерогенный характер процесса подтверждается линейной зависимостью между константой скорости восстановления и количеством затравки никелевого порошка. Наиболее легко восстанавливаются комплексы $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{+2}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{+2}$, так как максимальные скорости осаждения наблюдаются при отношении $[\text{NH}_3]:[\text{Me}] = 2:1$. Этому соответствует наибольшая разность потенциалов водорода и никеля (см. рис.4.5).

Восстановление никеля и кобальта протекает через ряд последовательных стадий:

- 1) растворение водорода в водном растворе (быстрая стадия);
- 2) транспорт водорода к поверхности (зависит от интенсивности перемешивания);
- 3) активированная адсорбция водорода на поверхности металла (быстрая стадия);
- 4) реакция восстановления сорбированных ионов металла с водородом на поверхности (медленная стадия);
- 5) отвод продуктов реакции в объёме раствора (быстрая стадия).

При интенсивном перемешивании (число $\text{Re} = 18000-26000$), когда исключено внешнедиффузионное торможение, скорость восстановления описывается уравнением первого порядка по концентрации никеля (при постоянном давлении водорода):

$$K' \cdot \tau = 2,303 \lg C_0 / C_\tau,$$

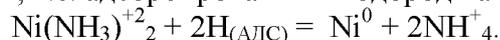
где K' – частная константа скорости реакции;

τ – продолжительность восстановления;

C_0 – начальная концентрация никеля;

C_τ – концентрация никеля к времени τ .

Порядок по водороду равен 0,5, т.е. адсорбированный водород находится в атомарной форме:



Если в кинетической области скорость восстановления пропорциональна давлению водорода в степени 0,5, то при недостаточно интенсивном перемешивании процесс протекает в смешанной диффузионно-кинетической области, и в этом случае скорость пропорциональна давлению водорода в степени от 0,5 до 1. В предельном случае, при $n = 1$, процесс протекает в диффузионной области, и скорость лимитируется подводом водорода к поверхности.

Необходимо учитывать, что поверхность никеля, на которой происходит взаимодействие адсорбированных ионов никеля и молекул водорода, энергетически неоднородна. Взаимодействие протекает только на активных центрах кристаллизации.

Регулируя условия, можно селективно выделить никель и кобальт восстановлением водородом из аммиачных растворов, содержащих сульфат аммония, который вводится для предотвращения гидролиза аммиаков. На рис.4.6 приведена зависимость равновесной концентрации никеля и кобальта при восстановлении этих металлов водородом из растворов, содержащих 112 г/л сульфата аммония при температуре 190⁰С и давлении водорода 34 атм.

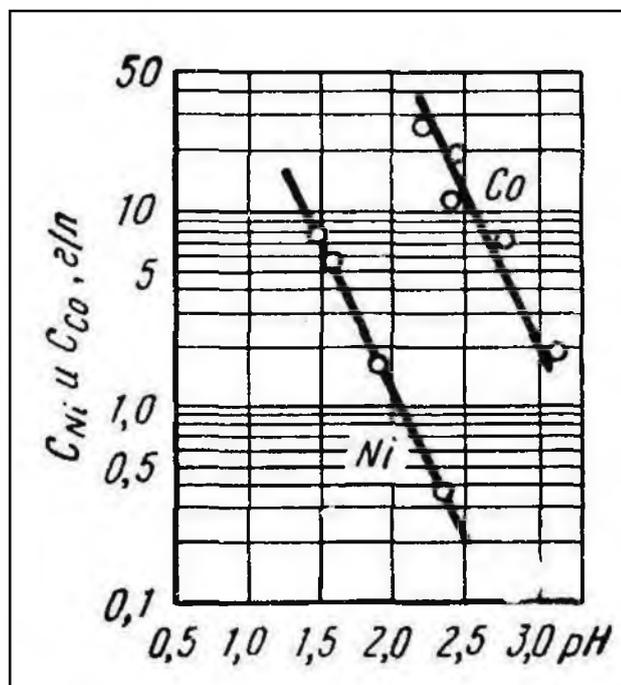


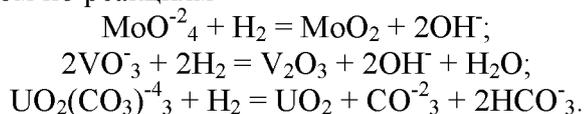
Рис.4.6. Зависимость равновесных концентраций никеля и кобальта при восстановлении водородом от pH раствора.

Из этого рисунка можно видеть, что при pH = 2,5 возможно селективное осаждение никеля до его остаточного содержания 0,2 г/л при остаточном содержании кобальта в растворе 10 г/л.

В практических условиях это означает, что из раствора, содержащего 50 г/л Ni и 10 г/л Co, при pH=2,5 восстановлением водородом можно на 99,5% селективно выделить никель. Кобальт при этом нацело остаётся в растворе. Далее проводят очистку раствора от остаточного содержания никеля, для чего немного повышают pH (при этом кобальт незначительно также выделяется в осадок). Выделение кобальта от раствора, не содержащего Ni, проводят при pH=4,5. Преимущество процесса – высокая скорость и, следовательно, компактность оборудования. Так, объём здания для производства 1 т Ni равен 40 м³, тогда как при электролизе эта величина в 30 раз больше.

4.2.3. Осаждение урана, ванадия и молибдена

Соединения некоторых металлов восстанавливаются водородом в водном растворе до малорастворимых низших окислов. Так, молибдат-, ванадат- и уранилкарбонат ионы восстанавливаются водородом по реакциям



Восстановление иона MoO_4^{2-} протекает с достаточной скоростью при pH=2, температуре 200⁰С и давлении водорода 40 – 60 атм. Скорость восстановления возрастает при добавках молибденового порошка, который создаёт центры кристаллизации, вследствие протекания реакции



Скорость восстановления пропорциональна давлению водорода в степени 0,5. Восстановление протекает даже из бедных по молибдену растворов.

Восстановление иона VO_3^- протекает с достаточной скоростью в присутствии катализатора – порошка никеля. Скорость реакции не зависит от концентрации металла в растворе и пропорциональна давлению водорода в степени 0,5. Скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[V]/dt = K \cdot S \cdot p_{H_2}^{0.5} \cdot \exp -7850/RT,$$

где $[V]$ – концентрация ванадия в растворе;

S – поверхность никелевого катализатора, $см^2/л$.

Восстановление уранилкарбонат - иона $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ протекает также с высокой скоростью в присутствии катализатора – порошка никеля. Скорость реакции не зависит от концентрации металла в растворе и пропорциональна давлению водорода в степени 1 (первый порядок по давлению водорода). Скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[U_3O_8]/dt = K \cdot S \cdot p_{H_2} \cdot \exp -9800/RT,$$

где $[U_3O_8]$ – концентрация урана в растворе в пересчёте на U_3O_8 ;

S – поверхность никелевого катализатора, $см^2/л$.

Подробнее остановимся на восстановлении $UO_2(CO_3)_4^{4-}$. При использовании в качестве катализатора порошка никеля были установлены следующие оптимальные условия восстановления: температура 140-150⁰С, давление водорода 10 атм, концентрация соды до 50 г/л и количество никелевого катализатора 30-40 г/л. При этих условиях из растворов, содержащих 50-150 мг/л урана, за 2-4 часа степень извлечения составила 99%. Полученный продукт после его отстаивания и отделения тончайших фракций никеля содержал 24,82 % урана и 38,13 % никеля. Возникла проблема отделения катализатора от UO_2 . Эта проблема не получила удовлетворительного решения, и поэтому было решено в качестве катализатора использовать UO_2 . В результате экспериментов было установлено, что окись урана, полученная сухим способом, не имеет каталитических свойств. Если осадок UO_2 хранился под водой в атмосфере водорода под давлением, он оставался активным катализатором.

Влияние исходной концентрации Na_2CO_3 на осаждение урана показано на рис.4.7.

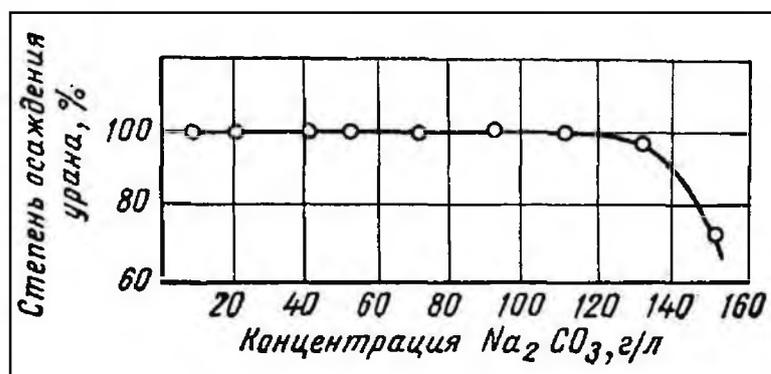


Рис.4.7. Влияние исходной концентрации Na_2CO_3 на осаждение урана (исходная концентрация U 1 г/л; $t = 145^0C$; давление водорода 15 атм).

Из рисунка видно, что повышение концентрации Na_2CO_3 до 120 г/л не оказывает влияние на полноту осаждения урана. Присутствие $NaHCO_3$ и Na_2SO_4 в широком диапазоне концентраций не оказывает влияния на скорость осаждения урана.

На рис.4.8 приведена кинетика осаждения урана от расхода катализатора UO_2 .

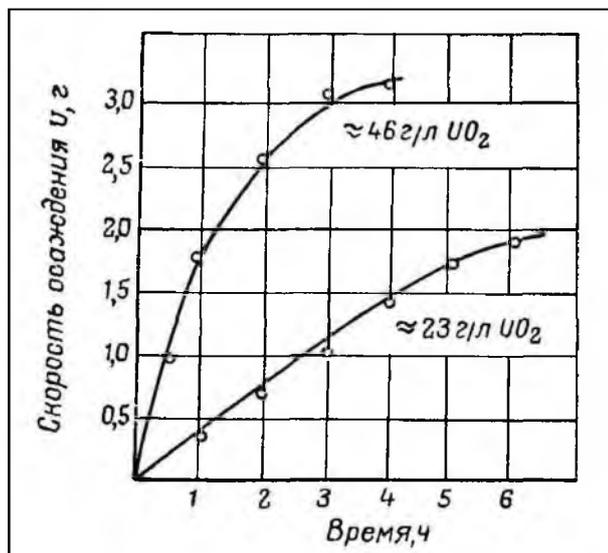


Рис.4.8. Кинетика осаждения урана от расхода катализатора UO_2 .
($t = 145^{\circ}C$; давление водорода 15 атм).

На рис.4.9 приведены зависимости полноты осаждения урана при различных давлениях водорода, а на рис.4.10 – влияние температуры на количество осаждённого урана.

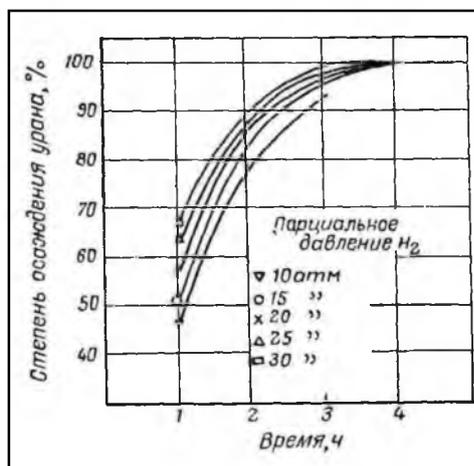


Рис.4.9. Кинетика осаждения урана при различных давлениях водорода.
($t = 145^{\circ}C$; расход катализатора $UO_2 - 23$ г/л, исходная концентрация U 1 г/л).

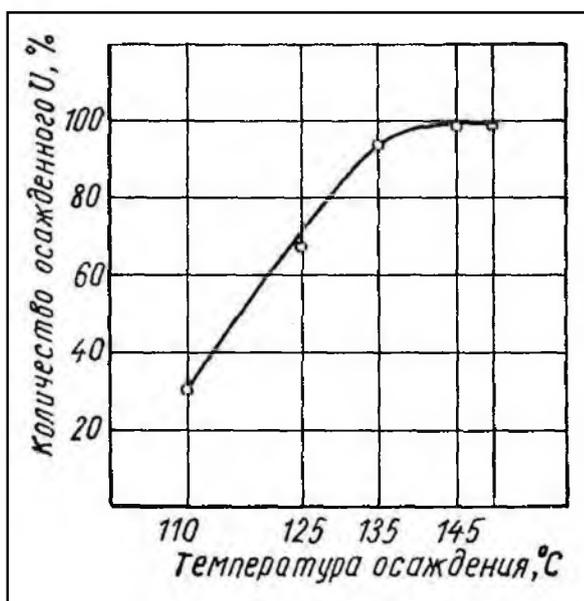


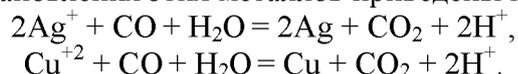
Рис.4.10. Влияние температуры на количество осаждённого урана

(расход катализатора UO_2 – 23 г/л, исходная концентрация U 1 г/л, давление водорода 15 атм, время восстановления 4 ч).

Использование окиси урана в качестве катализатора по сравнению с никелем имеет следующие преимущества: существует возможность увеличения поверхности катализатора, который сам по себе является продуктом восстановления, а также устраняется проблема отделения продукта восстановления от катализатора.

4.3. Восстановление металлов другими газами

Окись углерода также может быть использована для восстановления и осаждения из растворов серебра и меди. Реакции восстановления этих металлов приведены ниже:



Восстановительная способность CO зависит от изменения изобарно – изотермического потенциала реакции



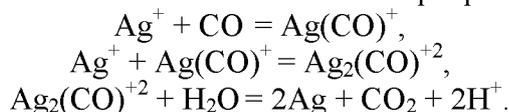
Равновесие скорость реакций зависят от pH раствора. Так, установлено, что скорость осаждения серебра возрастает при добавлении в раствор 5% ацетата аммония в качестве буфера. Скорость восстановления пропорциональна концентрации (давлению) окиси углерода и имеет второй порядок по концентрации металлов. Получены следующие уравнения скорости восстановления ионов меди и серебра:

$$-d[\text{Cu}^{+2}]/dt = 2,56 \cdot 10^{13} \cdot [\text{Cu}^{+2}] \cdot p_{\text{CO}} \cdot \exp -33500/RT, \\ -d[\text{Ag}^+]/dt = K \cdot [\text{Ag}^+] \cdot p_{\text{CO}} \cdot \exp -E/RT,$$

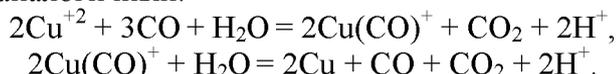
где $K = 12,8 \cdot 10^5$ для растворов без буфера и $6,02 \cdot 10^4$ для растворов с буфером;

$E = 14,1$ и $9,3$ ккал/моль соответственно.

Механизм восстановления состоит в промежуточном образовании комплексных карбонильных ионов, которые затем распадаются. Восстановление ионов серебра протекает по схеме:



Для ионов меди механизм аналогичный:



Скорости восстановления Cu^{+2} и Ag^+ окисью углерода ниже, чем водородом. К недостаткам окиси углерода относится также её токсичность (см. раздел I, 1.8).

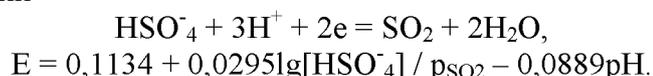
При взаимодействии окиси углерода с аммиачными комплексами никеля в автоклаве (давление CO 75 атм и температура 150-175⁰C) образуется легко кипящий карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (температура кипения 43⁰C) по реакции



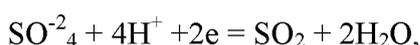
Газообразный карбонил может быть выделен из автоклава и сконденсирован. Последующая его переработка даёт никель высокой чистоты и окись углерода, возвращаемую в процесс.

В отличие от никеля аммиакат кобальта восстанавливается CO с образованием малоустойчивого гексааминкарбонилата $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Таким образом, автоклавное восстановление смешанных никель-кобальтовых растворов окисью углерода позволяет разделить никель и кобальт.

Сернистый газ SO_2 также может использоваться в качестве восстановителя и осаждения меди из растворов. Возможность восстановления Cu^{+2} с помощью SO_2 зависит от соотношения потенциалов Cu^{+2}/Cu и потенциалов $\text{SO}_2/\text{SO}^{2-}_4$ и $\text{SO}_2/\text{HSO}^-_4$. Для окислительно – восстановительной реакции



Для реакции



$$E = 0,1697 + 0,0295 \lg[\text{SO}_4^{2-}] / p_{\text{SO}_2} - 0,1182 \text{pH}.$$

Зависимость $E - \text{pH}$ для этих реакций представлена на рис.4.11, из которой видно, что в присутствии сернистого ангидрида термодинамически устойчивой фазой является только металлическая медь.

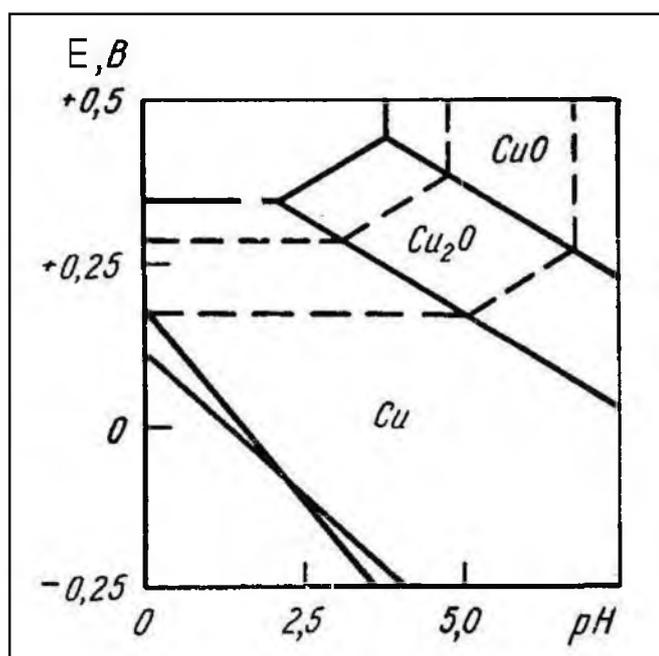


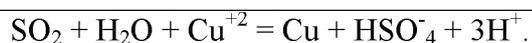
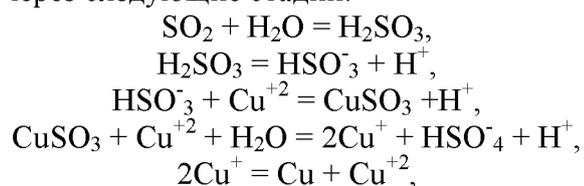
Рис.4.11. Диаграмма $E - \text{pH}$.

Восстановление должно проводиться в кислой области при $\text{pH} = 0-2$. Восстановление термодинамически возможно при 25°C , однако с достаточной скоростью процесс протекает при $120-180^\circ\text{C}$ и давлении SO_2 , равном 4-7 атм.

В результате изучения кинетики восстановления получено следующее уравнение для скорости процесса [моль/(л·мин)]:

$$-d[\text{Cu}^{+2}]/dt = 2,0 \cdot 10^5 \cdot \exp(-15800/RT) \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot [\text{Cu}^{+2}]/[\text{H}^+].$$

Восстановление протекает через следующие стадии:



Наиболее медленной и, следовательно, лимитирующей стадией процесса, является реакция образования Cu^+ . Высокое значение энергии активации (66,1 кДж) и независимость скорости реакции от перемешивания говорят о том, что процесс протекает в кинетической области (см. раздел III, 3.1).

Анализируя данные по восстановлению меди из растворов, можно сделать вывод, что наиболее эффективный восстановитель – водород.

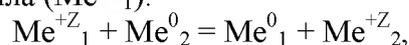
Список использованной литературы

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975.
2. Иванович М., Пакович Н. Выщелачивание урана из каменноугольной смолы. – Технология атомного сырья. Труды второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. – М.: 1959. – Том 7. – С.16 – 21.

Раздел V. Окислительно-восстановительные процессы при цементации

5.1. Общие положения

Цементацией называют электрохимический процесс вытеснения металлов из растворов, основанный на окислительно – восстановительной реакции между металлом – цементатором (Me^0_2) и ионом осаждаемого металла (Me^{+Z}_1):



где Z – заряд осаждаемого металла.

При погружении металла – цементатора в раствор, содержащего ионы осаждаемого металла, начинается электро – химическое взаимодействие, в результате которого образуются участки поверхности, покрытые осаждаемым металлом – катодные участки. Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс – происходит ионизация атомов металла – цементатора (и последующий переход их в раствор).

Атомы на поверхности металла – цементатора энергетически неравноценны. Различия в уровнях энергии могут быть связаны с присутствием посторонних атомов в твёрдом растворе, периодическими флуктуациями, дефектами в кристаллической решётке. Катодные участки будут преимущественно возникать в местах поверхности с более высоким электродным потенциалом. Поскольку катодные и анодные участки соединены, электроны от анодных участков перетекают к катодным, где происходит разряд ионов осаждаемого металла. Схема процесса цементации приведена на рис.5.1.

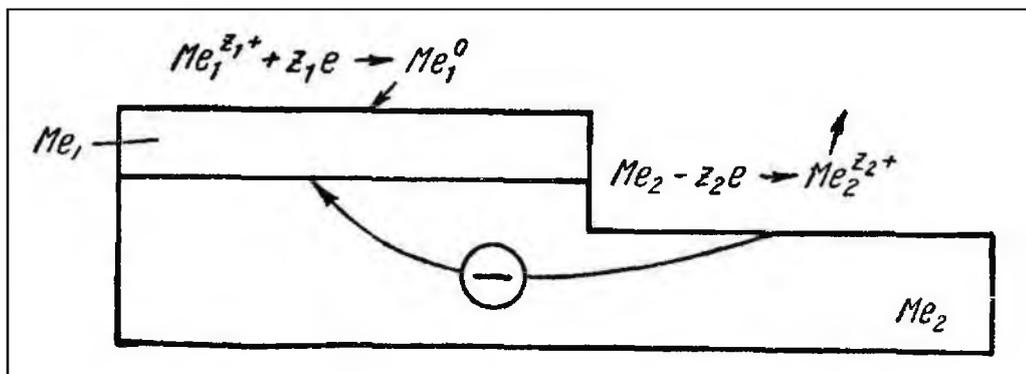


Рис.5.1. Схема процесса цементации.

После образования катодных участков осаждение металла продолжается преимущественно на этих участках, и в течение осаждения основной массы металла анодные и катодные участки разграничены. Осаждение металла на уже образовавшихся катодных участках энергетически выгоднее, так как не требует затраты энергии на образование зародышей новой фазы.

Цементация широко используется в гидрометаллургии цветных и редких металлов, в целях:

- 1) выделения основного металла (металлов) из раствора, например, золота - на цинке, меди - на железе, индия - на цинке и алюминии;
- 2) очистки раствора, содержащего основной металл от примесей, например, растворов сульфата цинка (цинковый электролит) от примесей меди, кадмия и таллия цементацией на цинке;
- 3) группового выделения основных металлов из раствора, например, золота и серебра - на цинке;
- 4) выделения основного металла (металлов) из раствора, сорбция и экстракция из которого неприемлемы (например, цементация меди на железе из сточных вод, содержащих значительное количество органических примесей).

5.2. Термодинамика цементации

Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов. Металл – цементатор должен иметь более отрицательный электродный потенциал, чем металл, который в процессе цементации осаждается: $E_{Me2} < E_{Me1}$.

Поскольку по мере выделения металла изменяется его концентрация, а следовательно, и значение потенциала, процесс будет протекать до установления равновесия, когда $E_{Me2} = E_{Me1}$, или, используя уравнение Нернста, имеем:

$$\lg(a_{Me1}/a_{Me2}) = (E_{Me2}^0 - E_{Me1}^0) \cdot F / 2,3 RT,$$

где E_{Me1}^0 и E_{Me2}^0 – стандартные потенциалы металлов Me_1 и Me_2 ;

a_{Me1} и a_{Me2} – активности металлов Me_1 и Me_2 в растворе.

На основании полученного соотношения рассчитаны равновесные отношения активностей ионов для различных пар металлов, которые представлены в табл.5.1.

Таблица 5.1

Электродные потенциалы металлов и равновесные отношения активностей ионов для различных пар двухвалентных металлов

Металлы		E^0		a_{Me1}/a_{Me2}
Me_2	Me_1	Me_2	Me_1	
Zn	Cu	- 0,763	+ 0,34	$1,0 \cdot 10^{-33}$
Fe	Cu	- 0,440	+ 0,34	$1,3 \cdot 10^{-27}$
Ni	Cu	- 0,230	+ 0,34	$1,0 \cdot 10^{-20}$
Zn	Ni	- 0,763	- 0,23	$1,0 \cdot 10^{-19}$

Cu	Hg	- 0,340	+ 0,798	$1,0 \cdot 10^{-16}$
Zn	Cd	- 0,763	- 0,402	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Zn	Fe	- 0,763	- 0,440	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Co	Ni	- 0,270	-0,23	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Из табл.5.1 видно, что некоторые металлы можно практически полностью выделить из растворов цементацией (например, медь на цинке, железе и никеле, никель на цинке).

Необходимо иметь в виду, что термодинамическое равновесие иногда не достигается вследствие кинетических затруднений. Например, железо практически не цементируется на цинке при комнатной температуре, так как мала скорость процесса. Существенное влияние на полноту цементации может оказывать связывание осаждаемых ионов в прочные комплексы. Например, In^{+3} не цементируется на цинке при высокой концентрации ионов SO_4^{2-} , что обусловлено образованием прочных комплексов $[\text{In}(\text{SO}_4)_2]$.

5.3. Кинетика цементации

Цементация состоит из следующих последовательных стадий:

- 1) доставки ионов к катодной поверхности (и отвода ионов от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой;
- 2) электрохимические превращения (разрядка ионов на катодных участках и ионизация – на анодных участках).

Электрохимическое превращение в свою очередь протекает через ряд промежуточных стадий. Так, катодный процесс включает: дегидратацию иона и сорбцию его на поверхности; разряд иона с образованием атома металла; образование зародыша кристаллизации и его прослойку к кристаллической решётке цементируемого металла.

Стадии анодного процесса включают: ионизацию атома с образованием иона металла, сорбированного на поверхности; гидратацию сорбированного иона и его десорбцию; транспорт иона от поверхности в объём раствора.

Скорость цементации и лимитирующие процесс стадии могут меняться во времени вследствие изменения как концентрации вытесняемого металла в растворе, так и поверхности катодных и анодных участков. В связи с этим весь процесс от начала до конца нельзя описать одним уравнением. В общем виде зависимость скорости цементации от времени представлена на рис. 5.2.

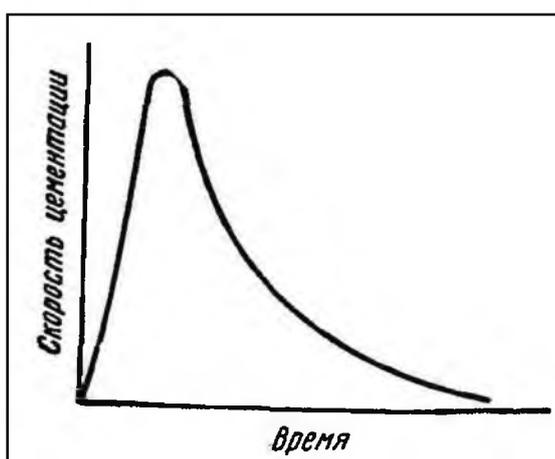


Рис.5.2.Общий характер изменения скорости цементации во времени.

В начальный период скорость возрастает со временем, что отвечает формированию катодных участков. Далее скорость цементации постепенно снижается, что связано с уменьшением концентрации осаждаемого металла и уменьшения анодной поверхности.

Поскольку цементация может протекать в кинетической, диффузионной и промежуточной областях, удельная скорость процесса может быть описана общим уравнением гетерогенного процесса:

$$v = C_0 / (\delta/D + 1/K),$$

где v - удельная скорость гетерогенного процесса;

C_0 – начальная концентрация ионов осаждаемого металла M_1 в объёме раствора;

δ – эффективная толщина диффузионного слоя;

D – коэффициент диффузии;

K – константа скорости электрохимической реакции.

В случае $1/K > \delta/D$ протекает кинетический режим; при $\delta/D > 1/K$ осуществляется диффузионный режим. Для многих случаев цементации кинетика описывается уравнением первого порядка

$$K = 2,3V/\tau \cdot S \cdot \lg C_0/C_\tau,$$

где K – константа скорости электрохимической реакции;

S – поверхность;

V – объём раствора;

C_0 – начальная концентрация ионов осаждаемого металла M_1 в объёме раствора;

C_τ – концентрация ионов осаждаемого металла M_1 в объёме раствора ко времени τ .

Этому уравнению подчиняется в основной период осаждения цементация кобальта и меди на цинке, а также меди на никеле.

При изучении цементации палладия на меди было установлено, что при низких температурах (25-45⁰С) цементация протекает в кинетической области (энергия активации 9,5 ккал/моль, скорость цементации не зависит от перемешивания), а при 65⁰С – в диффузионной области (энергия активации 2,0 ккал/моль, скорость цементации зависит от перемешивания).

Повышение температуры не во всех случаях улучшает показатели цементации. Так, увеличение температуры ускоряет цементацию меди на цинке, но ухудшает осаждение кадмия. Это объясняется тем, что при повышенных температурах кадмий растворяется в слабоокислом растворе вследствие низкого перенапряжения водорода на катодных участках, а также окисления металла кислородом, содержащимся в растворе.

Скорость цементации зависит от величины удельной поверхности и активности металла - цементатора. Например, цинковая пыль, полученная конденсацией паров цинка, активнее пыли, полученной распылением жидкого цинка струёй сжатого воздуха.

Цементация некоторых металлов на цинке (например, Co, Ni, Fe) ускоряется в присутствии ионов электроположительных металлов (Cu, Sb) в растворе. Действие меди объясняется созданием электрохимических пар Cu – Zn, что приводит затем к выделению кобальта, никеля или железа на возникших катодных участках меди с меньшим перенапряжением. В присутствии сурьмы процесс ускоряется вследствие образования интерметаллидов (Cu₃Sb, Cu₂Sb).

5.4. Цементация золота

Историческая справка. Осаждение золота из цианистых растворов цементацией цинком впервые в производственную практику было внедрено в 1890 г. Первоначально цементацию проводили путём перколяции золотосодержащего цианистого раствора через слой цинковой стружки. Технология, основанная на использовании при цементации золота цинковой стружки, была разработана и запатентована Солманом и Пичардом в 1894 г. и впервые внедрена на канадской фабрике Делоро. Меррилл усовершенствовал процесс цементации золота цинковой пылью в плане тщательной очистки растворов от твёрдых взвесей и применил его на фабрике Хоумстейк (США) в 1897 г. Большие заслуги в развитии технологии цементации золота принадлежат инженеру Кроу, который впервые теоретически обосновал вредное влияние на процесс цементации золота растворённого в растворе кислорода, предложил и запатентовал способ обескислороживания цианистых растворов перед цементацией золота. Использование вакуумного деаэратора Кроу существенно улучшило показатели процесса цементации золота. В честь заслуг изобретателей в настоящее время процесс цементации золота цинковой пылью с предварительной тщательной фильтрацией растворов и их обескислороживанием называют *процессом Меррилла – Кроу*.

В настоящее время процесс выделения золота из цианистых растворов цементацией на цинке используют отдельные подразделения Навойского и Алмалыкского горно – металлургических

комбинатов (Республика Узбекистан), примерно 9% золотоперерабатывающих предприятий Северной Америки, многие заводы Австралии и Южной Африки.

В качестве металла цементатора золота может быть использован и алюминий. Его применение в этих целях запатентовано Молденхауэром в 1893 г. Этот металл достаточно электроотрицателен для эффективного восстановления аурианида до металлического золота, однако алюминий растворяется в щелочной среде. Это определяет необходимость поддержания pH раствора более 12 для сохранения Al^{+3} в растворимом состоянии. Так как алюминат кальция имеет малую растворимость, для регулирования pH приходится использовать NaOH, т.е. использование дешёвой извести неприемлемо.

Термодинамика цементации золота цинком. В ряду напряжений металлов в цианистых растворах (табл.5.2) потенциал цинка (- 1,26 В) более отрицателен, чем потенциалы золота (- 0,54 В) и серебра (- 0,31 В). Поэтому цинк легко вытесняет благородные металлы из цианистых растворов:

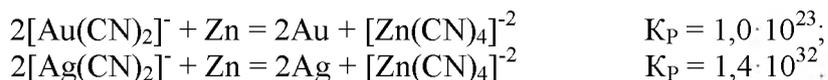


Таблица 5.2

Окислительно – восстановительные потенциалы реакций (ряд напряжений) металлов в цианистых растворах

Реакция	E^0 , В
$Fe + 6CN^- = Fe(CN)_6^{4-} + 2e$	- 1,5
$Zn + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-} + 2e$	- 1,26
$Cu + 3CN^- = Cu(CN)_3^- + e$	- 1,15
$Ni + 4CN^- = Ni(CN)_4^{2-} + 2e$	- 1,08
$Cd + 4CN^- = Cd(CN)_4^{2-} + 2e$	- 0,95
$Cu + 2CN^- = Cu(CN)_2^- + e$	- 0,87
$Pd + 4CN^- = Pd(CN)_4^{2-} + 2e$	- 0,71
$Pt + 4CN^- = Pt(CN)_4^{2-} + 2e$	- 0,60
$Au + 2CN^- = Au(CN)_2^- + e$	- 0,54
$Ag + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + e$	- 0,31

Константы равновесия реакций цементации благородных металлов очень велики: для золота $K_p = 1,0 \cdot 10^{23}$, для серебра - $K_p = 1,4 \cdot 10^{32}$. Это означает, что в термодинамическом отношении золото и серебро из цианистых растворов могут быть полностью осаждены цинком.

Наряду с реакциями цементации золота и серебра во время процесса протекают побочные реакции. Будучи сильным восстановителем, цинк может восстанавливать молекулы воды с выделением газообразного водорода:



В цианистых растворах, поступающих на цементацию, всегда присутствует растворённый кислород. Кислород отличается высоким электроположительным потенциалом:

в кислой среде



в щелочной среде

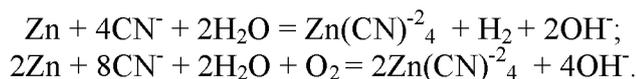


Так как потенциал разряда кислорода в щелочных цианистых растворах (+ 0,4 В) значительно положительнее потенциала восстановления золота (- 0,54 В), то кислород будет первым выделяться на катоде. Более того, поскольку растворимость кислорода в водных растворах малая (см. раздел I, 1.7) потенциал разряда кислорода смещается в электроотрицательную сторону. Это лимитирует восстановление кислорода на катоде. Однако в случае цементации золота из цианистых растворов присутствие кислорода резко снижает выход золота вследствие протекания обратного растворения:



Поэтому перед цементацией золота предварительно проводят деаэрацию раствора вакуумированием (обескислороживание).

Значительная часть цинка расходуется также бесполезно вследствие образования цианидов цинка:



Теоретический расход цинка на осаждение золота составляет 0,19 г на 1 г Au. Практически же его расход в десятки раз выше.

Кинетика цементации золота цинком. Процесс цементации золота цинком является электрохимическим процессом и может быть представлен в виде действия гальванического микроэлемента (рис.5.3)

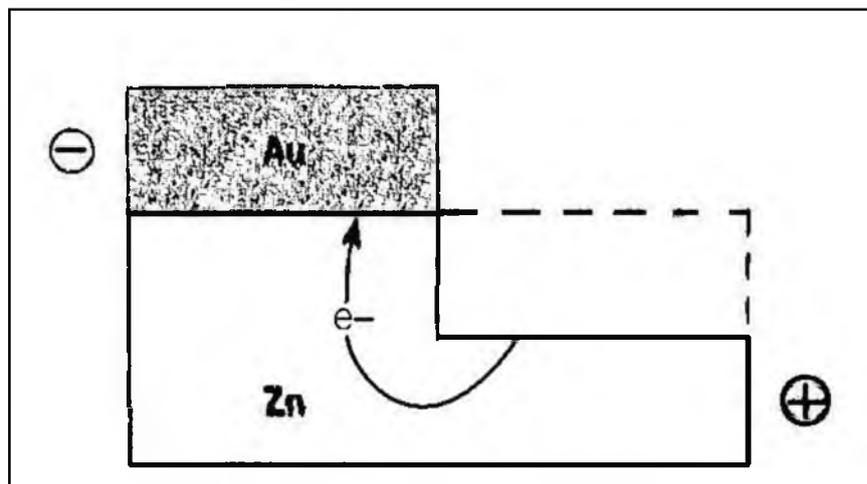
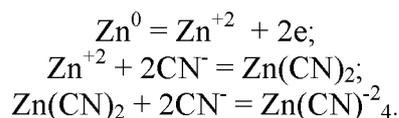


Рис.5.3. Схема действия гальванического микроэлемента при цементации золота цинком

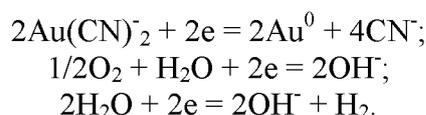
При погружении металлического цинка в цианистый раствор между цинком и раствором начинается обмен ионами, в результате которого на анодных участках цинка происходит его ионизация, а катодных – восстановление золота, кислорода и воды. Электроны при этом перетекают по металлу от анодных участков к катодным.

Протекают следующие окислительно – восстановительные реакции.

На аноде:



На катоде:



Рассмотрим работу такого цементационного элемента, пользуясь методом поляризационных кривых (рис.5.4).

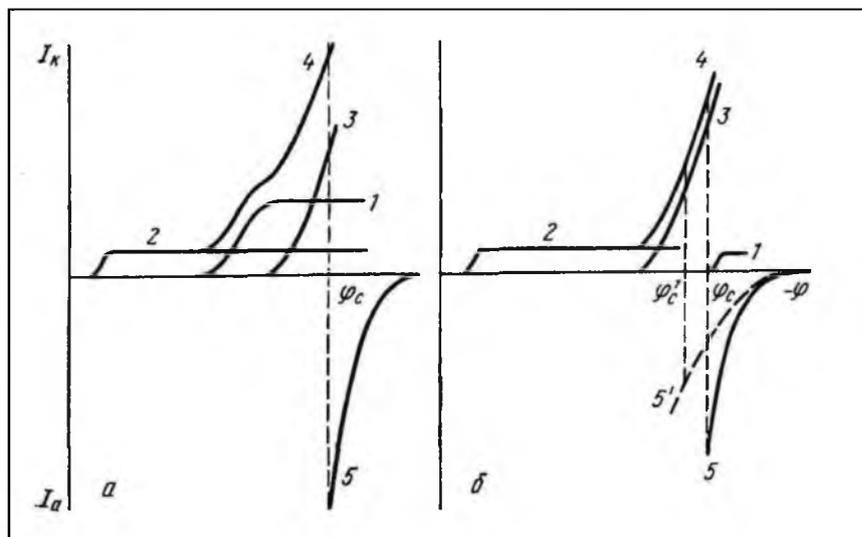


Рис.5.4. Поляризационные кривые в начале (а) и в конце (б) процесса цементации:
 1 – восстановление золота; 2 – восстановление кислорода; 3 – восстановление воды; 4 – суммарная кривая катодных процессов; 5, 5' - окисление цинка.

Так как концентрация золота и растворённого кислорода в цианистых растворах не велика (обычно не превышает нескольких миллиграммов на литр) поляризационные кривые катодного восстановления золота (кривая 1) и кислорода (кривая 2) имеют чётко выраженные участки предельного тока. Скорость катодного восстановления водорода (кривая 3) определяется щёлочностью цианистого раствора и перенапряжением водорода на золоте и цинке. Чем выше концентрация щёлочи и ниже перенапряжение водорода, тем больше доля тока, приходящаяся на реакцию вытеснения водорода.

При параллельном протекании на катодных участках реакции восстановления золота, кислорода и воды суммарная катодная поляризационная кривая будет иметь вид, показанный на рис.5.4, а (кривая 4).

Если в первом приближении пренебречь омическим сопротивлением электролита (цианистого раствора) и металлов, то можно считать, что катодные и анодные участки цементационного элемента имеют один и тот же стационарный потенциал. Величина этого потенциала должна обеспечить равенство анодного и катодного токов.

По мере осаждения концентрация золота в растворе снижается и соответственно уменьшается его равновесный потенциал и величина предельного тока. В результате этого может наступить такой момент, когда стационарный потенциал станет равным равновесному, и дальнейшее осаждение золота прекратится, несмотря на то, что термодинамическое равновесие ещё не достигнуто. Положение поляризационных кривых, соответствующих такому состоянию, изображено на рис.5.4 (б).

Более того, при известных условиях может начаться обратное растворение золота. Если вследствие продолжающегося окисления цинка кислородом и водой поверхность его сильно уменьшится, значительно возрастает анодная поляризация (кривая 5 приблизится к оси абсцисс), стационарный потенциал сдвинется в сторону положительных значений и начнётся обратное растворение ранее осаждённого золота. На рис.5.4 такому состоянию соответствует поляризационная кривая 5'.

Рассмотренные диаграммы позволяют наметить пути достижения возможно большей глубины и скорости процесса цементации. Для уменьшения остаточной концентрации золота в растворе необходимо сдвинуть потенциал катода в сторону электроотрицательных значений. Проще всего это сделать уменьшением анодной поляризации, достигаемой с применением цинка с высокоразвитой поверхностью. В этом случае анодная поляризационная кривая (кривая 5 на рис.5.4, б) пойдёт круче, стационарный потенциал уменьшится, и полнота цементации возрастет.

Исследованиями установлено, что цементация золота на цинке протекает в диффузионном режиме и подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по концентрации комплекса золота:

$$\lg C_{\tau} = \lg C_0 - p \cdot \tau,$$

где C_0 – начальная концентрация ионов золота в объёме раствора V ;

C_{τ} – концентрация ионов золота в объёме раствора ко времени τ .

$$p = K \cdot S \cdot n^{0,5} / 2,3V;$$

K – константа скорости, $\lg K = -3,82 - 680/T$;

S – поверхность диска;

T – абсолютная температура;

n – скорость вращения диска.

То, что процесс цементации золота на цинке протекает в диффузионной области, доказывает значение энергии активации процесса, равное 13,02 кДж/моль (по другим данным: 8,36 – 12,54 кДж/моль или 2-3 ккал/моль). Другими словами, скорость осаждения золота лимитируется скоростью диффузии анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ к поверхности катодных участков.

Существенное влияние на скорость цементации золота и серебра оказывает концентрация цианидов в растворе (рис.5.5).

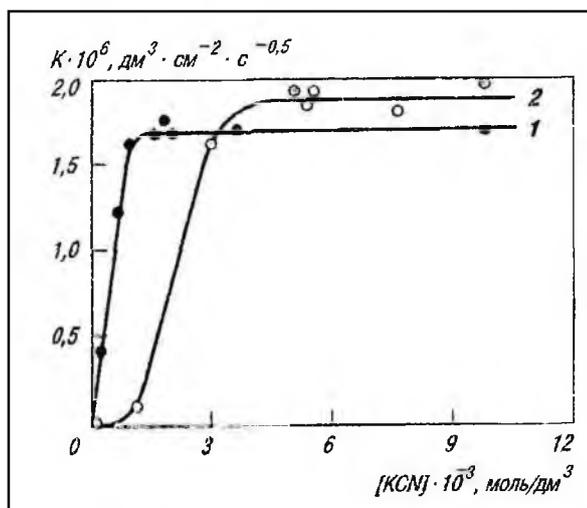


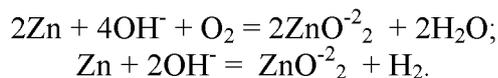
Рис.5.5. Зависимость величин констант скорости реакций цементации серебра (1) и золота (2) от концентрации KCN.

На практике для повышения скорости осаждения золота широко используют приём, заключающийся в увеличении катодной поверхности за счёт введения в процесс цементации ионов Pb^{+2} (в виде нитрата или ацетата свинца). Можно соли свинца в виде раствора вводить непосредственно в процесс цементации, а можно также предварительно обрабатывать цинковую пыль. Считается, что на поверхности цинка образуется рыхлая губчатая плёнка металлического свинца, имеющая очень большую удельную поверхность.

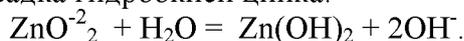
Для повышения катодной поверхности необходимо применять цинк в виде тонкодисперсного порошка, причём изготовленного по особой технологии. Например, цинковая пыль, полученная конденсацией паров цинка, активнее пыли, полученной распылением жидкого цинка струёй сжатого воздуха.

Перемешивание раствора с цинком также положительно отражается на скорости цементации.

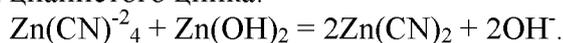
Большую роль в процессе цементации играет поведение цинка. При отсутствии достаточной концентрации цианида окисление цинка протекает с образованием цинкат – иона ZnO^{-2}_2 по реакциям:



При низкой концентрации щёлочи ион ZnO^{-2}_2 подвергается гидролизу с образованием нерастворимого в воде белого осадка гидроксида цинка:



При недостаточной концентрации цианида гидроксид взаимодействует с комплексным цианидом цинка, образуя белый осадок цианистого цинка:



Гидроксид и простой цианид цинка являются главными составляющими так называемого белого осадка, образующегося при осаждении золота и серебра из цианистых растворов, имеющих недостаточную концентрацию цианидов и щёлочи. Отлагаясь на поверхности цинка, белый осадок препятствует контакту цинка с раствором и тем самым затрудняет процесс цементации. Кроме того, образование $Zn(OH)_2$ и $Zn(CN)_2$ приводит к разубоживанию золотосодержащего осадка на фильтре и усложняет его дальнейшую переработку. Поэтому в процессе цементации золота необходимо обращать внимание на концентрацию цианидов и pH раствора.

Повторим, что очень важным условием проведения цементации золота на цинке является предварительное обескислороживание раствора. Положительный эффект от этой операции заключается не только в более полном осаждении золота за счёт уменьшения окисления поверхности цинка, но и в предотвращении образования белого осадка. Так, при осаждении золота из необескислороженных растворов (концентрация кислорода около 8 мг/л) необходимо поддерживать концентрацию цианида и щёлочи на уровне 0,05 – 0,08 %. Если же растворы предварительно деаэрированы до остаточной концентрации кислорода 0,4 – 1,0 мг/л, концентрацию цианидов и щёлочи можно поддерживать на уровне 0,02 – 0,03% без опасения образования белых осадков.

Рассмотрим влияние вредных примесей на процесс цементации золота цинком.

Присутствие в растворах щелочных сульфидов вызывает образование плёнок сульфидов цинка и свинца, которые покрывают поверхность цинка и свинца и препятствуют цементации золота.

Очень отрицательно воздействует на процесс цементации и мышьяк за счёт образования на поверхности цинка изолирующих плёнок арсената кальция.

Коллоидная кремнекислота образует в присутствии извести плёнку силиката кальция, которая тормозит процесс цементации.

Медь, находящаяся в цианистых растворах в виде аниона $Cu(CN)_3^{2-}$, легко вытесняется цинком:



и покрывает его поверхность. При значительной концентрации меди осаждение золота может полностью прекратиться. Во избежание этого иногда используют то, что неосвинцованный цинк легко осаждает медь, тогда как освинцованный – заметно хуже. С учётом этого цианистые растворы с высокой концентрацией меди вначале приводят в контакт с чистым цинком, осажая при этом медь, а затем – с освинцованным цинком, осажая золото.

На основании изложенного при цементации золота из цианистых растворов необходимо придерживаться следующих требований:

- проводить тщательное удаление механических примесей;
- осуществлять обескислороживание растворов;
- применять металлический цинк с высокоразвитой поверхностью;
- добавлять в процесс растворимые соли свинца (нитрат или ацетат);
- контролировать концентрацию цианидов и щёлочи (pH = 10-11);
- проводить механическое перемешивание раствора и цинка.

Практика цементации золота цинком. Принципиальная схема процесса цементации золота цинком из цианистых растворов приведена на рис.5.6.

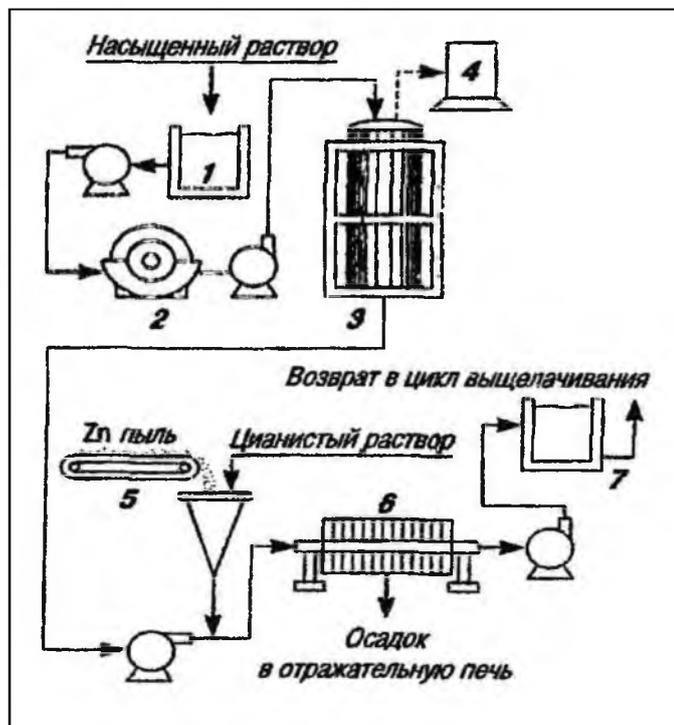


Рис.5.6. Принципиальная схема типовой установки Меррилл – Кроу для цементации золота и серебра:

1 – ёмкость для исходного продуктивного раствора; 2 – фильтр осветлитель; 3 – колонна деаэратор; 4 – выкуум – насос; 5 – ленточный дозатор; 6 – фильтр – пресс; 7 – ёмкость для обеднённого раствора.

Как видно из представленной схемы, золотосодержащий продуктивный раствор подвергают очистки от твёрдых взвесей на фильтре осветлителе (2), а затем обескислороживанию в колонне – деаэраторе (3). Далее в раствор дозируют с помощью ленточного питателя (5) цинковую пыль и нитрат свинца в виде раствора. Золотосодержащий осадок фильтруют на фильтр – прессе (6), фильтрат направляют в ёмкость (7) и далее либо в хвостохранилище, либо используют в качестве оборотных растворов (например, при кучном выщелачивании руд). Золотосодержащий осадок направляют в печь.

На рис. 5.7 представлена аппаратная схема для цементации золота цинковой пылью с применением вакуум – рам.

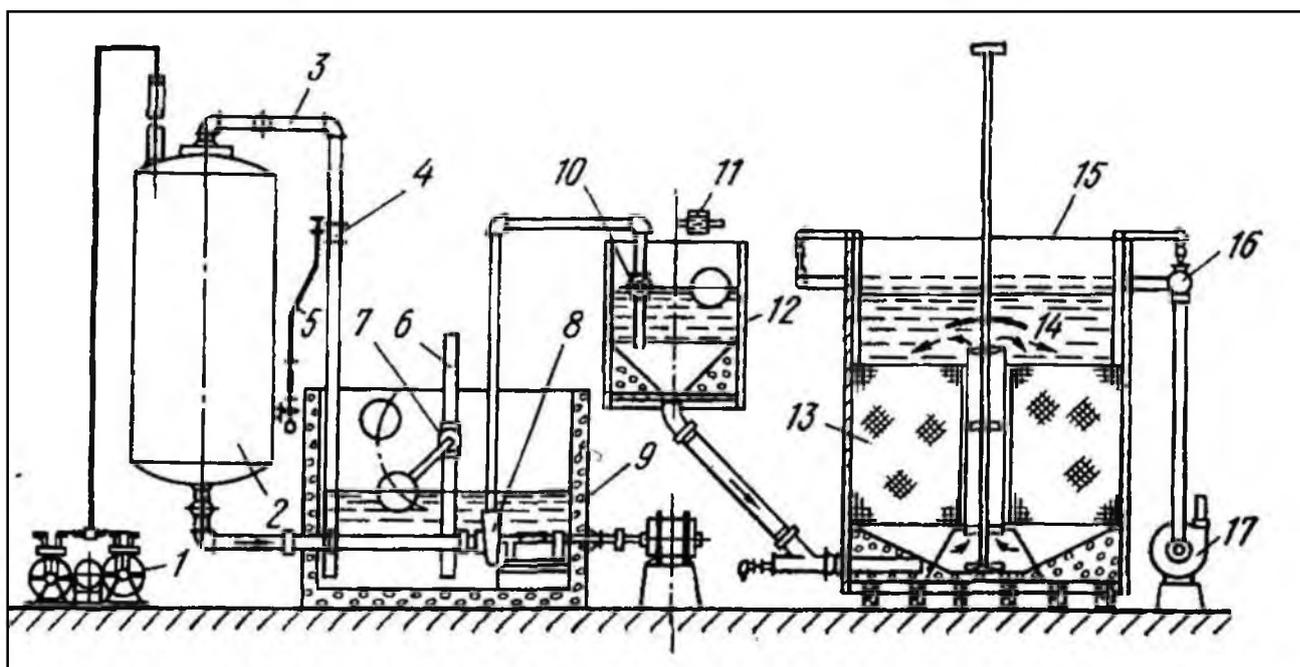


Рис.5.7. Аппаратурная схема для цементации золота цинковой пылью с применением вакуум – рам.

Осветлённые золотосодержащие растворы по трубе (6) поступают в чан (9). Подача раствора автоматически регулируется поплавковым устройством, связанным с клапаном (7). По трубе (3) раствор поступает в вакуум – ресивер (деаэратор) (2), где с помощью вакуум – насоса (1) создается разрежение 0,092 МПа (700 мм рт.ст. или 0,92 атм). Концентрация кислорода в растворе, выходящим из вакуум – ресивера, составляет 0,5 – 1,0 мг/л. Из ресивера обескислороженный раствор центробежным насосом (8) подаётся в смеситель (12). Во избежание подсоса воздуха через сальники и обратного насыщения раствора кислородом насос устанавливают в чане (9) осветлённого раствора. Подача раствора в смеситель регулируется поплавковым устройством, связанным с клапаном (10). Иногда, чтобы избежать установки центробежного насоса, вакуум – ресивер располагают примерно на 9 м выше смесителя. Перепад высот компенсирует разность давлений вне и внутри вакуум – ресивера, что позволяет осуществлять транспортировку раствора самотёком.

В смесителе раствор смешивается с цинковой пылью, загружаемой питателем (11). Для подачи цинковой пыли применяют различные по конструкции питатели: барабанные, ленточные, шнековые и вибрационные. Из смесителя суспензия поступает в осадительный чан (15) с вакуум – рамами (13). В центре осадительного чана установлена широкая труба, по оси которой расположен вал, имеющий в нижней своей части пропеллер, а в средней – чугунное лопастное колесо. Частота вращения вала 130 об/мин. В результате работы мешалок цинковая пыль равномерно распределяется по всему объёму чана.

С помощью гибких шлангов вакуум – рамы присоединены к кольцевому трубопроводу (16), который в свою очередь соединён с насосом (17). Под действием разрежения обеззолоченный раствор просасывается внутрь рам, а золотой шлам остаётся на поверхности фильтровальной ткани в виде осадка (кека).

Уровень раствора в осадительном чане должен быть выше верхнего края вакуум – рам. С этой целью в осадительном чане устанавливают специальный поплавковый регулятор, включающий насос (17) при опускании уровня ниже допустимого.

Во избежание обратного наокислороживания раствора его поверхность в смесителе и осадительном чане должна находиться в спокойном состоянии. С этой целью конец трубы, питающий смеситель, погружён ниже уровня раствора, а сам смеситель расположен на том же уровне, что и осадительный чан. Для этой же цели над верхним краем центральной трубы осадительного чана устанавливают дефлектор (14).

Раствор азотнокислого свинца (или ацетата свинца) подают в смеситель или в осветлительный чан. Количество свинцовых солей составляет примерно 10 % от массы загружаемой цинковой пыли.

Разгрузку золото – цинкового осадка выполняют периодически. Для этого останавливают погружной насос (9), питатель цинковой пыли и мешалки осадительного чана. Раствор из осадительного чана как можно полнее отфильтровывают через вакуум – рамы, а затем останавливают насос (16). После отстаивания оставшийся раствор сливают в запасной чан. Вакуум – рамы отсоединяют от кольцевого трубопровода, поднимают электротельфером и меняют на них полотняные чехлы. Внутреннюю поверхность чана и снятые с рам чехлы тщательно промывают, осадок распульповывают водой и перекачивают на фильтр – пресс, где его фильтруют и промывают. Обезвоженный осадок передают на дальнейшую переработку.

На рис.5.8 представлена аппаратурная схема для цементации золота цинковой пылью с применением фильтр – прессы. Преимущество фильтр – прессы в их компактности и высокой производительности фильтрования.

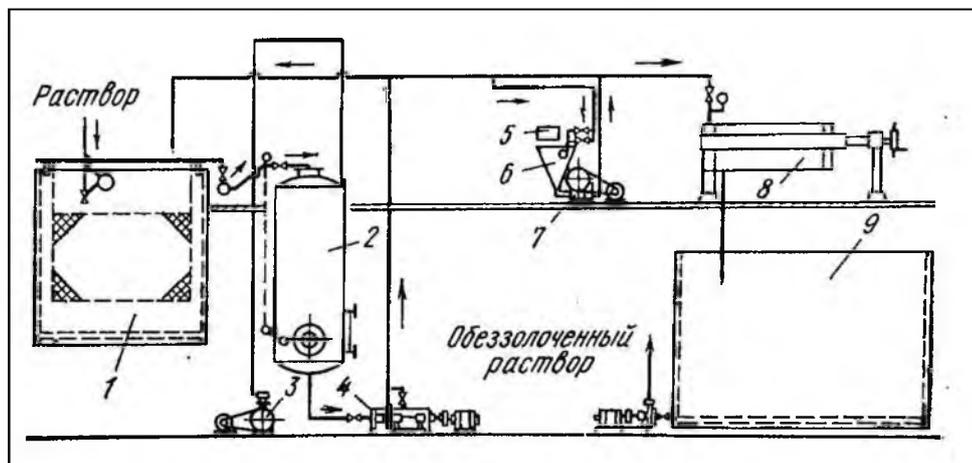


Рис.5.8. Аппаратурная схема для цементации золота цинковой пылью с применением фильтр – пресса:

1 – рамный осветлитель; 2 – вакуум – ресивер; 3 – вакуум – насос; 4 – центробежный насос с гидравлическим затвором; 5 – питатель цинковой пыли; 6 – смеситель; 7 – плунжерный насос; 8 – осадительный фильтр – пресс; 9 – чан обеззолоченного раствора.

На золотоизвлекательных предприятиях ЮАР для фильтрации используют свечевые фильтры (рис.5.9) с фильтрующей поверхностью 38 и 48,5 м². Удельная производительность этих фильтров по раствору 60м³/м²·сут.

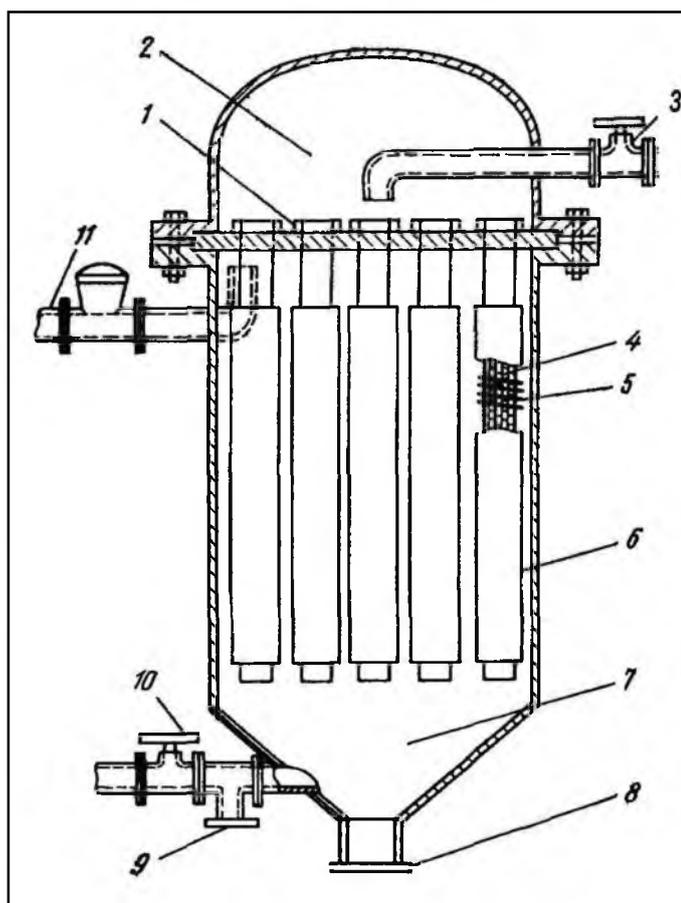


Рис.5.9. Свечевой фильтр.

Основное достоинство свечевых фильтров – простота разгрузки кека и возможность полной автоматизации процесса. Свечевой фильтр представляет собой цилиндрический сосуд, разделённый перегородкой (1) на верхнюю (2) и нижнюю (7) камеры. Фильтрующими элементами, расположенными в нижней камере, являются перфорированные трубы (4) с

проволочной навивкой (5). Расстояние между витками проволоки 0,1 мм. Фильтрующей средой является смесь кизельгура с цинковой пылью, приготовляемая в отдельном чане и периодически используемая для создания фильтрующего слоя (или постели 6), который играет роль фильтровальной ткани. Количество постели должно составлять примерно 0,75 кг на 1 м² фильтрующей поверхности. После создания постели в нижнюю камеру фильтра через вентиль (10) подают под давлением золотосодержащий раствор. Цементированное золото задерживается на фильтре, а маточный раствор проходит внутрь свечей и выводится из верхней камеры фильтра через вентиль (3). Сполоск осадка осуществляется при помощи сжатого воздуха и на него затрачивается несколько минут вместо 3-4 ч на рамных фильтрах. Смытый кек разгружают через отверстие (8). Для сброса сжатого воздуха служит штуцер (11).

Свечевые фильтры с успехом применяют и для осветления исходных продуктивных растворов перед цементацией.

Основные преимущества свечевых фильтров заключаются в отсутствии сравнительно непрочных фильтровальных тканей, многократном сокращении времени сполоска, меньшей затрате рабочей силы, возможности автоматизации процесса осаждения.

В виду лёгкой окисляемости цинковой пыли в ней всегда присутствует некоторое количество оксида цинка ZnO. В высококачественной пыли должно быть не менее 95-97% металлического цинка, а класса + 0,105 мм не должно превышать 5 %. Имея большую удельную поверхность, такая пыль осаждает золото с высокой скоростью и полнотой. Цинковую пыль транспортируют и хранят в плотно закрывающейся таре.

При небольшой концентрации золота в растворе расход цинковой пыли составляет 15 – 25 г на 1 м³ раствора. Но в любом случае он определяется экспериментально. Расход свинцовых солей составляет 10-30% от расхода пыли. Степень осаждения золота составляет 99,5 – 99,9 % при остаточной концентрации золота в фильтрах 0,02 – 0,03 г/м³.

В табл.5.3 приведены данные по технологическим установкам для цементации золота.

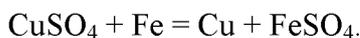
Таблица 5.3

Характеристики установок для цементации золота цинковой пылью

Характеристики установок	С мешочными фильтрами		С рамными фильтрами	
	одинарные	двойные	одинарные	двойные
Производительность, м ³ /сут	250	500	1200	2400
Осветлитель раствора:				
число рам	20	40	32	64
размер рам, мм	1500 x 1500		1500 x 3000	
общая площадь, м ²	90	180	306	612
число чанов	1	2	2	4
размеры чана, м	1,8 x 1,8 x 2,15		4 x 3	
Объём вакуум – ресивера, м ³	0,58		9	
Осадительный фильтр:				
число мешков или рам	48	96	24	48
размеры, мм	130 x 1500		1200 x 1940	
общая площадь, м ²	29	58	100	200
число чанов	1	2	1	2
объём чана, м ³	4	4	16	16
Площадь здания, м ²	50	80	200	350
Объём здания, м ³	250	400	1600	2900

5.5. Цементация меди

Цементация меди железом. В основе процесса цементации меди железом лежит реакция вытеснения ионов меди из сульфатных растворов более отрицательным металлом, каким в данном случае является железо:



В качестве промышленного железа – цементатора используют железный лом, стружку, обрезки жести, обезлуженную консервную медь, губчатое (пористое) железо и др.

Аппаратурное оформление процесса цементации меди основано на применении цементационных желобов, вращающихся барабанных реакторов и чанов с механическим перемешиванием.

Основной продукт цементации – цементную медь – отправляют для дальнейшей переработки на медеплавильные заводы. Она содержит 65 – 75% меди, остальное – в основном железо. Маточники цементации, содержащие примерно 0,05 г/л меди, направляют в оборот на выщелачивание. Извлечение меди при цементации железом составляет 90 – 98 %. Расход железа на цементацию 1 т меди колеблется от 1,5 до 2,5 т.

Основным недостатком цементационного осаждения меди железом является необходимость использования серной кислоты при регенерации оборотных растворов, содержащих FeSO_4 .

Цементация меди никелем. При воздействии металлического никеля на раствор, содержащий ионы меди, происходит восстановление меди до Cu^0 и она цементируется на поверхности никеля:



Этот процесс широко используют при очистке никелевых электролитов от ионов меди. Первоначально из электролита выделяют железо путём его окисления до Fe^{+3} и последующего гидролиза при $\text{pH} = 4-4,5$. После очистки от железа раствор направляют на цементацию меди никелевым порошком. Никелевый порошок должен обладать активностью не ниже 50 % и развитой реакционной поверхностью. Это достигается путём применения свежего порошка, полученного восстановлением оксида никеля (никелевого огарка) водородом или водяным газом при 500 – 550⁰С в муфельных печах.

На практике цементацию меди никелем проводят в реакторах с механическими мешалками или в специальных аппаратах – цементаторах. Использование пачуков для этой цели недопустимо, так как присутствие кислорода в растворе ведёт к обратному окислению меди.

На рис.5.10 представлен цементатор – аппарат с вертикальным рабочим пространством и переменным сечением по высоте.

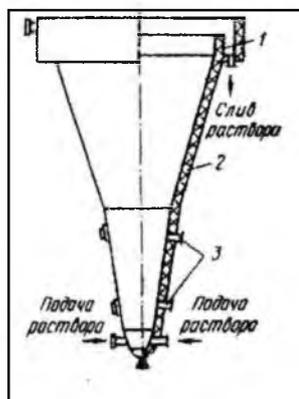


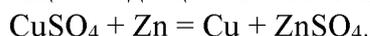
Рис.5.10. Цементатор:

1 – сливной порог; 2 – корпус; 3 – патрубки для выпуска цементной пыли.

Исходный раствор подаётся в нижнюю часть цементатора, а сливается вверху. Никелевый порошок подаётся либо на поверхность раствора, либо вводится вместе с раствором при его подаче в цементатор. По мере движения раствора вверх скорость вертикального потока постепенно уменьшается из-за расширения корпуса. В результате этого частицы никелевого порошка образуют кипящий слой, который удерживается на глубине примерно 2 м от сливного порога.

Выделившуюся из раствора цементную медь периодически выпускают из цементатора и направляют для дальнейшей переработки в медное производство.

Цементация меди цинком. Цементация меди цинком основана на реакции



Для ускорения цементации цинк применяют в виде пыли, получаемой распылением жидкого металла или конденсацией его паров. При этом, как отмечалось выше, цинковая пыль, полученная

конденсацией паров цинка, активнее пыли, полученной распылением жидкого цинка струёй сжатого воздуха.

Расход цинковой пыли превышает стехиометрический, так как часть её растворяется в результате восстановления водородных ионов. Кроме того, осадки меди, образующиеся на поверхности частиц цинковой пыли, препятствуют полному её использованию.

Цементация меди цинком широко используется при очистке цинковых электролитов. Содержание меди в растворах, поступающих на электролиз цинка, колеблется в пределах от 0,3 до 6,0 г/л, в то время как требуемая концентрация не должна превышать 0,0005 г/л. Очистку растворов от меди (а также кадмия) проводят в чанах ёмкостью 35 – 45 м³ с лопастными мешалками. Чан заполняют электролитом с нейтральным рН и после добавления цинковой пыли перемешивают в течение 40 – 50 мин. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтр – прессах. Цементацию проводят при температуре 38-40⁰С. Медно – кадмиевый кек состоит из меди, кадмия и избытка цинковой пыли, и содержит, %: Cu – 2-8; Cd – 6-12 и Zn – 30-40. Этот кек используют для производства кадмия, попутно из него извлекают медь. В медно – кадмиевых кеках концентрируется также таллий.

В последнее время на смену чанам приходят высокоэффективные пульсационные аппараты. Схема промышленного пульсационного аппарата для очистки цинкового электролита от меди и кадмия представлена на рис.5.11.

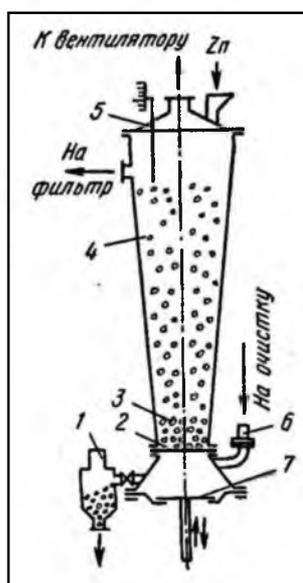


Рис.5.11. Схема промышленного пульсационного аппарата:

1 – сборник мелкого материала; 2 – решётка; 3 – постель; 4 – корпус; 5 – указатель уровня границы; 6 – клапан; 7 – диафрагма.

Раствор, подлежащий очистке, подают в нижнюю часть аппарата, он проходит через слой гранул цинка и выходит из верхней части колонны. С помощью диафрагмы раствору и слою гранул сообщают колебательные движения, что увеличивает скорость движения их относительно друг друга и способствует снятию осаждённого металла с поверхности гранул. Таким образом реакционная поверхность металла – цементатора (цинка) постоянно обновляется. Продукты цементации выносятся из колонны потоком раствора. Промышленный пульсационный аппарат для очистки цинкового электролита от меди и кадмия при объёме 1 м³ пропускает 30 м³/ч раствора, при этом концентрация меди снижается с 2 – 6 г/л до следов.

Список использованной литературы

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975.
2. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: - Москва: МИСИС, Руда и металлы. Т.1. 2005.
3. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.В. Металлургия благородных металлов. – Москва: Металлургия, 1987.

4. Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1997.
5. Севрюков Н.Н. Металлургия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1969.
6. Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. Металлургия цинка и кадмия. – М.: Металлургия, 1969.

VI. БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

6.1. Основные типы бактерий, применяемые при биовыщелачивании

Историческая справка. Роль микроорганизмов в природе известна давно, однако их деятельность сводилась к образованию и разрушению различных органических веществ. Открытие С.Н. Виноградским явления хемосинтеза – автотрофного усвоения углекислоты микроорганизмами, окисляющими неорганические вещества, положило начало исследованиям геохимической деятельности микроорганизмов

Американские микробиологи Карпентер и Эрндон в середине 30-х годов XX века установили, что окисление железа в кислых рудничных водах идёт более интенсивно, и предположили, что процесс ускорения окисления Fe^{+2} связан с деятельностью микроорганизмов (бактерий).

Этот вид серобактерий был также обнаружен в кислых водах битуминозных угольных шахт (США), а затем в кислых водах медного карьера Биндхэм (штат Юта, США). Впоследствии этот вид бактерий был обнаружен на руднике Рио – Тинто (Испания), где более трёх веков осуществляется выщелачивание меди. Как показали исследования, в рудных месторождениях микроорганизмы встречаются в широком диапазоне рН (от 0,2 до 10) и населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидных руд.

Исследованиями было установлено, что выделенные микроорганизмы способны окислять не только двухвалентное железо, но и тиосульфат и серу. Этот вид бактерий был отнесён к роду *Thiobacillus*, а по способности окислять Fe^{+2} до Fe^{+3} – получил название *Thiobacillus ferrooxidans* (*T. ferrooxidans* – означает: тионовые железоокисляющие) по аналогии с известными бактериями *Thiobacillus thiooxidans* (тионовые сероокисляющие). Бактерии *T. ferrooxidans* впервые были выделены А. Колмером и М. Хинклем в 1947 г. из кислых вод битуминозных угольных шахт США. В 1964 г. Сильверман и Эрлих показали, что роль бактерий заключается в увеличении скорости окисления пирита (подробнее см. ниже). В конце XX века была принята новая классификация, и бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* стали называть *Acidithiobacillus ferrooxidans* (сокращённо: *A. ferrooxidans*). Новое название означает: кислотоустойчивые железоокисляющие.

В рудных месторождениях кроме этих микроорганизмов встречаются и другие, которые обитают в широком диапазоне рН (от 0,5 до 10,0) и населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидных руд.

Постоянными спутниками бактерий *A. ferrooxidans* являются бактерии *A. thiooxidans*, которые были открыты в 1922 году Ваксманом и Иоффе. Эти бактерии также являются ацидофильными. Источником энергии для них являются сера и её восстановленные формы. Встречаются бактерии повсеместно в сульфидных и серных месторождениях. Условия их жизнедеятельности такие же, как у бактерий *A. ferrooxidans*, поэтому они постоянно присутствуют вместе.

Свойства микроорганизмов *A. ferrooxidans*. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, как и все тионовые микроорганизмы, являются строгими автотрофами, так как способны расти только при наличии свободного кислорода. Для своей жизнедеятельности эти микроорганизмы используют энергию реакций окисления неорганических соединений, протекающих с поглощением кислорода. Наиболее важным свойством тионовых бактерий с точки зрения окислительно – восстановительных процессов в металлургии является их способность принимать участие в окислении сульфидных минералов и регенерации некоторых химических окислителей. Получаемая при окислении энергия используется бактериями для ассимиляции углерода и построения клеточного тела.

Микроорганизмы *A. ferrooxidans* относятся к царству прокариот и представляют собой неспорообразующие подвижные грамотрицательные хемавтолитотрофные клетки длиной 0,8 – 1

мкм и толщиной 0,4 – 0,5 мкм (рис.6.1). Передвигаются они с помощью полярного жгутика, длина которого (12 мкм) во много раз превышает длину самой клетки.

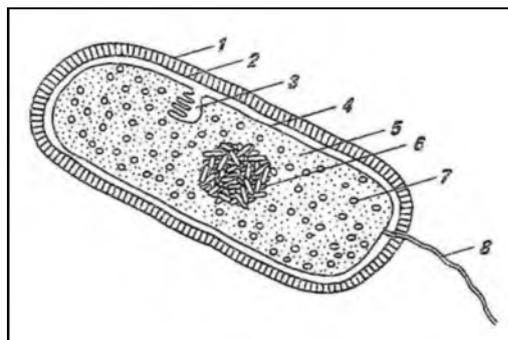


Рис.6.1. Строение клетки *A. ferrooxidans*:

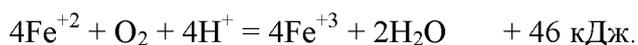
1 – слизистая капсула; 2 – клеточная защитная стенка; 3 – мезосомы (внутренние мембраны); 4 – клеточная плазматическая (внешняя) мембрана; 5 – цитоплазма; 6 – нуклеоид; 7 – рибосом; 8 – жгутик.

Клетки размножаются путём поперечного деления. Снаружи клетка окружена прочной клеточной стенкой, которая защищает её от неблагоприятных внешних воздействий. Внутри находится цитоплазма, в которой содержится примерно 400 частиц диаметром 20 нм – рибосом, являющихся центрами синтеза белков. Важнейшим органом клетки является нуклеоид, содержащий фибриллы, состоящие из нитей двухцепочечной ДНК. Нуклеоид отделён от цитоплазмы, не имеет мембраны и является носителем генетической информации бактерии. Цитоплазма клетки окружена клеточной или плазматической мембраной, выполняющей двойную роль в жизни клетки. Во – первых, она регулирует проницаемость клетки, а во – вторых, принимает непосредственное участие в энергетическом обмене. Мезосомы – внутрицитоплазматические мембранные образования, принимающие участие в процессах клеточного метаболизма. Микроорганизмы на 75 – 85% состоят из воды. Сухие вещества клетки представлены в основном углеродом, азотом, водородом и кислородом.

Наиболее легко используемым источником энергии для бактерий *A. ferrooxidans* является двухвалентное железо, которое в кислой среде окисляется по реакции



в ионном виде:



Бактерии *A. ferrooxidans* способны также использовать в качестве энергетического источника восстановленные анионы серы: тритионаты $\text{S}_3\text{O}^{-2}_6$, тетратионаты $\text{S}_4\text{O}^{-2}_6$, тиосульфаты $\text{S}_2\text{O}^{-2}_3$ и элементарную серу S^0 . Конечным продуктом этих серосодержащих соединений являются сульфат – ионы SO^{-2}_4 (серная кислота). Обычным источником энергии для синтеза служат сульфидные минералы. Бактерии *T. ferrooxidans* принимают участие в окислении практически всех сульфидных минералов, как содержащих железо, так и не содержащих его.

Основными факторами, влияющими на существование и активную жизнедеятельность бактерий помимо энергетического источника, являются pH среды, окислительно – восстановительный потенциал (ОВП или Eh), температура, наличие кислорода, наличие углекислоты, питательная среда и применение высокоактивных штаммов бактерий. Подробнее остановимся на влиянии каждого из перечисленных факторов.

Оптимальным pH для развития бактерий считается $\text{pH} = 1,7-2,4$. Однако в природных рудничных водах эти микроорганизмы обнаруживаются даже при $\text{pH} = 7,0-7,6$, но в этих условиях они неактивны. Среда с pH 9 губительна для *A. ferrooxidans*. В среде с близким значением pH эти бактерии очень устойчивы. Например, они выдерживают концентрацию серной кислоты 18 г/л и гибнут лишь при концентрации H_2SO_4 22 г/л. Внутри клеток pH составляет 4,8-5.

Распространение бактерий *A. ferrooxidans* в месторождениях сульфидных руд зависит от pH среды обитания. Максимальная их концентрация наблюдается в кислой среде при $\text{pH} = 1,5 -3,5$. Такая же кислотность характерна для максимальной скорости бактериального железа. При

окислении железа оптимальным является $pH = 2,5$. При бактериальном выщелачивании арсенопирита оптимальным является $pH = 2,2-2,3$. При бактериальном окислении арсенопирита в золото-мышьяковых концентратах величина pH меняется по ходу процесса биоокисления от $pH=2,25$ до $pH = 1,6-1,7$ за счёт окисления серы сульфидных минералов до SO_4^{2-} (серной кислоты).

Не менее важным фактором успешного проведения бактериального выщелачивания является ОВП, который характеризует скорость процесса. Максимальная скорость бактериального выщелачивания многих сульфидных минералов наблюдается при ОВП = 500 – 700 мВ. При ОВП < 400 мВ из сульфидных минералов выщелачивается преимущественно железо, а при ОВП > 700 мВ – сера. В условиях бактериального выщелачивания сульфидных продуктов (флотоконцентратов) для достижения приемлемых скоростей процесса ОВП поддерживают в пределах 600 – 700 мВ.

На развитие бактерий существенно влияет также температура среды их обитания. Бактерии *A. ferrooxidans* являются мезофильными и имеют максимальную скорость роста при температуре $35^{\circ}C$. Оптимальной температурой для развития и жизнедеятельности микроорганизмов считается $28 - 35^{\circ}C$. При температуре $40^{\circ}C$ прекращается размножение бактерий, а при $50^{\circ}C$ происходит разрушение белков и они погибают. Снижение температуры ведёт к уменьшению активности бактерий, хотя они существуют в рудничных водах даже при температуре $2-4^{\circ}C$. Даже при выдержке при температуре $-20^{\circ}C$ в течение суток бактерии не погибали и не теряли активность при пересеве их в среду с температурой $28^{\circ}C$.

При бактериальном выщелачивании мышьяка из арсенопирита оптимальная температура $35^{\circ}C$.

При бактериальном выщелачивании с участием *A. ferrooxidans* газовый состав среды, т.е. содержание находящихся в ней кислорода и углекислого газа, является важным фактором, определяющим рост, активность бактерий и скорость процесса. Кислород выполняет роль акцептора электронов при участии в процессе ферментов – оксидаз. Углекислый газ, который они потребляют из окружающей среды, используется для ассимиляции углерода, идущего на построение самой клетки. Содержание кислорода в воде при оптимальной температуре $35^{\circ}C$ составляет примерно 7,0 мг/л (см. табл. 1.7). Этой концентрации кислорода недостаточно для обеспечения активной жизнедеятельности бактерий. Поэтому в процессе бактериального выщелачивания необходима дополнительная подача воздуха, превышающая его расход на перемешивание и аэрацию в 1,5-2,5 раза. Значительно увеличивается скорость процесса при дополнительной подаче углекислого газа совместно с воздухом. Более чем на 30 % возрастает активность бактерий при содержании CO_2 в воздушной смеси 0,1-0,2% об.

Существенную роль в жизнедеятельности бактерий является их питание. В качестве питательной среды для бактерий используют главным образом азот, фосфор, калий и магний. Во время выращивания инокулята рекомендованы следующие количества питательных добавок, г/л: сульфата аммония – 3; дикалийфосфата – 0,5; сульфата марганца – 0,5; хлорида калия – 0,1; нитрата кальция – 0,01; железного купороса – 50.

Бактерии жизнеспособны и хорошо адаптируются к промышленным условиям. Когда не выполняется одно или несколько из перечисленных условий, бактерии становятся менее активными и даже впадают в спячку. Когда условия становятся нормальными, они восстанавливают свою активность и продолжают процесс биоокисления. Время, необходимое для восстановления активности бактерий, сильно зависит от продолжительности и интенсивности воздействия неблагоприятных условий.

Некоторые вещества токсичны для бактерий, и необходимо следить за тем, чтобы они не попали в процесс биовыщелачивания. К таким вредным веществам относятся: роданиды, тиоцианаты и цианиды (даже при очень низких концентрациях); бактерициды и фунгициды; нитраты и хлориды; нефть и смазочные масла; ртуть, свинец и висмут.

При окислении пиротинсодержащих золото-мышьяковых концентратов используют как ассоциации железо - и сульфидоокисляющих бактерий *A. ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* и *Ferroplasma acidiphilum*, так и сероокисляющие бактерии (*Thiobacillus thiooxidans*) (табл.6.1).

Таблица 6.1

Сообщества бактерий в пульпе различных концентратов

Виды бактерий	Число клеток бактерий в сообществе в 1 мл пульпы	
	пиритиновый золото-мышьяковый концентрат	пирит-арсенопиритный концентрат
<i>A. ferrooxidans</i>	$4,5 \cdot 10^9 - 2,5 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^9 - 5,0 \cdot 10^9$
<i>A. thiooxidans</i>	$1,6 \cdot 10^8 - 4,5 \cdot 10^9$	$0 - 1 \cdot 10^3$
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	$5,5 \cdot 10^5 - 1,3 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^3 - 5,0 \cdot 10^3$
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	$5,5 \cdot 10^5 - 1,7 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	присутствует	не анализировались

Менее изучен ещё один вид бактерий – гетеротрофных, существующих в ряде полиметаллических месторождений и образующих в процессе жизнедеятельности органические кислоты. Эти кислоты способны растворять некоторые металлы, например, золото, переводя его в раствор в виде металлоорганических соединений.

В табл.6.2 приведены важные для биовыщелачивания микроорганизмы и оптимальные условия их жизнедеятельности.

Таблица 6.2

Микроорганизмы и оптимальные условия их жизнедеятельности

Микроорганизмы	Основные источники энергии	Оптимальная температура роста	Оптимальный pH для роста
Род <i>Acidithiobacillus</i>			
<i>A. ferrooxidans</i>	S^0, Fe^{+2} , сульфидные минералы	5 – 40 (28-35)	1,2 – 6,0 (2,5-2,8)
<i>A. thiooxidans</i>	S^0 , сульфидные минералы	5 – 40 (28-35)	0,5 – 6,0 (2,0-3,5)
<i>A. caldus</i>	S^0 , тетратионат	30 - 52 (45)	1 – 4 (2,3 – 2)
Род <i>Sulfobacillus</i>			
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	S^0, Fe^{+2} , сульфидные минералы	20 - 60 (50)	1,1 – 5,0 (1,7-2,4)
<i>S. acidophilus</i>	S^0, Fe^{+2} , сульфидные минералы	40 - 50	2
<i>S. sibricus</i>	S^0, Fe^{+2} , сульфидные минералы	20 - 60 (55)	2
<i>S. thermotolerans</i>	S^0, Fe^{+2} , сульфидные минералы	18 - 60 (40 - 42)	1,2 – 2,4 (2)
Род <i>Acidimicrobium</i>			
<i>A. ferrooxidans</i>	Fe^{+2}	25 - 60 (45 - 50)	1,5 - 5,0 (3)
Род <i>Leptospirillum</i>			
<i>L. ferrooxidans</i>	Fe^{+2}	20 - 40 (30)	1,5 - 4,0 (1,7 – 2,1)
Род <i>Sulfolobus</i>			
<i>S. acidocaldarius</i>	S^0	55 - 80 (70)	1,0 – 5,9 (2,0 – 3,0)
<i>S. solfataricus</i>	S^0, Fe^{+2}	50 - 89 (75 - 87)	3,0 - 5,0
<i>S. hakonensis</i>	S^0	50 - 80 (70)	1,0 - 4,0 (3,0)
<i>S. metallicus</i>	S^0	50 - 75 (70)	1,0 - 4,5
Род <i>Metalloshpaera</i>			
<i>M. sedula</i>	S^0, Fe^{+2} , сульфидные минералы	50 - 80 (75)	1,0 - 4,5

Род Acidianus			
A. brierleyi	S ⁰ , Fe ⁺² , сульфидные минералы	45 - 75 (70)	1,5 - 2,0
Род Ferroplasma			
F. acidphilum	Fe ⁺²	15 - 50 (39 - 45)	1,0 - 2,5 (1,7 - 1,8)

Бактерии *A. thiooxidans* окисляют элементарную серу, S₂O⁻²₃, SO⁻²₃, S₄O⁻²₆, Sb₂S₃ и ZnS при температурах от 2 до 40⁰C (оптимальная температура 28-30⁰C) и pH = 0,5 – 5,0. Этот вид бактерий широко распространён в сульфидных и серных месторождениях, откуда он легко выделяется. Размеры бактерий 0,5x1,0-2,0 мкм. На жидкой среде с серой образует равномерную муть, при этом pH среды снижается до 1,0-1,5. На твёрдых средах с S₂O⁻²₃ образуют мелкие колонии (от 1,0 до 2,0 мм в диаметре).

Бактерии *Leptospirillum ferrooxidans* окисляют только Fe⁺². Однако в бинарной культуре с *A. thiooxidans* они окисляют пирит и халькопирит. Бактерии могут иметь форму вибриона, спиралевидную или псевдококка. Размеры бактерий 0,3 – 0,4x1,0-1,8 мкм. Псевдококки имеют диаметр 1,6 – 1,7 мкм. Бактерии подвижны, имеют один полярный жгутик, спор не образуют. Колонии бактерий на твёрдых средах с железом имеют коричневый вид. Бактерии *L. ferrooxidans* строгие аэробы, облигатные хемолитотрофы, широко распространены в месторождениях сульфидных руд.

Бактерии *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* окисляют серу, железо и сульфидные минералы: пирит, халькопирит, арсенопирит и др. Процесс окисления протекает в присутствии 0,02 % дрожжевого экстракта при температурах от 20 до 60⁰C и pH 1,9-3,0. Бактерии выделены из горячих вод куч выщелачивания медно – цинковых руд. Бактерии строгие аэробы, факультативные хемолитоавтотрофы, ацидофилы и факультативные термофилы. Широко распространены в термах, сульфидных месторождениях и в зонах коррозии городской теплотрассы.

Бактерии *Ferroplasma acidphilum* имеют неправильную форму, полиморфны. Клеточная стенка у бактерий отсутствует, размер клеток 0,3 – 0,6x1,4-2,0 мкм. Бактерии грамотрицательные, аэробы, хемолитоавтотрофы, но нуждаются в дрожжевом экстракте или других органических веществах как в факторе роста. Источником углерода служит углекислый газ, а энергии - Fe⁺², сульфидные минералы и их смеси. Растут бактерии при температурах от 15 до 50⁰C и pH = 1,0-2,5. Часто бактерии образуют колонии в виде гроздьев. Этот полиформизм объясняется отсутствием у архей клеточной стенки. Поверхность клеток покрыта слизистым материалом. Рост на сере, S₂O⁻²₃, SO⁻²₃, S₄O⁻²₆ не наблюдается ни при автотрофных условиях, ни при добавлении к ним органических веществ. Максимальная удельная скорость роста и минимальное время генерации при окислении Fe⁺² (4,5 г/л) равны соответственно 0,065 ч⁻¹ и 10,7 ч. Источником ростовых факторов может быть дрожжевой экстракт и некоторые другие органические вещества.

В табл. 6.3 приведены данные об основных видах микроорганизмов, используемых в промышленных процессах биоокисления.

Таблица 6.3

**Основные виды микроорганизмов,
используемых в промышленных процессах биоокисления**

Микроорганизмы	Род микроорганизмов	Область применения
Микроорганизмы, окисляющие железо (+2), серу и сульфидные минералы	<i>Acidithiobacillus</i>	Бактериальное выщелачивание металлов из руд и концентратов
	<i>Leptospirillum</i>	
	<i>Sulfobacillus</i>	
	<i>Sulfolobus</i>	
	<i>Acidianus</i>	
Сульфатредуцирующие бактерии	<i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfomonas</i> , <i>Desulfobulbus</i> , <i>Desulfobacter</i> и др.	Очистка сточных вод, осаждение металлов, флотация
Бактерии, окисляющие железо и марганец	<i>Siderocopsa</i> , <i>Metallogenium</i> , <i>Galionella</i> , <i>Spirothrix</i> , <i>Leptothrix</i>	Очистка сточных вод

Бактерии, восстанавливающие и окисляющие железо и марганец	<i>Pseudomonas</i> , <i>Bacillus</i> и др.	Очистка сточных вод, выщелачивание марганца
Бактерии, окисляющие As^{+3}	<i>Pseudomonas arsenitooxidans</i> , <i>Bacillus Alcaligenes eutrophus</i>	Очистка сточных вод
Микроорганизмы, растворяющие, аккумулирующие и осаждающие золото	<i>Bacillus</i> и <i>Pseudomonas</i> , дрожжи, мицелиальные грибы, водоросли	Растворение, сорбция и осаждение золота
Микроорганизмы, аккумулирующие металлы	Водоросли, гетеротрофные бактерии, актиномицеты, дрожжи, мицелиальные грибы	Извлечение металлов из растворов, очистка сточных вод, сорбция металлов

Несмотря на многочисленные исследования по расширению спектра геохимически активных бактерий, на сегодняшний день основной культурой, используемой в промышленных масштабах по бактериальному выщелачиванию меди, урана и золота из сульфидных минералов, является *A. ferrooxidans*. Правда, следует отметить, что в последнее время особое внимание уделяется ацидофильным термофильным бактериям, которые, как показывает ряд исследований и первые удачные опыты промышленного внедрения, в значительной степени интенсифицируют процесс биовыщелачивания.

6.2. Механизм бактериального выщелачивания

Механизм бактериального выщелачивания сульфидных минералов рассмотрим на примере арсенопирита и пирита. Механизм бактериального выщелачивания арсенопирита можно разделить на две стадии протекающих параллельно процессов. Первая стадия – это непосредственное окисление и деструкция кристаллической решётки минерала, которые происходят как с участием химических агентов – кислорода, Fe^{+3} , так и ферментативных систем бактерий. Вторая стадия – непосредственное бактериальное окисление продуктов деструкции сульфидных минералов – двухвалентного железа и элементарной серы.

Биохимическое окисление Fe^{+2} происходит на внешней стороне мембраны клеток, причём Fe^{+2} , H^+ и O_2 поступают из жидкой фазы, а продукты окисления: Fe^{+3} и H_2O возвращаются в неё.

Механизм бактериального выщелачивания арсенопирита имеет электрохимический характер, схема которого представлена на рис.6.2.

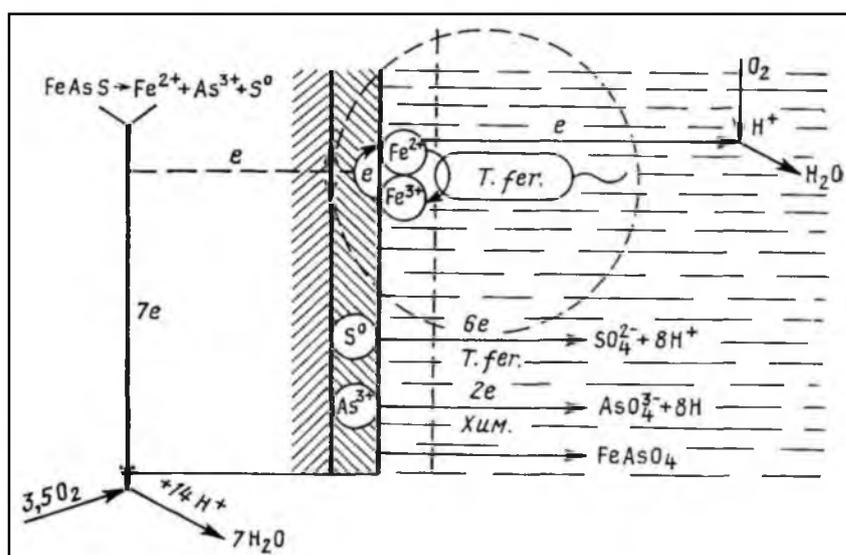
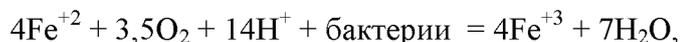


Рис.6.2. Механизм бактериального выщелачивания арсенопирита:
А – анод; К – катод; Д – диффузионный слой.

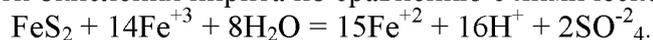
Ион Fe^{+2} , переходя в раствор из минерала, остаётся в диффузионном слое, где окисляется микроорганизмами до Fe^{+3} . Т.е. микроорганизмы являются переносчиками электронов от донора – сульфида к акцептору – кислороду. Перенос электрона на внешний акцептр (кислород) включает стадии с участием цитохромных систем. Биокатализаторами реакций Fe^{+2} являются ферменты, которые могут быть также катализаторами реакций окисления сульфидных минералов.

Окисление иона Fe^{+2} до Fe^{+3} в диффузионном слое и появление таким образом сильного окислителя сульфидов (Fe^{+3}) непосредственно в пограничном слое обеспечивает быстрое окисление минерала FeAsS .

В 1964 г. Сильверман и Эрлих показали, что роль бактерий заключается не только в реализации реакции



но и в увеличении скорости окисления пирита по сравнению с химической реакцией



Это влияние было объяснено каталитическим взаимодействием секретций ферментного окислителя – внеклеточного полимерного вещества (ВПВ). Такое контактное взаимодействие представлено на рис. 6.3 и описывается реакцией

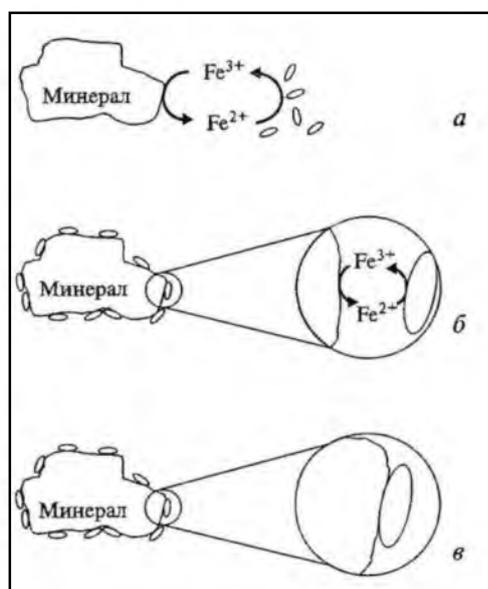
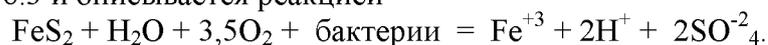


Рис. 6.3. Механизм бактериального увеличения скорости растворения пирита.

В 1967 г. Сильверман расширил представление о механизме биоокисления, включив понятие не прямой и прямой контактный механизм. При не прямом механизме (рис.6.4, а) бактерии в объёме раствора окисляют Fe^{+2} до Fe^{+3} , а Fe^{+3} уже окисляет минерал. При не прямом контактом механизме (рис.6.4, б) бактерии окисляют Fe^{+2} внутри ВПВ – слоя, а образующийся в результате окисления ион Fe^{+3} окисляет сульфидный минерал. На рис.6.4 (в) показан прямой контактный механизм, в соответствии с которым бактерии окисляют минерал биологическим путём без какого-либо участия ионов Fe^{+3} .

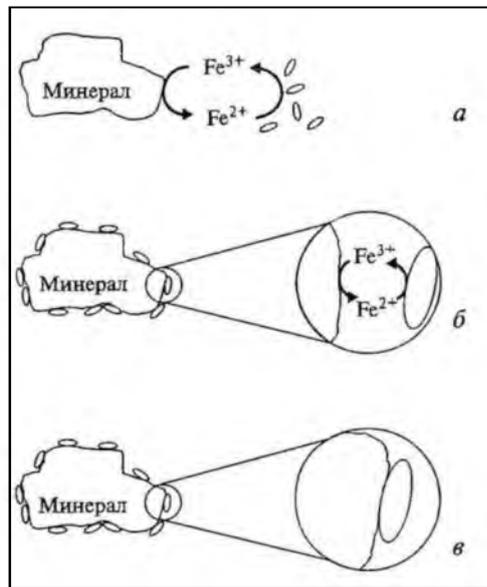
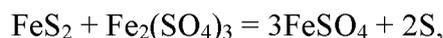


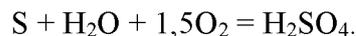
Рис. 6.4. Механизмы бактериального увеличения скорости окисления сульфидных минералов по Сильверману:

а – непрямым контактом; б – непрямым контактным механизмом; в – прямым контактным механизмом.

Сера тоже входит в состав сульфидных минералов в виде S^{-2} . При бактериальном окислении сульфидных минералов окисление сульфидной серы до элементарной происходит не только при электрохимической реакции

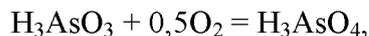


но и за счёт ферментов сульфидооксидаза и полисульфидооксидаза. Элементарная сера окисляется микроорганизмами до соединений высшей валентности:

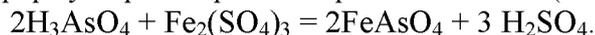


Акцептором электронов при окислении серы является также кислород, который в кислой среде восстанавливается с образованием воды.

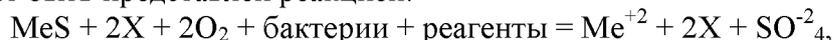
Образующаяся при окислении арсенопирита мышьяковистая кислота окисляется кислородом до мышьяковой:



далее мышьяк переходит в форму нерастворимого арсената железа (скородита):



В целом, химико – каталитический процесс, с помощью которого бактерии окисляют сульфиды, в общем виде может быть представлен реакцией:



где $X = H^+$ (кислотное выщелачивание) или $X = Fe^{+3}$ (окисление), $2X = Y^+ + H^+$ (перенос энергии).

В результате каталитические реакции могут протекать самопроизвольно с участием различных переносчиков энергии или бактерий. Все эти механизмы реализуются при массообмене между сульфидами и железокисляющими бактериями, в результате их совместного воздействия происходят разрушение минерала и рециркуляция ионов H^+ , Fe^{+3} и Y^+ (за счёт бактериального метаболизма).

6.3. Кинетика бактериального выщелачивания

Основные кинетические уравнения. Сложность описания процесса бактериального выщелачивания состоит в том, что необходимо увязать закономерности процесса химических гетерогенных реакций с кинетическими закономерностями ферментативного катализа.

Скорость гетерогенного процесса описывается следующим кинетическим уравнением

$$V = K \cdot C_b^n \cdot C_{Fe}^n \cdot S,$$

где V – скорость биоокисления;

- K – константа скорости реакции (зависит от температуры);
- C_6 – концентрация бактерий (зависит от концентрации O_2 , CO_2 , pH, температуры);
- C_{Fe} – концентрация трёхвалентного железа;
- S – поверхность твёрдого вещества (частиц флотоконцентрата);
- n – порядок реакции, каждый для C_6 и C_{Fe} .

Скорость гетерогенного процесса определяется не скоростью химических реакций, происходящих на границе твёрдой и жидкой фаз, а скоростью диффузионных процессов, т.е. процесс протекает в диффузионной области. Скорость диффузионного процесса описывается уравнением:

$$dQ/d\tau = D/\delta \cdot S \cdot dC/dx,$$

где $dQ/d\tau$ – количество вещества, растворяющегося в единицу времени;

D- коэффициент диффузии растворяемого вещества;

δ – толщина диффузионного слоя;

S – поверхность соприкосновения фаз или площадь растворяемой поверхности;

dC/dx - градиент концентрации, т.е. разность концентрации растворённого вещества у поверхности и в толще выщелачивающего раствора.

С другой стороны, процессы, протекающие при бактериальном выщелачивании, подчиняются теории ферментативного катализа. Простейшей схемой для описания кинетики ферментативных реакций является так называемая двухстадийная схема:



где E – фермент; S – энергетический субстрат (сульфидные минералы или Fe^{+2}); E-S – фермент-субстратный комплекс; P – продукты окисления сульфидов; K_S – константа диссоциации фермент-субстратного комплекса реакции $E + S = E-S$; K_2 – константа скорости первого порядка распада фермент-субстратного комплекса реакции $E-S = E + P$, с образованием продуктов реакции окисления и регенерацией фермента.

Уравнение скорости ферментативной реакции имеет следующий вид:

$$V = K_2 \cdot [E_0] \cdot [S] / K_S + [S].$$

В случае, когда K_2 и K_S являются эффективными величинами, зависящими от pH среды, температуры, наличия ингибиторов (что имеет место при окислении сульфидов), их называют соответственно «каталитической константой» ($K_{КАТ}$) и «кажущейся константой Михаэлиса» (K_m) данной ферментативной реакции. При изучении начальных скоростей реакции (когда расходом субстрата можно пренебречь) $[S] = [S_0]$. Проведя преобразования, получим:

$$V = K_m \cdot [E_0] \cdot [S_0] / K_m + [S_0].$$

Это уравнение Михаэлиса - Ментен иллюстрирует гиперболическую зависимость скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата и линейную зависимость от концентрации фермента. Произведение $K_m \cdot [E_0] = V_m$, где V_m – максимальная скорость реакции.

При $[S_0] > K_m$ выполняется равенство $V = V_m$.

Уравнение Михаэлиса - Ментен в дифференциальной форме можно записать в виде:

$$dS/d\tau = V_m \cdot [S] / K_m + [S_0].$$

Для определения параметров V_m и K_m необходимо проинтегрировать это уравнение при начальных условиях $[S] = [S_0]$ и $\tau = 0$. Получается уравнение, отражающее зависимость концентрации продукта реакции P от времени:

$$[P] = V_m \cdot \tau - K_m \ln[S_0] / [S_0] - [P].$$

Проведя преобразования, получим:

$$\tau / (\ln[S_0] / [S]) = \{ [S_0] - [S] / (\ln[S_0] / [S]) \} \cdot 1 / V_m + K_m / V_m.$$

Это уравнение может быть линеаризовано в координатах

$$[S_0] - [S] / (\ln[S_0] / [S]); \quad \tau / (\ln[S_0] / [S]).$$

Тангенс угла наклона кривой к оси ординат равен $1/V_m$, а пересечение с осью ординат – $(-K_m)$.

С использованием вышеописанной методики были определены значения K_m и V_m для арсенопирита и пирита при биоокислении концентрата Майского месторождения различными культурами микроорганизмов (табл.6.4) на базе экспериментальных данных, представленных на рис.6.5.

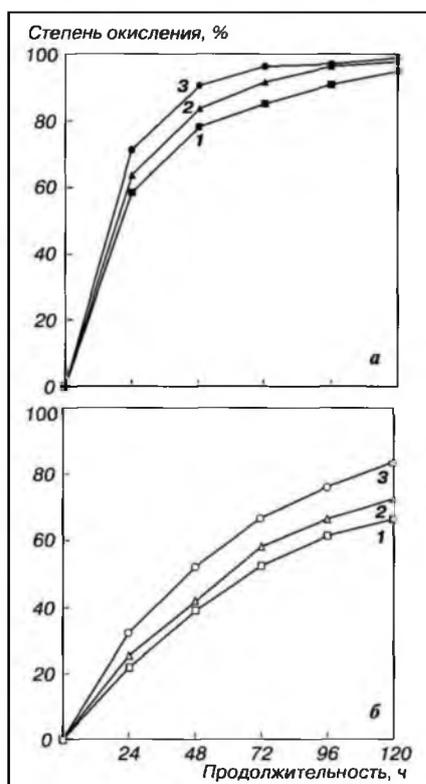


Рис.6.5. Кинетика биоокисления арсенопирита (а) и пирита (б) из концентрата Майского месторождения различными культурами микроорганизмов:
 1 – монокультурой *A. ferrooxidans*; 2 – ассоциацией *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans*;
 3 – ассоциацией *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* + *Sulfobacillus* + *Leptospirillum*.

Таблица 6.4

Значения K_m и V_m для арсенопирита и пирита при биоокислении концентрата Майского месторождения различными культурами микроорганизмов

Культура микроорганизмов	K_m , %		V_m , %/ч	
	As_s	Fe_s	As_s	Fe_s
1. <i>A. ferrooxidans</i>	- 6,003	- 31,008	0,108	0,230
2. <i>A. ferrooxidans</i> + <i>A. thiooxidans</i>	- 9,725	- 33,023	0,283	0,303
3. <i>A. ferrooxidans</i> + <i>A. thiooxidans</i> + <i>Sulfobacillus</i> + <i>Leptospirillum</i>	- 18,300	-38,742	0,806	0,519

Остановимся теперь на основных параметрах, определяющих скорость бактериального выщелачивания.

Штаммы бактерий и их концентрация. Применение высокоактивных штаммов бактерий и их концентрация являются важнейшими параметрами, определяющими скорость и полноту бактериального выщелачивания. Исследованиями установлено, что одним из перспективных направлений повышения активности *A. ferrooxidans* при выщелачивании сульфидов является адаптация лабораторных штаммов или штаммов, выделенных из месторождений, к оптимальным условиям бактериального выщелачивания. В ходе исследований влияния условий адаптации (состав энергетических субстратов, физико-химические факторы среды) на скорость роста, активность окисления концентрата подтверждён вывод о важности адаптации микроорганизмов как необходимом факторе повышения их потенциальной активности. Показано, что адаптированные к составу выщелачиваемого минерального сырья штаммы бактерий по сравнению

с неадаптированными имеют большую удельную скорость роста (в 3-4 раза), а скорость окисления новых энергетических субстратов адаптированными бактериями также увеличивается в несколько раз (до 7). Установлено, что использование ассоциации микроорганизмов, состоящей из высокоэффективных штаммов мезофильных и умеренно – термофильных бактерий, повышает степень окисления арсенопирита и пирита и способствует снижению содержания серы (рис.6...).

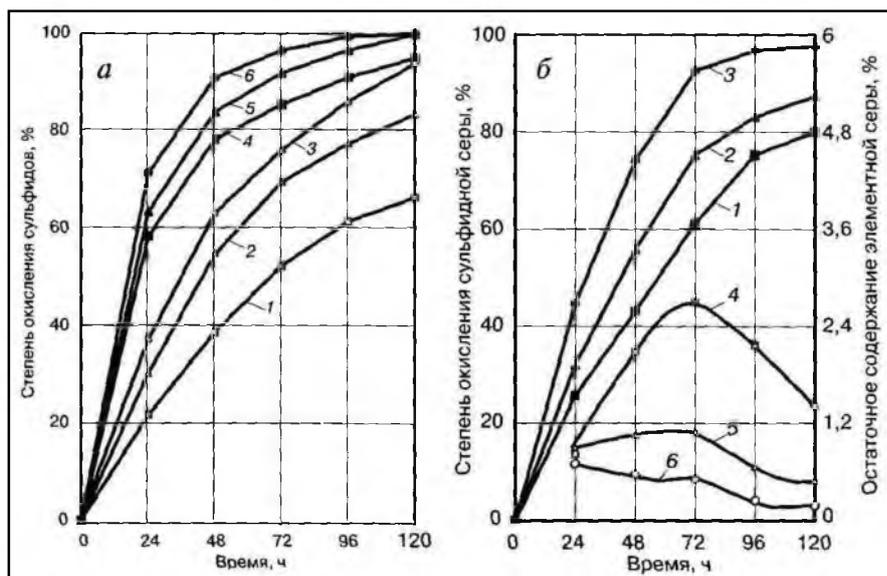


Рис.6.6. Кинетика биоокисления сульфидных минералов:

а – степень окисления пирита (1-3) и пирротина (4-6);

б – степень окисления элементарной серы (1-3) и её остаточное содержание (4-6);

1,4 - *A. ferrooxidans*; 2,5 - *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans*; 3,6 - *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* + *Sulfobacillus* + *L. ferrooxidans*.

Скорость роста бактерий в непрерывном процессе должна быть меньше скорости протока, а объём среды или пульпы в реакторах биовыщелачивания должен находиться на постоянном уровне. В этом случае в жидкой фазе пульпы происходит накопление биомассы, необходимой для заданной скорости биоокисления. Установлено, что в пределах концентрации биомассы от 0,05 до 2,5 г/л скорость биоокисления прямо пропорциональна концентрации биомассы. Оптимальное соотношение концентрации биомассы, концентрации Fe^{+2} и содержания твёрдого в пульпе должно быть порядка 1:40:100.

Вид сульфидного минерала. Скорость биоокисления зависит от вида сульфидного минерала. По скорости (последовательности) биовыщелачивания сульфидные минералы располагаются в ряд: пирротин (FeS) > арсенопирит ($FeAsS$) > антимонит (Sb_2S_3) >

пирит (FeS_2) > марказит (FeS_2) > сфалерит (ZnS) > халькопирит ($CuFeS_2$) > галенит (PbS). Замечено, что пирит в различных изоморфных формах окисляется с разной скоростью.

Изменение соотношения сульфидных минералов флотоконцентрата влияет на структурно – функциональную организацию ассоциации бактерий. Меняется серо – и железоокисляющая активность ассоциации бактерий и как следствие – степень окисления сульфидной серы и мышьяка. Специалистами Олимпиадинского ГОКа установлен оптимальный минералогический состав флотоконцентрата, поступающего в процесс биовыщелачивания, %: пирротин – 32,0; арсенопирит – 19,5; пирит – 8,0; минералы сурьмы – 6,0; минералы кальция (кальцит) – 4,2 (в пересчёте на Ca). При таком минералогическом составе сульфидные минералы окисляются на 87 %, при этом пирротин – на 100 %; арсенопирит – на 95,4 %; пирит – на 60% и сульфиды сурьмы – на 40 %.

Крупность флотоконцентрата, его гранулометрический состав. Из кинетических уравнений видно, что скорость процесса биовыщелачивания зависит от поверхности флотоконцентрата.

Следовательно, крупность флотоконцентрата, его гранулометрический состав является одним из основных параметров, определяющих кинетику и полноту его биоокисления. Рекомендуется биоокислению подвергать флотоконцентрат, измельчённый до 80% класса - 0,074 мм.

Утверждается, что для золотомышьяковых концентратов крупность частиц должна быть не менее 90-95% класса - 0,074 мм (около 80-85% класса – 0,044 мм), а в отдельных случаях, например, при очень тонкой вкрапленности арсенопирита, она должна быть доведена до крупности 90-98% класса – 0,044 мм.

Рассмотрим зависимость влияния крупности флотоконцентрата на степень окисления сульфидной серы (S_s) и мышьяка в процессе биоокисления на примере флотоконцентратов, полученных при флотации руд месторождений Кокпатас и Даугызтау (табл.6.5).

Таблица 6.5

Химический состав флотоконцентратов

Место-рождение	Проба №	Содержание, %						
		S _{общ}	S _s	C _{орг}	CO ₃	As	Fe	Au, г/т
Кокпатас	78	19,9	19,6	1,5		3,5		21,2
	80	15,6	15,4	1,4		5,0		21,4
	95	16,9	16,7	1,3		5,0		25,2
Даугызтау	103	9,5	9,2	10,9	2,3	1,4	17,1	27,5

Первоначально была проведена оценка изменения содержания серы сульфидной и мышьяка по классам крупности при биоокислении двух проб (№78 и №80) флотоконцентратов руды месторождения Кокпатас. В табл.6.6 приведён гранулометрический анализ этих проб.

Таблица 6.6

Гранулометрический анализ проб флотоконцентратов руды месторождения Кокпатас

Класс крупности, мм	Проба № 78							Проба № 80						
	Выход класса, %	Содержание			Распределение, %			Выход класса, %	Содержание			Распределение, %		
		Au г/т	S _s %	As %	Au	S _s	As		Au г/т	S _s %	As %	Au	S _s	As
+ 0,05	16,0	13,3	17,5	1,9	9,9	14,2	9,1	14,8	14,8	10,8	3,8	10,0	10,4	11,4
- 0,05	84,0	22,7	20,0	3,8	90,1	85,8	90,9	85,2	22,6	16,2	5,2	90,0	89,6	88,6
Итого	100	21,2	19,6	3,5	100	100	100	100	21,4	15,4	5,0	100	100	100

Примечание: выход класса + 0,074 мм составил 9,8% в пробе № 78 и 6,5 % в пробе № 80.

Как видно из результатов табл.6.6, пробы отличаются по содержанию сульфидной серы и мышьяка, но близки по выходу класса – 0,05 мм. Основная доля (примерно 90%) золота, сульфидной серы и мышьяка в пробах флотоконцентратов сосредоточена в классе – 0,05 мм.

Биоокисление проб флотоконцентратов проводили в полупромышленных реакторах при следующих постоянных параметрах: температура 40-41⁰С, рН = 1,4-1,6 (первичный реактор), рН = 1,3-1,4 (вторичные реактора), время биоокисления – 5 суток, Т:Ж = 1:4 и концентрация растворённого кислорода 2-4 мг/л. По окончании биоокисления пульпу фильтровали на вакуум – фильтре, осадок промывали водой до рН в фильтрате 4,5 -5,0. Полученные осадки биокеков подвергли гранулометрическому анализу. Результаты гранулометрического анализа биокеков представлены в табл.6.7.

Гранулометрический анализ проб биокеков

Класс крупности, мм	Биокек из пробы № 78							Биокек из пробы № 80						
	Выход класса, %	Содержание			Распределение, %			Выход класса, %	Содержание			Распределение, %		
		Au г/т	S _S %	As %	Au	S _S	As		Au г/т	S _S %	As %	Au	S _S	As
+ 0,05	8,3	9,2	2,3	0,3	3,1	21,1	3,5	7,8	8,2	0,56	0,51	2,7	13,6	4,6
- 0,05	91,7	25,7	0,8	0,6	96,9	78,9	96,5	92,2	24,9	0,30	0,90	97,3	86,4	95,4
Итого	100	21,2	0,9	0,57	100	100	100	100	23,6	0,32	0,87	100	100	100

Примечание: выход класса + 0,074 мм в пробах биокека составил 8,1% в пробе № 78 и 7,4 % в пробе № 80.

Анализ данных табл.6.6 и 6.7 показывает, что в процессе биоокисления выход класса – 0,05 мм увеличился на 8-9%, а выход класса + 0,074 мм практически не изменился. Общая степень окисления сульфидной серы (с учётом выхода биокека 89%) составила 96 % для пробы № 78 и 98,2 % для пробы № 80.

Из приведённых в табл.6.5 и 6.6 значений содержаний мышьяка (общего) степень его окисления рассчитывать некорректно, поскольку в биокеке мышьяк представлен как сульфидной формой (в виде арсенопирита FeAsS), так и окисленной формой (в виде скородита FeAsO₄). Для установления доли окисленного и неокисленного мышьяка в пробах флотоконцентрата и биокека была использована методика, основанная на том, что при обработке пробы разбавленной соляной кислотой в раствор переходят окисленные минералы трёх – и пентавалентного мышьяка, сульфиды мышьяка при этом не затрагиваются. В табл.6.8 приведены результаты анализа форм нахождения мышьяка в пробах флотоконцентрата и биокека и рассчитанные значения степени окисления мышьяка в процессе биоокисления (с учётом выхода биокека 89%).

Таблица 6.8

Формы нахождения мышьяка в пробах флотоконцентрата и биокека

Номера проб	Содержание во флотоконцентрате, %			Содержание в биокеке, %			Степень окисления As _S , %
	As _{ОБЩ}	As _S	As _О	As _{ОБЩ}	As _S	As _О	
№ 78	3,5	3,5	0,0	0,57	0,14	0,43	96,6
№ 80	5,0	5,0	0,0	0,87	0,26	0,61	95,2

Примечание: As_S – сульфидная (неокисленная форма мышьяка); As_О – окисленная форма мышьяка.

Из результатов табл.6.8 видно, что основная доля мышьяка в биокеке (примерно 70%) представлена окисленной формой. Степень окисления сульфидных форм мышьяка при биоокислении превысила 95%.

Для сравнительной оценки степени биоокисления сульфидной серы и мышьяка по классам + 0,074 мм и – 0,074 мм были проведены опыты на пробе флотоконцентрата № 95 (табл.6.9).

Таблица 6.9

Гранулометрический анализ пробы флотоконцентрата № 95

№ п/п	Класс крупности, мм	Выход классов крупности, %	Содержание в классе крупности, %			Распределение по классам крупности, %		
			Au, г/т	Ss	As	Au, г/т	Ss	As
1	+ 0,074	13,7	10,6	11,4	2,3	5,8	9,3	6,3

2	- 0,074	86,3	27,5	17,5	5,4	94,2	90,7	93,7
Итого:		100,0	25,2	16,7	5,0	100,0	100,0	100,0

Условия биоокисления флотоконцентрата аналогичны приведённым выше, выход флотоконцентрата составил 89%. Гранулометрический анализ пробы биокека представлен в табл.6.10.

Таблица 6.10

Гранулометрический анализ пробы биокека №95

№ п/п	Класс крупности, мм	Выход класса, %	Содержание			Распределение, %		
			Au, г/т	Ss, %	As, %	Au	Ss	As
1	+ 0,074	8,3	3,7	0,85	0,30	1,2	11,3	3,0
2	- 0,074	91,7	28,6	0,60	0,88	98,8	88,7	97,0
Итого:		100,0	26,5	0,62	0,83	100,0	100,0	100,0

Из результатов видно, что общая степень биоокисления сульфидной серы составила 96,7%. Для класса + 0,074мм степень биоокисления сульфидной серы составила 95,5 %, а для класса – 0,074 мм – 96,4 %.

В табл.6.11 приведены результаты анализа форм нахождения мышьяка в пробе №95 флотоконцентрата и полученного из неё биокека и рассчитанные значения степени окисления мышьяка в процессе биоокисления (с учётом выхода биокека 89%). Как видно из результатов табл.6.11, при общей степени биоокисления сульфидного мышьяка 95,4%, степень его биоокисления в классе + 0,74 мм составила 92,1 %, а в классе – 0,074 мм - 97,5%.

Таблица 6.11

Формы нахождения мышьяка в пробах флотоконцентрата и биокека

Класс крупности, мм	Содержание во флотоконцентрате, %			Содержание в биокеке, %			Степень окисления As _s , %
	As _{общ}	As _s	As _о	As _{общ}	As _s	As _о	
+ 0,074	2,3	2,3	0,0	0,30	0,25	0,05	92,1
- 0,074	5,4	5,4	0,0	0,88	0,22	0,66	97,5
Общая проба	5,0	5,0	0,0	0,83	0,23	0,60	95,4

В целом можно утверждать, что при биоокислении флотоконцентратов из руды месторождения Кокпатас, имеющих крупность 84-85% класса – 0,05 мм, достигаются хорошие результаты как по степени биоокисления сульфидной серы, так и по биоокислению мышьяка.

Природа и химический состав флотоконцентратов. Природа и химический состав флотоконцентратов весьма существенно влияют на скорость и полноту биовыщелачивания. Наглядно это можно проследить на сравнительном примере биовыщелачивания флотоконцентратов, полученных из руд месторождений Кокпатас и Даугызтау. Проба флотоконцентрата, полученного из руды месторождения Даугызтау, по химическому составу существенно отличается от флотоконцентратов из руды месторождения Кокпатас: содержание сульфидной серы меньше в два раза, зато содержание углистых веществ (C_{орг}) в восемь раз больше. Ситовые характеристики проб аналогичны - более 80% флотоконцентрата приходится на класс – 0,05 мм.

Биоокисление пробы флотоконцентрата, полученного из руды месторождения Даугызтау, также проводили в полупромышленных реакторах при аналогичных параметрах: температура 40-41⁰С, рН = 1,4-1,6 (первичный реактор), рН = 1,3-1,4 (вторичные реактора), Т:Ж = 1:4 и концентрация растворённого кислорода 2-4 мг/л.

Кинетика биоокисления пробы флотоконцентрата, полученного из руды месторождения Даугызтау, представлена в табл.6.12.

Таблица 6.12

Кинетика биоокисления пробы флотоконцентрата, полученного из руды месторождения Даугызтау

Время биоокисления, сутки	Eh, мВ	Концентрация в жидкой фазе, г/л				Содержание в твёрдой фазе, %	
		Fe ⁺³	Fe ⁺²	As ⁺⁵	As ⁺³	Ss	As
0	442	0,72	0,58	0,0	0,0	9,2	1,4
5,0	546	7,0	0,0	2,59	0,15	7,8	1,0
7,0	552	18,4	0,0	5,25	0,15	6,7	0,8
12,0	656	18,6	0,0	5,39	0,45	1,5	0,5
15,0	675	18,8	0,0	5,80	0,44	0,9	0,5
20,0	675	20,2	0,0	5,80	0,22	0,4	0,5
21,0	674	20,1	0,0	5,80	0,21	0,4	0,5

Как видно из результатов табл.6.12, скорость биоокисления флотоконцентрата из руды месторождения Даугызтау в четыре раза ниже, чем скорость биоокисления флотоконцентрата из руды месторождения Кокпатас. Скорость процесса в данном случае зависит не столько от содержания сульфидной серы и крупности частиц флотоконцентрата, сколько от форм нахождения золота во флотоконцентратах. Если во флотоконцентрате из руды месторождения Кокпатас оно диспергировано в пирите и арсенопирите, то во флотоконцентрате из руды месторождения Даугызтау оно представлено золотом «двойной упорности» - диспергированного в сульфидных минералах покрытых углистой оболочкой.

В табл. 6.13 приведены среднестатистические данные, показывающие влияние состава шихты руд, поступивших на переработку на ГМЗ-3 НГМК (Республика Узбекистан), на показатели биоокисления сульфидной серы.

Таблица 6.13

**Влияние состава шихты руд на показатели биоокисления
(время биоокисления 5 суток)**

Период работы (2010 г.)	Соотношение руд с месторождений, %		Содержание S _s , %		Степень биоокисления S _s , %
	Кокпатас	Даугызтау	Исходное во флотоконцентрате	Остаточное в биокеке	
Январь	100,0	0,0	13,6	1,7	87,4
Февраль	88,2	11,8	12,3	2,2	81,9
Март	100,0	0,0	15,0	3,5	76,7
Апрель	94,9	5,1	19,8	10,1	51,1
Май	58,5	41,5	20,7	7,6	68,2
Июнь	61,5	38,5	22,8	6,1	73,2
Июль	63,7	36,3	23,0	9,6	58,0
Август	61,8	38,2	22,2	6,9	68,9
Сентябрь	53,9	46,1	22,4	8,1	63,7
Октябрь	60,5	39,5	22,5	9,3	58,5
Ноябрь	56,6	43,4	22,3	5,4	75,9
Декабрь	67,0	33,0	21,5	5,8	73,0

Как видно из результатов табл.6.13, введение в переработку руды месторождения Даугызтау привело к заметному снижению степени биоокисления сульфидной серы в промышленных условиях.

Одно из направлений снижения остаточного содержания сульфидной серы в биокеке состоит в повышении времени биоокисления. В табл.6.14 приведены данные по доокислению сульфидной

серы. Для доокисления сульфидной серы отбирали пульпу биокека из последнего промышленного реактора биоокисления и подвергали дополнительному биоокислению в лабораторных условиях, сохраняя параметры процесса неизменными.

Таблица 6.14

Результаты по доокислению биокека

Остаточное содержание S _S в биокеке с промышленных реакторов, %	Время доокисления в лабораторных условиях, ч	Остаточное содержание S _S в биокеке после доокисления, %
4,21	48	0,73
5,40	48	1,62
6,45	48	0,86
6,36	32	2,76

Как видно из результатов табл.6.14, повышение времени биоокисления с 5 до 7 суток (на 48ч) обеспечивает приемлемые показатели по остаточному содержанию сульфидной серы в биокеке. Однако на практике это означает дополнительное строительство ещё двух реакторов к имеющимся четырем в каждом модуле.

О том, что природа исходных флотоконцентратов отражается на показателях процесса биовыщелачивания, свидетельствует и такой факт. Показатели биовыщелачивания флотоконцентратов, полученные из руд одного и того же месторождения, но добытых с разных его участков, отличаются (табл.6.15).

Таблица 6.15

Результаты биоокисления флотоконцентратов из руд с различных участков месторождения Кокпатас

Место отбора пробы	Содержание, %		Степень биоокисления, %	
	S _S	As	S _S	As
Склад №4	19,3/0,66	3,7/0,57	96,6	84,6
Карьер «Южный»	15,4/0,32	5,0/0,87	97,9	82,6
Карьер «Придорожный», концентрат ОП РСК №1	17,6/0,3	8,3/1,7	98,2	79,5
Карьер «Придорожный», концентрат ОП РСК №2	17,0/0,76	5,1/0,87	92,4	82,9
Карьер «Южный -1»	21,4/0,71	5,3/0,47	96,7	91,1

Примечание. Содержание: в числителе - в исходном флотоконцентрате, в знаменателе – в продукте биоокисления.

Содержание основных компонентов во флотоконцентрате значительно влияет на скорость и полноту биоокисления. Именно это обстоятельство регламентирует химический состав флотоконцентратов. В качестве примера в табл.6.16 приведены регламентируемые содержания компонентов для флотоконцентратов, полученных из руды Олимпиадинского месторождения (Россия) и руды месторождения Кокпатас (Республика Узбекистан).

**Регламентируемые содержания компонентов для флотоконцентратов,
поступающих на биоокисление**

Компонент	Регламентируемое содержание, %	
	Флотоконцентрат из руды Олимпиадинского месторождения	Флотоконцентрат из руды месторождения Кокпатас
Сера общая	15 – 23	14 - 22
Сера сульфидная	-	13 - 21
Мышьяк	5 - 8	2 – 6
Железо общее	20 - 30	15 – 25
Кальций	менее 5	-
CO ⁻² ₃	менее 7	2 - 5
Органический углерод	-	0 - 14
Сурьма	менее 5	-

6.4. Аппаратурное оформление процесса бактериального выщелачивания

Лабораторное оборудование. В лабораторных условиях выращивание инокулята и последующее бактериальное выщелачивание удобно проводить в биореакторе (рабочий объём 6,2 л), представленном на рис.6.7.



Рис.6.7. Лабораторный биореактор: слева – общий вид; справа- схема обозначений

Реактор представляет собой прозрачный цилиндрический сосуд, внутри которого на валу установлена электромеханическая мешалка с регулируемым числом оборотов, диспергаторы воздуха и теплообменники. Количество воздуха контролируется с помощью ротаметра. С

помощью блока перистальтических насосов производят откачку пульпы из реактора и заполнение его пульпой флотоконцентрата. Основные параметры биовыщелачивания (температура, рН, скорость перемешивания, расход воздуха, плотность пульпы) задаются и контролируются с помощью биоконтроллера.

Для проведения процесса биоокисления флотоконцентрата в непрерывном режиме собирают лабораторную установку, принципиальная схема которой приведена на рис.6.8.



Рис.6.8. Схема лабораторной установки процесса биоокисления.

Установка состоит из шести термостатированных реакторов (1-6), каждый из которых снабжён мешалкой и диспергатором воздуха, который вводится под мешалку. Реакторы 1-3 (первичные реакторы) включены в схему параллельно, а реакторы 4-6 (вторичные реакторы) – последовательно. В первичные реакторы подаётся флотоконцентрат в виде пульпы с Т:Ж=1:1,5, инокулянт, вода и питательный раствор. Соотношение подаваемых материалов должно быть таким, чтобы соотношение Т:Ж в реакторах биоокисления было равным 1:4. Температуру пульпы в первичных реакторах регулируют в пределах 35-40⁰С, рН в пределах 1,3-1,5. Регулирование рН в первичных реакторах проводят либо серной кислотой, либо частью кислого раствора с операции противоточной отмычки пульпы после биоокисления. Температуру пульпы во вторичных реакторах регулируют в пределах 41-43⁰С, рН в пределах 1,2-1,3. Регулирование рН в вторичных реакторах проводят либо известняком, либо известью, которые дозируют в виде суспензии с Т:Ж=1:5.

Полупромышленные установки. На рис.6.10 представлена аппаратная схема полупромышленной установки бактериального выщелачивания сульфидных флотоконцентратов.

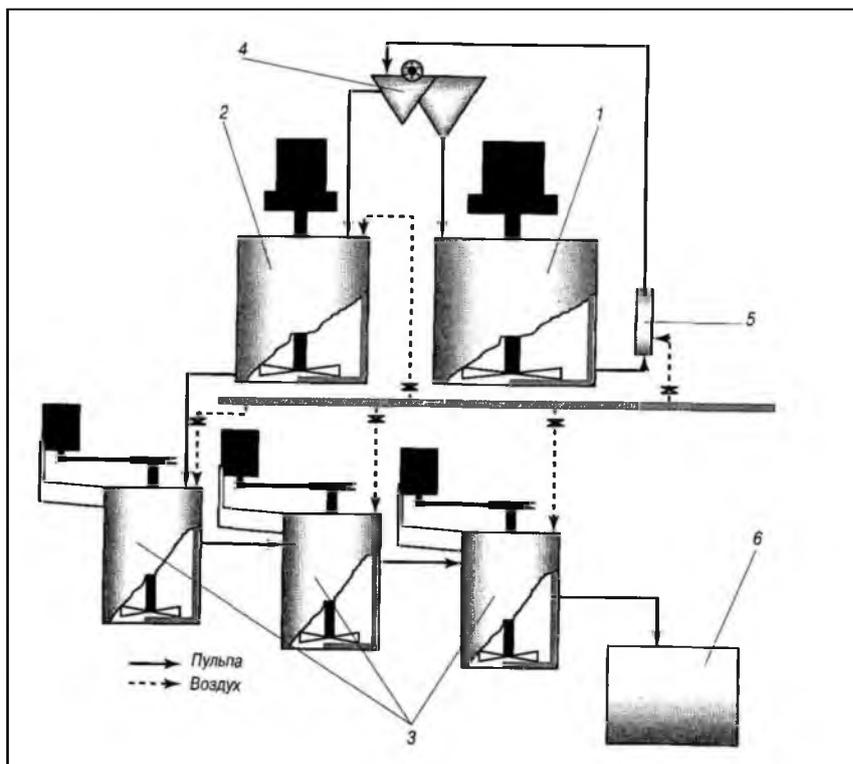


Рис.6.10. Аппаратурная схема полупромышленной установки бактериального выщелачивания сульфидных флотоконцентратов:

1 – расходный чан; 2 – головной первичный биореактор; 3 – вторичные биореакторы; 4 – дозатор; 5 – эрлифт; 6 – ёмкость приёма продуктов биовыщелачивания.

На установке можно перерабатывать от 5,6 кг/сут флотоконцентрата, что соответствует продолжительности биовыщелачивания 8 суток, до 11,2 кг/сут (время биовыщелачивания 4 сут). Исходная пульпа флотоконцентрата с помощью дозатора (4) поступает в расходный чан (1), где происходит её подогрев до заданной температуры. Из расходного чана пульпа поступает в первичный биореактор (2), откуда в три вторичных биореактора (3). Продукт биовыщелачивания собирают в приёмной ёмкости (6). Биореакторы снабжены мешалками, диспергаторами воздуха и теплообменниками.

На рис. 6.11 представлена схема цепи аппаратов полупромышленной установки бактериального выщелачивания ЦНИГРИ (г. Тула).

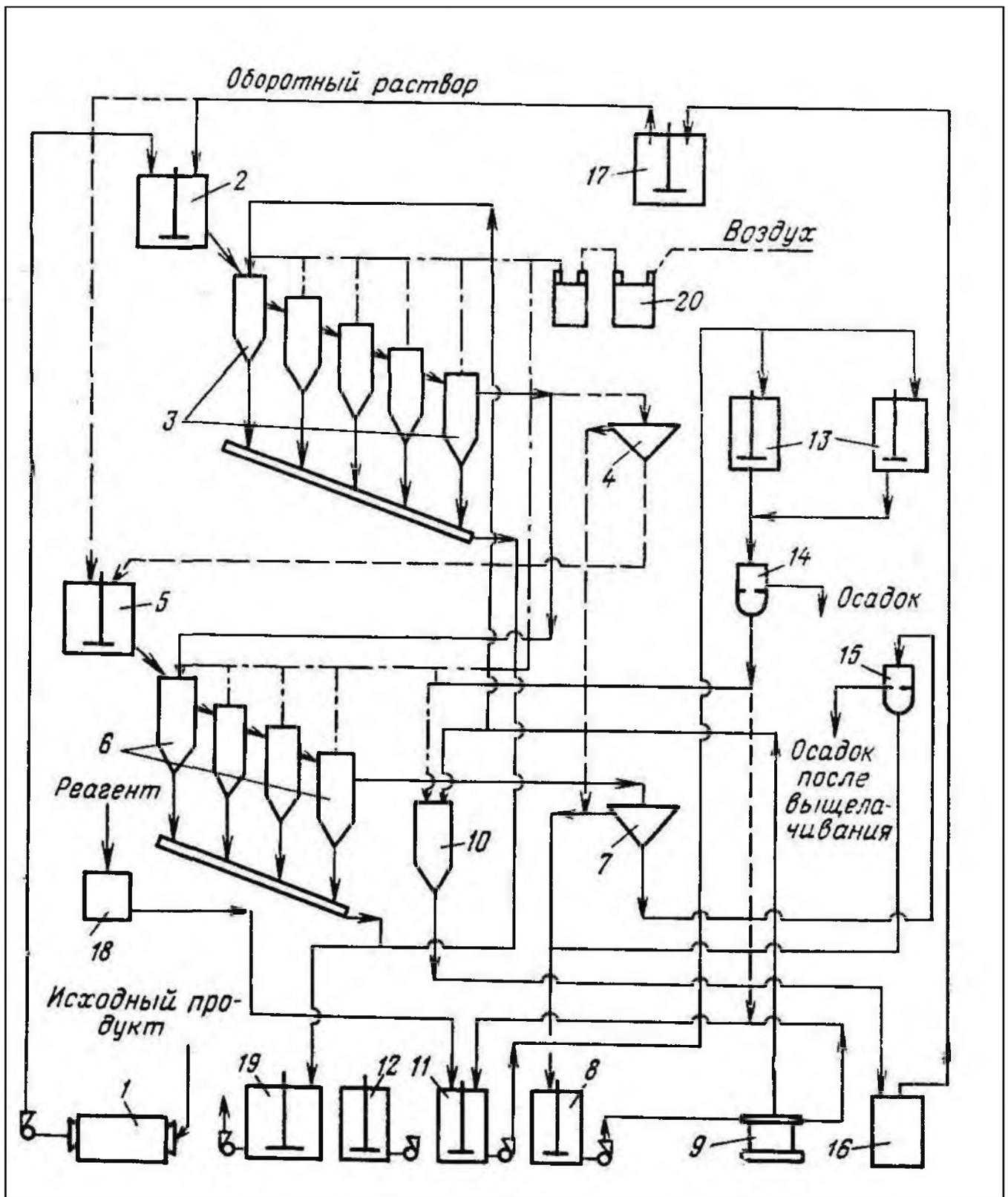


Рис. 6.11. Схема цепи аппаратов полупромышленной установки бактериального выщелачивания: 1 – мельница; 2 – контактный чан; 3,6 – пачуки; 4,7 – обезвоживающий конус; 5,8, 11,12,16-19 – чаны; 9 – сепаратор; 10- сборник; 13 – чан – отстойник; 14,15 – нутч-фильтр; 20 – воздуходувка.

Основными аппаратами установки являются выщелачивающие аппараты – пачуки (3,6) или контактные чаны, расположенные двумя параллельными рядами по пять в каждом ряду. Последний пачук в одном ряду не соединён с остальными и служит для регенерации биомассы, подаваемой в начало процесса через чан (2). В этот же чан подаётся измельчённый концентрат, который перемешивается с раствором при определённом рН, Т:Ж и температуре. В пачуках поддерживается заданная температура через внешний обогрев «рубашками». Пульпа по пачукам

движется самотёком через сливные патрубки. Перемешивание пульпы и её аэрация осуществляется воздухом, подаваемым в эрлифты воздуходувкой (20).

Исходный концентрат перед выщелачиванием измельчается в мельнице (1), откуда вместе с оборотным раствором из сборника (10) закачивается песковым насосом в контактный чан (2). Из контактного чана пульпа эрлифтом подаётся непрерывно на бактериальное выщелачивание в первый пачук, откуда самотёком поступает во все остальные в этом ряду. Если времени биовыщелачивания в пяти пачуках достаточно, то из последнего она поступает на сгущение в обезвоживающий конус, откуда сгущённый продукт идёт на фильтрование, а слив конуса и фильтрат через сборник (10) возвращаются в начало процесса или на операцию выделения биомассы и осаждения металлов.

При необходимости более длительного выщелачивания пульпу из пятого пачука первого ряда подают эрлифтом в первый пачук второго ряда. Пульпа после выщелачивания поступает на сгущение в обезвоживающий конус 4 и 7, сгущённый продукт из которого перекачивается на нутч – фильтр (15). Осадок после фильтрования направляется на нейтрализацию и дальнейшую переработку.

Фильтрат объединяется со сливом конуса и через сборник (10) возвращается в начало процесса. При необходимости удаления металлов из растворов их направляют в чан (11), где осуществляется очистка, в частности, от мышьяка и частично от сульфат – ионов путём подачи известкового молока, которое готовится в чане (18). Пульпа с осадком арсенатов перекачивается в чан – отстойник (13), откуда раствор декантируется, а осадок фильтруется на нутч – фильтре (14). Раствор и фильтрат затем собираются в сборнике (10) для последующего использования в качестве оборотных растворов, которые находятся в чанах (16) и (17).

Для выделения биомассы перед осаждением металлов на установке находится сепаратор (9), и полученная в нём биомасса направляется в чан (2) или сборник (10). Раствор из сепаратора возвращается в чан (11) для осаждения металлов. При разгрузке установки пульпу из пачуков выпускают в чан (19) для нейтрализации.

На рис.6.12 представлена схема опытно – промышленной установки Олимпиадинского ГОК (Россия).

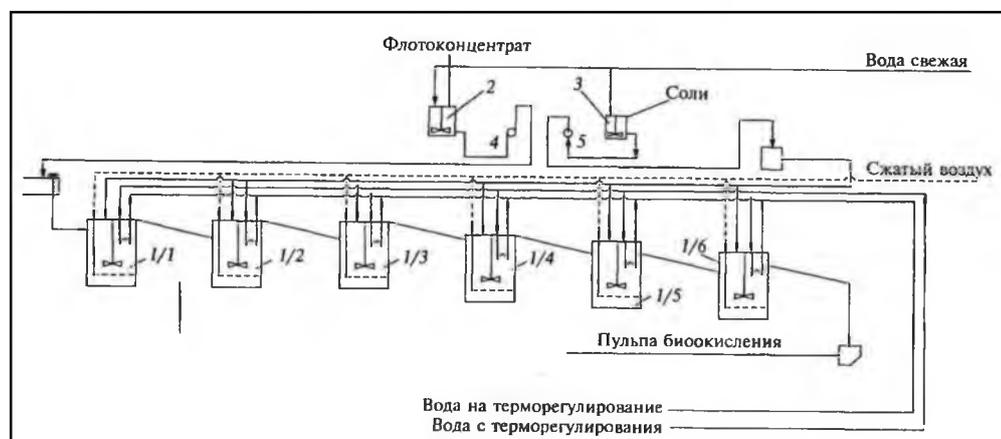


Рис.6.12. Схема опытно – промышленной установки Олимпиадинского ГОК:

1/1 – 1/6 – биореакторы; 2 – реактор для приготовления пульпы; 3 – реактор для приготовления раствора питательных солей; 4 – насос для подачи подготовленной для биоокисления пульпы; 5 – насос для подачи раствора питательных солей.

Установка состоит из шести последовательно соединённых реакторов, ёмкостью 2,6 м³. Проведённые на установке полупромышленные испытания по бактериальному выщелачиванию флотоконцентрата, полученного из руды Олимпиадинского месторождения, позволили установить оптимальные параметры процесса:

- продолжительность 120 ч;
- крупность исходного материала 95 % класса – 0,074мм;
- Ж : Т 5:1;
- температура пульпы 25 – 30⁰С;
- рН пульпы 1,5 – 2,2;

- расход воздуха 0,3 – 0,4 м³/м²·мин;
- минимальная концентрация O₂ 2,0 мг/л;
- минимальная активность биомассы 45 – 55 мкл/мл·15 мин;
- число биореакторов 6 шт.

Промышленные биореакторы – это основное оборудование в процессах агитационного биовыщелачивания. По размерам (объёму) – это самое большое технологическое оборудование, в несколько раз превышающее реакторы для химического выщелачивания (см. раздел III, 3.10). Большие размеры биореакторов обусловлены следующими обстоятельствами. Во – первых, внутри реакторов устанавливаются перемешивающие устройства (мешалки) внушительных размеров, аэрирующие устройства (диспергаторы) и теплообменники (регистры) (рис.6.13 и 6.14).



Рис.6.13. Внутренний вид биореактора на заводе Шандонг Тарзан (Китай) для бактериального выщелачивания упорных золотосодержащих концентратов:
 кольцевидный диспергатор смонтирован на упорных треножниках под мешалкой;
 теплообменники (регистры) установлены в непосредственной близости от внутренней поверхности биореактора.



Рис.6.14. Нижняя часть диспергирующего устройства в биореакторе на заводе Касисе Кобальт Компани.

Во - вторых, продолжительность процесса биовыщелачивания намного больше (несколько суток), чем продолжительность химического выщелачивания (несколько часов). Поэтому при производительности по питанию, например, 1000 т/сут участок биовыщелачивания с использованием стандартных химических реакторов растянулся бы на несколько километров.

При проектировании, изготовлении и монтаже биореакторов необходимо учитывать специфические условия процесса биовыщелачивания: кислотность жидкой фазы, абразивность твердой фазы, высокую коррозионную активность пульпы, необходимость насыщения пульпы кислородом воздуха и т. д. Поэтому все детали биореакторов изготавливаются из высококачественных сортов нержавеющей стали. Биореактора устанавливаются на специальных фундаментах и обеспечиваются поддоном.

На рис.6.15 представлен каскад из шести биореакторов, смонтированный на заводе Касисе кобальт Компани. На заводе перерабатываются железокобальтовые пиритные концентраты. Объем каждого биореактора 1 400 м³. На сегодняшний день это самые большие в мире биореакторы.



Рис. 6.15. Каскад из шести биореакторов на заводе Касисе Кобальт Компани.

На рис.6.16 представлен внешний вид участка биовыщелачивания на ЗИФ – 3 Олимпиадинского ГОК.



Рис.6.16. Каскад реакторов биовыщелачивания на ЗИФ – 3 Олимпиадинского ГОК.
Объём каждого биореактора 1000 м³.

Данные о некоторых технических параметрах биореакторов для биовыщелачивания упорных мышьяковых золотосодержащих сульфидных концентратов приведены в табл.6.17.

Таблица 6.17

Данные о некоторых технических параметрах биореакторов

Завод	Страна	Объём реактора (м ³)	Количество реакторов	Количество модулей
Фэйервью (Fairview)	ЮАР	90	10	-
Харбор Лайтс (Harbour Lights)	Австралия	160	6	1
Сао Бенто (Sao Bento)	Бразилия	580	1	1
Вилуна (Wiluna)	Австралия	450	6	1
Янми	Австралия	480	6	1
Сансу (Sansu)	Гана	1000	8	3
Олимпиадинский ГОК	Россия	1000	6	3
ГМЗ – 3, НГМК	Узбекистан	900	6	4 (1 очередь)

До настоящего времени промышленное применение процесса биовыщелачивания ограничивалось применением мезофильных и умеренно термофильных бактерий, работающих при температурах 35 – 50⁰С. Однако в последние годы усилия исследователей и разработчиков технологий биовыщелачивания были сосредоточены на использовании экстремально термофильных бактерий, работающих при температурах 65 – 80⁰С. После многолетней работы завод биовыщелачивания с использованием термофильных бактерий был спроектирован и

запущен в эксплуатацию в Чукуикамате (Chuquicamata) в Чили. Этот завод с проектной мощностью 20000 т меди в год использует несколько уникальных биореакторов с керамическим покрытием и специальной системой кислородного снабжения пульпы (рис.6.17). На заводе процесс биовыщелачивания сульфидных концентратов меди протекает при температуре 80⁰С с участием термофильных бактерий.



Рис.6.17. Каскад реакторов биовыщелачивания с использованием термофильных бактерий на заводе в Чукуикамате (Chuquicamata) в Чили.

6.5. Заводы и технологии бактериального выщелачивания

В настоящее время признана большая роль микроорганизмов в преобразовании рудных месторождений. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов происходит биологическое окисление сульфидов, в результате чего кристаллическая решётка минералов разрушается и металлы переходят в раствор или готовы к переходу в раствор на последующих операциях (например, цианирования для золота и для серебра).

Наиболее изучен вопрос бактериального выщелачивания меди. В этом процессе участвуют аутотрофные тионовые бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, окисляющие сульфиды и восстановленные соединения серы и железа. При развитии тионовых бактерий в руде образуются, с одной стороны, ферменты, разрушающие кристаллическую решётку сульфидов, с другой стороны, - сульфат окиси железа, участвующий в окислении пирита и халькопирита, а также серная кислота, участвующая в процессе выщелачивания.

В настоящее время в мире действуют более 50 промышленных установок, где получают до 27% добываемой меди ежегодно. Только в США бактериально - химическое выщелачивание меди применяется на 15 предприятиях с общим количеством выщелачиваемой массы в отвалах более 5000 млн. т. В настоящее время накоплен значительный зарубежный опыт в технологии извлечения меди методом кучного бактериального выщелачивания. При кучном выщелачивании руд, содержащих 0,3-0,5% меди, её себестоимость в 2 – 5 раз ниже себестоимости меди, полученной пирометаллургическим путём. Опыт Болгарии показал, что эффективно выщелачивать руду даже с содержанием меди 0,1-0,15%.

В табл.6.18 приведены основные данные по некоторым промышленным установкам бактериального выщелачивания меди.

Промышленные установки кучного бактериально - химического выщелачивания меди

Установка	Год пуска	Страна	Содержание меди в руде, %	Производительность по меди, т/сут
La Aguire	1980	Чили	1,5	16,0
Cerro Colorado	1993	Чили	1,4	16,0
Ceirrilambone	1993	Австралия	3,0	2,0
Ivan	1994	Чили	2,1	1,5
Quebrado Blanca	1994	Чили	1,3	17,3
Mt. Leyshon	1995	Австралия	0,15	1,37
Andacollo	1996	Чили	1,0	16,0
Dos Amigos	1996	Чили	2,5	3,0
Cerro Verde	1996	Перу	0,7	32,0
Zaldivar	1998	Чили	1,4	20,0
SLK Copper	1998	Мьянма	1,25	15,0

В растворах установок кучного выщелачивания меди, как правило, содержится от 10^4 до 10^7 кл/мл бактерий, окисляющих Fe^{+2} и S^0 и сульфидные минералы, что значительно повышает извлечение меди из отвалов, забалансовых руд и вскрышных пород. Среди бактерий основными являются *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Бактериально – химическое выщелачивание меди эффективно в тех случаях, когда сульфидными минералами представлено более 70 % всей меди, содержащейся в руде.

Технология кучного бактериального выщелачивания меди включает следующие операции: дробление, классификация и складирование руды в кучу; орошение руды и извлечение меди в раствор; цементация меди; бактериальная регенерация растворов в продуктах с их возвратом на орошение. Большое значение имеет крупность материала, определяющая смачиваемость и скорость проникновения растворов внутрь куска. На одних рудниках руду дробят до класса – 250 мм, на других – до класса – 100 мм и менее.

Разработаны концепции двухстадийной рециркулярной технологии бактериального выщелачивания сульфидных концентратов цветных металлов на примере упорного сульфидного медно-цинкового промпродукта флотационного обогащения руд Учалинского горно – обогатительного комбината, содержащего 10-17 % цинка, 8,8-16,2% меди, а также 35 – 40% железа и серы.

Одной из задач интенсификации биогидрометаллургических процессов является выбор высокоактивных и устойчивых к экстремальным факторам среды адаптированных штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans*; создание условий оптимального развития бактерий (рН среды, температура, аэрация); непрерывное культивирование микроорганизмов; контроль и содействие получению высокой плотности бактерий в процессе (кл/мл) и орошающем растворе.

на процесс кучного выщелачивания влияют множество факторов, основными из которых являются: минералогический состав руды и минералов; крупность куска руды, прочность, трещиноватость; наличие глины, карбонатов; условия формирования и подготовки кучи, выбор штаммов бактерий, адаптация их к реальным условиям и собственно проведение процесса.

В Республике Узбекистан проведённые первичные исследования показали перспективность применения технологии кучного бактериального выщелачивания меди из забалансовых сульфидных руд месторождения Кальмакыр.

Анализ состояния работ и практика применения методов бактериального выщелачивания показывает, что в настоящее время отсутствуют приемлемые технологии извлечения меди из хвостов флотации медной обогатительной фабрики (МОФ), ввиду их специфической особенности.

Разработка и промышленное освоение технологии бактериального выщелачивания золотосодержащих сульфидных флотоконцентратов связано с южно – африканской фирмой GENCOR Process Research (современное название – Biomining). Специалисты этой компании начали обрабатывать варианты биовыщелачивания упорных золотосодержащих сульфидных концентратов, содержащих пирит, арсенопирит и пирротин, полученных из руд месторождения

Fairview (провинция Трансвааль, ЮАР). В 1984 г. на одноимённой фабрике была построена пилотная установка бактериального выщелачивания производительностью 750 кг концентрата в сутки. В 1986 г. на фабрике была построена чановая установка бактериального окисления производительностью 40 т/сут флотоконцентрата. Эта технология имеет товарный знак (бренд) BIOX и заключается в следующем: процесс биовыщелачивания ведут при температуре 40⁰С, при рН =1,6 и содержании твёрдого в питании около 18 % в течение примерно 4 суток. В окислении участвует ассоциация мезофильных бактерий *L. ferrooxidans*, *L. ferriphilum* (48 – 57 %), *A. thiooxidans* (26 – 34 %) и *A. ferrooxidans* (10 – 17 %). Полученную в результате биоокисления пульпу разделяют и отмывают методом противоточной декантации. Отмытый сгущённый продукт BIOX направляют на извлечение золота. Кислые промывные растворы поступают на нейтрализацию известняком. Мышьяк осаждается в виде арсената железа. С осадком арсената железа также выводят из процесса железо и сульфат ионы. Типичная схема процесса BIOX представлена на рис.6.17. По схеме BIOX флотоконцентрат поступает на биовыщелачивание в каскад (модуль) биореакторов, состоящий из трёх первичных и трёх вторичных реакторов. В первичные реактора подаётся питательная смесь. Каждый реактор снабжён перемешивающим и аэрирующим устройствами. Полученная в результате биоокисления пульпа поступает на противоточную декантационную отмывку в каскад из трёх сгустителей. Отмытый сгущённый продукт BIOX направляют на извлечение золота. Кислые промывные растворы поступают на нейтрализацию известняком в каскад из шести реакторов. Нейтрализованный продукт сбрасывают на хвосты.

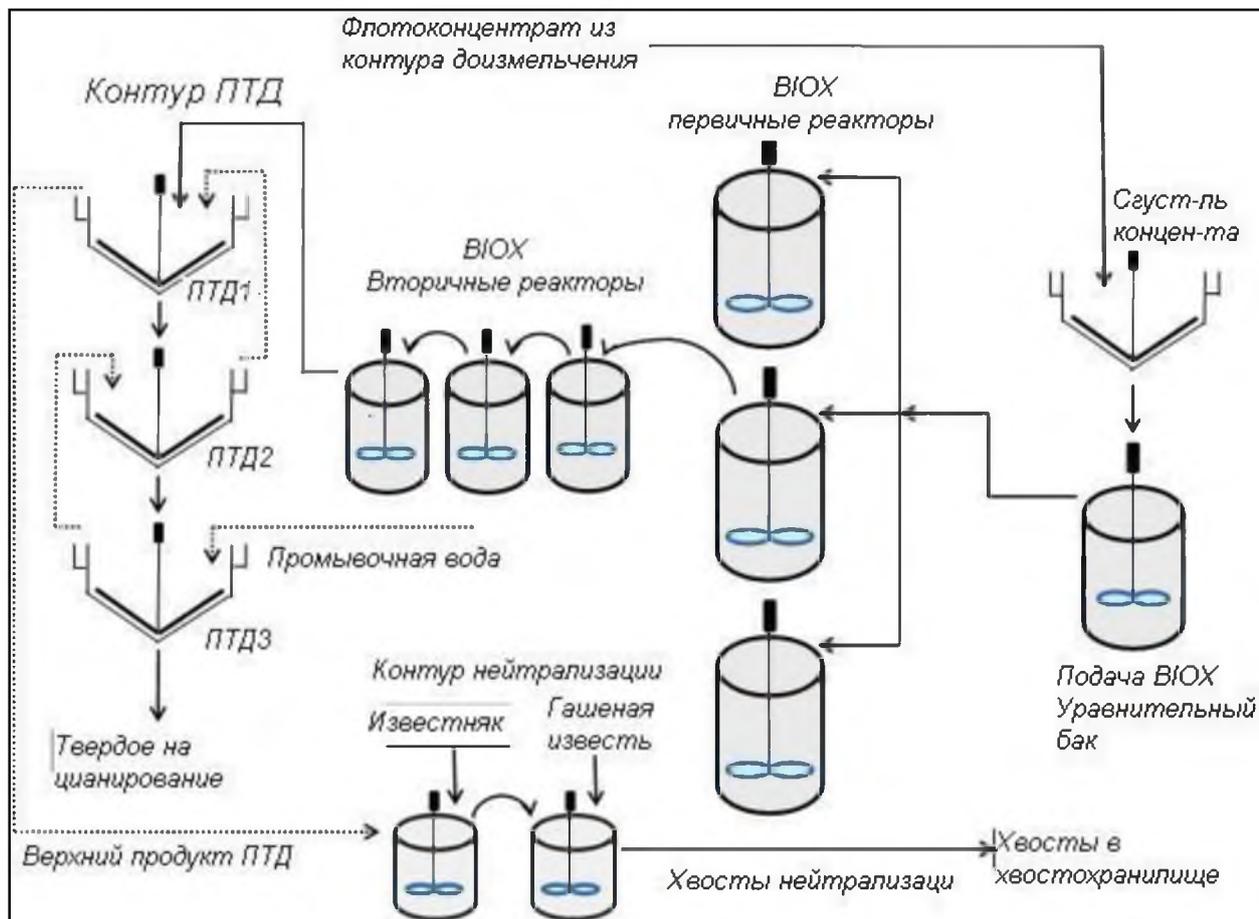


Рис.6.17. Типичная упрощённая схема процесса BIOX.

Технология Mintek - VasTech разработана фирмой VasTech (Австралия). Её главное отличие от технологии BIOX заключается в том, что процесс биоокисления ведут при более высокой

температуре – 42-50⁰С. Микрофлора процесса представлена ассоциацией умеренно термофильных микроорганизмов (*L. ferrooxidans* и *A. caldus*).

Технология BIONORD разработана специалистами Олимпиадинского ГОК для руд одноимённого месторождения.

В настоящее время в мире действует ряд заводов по переработке упорных золотомышьяковых концентратов с помощью бактериального выщелачивания (табл.6.19).

Таблица 6.19

Заводы по переработке упорных золотомышьяковых концентратов с помощью бактериального выщелачивания

Завод	Страна	Технология	Год пуска завода	Производительность, т/сут
Фэйервью	ЮАР	BIOX	1986	14
			1991	40
			1999	55
Харбор Лайтс	Австралия	BIOX	1991	40
Сао Бенто	Бразилия	BIOX	1991	150
			1994	300
			1998	380
Маунт Лейшон	Австралия	BIOX	1992	1370 (по руде)
Вилуна	Австралия	BIOX	1993	115
			1996	154
Янми	Австралия	Mintek - VacTech	1994	120
Сансу	Гана	BIOX	1994	720
			1995	960
Тамборакью	Перу	BIOX	1998	60
Касес	Уганда	BRGM	1998	240
Беконсфилдс	Тасмания	Mintek - VacTech	1999	68
Лайшоу	Китай	Mintek - VacTech	2001	100
Олимпиадинский ГОК	Россия	BIONORD	2001	300
			2007	8 млн.т (по руде)
Хатти	Индия	-	2002	
Эгнес	ЮАР	BIOX	2003	50
Стратони	Греция	BIOX	2005	713
Форстервил	Австралия	BIOX	2005	211
Суздаль	Казахстан	BIOX	2005	196
ГМЗ – 3, НГМК	Узбекистан	BIOX	2008	1069
			2011	2137 (план)

Изучение опыта работы заводов, использующих процесс BIOX, позволило установить, что проблема потерь золота со сливами ПТД продукта биовыщелачивания присуща абсолютно всем заводам. На австралийском заводе Фостервил (Fosterville) эту проблему решили путём введения в промывные растворы органического вещества растительного происхождения - танина квебрахо, который связывает коллоидное золото в малорастворимые комплексы. Из-за дефицитности и дороговизны этого продукта этот способ малопримем для других заводов. В НГМК проблема была решена более простым и оригинальным способом. Было установлено, что для снижения пенообразования пены в процессе BIOX необходимо регулировать pH жидкой фазы пульпы в пределах pH=1,6-1,8. Однако при этом на операции ПТД наблюдалось образование устойчивой мути в осветлённом продукте. В результате исследований было установлено, что подкисление пульпы продукта BIOX до pH =1,2-1,4 (преимущественно pH=1,30-1,33) обеспечивает

значительное повышение скорости сгущения, получение чёткой границы разделения пульпы и прозрачный осветлённый продукт (табл.6.20).

Таблица 6.20

Влияние рН жидкой фазы пульпы на скорость осаждения и чистоту верхнего слива

Проба	рН	Скорость осаждения, м/ч	Состояние верхнего слива
Пульпа – питание сгустителя ПТД-1	2,02	0,44	нет фронта осаждения
	1,86	0,55	нет фронта осаждения, слив мутный
	1,54	0,95	фронт чёткий, слив мутный
	1,33	1,16	фронт чёткий, слив прозрачный

Получение прозрачного верхнего слива ПТД-1 положительно отразилось на концентрации золота в стоках и, как следствие, на его содержании в нейтрализованном известняком сгущённом продукте разгрузки КОВ. Об этом убедительно свидетельствуют данные табл.6.21.

Таблица 6.21

Влияние рН подкисления жидкой фазы пульпы биокека на показатели осветления и содержание золота в сбросных продуктах при противоточной декантационной отмывке

рН подкисления	Показатели слива	Концентрация золота в сливе, мг/л	Содержание золота в сгущённом продукте КОВ, г/т
1,65	мутный	0,220	1,0-1,2
1,50	мутный	0,190	0,9
1,45	мутноватый	0,180	0,8
1,40	прозрачный	0,090	0,6
1,35	прозрачный	0,085	0,5
1,30	прозрачный	0,085	0,5
1,20	прозрачный	0,085	0,5

Результаты исследований позволили разработать и внедрить технологию подкисления пульпы биокека, поступающей на противоточную декантацию, до рН=1,2-1,4, что позволило получать чистый верхний слив ПТД-1 и, как следствие, снизить содержание золота в сгущённом продукте КОВ.

В качестве примера подробнее остановимся на работе Олимпиадинского ГОК. Компания работает с 2001. В переработку поступают упорные сульфидные золотосодержащие руды прожилково – вкрапленного типа. Упорность руд определяется наличием тонкодисперсного золота в сульфидных минералах (пирит, арсенопирит, пирротин) и активного углеродистого вещества (до 1 %). Среднее содержание золота в арсенопирите составляет 100 – 200 г/т, а в пирротине и пирите – 10 – 30 г/т. После пуска в 2007 г. ЗИФ – 3 (схема приведена на рис. 6.18) производительность предприятия по сульфидной руде достигла 8 млн. т/год при среднем содержании золота 4,0 г/т.

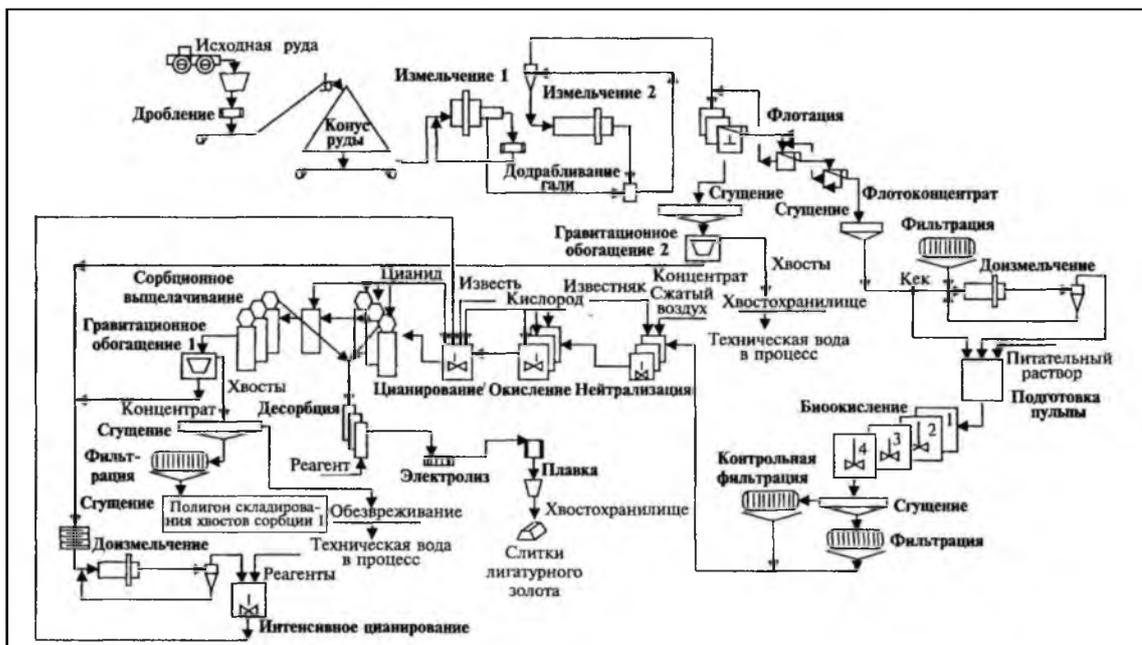


Рис.6.18. Технологическая схема ЗИФ -3 Олимпиадинского ГОК.

На ЗИФ – 3 биоокисление проводят в 18 реакторах (3 модуля по 6 реакторов) пневмомеханического типа объёмом 1000 м³ каждый. Плотность перерабатываемой пульпы 1200 – 1500 г/л, концентрация биомассы (*L. ferrooxidans* + *Sulfobacillus*) составляет 3 – 5 г/л. За 120 ч биовыщелачивания при температуре 38 -39⁰С остаточное содержание сульфидной серы в продукте биоокисления составляет 2 – 4 % (при исходном содержании во флотоконцентрате 21 – 23 %). В итоге окисление сульфидных минералов достигает, %: арсенопирита – 92 -96; пирротина и пирита 76 -91; сульфидных минералов сурьмы – 47 – 72.

Список использованной литературы:

1. Польшин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1982.
2. Rawlings D.E., Jonson D.E. Biomining. – Veriag Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
3. Адамов Э.В. Разработка научных основ биотехнологии чанового процесса бактериального выщелачивания сульфидных концентратов. – Автореферат докторской диссертации. – М.: МИСиС, 1989.
4. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. – М.: Химия, 1975. – С.117-118.
5. Адамов Э.В. Бактериальные методы переработки золотосодержащих руд и концентратов. (В книге «Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов» под редакцией Польшина С.И.). – М.: Недра, 1978, с. 373.
6. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: - В 2-х томах. – Москва: МИСИС, Руда и металлы, 2005.
7. Меретуков М.А. Золото (химия-минералогия-металлургия). – Москва: Руда и металлы, 2008.
8. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Ташкент: Фан, 2009.
9. Санакулов К., Мустакимов О.М., Петухов О.Ф., Ахатов Н.А., Эргашев У.А. Изучение некоторых параметров, определяющих эффективность биоокисления сульфидных мышьяксодержащих флотоконцентратов // Горный вестник Узбекистана. – 2011. - №2. – С.100-103.
10. Санакулов К., Шеметов П.А. Извлечение золота из трудноперерабатываемых сульфидных руд технологией ВЮХ // Горный журнал. – 2010. - №12. – С.22-26.
11. Седельникова Г.В., Романчук А.И. Эффективные технологии извлечения золота из руд и концентратов // Горный журнал. – 2007. - №2. – С.45-50.

12. Корниш – Боуден Э. Основы ферментативной кинетики: перевод с англ. – М.: Мир, 1979.
13. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. – М.: МГУ, 1976.
14. Заулочный П.А., Сидельникова Г.В., Савари Е.Е., Ким Д.Х. Кинетические закономерности биовыщелачивания упорного золотосодержащего концентрата с использованием ассоциаций микроорганизмов // Цветные металлы. – 2011. - №1. – С.14 – 15. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Майоров А.М. и др. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. – Новосибирск: Наука, 2007. – С.112.
16. Сидельникова Г.В., Савари Е.Е. и др. Технология извлечения золота из упорных золотомышьяковых концентратов Албазинского месторождения с использованием бактерий // Горный журнал. – 2005. - №1. – С.59-63.
17. Фридман И.Д., Савари Е.Е. Преимущества бактериального выщелачивания при переработке углеродсодержащих золото – сурьмяно – мышьяковых концентратов. // Цветные металлы. – 1985. - №1. – С.93-96.
18. Кормин А.В., Шамин В.Ю., Куканова С.И., и др. Чановое биоокисление золото-сульфидно-мышьякового флотоконцентрата ассоциацией тионовых бактерий в непрерывном режиме // Горный вестник Узбекистана. - 2005. - №2. – С.45 – 49.
19. Петухов О.Ф., Куканова С.И., Колпакова Е.В., и др. Кинетика биоокисления железа (+2) в сернокислых растворах.// Горный вестник Узбекистана. - 2007. - №1. – С.99 – 102.
20. Пустошилов П.П., Белый А.В., Гуревич Ю.Л., Китапбаева Ж.А. Бактериальная переработка флотационного и гравитационного концентратов золотосодержащих пирит – арсенопиритных руд // Цветные металлы. – 2005. - №3.- С.20 – 23.
21. Каравайко Г.И., Сидельникова Г.В., Савари Е.Е., Адамов Э.В., Кондратьева Т.Ф. Биогидрометаллургия золота и серебра. – Цветные металлы. – 2000. - №8. – С.20 – 29.
22. Neale J. Reactors for bioleaching processes. – Mintek, Biotechnology Division, Private Bag X3015, Randburg, 2125, South Africa, August, 2006.
23. Саймс Р. Извлечение коллоидного золота из промывочной жидкости окисленного концентрата. – Доклад на 10-й Австралийской Производственной конференции 2009г.
24. Санакулов К., Петухов О.Ф., Эргашев У.А. и др. Способ извлечения золота из упорных сульфидных золотомышьяковых руд. – Патент РУз IAP 04489 от 23.02.2010 г.

VII. Металлотермия

7.1. Общие положения

Металлотермия – восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными, при повышенных температурах.

Впервые металлотермические реакции изучал и описал Н.Н. Бекетов в 1865 году:



Смесь порошкообразных окиси железа и алюминия – так называемый термит применяют, в частности, для сварки рельсов. Тщательно перемешанная смесь поджигается запалом в одной точке, и почти мгновенно начинается ослепительно-яркий процесс с развиваемой температурой свыше 3500°C , идущий по цепной химической реакции.

Следовательно, для успешного осуществления металлотермического восстановления важное значение имеет наличие в каждой точке шихты реагирующих веществ в стехиометрических соотношениях, что можно обеспечить сочетанием тщательного перемешивания компонентов шихты и тонкой дисперсности исходных материалов.

Реакция инициируется возбуждением с помощью электрозапала, химического запала (смесь магния с селитрой) или нагревом аппарата с его содержимым в печи. Реакция протекает быстро и практически адиабатически.

Основные закономерности металлотермии определяются соотношением изобарно-изотерических потенциалов (энергии Гиббса, ΔG) образования соответствующих соединений (окислов, фторидов и др.) восстанавливаемого металла и металла – восстановителя. Изменения ΔG реакций образования окислов в зависимости от температуры показаны на рис. 7.1.

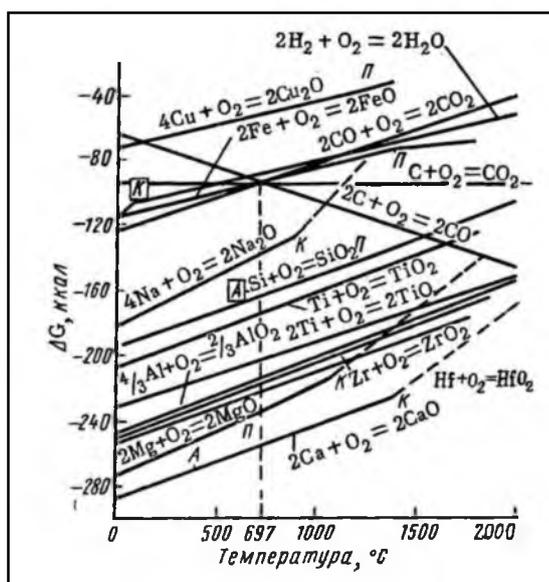
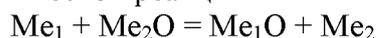
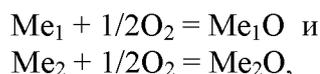


Рис. 7.1. Зависимость изменения ΔG образования окислов

Изобарный потенциал металлотермической реакции



равен разности ΔG реакций



то есть разности ΔG этих окислов. Чем больше по абсолютной величине ΔG окисла, т.е. чем ниже на диаграмме проходит прямая для данного металла, тем более устойчивым является данный окисел и тем сильнее восстановительная способность металла. Из рис. 7.1 следует, что кальций является самым сильным из восстановителей.

Диаграмма делится на две части линией образования окиси углерода, $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$. Выше этой области находится область карботермии (т.е. область, в которой соответствующие металлы по

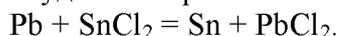
термодинамическим параметрам процесса могут восстанавливаться углеродом), а ниже – область металлотермии, в которой углерод не может быть использован как восстановитель и где располагаются кривые ΔG для большинства лёгких и редких металлов.

В зависимости от рода применяемого восстановителя различают алюмотермию, силикотермию (кремний обычно применяется в виде ферросилиция), магниетермию и кальциетермию.

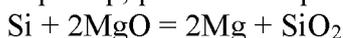
Выбор восстановителя определяется не только термодинамическими, но и технологическими и экономическими условиями. Если нужно получить чистый металл, то необходимо, чтобы восстановитель не образовывал с ним сплавов и соединений, а избыток восстановителя и побочный продукт (шлак) легко отделялись от восстанавливаемого металла. Необходимо также, чтобы стоимость полученного металла оправдывала расходы на восстановитель.

При восстановлении химически активных металлов реакторы заполняют инертными газами. Иногда при восстановлении тугоплавких металлов с целью получения компактного слитка в шихту вводят специальные добавки, образующие с восстанавливаемым металлом сплавы с пониженной температурой плавления. Например, при восстановлении фторида тория кальцием в шихту добавляют хлорид цинка для образования сравнительно легкоплавкого сплава Th – Zn. Из полученного сплава цинк отгоняют в вакууме при 1100°C . при восстановлении YF_3 кальцием в шихту вводят Mg для образования иттрий – магниевого сплава и затем в вакууме отгоняют из него магний.

Металлотермические процессы применяют также при рафинировании металлов и в производстве сплавов. Например, из чернового олова удаляют примесь свинца по реакции:



Вакуумная металлотермия применяется для восстановления относительно летучих металлов из химически прочных соединений. Создание в системе вакуума сдвигает реакцию в сторону образования летучего продукта, давление пара которого в данных условиях выше остаточного давления, создаваемого в аппарате. Например, равновесие реакции



при атмосферном давлении и умеренно высоких температурах (ниже 1200°C) сдвинуто влево в соответствии со значениями ΔG MgO и SiO_2 , показанных на рис.7.1. Между тем в вакууме порядка $10^{-1} - 10^{-2}$ мм рт. ст. при температуре $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$ равновесие этой реакции сдвинуто вправо, т.е. в сторону восстановления магния кремнием, т.к. выделяющиеся пары магния выводятся из системы.

7.2. Производство металлического урана металлотермией

Изменения ΔG реакций образования окислов в зависимости от температуры показаны на рис.7.2 (а). Изменения ΔG реакций образования фторидов в зависимости от температуры показаны на рис.7.2 (б).

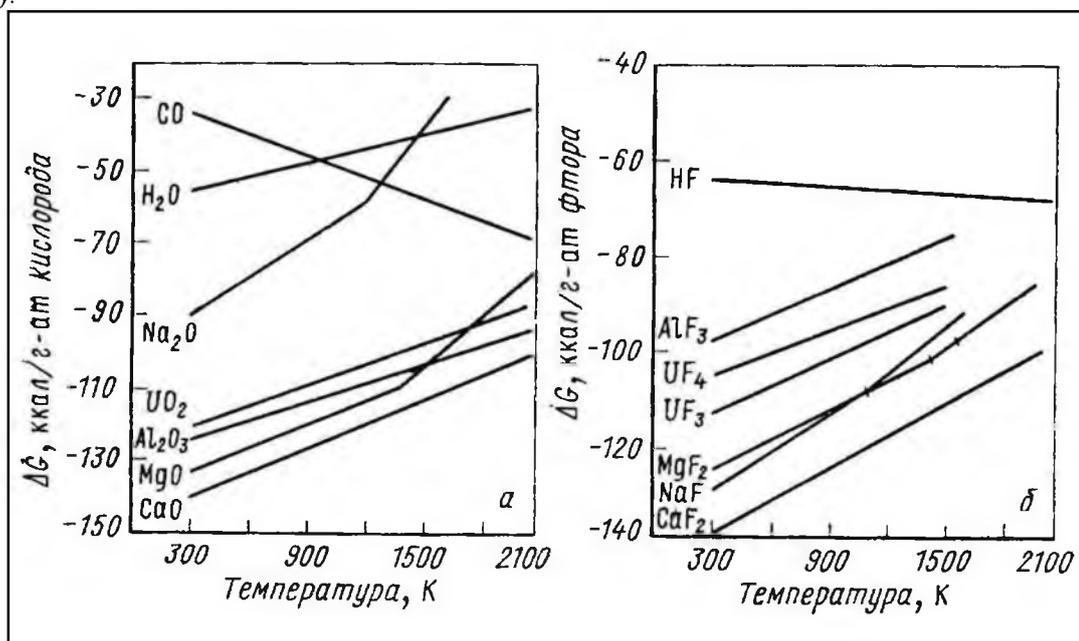


Рис.7.2. Изменения ΔG реакций образования окислов (а) и фторидов (б) в зависимости от температуры.

Из диаграммы 7.2 (а) образования окислов следует, что для восстановления урана из его окислов возможно применение Ca, Mg, Al, но не H_2 или Na. Однако алюминий с ураном образует сплавы, что исключает его использование. В принципе при очень высоких температурах можно применять углерод, но он образует с ураном карбиды.

Диаграмма для фторидов (рис.7.2,б) показывает, что восстановление тетрафторида урана возможно с использованием Ca, Mg и Na. Но натрий очень опасен в обращении, кроме того, его температура кипения ($880^{\circ}C$) намного ниже температуры кипения урана ($1130^{\circ}C$), что создаёт дополнительные трудности при практическом осуществлении процесса.

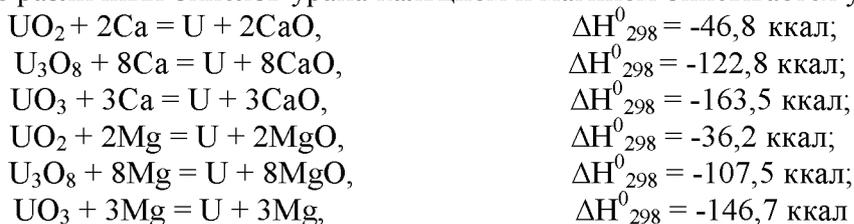
Следовательно, с учётом физико-химических свойств соединений в качестве исходных продуктов выбирают окислы или фториды урана, а в качестве восстановителей – кальций или магний.

Следует также добавить, что кальций и магний нерастворимы в уране, их окислы и фториды – термически очень стойкие вещества, вследствие чего их можно использовать как огнеупорные материалы для аппаратов восстановительной плавки.

Таким образом всё промышленное производство металлического урана металлотермией можно разделить на два способа:

1. Восстановление окислов урана кальцием или магнием. В этом случае выделяющегося тепла достаточно только для расплавления одного урана. Шлак остаётся в твёрдом состоянии. В этих условиях уран получают в виде порошка. Чтобы отделить шлак от урана, его приходится удалять растворением в слабой кислоте.
2. Восстановление тетрафторида урана магнием или кальцием. При этом выделяющегося тепла хватает, чтобы расплавить и металл, и шлак. Полученные две жидкие фазы достаточно хорошо отделяются друг от друга, что позволяет после охлаждения и затвердевания урана получить его в виде компактного слитка.

1. Восстановление различных окислов урана кальцием и магнием описывается уравнениями:



(ΔH^0 реакции даны на 1 г-атом урана при $0^{\circ}C$).

Теплоты реакций во всех случаях достаточно, чтобы перевести металлический уран в расплавленное состояние, но окислы кальция и магния остаются в твердом виде вследствие высокой температуры их плавления, что видно из данных, приведенных в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Температуры плавления и кипения

Элемент	Температура плавления, $^{\circ}C$		Температура кипения металла, $^{\circ}C$
	Металл	Оксид	
U	1130	2176	3800
Ca	849	2580	1487
Mg	651	2800	1107

Для снижения температуры плавления шлака в шихту пытались вводить низкоплавкие флюсы, но это увеличивало количество шлаков и тепла становилось опять-таки недостаточно для их расплавления. Наилучший исходный материал из всех окислов урана - UO_2 , так как при ее использовании шлаков получается меньше, и уран хорошо выплавляется в виде мелкой дроби.

Восстановление UO_2 кальцием осуществляется в молибденовом тигле, футерованном окисью кальция. Схема аппарата с загрузкой брикетированной шихты показана на рис. 7.3.

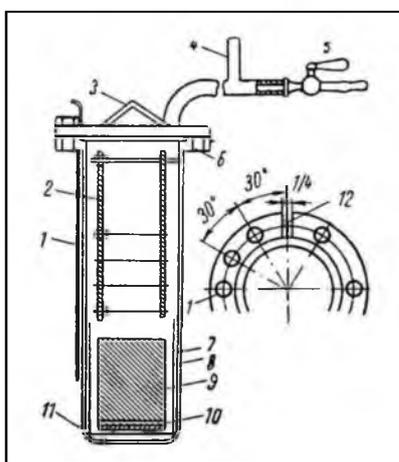


Рис.7.3. Реактор для восстановительной плавки брикетированной шихты:

1- термопара; 2 – стержни из нержавеющей стали; 3 – ручка для подъёма фланца; 4 – штуцер для срабатывания давления в реакторе; 5 – клапан для выпуска газов; 6 – асбестофибровая прокладка; 7 – стенка реактора; 8 – тонкостенный тигель; 9 – брикет; 10 – кальций; 11 – окись кальция; 12 – гнездо для термопары.

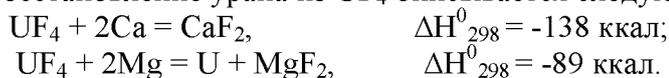
Футеровка производится следующим образом. В тигель вставляют шаблон, в зазор набивают окись кальция, уплотняют вибратором, сушат при $60-80^{\circ}\text{C}$, прокаливают при $900-1000^{\circ}\text{C}$. Такой тигель вставляют в цилиндрический сосуд из жароупорной стали. Двуокись урана тщательно смешивают измельченным металлическим кальцием (16-20 меш) или стружкой (1-2 мм) в шаровой мельнице. Кальций берут в 30%-ном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Шихту загружают, из сосуда откачивают воздух и заполняют его аргоном. Затем нагревают, сначала (при 800°C) реакция протекает спокойно, затем очень бурно по всей шихте. Максимальная температура достигает 1600°C . Множество мелких капель металлического урана вкраплено в шлак.

Содержимое тигля выдерживают 2 часа при $1200-1250^{\circ}\text{C}$ и затем охлаждают. Плав измельчают и выщелачивают слабым раствором уксусной кислоты при комнатной температуре.

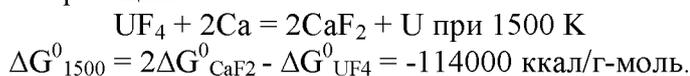
В результате классификации на столах получают продукты: порошок металлического урана, шлак (окислы урана + мельчайшие частицы U), направляемый в оборот; сливной раствор ацетата кальция.

Металлическую дробь урана промывают спиртом и эфиром и затем сушат в вакууме.

2. Металлотермическое восстановление урана из UF_4 описывается следующими уравнениями:



Изменение энергии Гиббса реакции



Соответственно для реакции с магнием получим $\Delta G_{1500}^0 = -67000$ ккал/г-моль.

Зная ΔG_{T}^0 , можно рассчитать константы равновесия обеих реакций $\Delta G_{1500}^0 = -RT \ln K$. Для реакции с кальцием $K = \exp(-\Delta G_{1500}^0/RT) = 6 \cdot 10^{15}$. Как видно, значение константы настолько велико, что можно говорить о практической необратимости реакции восстановления тетрафторида урана металлическим кальцием.

Для реакции с магнием $K = 6 \cdot 10^9$, т.е. также очень велика.

Приведем некоторые практические данные по кальциетермическому восстановлению тетрафторида урана на примере предприятий Франции и Бельгии. Процесс осуществляют в реакторах-тиглях из нержавеющей стали, футерованных природным флюоритом с добавкой наиболее чистых образцов оборотного шлака CaF_2 . Форму внутренней поверхности такого тигля после футеровки тщательно проверяют по шаблону, после чего проводят сушку (500°C) и спекание материала (850°C) тигля. Размер тиглей зависит от масштаба производства. Например, на некоторых предприятиях применяют тигли высотой 1500 мм и диаметром 300 мм. В готовый

тигель загружают тщательно перемешанную смесь UF_4 и тонкой стружки металлического кальция, взятого с 20%-ным избытком. Собранный таким образом реактор помещают в печь, внутреннее пространство которой затем вакуумируют и заполняют аргоном. После предварительного нагревания тигля до $200^{\circ}C$ смесь поджигают электрозапалом или магниевой лентой. Реакция восстановления протекает спокойно и длится 1 мин. При этом виден ослепительный блеск и иногда наблюдается небольшие выбросы шлака. Температура расплавленной массы достигает $1500-1600^{\circ}C$. Слой шлака предохраняет металл от окисления и влияния воздуха. Охлаждение проводят в атмосфере аргона, после чего шлак и металл извлекают из тигля. Слиток урана промывают спиртом или ацетоном.

Плотность металла обычно составляет $18,7-18,9 \text{ г/см}^3$. Прямой выход урана в слиток достигает 98-99% и тем выше, чем больше порция исходных веществ, взятых для плавки. По окончании плавки шлак образует два слоя: верхний – темно-зеленого цвета, содержащий сотые доли процента урана, и нижний – черного цвета, в котором содержится до 10% урана.

Для магнитермического восстановления применяют закрытые реакторы, выдерживающие значительные давления. На рис. 7.4 представлена сборная конструкция такого реактора.

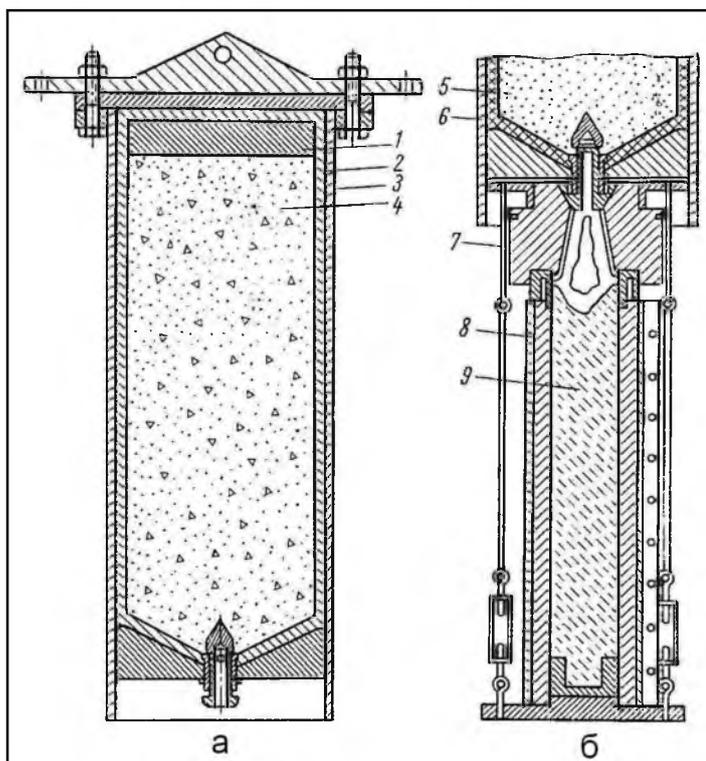


Рис.7.4. Схема реактора для восстановления (а) и металлоприёмника (б):

- 1 – графитовый диск; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – стенка реактора; 4 – шихта ($UF_4 + Mg$);
5 – шлак; 6 – нижняя часть реактора; 7 – наставка изложницы; 8 – изложница; 9 – слиток урана.

Дно реактора имеет клапан для выпуска расплавленного металла. Клапан плотно пригнан к выпускному конусу в верхней графитовой крышке приёмника; при установке крышки приёмник оказывает давление, достаточное для поднятия клапана, что позволяет сливать металл. Реактор имеет фланец, к которому болтами крепится крышка. Все части реактора изготовлены из стали. В таком реакторе проводят до 150 плавок. В качестве футеровочного материала используют электроплавленный доломит или фторид магния.

Шихта, состоящая из $UF_4 + Mg$, готовится в смесителе. Избыток магния составляет 4 – 7% при масштабах плавки до 200 кг, считая уран. При больших плавках (1,5-2,0т) избыток магния не превышает 1%, а выход урана достигает 97%. Снижение избытка магния позволяет уменьшить давление паров его в реакторе.

Из смесителя шихта загрузочной машиной по вибрирующей трубе подаётся в реактор. При загрузке реактора шихта уплотняется и одновременно подпрессовывается концентрическими кольцами. Для плавки готовят также и брикетированную шихту. Брикеты прессуются под

давлением 700 кг/см². Плотность брикета 3 г/см³. Это позволяет увеличить насыпной вес шихты с 1,3 до 2,3 г/см³.

После загрузки шихту покрывают слоем окиси кальция или фторида магния для предохранения крышки реактора от воздействия продуктов плавки. Реактор закрывают крышкой и устанавливают в электропечь сопротивления. Для компенсации тепловых потерь предусмотрен более сильный подогрев в верхней части печи. Средняя продолжительность обогрева реактора до начала реакции составляет около 4 ч; начало реакции отмечается по прибору, регулирующему температуру.

По окончании восстановления реактор выдерживают в печи 10-20 мин для лучшего разделения продуктов плавки. Затем его извлекают из печи и охлаждают на воздухе до 480-540⁰, после чего нижнюю часть охлаждают холодной водой при помощи брызгала. Чтобы охладить реактор производительностью 180-200 кг требуется 5-8 ч.

После охлаждения реактора производят разгрузку продуктов плавки. Извлеченные из реактора металл и шлак разделяют, а сам реактор футеруют, сушат и направляют снова в плавильное отделение. Шлак и футеровку вновь используют в качестве футеровочного материала. Черновой слиток очищают от шлаковой корки пневматическим молотком и специальным инструментом.

7.3. Производство металлических редкоземельных элементов (РЗЭ) металлотермией

В настоящее время более распространено получение редкоземельных металлов методом металлотермии из хлоридов. Этим методом удается получить более чистый металл. Основным недостаток хлоридов – гигроскопичность – устраняется при нагревании в вакууме. Металл получается в виде губки, выход 77-86%. В качестве восстановителя чаще применяют Са и Li. Кальцием восстанавливают в атмосфере аргона в индукционной печи. В печь загружают танталовые тигли с шихтой из безводного LnCl₃ и Са, взятого с 10% -ным избытком по отношению к стехиометрии. Температура поддерживается в зависимости от получаемого металла. Лантан, например, восстанавливают при 525⁰. После окончания процесса шлак отделяют от металла обработкой водой. Металлы, содержащие 1-5% Са, рафинируют в вакууме при 1400⁰. Содержание кальция после этого снижается до 0,015%.

Для повышения теплового эффекта восстановления в шихту вводят йод, который при взаимодействии с кальцием образует CaI₂, что сопровождается выделением 128,5 ккал/моль тепла. В процессе восстановления образуется эвтектическая смесь CaCl₂ - CaI₂, понижающая температуру плавления шлака. Восстановление начинается при 400⁰ и заканчивается при 1400⁰. Металл получается в виде слитка и легко отделяется от шлака.

Относительно чистый иттрий получают, восстанавливая YCl₃ литием или натрием. Хлорид предварительно очищают вакуумной дистилляцией. Восстанавливают в инертной атмосфере в молибденовом или танталовом тигле при 800-850⁰ натрием или при 850-900⁰ литием. Избыточное количество восстановителя и образующегося NaCl или LiCl отгоняют в вакууме. Выход металла чистотой 99% при восстановлении натрием составляет 85%, литием - 95-99%. Отгонкой LiCl в вакууме при 1000⁰ чистота иттрия повышается до 99,9%. Еще более высокой чистоты получают металл, возгоняя в вакууме при 2000-2200⁰. Содержание примесей O₂, N₂, Fe, Ti, Ta понижается в несколько раз. Метод возгонки металлов считается перспективным для очистки других редкоземельных металлов. Условия возгонки, скорость испарения и чистота получаемых возгонов приведены в табл. 7.2.

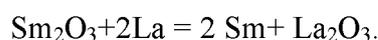
Таблица 7.2

Условия и скорость возгонки РЗЭ, иттрия и скандия

Металл	Температура, ⁰ C		Скорость возгонки, г/см ² ·ч
	возгонки	конденсации	
Eu	1000	500-600	750
Sm	1000	700-800	250
Yb	1000	500-600	600
Tu	1500	800-900	5000
Dy	1700	1000-1100	700
Ho	1700	1000-1100	400

Er	1700	1000-1100	175
Tb	1700	1000-1100	10
Gd	1900	1100 - 1200	70
Lu	2200	1300-1400	60
Nd	2200	700-800	150
Pr	2200	700-800	35
Y	2000	1200-1300	35
Sc	2000	1200-1300	1500

Восстановлением трихлоридов РЗЭ кальцием, натрием и литием можно получить все РЗЭ, за исключением Sm, Eu и Yb, весьма устойчивых в двухвалентном состоянии (при восстановлении их трихлоридов получают не металл, а дихлориды). Sm, Eu и Yb можно получить, восстанавливая их окислы лантаном, церием, цирконием и алюминием и одновременно дистиллируя получаемые металлы. Несмотря на близкие значения теплот образования окислов восстанавливаемых металлов и восстановителя, процесс осуществляется благодаря значительной разности в упругости паров получаемого металла и восстановителя. Самарий восстанавливают при 1400⁰ в вакууме:



Металл получается в виде корки, образующейся на поверхности танталового конденсатора. Чистый самарий получается только при восстановлении лантаном. Церий и алюминий загрязняют его. Этим же методом получены при 1350⁰ Yb и при 900⁰ чистейший Eu.

Список использованной литературы

1. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1964.
2. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975.
3. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1969.
4. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978.
5. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Фёдоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. – М.: Высшая школа, 1976.