Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ КОМБИНАТА «ТУВАКОБАЛЬТ»

Г. Н. ДОБРОХОТОВ
(Ленинградский горный ин-т)

Из-за недостаточной проработки технологии и конструктивных решений на опытных установках, а также в результате изменения ряда общих условий фактические показатели комбината «Тувакобальт», введенного в эксплуатацию в 1970 г., оказались намного хуже проектных [10]. Предполагалось, что в металлургический передел этого предприятия будет поступать сравнительно богатая руда, содержащая 1,2% Co; 1,5% Ni и около 7,0% As [1, 5]. Принятое проектом высокотемпературное выщелачивание руды аммиачно-карбонатным раствором должно было обеспечить прямое получение отвальных хвостов, содержащих 0,07—0,10% Co, 0,04—0,08% Ni и около 0,2% As. Фактическое же содержание этих компонентов в валовой руде было значительно ниже, а отвальные хвосты в действительности содержали до 0,2—0,3% Co; 0,3—0,4% Ni и 1,5—2,0% As. Извлечение кобальта и никеля в раствор, вместо ожидаемых соответственно 94—98%, оказалось на уровне 60—70%. В этих условиях проектную программу можно выполнять лишь за счет значительного увеличения объема грузопотоков.

Интенсивное и продолжительное перемешивание пульпы в автоклавах приводило к чрезмерному измельчению руды, что затрудняло последующее разделение Т—Ж фаз. Подача воздуха, необходимого для окисления арсенидов, сопровождалась большой сдувкой реагентов и водяного пара с абгазом. Для устранения возможного гидролиза аммикатов необходимо было работать с более концентрированными растворами. В конечном итоге принятый технологический режим выщелачивания обуславливал значительные безвозвратные потери реагентов и большие теплопотери.

В результате объемы цеховых затрат по переделу получились чрезмерно большими и малорациональными. В 1972 г. цеховые затраты при гидрометаллургическом переделе ховуаксынских руд распределились следующим образом, %:

Руда измельченная	26,8
Аммиак	10,0
Воздух	3,6
Пар	17,3
Энергозатраты	4,0
Зарплата с начислениями	6,7

Содержание и эксплуатация оборудования	17,9
Прочие расходы	4,6
Цеховые расходы	9,1

Как видно из приведенных данных, резко возросла стоимость руды, химикатов и пара; расходы на содержание и эксплуатацию установленного сложного оборудования оказались весьма значительными.

Затруднения встретились и в конце технологической схемы. В первый период работы комбината металлы из растворов выделяли непосредственно из чистых сливов выщелачивания, получая коллективный арсенатный продукт, который перерабатывали автоклавной разваркой в концентрированном растворе едкого натра [4]. Эта технология позволяла получать сравнительно богатый окисный кобальтовый концентрат с содержанием мышьяка около 1%. Такой продукт считался удовлетворительно пригодным для дальнейшего передела на других заводах, но сложность технологических операций и затруднения с реализацией получаемого арсената натрия делали схему малопрактичной. Позже центральная заводская лаборатория комбината разработала и внедрила более прогрессивный магнезиальный способ, который позволил ликвидировать сложные и дорогие операции разварки и фильтрования. Однако многие детали этого способа и его практические возможности остались неясными.

Эти и другие недостатки технологических операций комбината «Тувакобальт» требовали разработки более прогрессивных решений. В статье излагаются результаты поисковых исследований, выполненных студентами-дипломниками ЛГИ в 1970—1972 гг.

Свойства хвостов и возможности их обеднения. Как показали предшествующие исследования, рядовые отвальные хвосты, помимо основных компонентов (кобальта и никеля), всегда содержат небольшие количества висмута, серебра и некоторых других ценных элементов. Однако формы их нахождения в хвостах неизвестны. Лишь для висмута можно предполагать, что в силу химизма протекающих процессов и малой механической прочности висмутовых материалов предпочтительно образование гидратированных соединений, близких по свойствам к гидрату окиси железа.

Исследования В. А. Шлеенкова позволили установить, что рядовые хвосты состоят из сравнительно небольшой части тонких илов и основной массы относительно крупных песков. Тонкие илы в основном представлены сильно гидратированными частицами нерудных составляющих — глины, доломита и кальцита, а также гидратированными соединениями железа. Их размеры, оцениваемые в условных частицах кварца равной гидравлической крупности по Стоксу, равны 0—15 *мкм*. Основная масса ценных компонентов (около 60% Co, 50% Ni, 70—75% Bi и почти 100% Ag) концентрируется в тонких фракциях при выходе последних $\gamma = 0{,}15—0{,}25$ (рис. 1). Стабилизация пульп, необходимая для успешной гидравлической классификации, легко достигается небольшими добавками жидкого стекла (1 $см^3/дм^3$). Последующая коагуляция илов обеспечивается введением алюмокалиевых квасцов (1,5 $г/дм^3$). По содержанию ценных компонентов (0,3—0,4% Co; 0,5—0,7% Ni; 0,02—0,03% Bi, их относительная стоимость 75—80; 20—25 и 3—4%) тонкие илы близки к исходной руде. Однако иной вещественный состав тонких илов практически исключает возможность прямой их переработки по действующей технологии. Учитывая сравнительную простоту операции гидравлической классификации, иловую составляющую хвостов надлежит рассматривать как

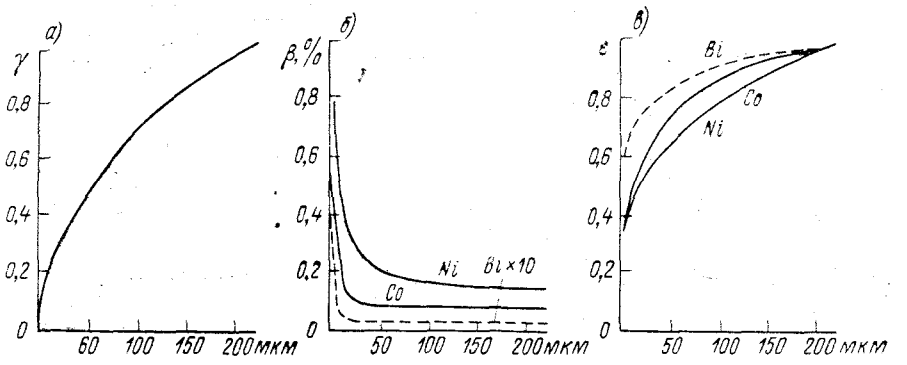


Рис. 1. Кумулятивный выход фракций (*а*), содержание компонентов во фракциях (*б*) и их извлечение в илы (*в*) при гидравлической классификации стабилизированной пробы отвальных хвостов (Т:Ж=1:10, добавка жидкого стекла 1 *см*³/*дм*³)

потенциальное сырье комбината, технологические особенности переработки которого должны быть дополнительно изучены.

Кобальт, никель, медь и висмут, содержащиеся в песках, представлены, главным образом, первичными, хорошо вскрытыми рудными арсенидами и сульфидами. В отдельных пробах хвостов на долю рудных минералов приходилось около половины всех потерь кобальта и никеля. Благодаря хорошей химической и структурной подготовке пески могут обогащаться стандартными приемами. В частности, флотация с использованием бутилового ксантата (100 *г/т*) и соснового масла (100 *г/т*) при одной перечистной операции позволяла получать арсенидно-сульфидный концентрат с содержанием кобальта выше 2% и вторичные отвальные хвосты с содержанием кобальта 0,05—0,10% (табл. 1). Небольшие абсолютные количества флотационного концентрата предопределяли практическую целесообразность дальнейшей переработки его по технологии, близкой к основной. В этом случае содержащийся в концентрате висмут будет собираться в сравнительно небольшой части вторичных хвостов.

Таблица 1

Продукт	Общее количество, %	Содержание, %			
		Co	Ni	Bi	As
		Поступило			
Исходные хвосты	100	0,13	0,32	0,008	1,5
		Получено			
Иловая фракция (—14 *мкм*)	25	0,35	0,55	0,020	3,95
Флотационный концентрат	1,35	2,20	3,40	0,20	12,5
Промпродукт флотации	0,75	0,43	0,52	0,005	2,1
Вторичные хвосты	72,9	0,05	0,14	0,001	0,48

Контуры комбинированной схемы. Ранее было установлено, что хорошо флотируют лишь чистые арсениды [3]. Валовые руды со средней и высокой степенью окисленности обогащаются плохо. Известно

также, что окисленные минералы, например, эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и аннабергит $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, хорошо растворяются в аммиачно-карбонатных растворах в обычных условиях. Поэтому можно было ожидать, что предварительная гидрометаллургическая обработка руд, снимающая экранирующие окисные пленки, улучшит последующую флотацию. Можно было также предполагать, что аммиачно-карбонатная солевая обработка, проводимая при низких температурах без аэрации растворов, снизит потери реагентов, а выщелачивание богатого концентрата разгрузит и улучшит автоклавный передел.

Контуры такой технологической схемы детально исследовались А. Л. Крестаном. Экспериментально было опробовано несколько типов руд, показавших схожие результаты. Ниже освещаются показатели комбинированной переработки рудной пробы, содержавшей 0,40% Co. 0,68% Ni и 3,3% As (из них около 75 отн. % As приходилось на арсенаты), которая по своему составу близка к валовой руде.

Для новых условий выщелачивания наиболее важным был выбор состава аммиачно-карбонатного раствора. Аналитические исследования [9] определили, что, в случае растворения окисленных минералов по реакциям:

$$Me_3(AsO_4)_2 8H_2O \rightleftarrows 3Me^{2+} + 2HAsO_4^{2-} + 2OH^- + 6H_2O, \qquad (1)$$

$$Me^{2+} + nNH_3 \rightleftarrows Me(NH_3)_n^{2+}, \qquad (2)$$

возможная равновесная концентрация металла в растворе определяется выражением

$$[Me(NH_3)_n^{2+}] = \frac{S_1^{\frac{1}{3}} [Me_3(AsO_4)_2 8H_2O]^{\frac{1}{3}}}{K_n K_{NH_4}^{\frac{2}{3}} + [H_2O]^{n+2} [HAsO_4^{2-}]^{\frac{2}{3}}} \times$$

$$\times [NH_4OH]^{n-\frac{2}{3}} [NH_4^+]^{\frac{2}{3}}, \qquad (3)$$

где S_1 — произведение растворимости арсената; K_n — константа нестойкости аммиачного комплекса; K_{NH_4} — константа диссоциации гидроокиси аммония по уравнению $NH_4OH \rightleftarrows NH_4 + OH^-$; n — степень аммолиза комплексов.

В производственных условиях величины первого множителя в уравнении (3) примерно постоянны, поэтому содержание металла в растворе по существу определяется произведением второго и третьего множителей.

Так как стоимость обеих форм аммиака в растворе (в виде гидроокиси и углекислого аммония) примерно одинакова, то эту величину удобнее определять применительно к эквимолекулярным смесям. Расчеты показали, что максимальная растворимость кобальта и никеля по реакциям (1) и (2) наблюдается в средах, содержащих 80—90% $NH_4OH_{своб}$ и 10—20% NH^+ (рис. 2).

Ввиду сравнительно высокой растворимости арсенатов [2] фактическое содержание металлов в растворе может определяться также и растворимостью карбонатов. Полагая, что стабильной формой осадка является основной карбонат $MeCo_3 \cdot 3Me(OH)_2$ и его образование из арсенатов протекает по уравнению

$$4\ Me^{2+} + 7OH^- + HCO_3^- = MeCO_3 \cdot 3Me(OH)_2 + H_2O. \qquad (4)$$

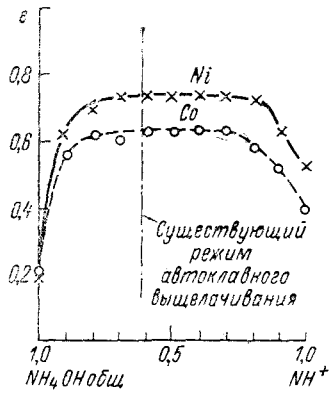


Рис. 2. Изменение извлечения никеля и кобальта в раствор при солевом выщелачивании (Т:Ж=1:5; температура 20° С; $\tau = 10$ *ч*)

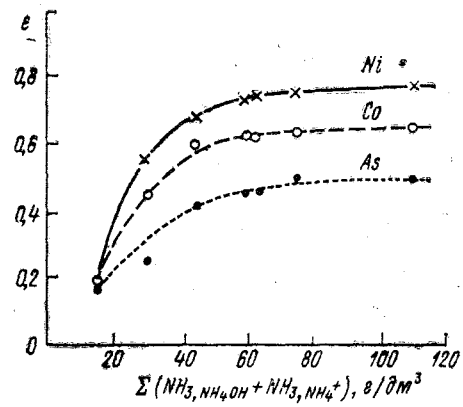


Рис. 3. Изменение извлечения никеля, кобальта и мышьяка в раствор в зависимости от содержания аммиака (Т:Ж=1:5; температура 20° С; $\tau = 10$ *ч*)

равновесный состав раствора может быть выражен уравнением

$$[Me(NH_3)_n^{2+}] = \frac{S_2^{\frac{1}{4}}[MeCO_3 \cdot 3Me(OH)_2]^{\frac{1}{4}} K_{NH_3}^{n}}{K_n K_{NH_4}^{\frac{7}{4}}[H_2O]^{n-\frac{1}{4}}[HCO_3^-]^{\frac{1}{4}}} \times$$

$$\times [NH_4OH]^{n-\frac{7}{4}} \cdot [NH_4^+]^{\frac{7}{4}}, \qquad (5)$$

где S_2 — произведение растворимости основного карбоната; K_{NH_3} — константа равновесия реакции $NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$.

Как и в первом случае, в рабочих условиях величина первого множителя в уравнении (5) приблизительно постоянна и наблюдаемая растворимость аммиакатов определяется произведением второго и третьего множителей. В относительно бедных эквимолекулярных смесях, например, при $\Sigma([NH_4OH_{своб}] + [NH_4^+]) = 1$ *моль/дм*^{3}, максимальная растворимость кобальта и никеля будет наблюдаться в растворах, содержащих 60—70% $NH_4OH_{своб}$ и 30—40% NH_4^+. Фактическое положение максимума в более концентрированных средах (рис. 2), оказалось несколько сдвинутым в «кислую» сторону и при выбранном содержании $\Sigma([NH_{3NH_4OH}] + [NH_{3NH_4^+}]) = 3{,}5$ *моль/дм*^{3} отвечало приблизительному соотношению $[NH_{3NH_4OH}] : [NH_{3NH_4^+}] = 1 : 1$.

Аналогичное положение максимума установлено и в случаях переработки руд другого состава. При более высоком содержании аммиака извлечение никеля, кобальта и мышьяка в раствор (рис. 3) увеличивалось сравнительно незначительно, и это увеличение не оправдывало растущих потерь реагентов. По сравнению с существующими условиями $\Sigma([NH_{3NH_4OH}] + [NH_{3NH_4^+}]) = 5{,}9 \div 6{,}5$ *моль/дм*^{3}; $[NH_{3NH_4OH}] : [NH_{3NH_4^+}] = 1{,}2 \div 1{,}5$; температура 100° С), предложенный режим солевого выщелачивания (соответственно 3,5; 1 : 1; 20° С) обеспечивал надежное снижение потерь аммиака.

Для выяснения механизма солевого выщелачивания была выбрана аппаратура с пониженной, но устойчивой интенсивностью перемешива-

ния. Полученные экспериментальные данные (рис. 4) хорошо согласовались с законом «кубического корня» [6]

$$1-\sqrt[3]{1-\varepsilon}=\frac{2K_{д}M\tau}{\rho a x_{0}}=K\tau.$$

где ε — долевое извлечение металла в раствор; $K_{д}=\frac{D}{\delta}$ — константа поверхностной скорости растворения вещества; D — коэффициент диффузии; δ — толщина внешнего диффузионного пограничного слоя, M — молекулярный (атомный) вес растворяющегося вещества (металла); ρ — плотность руды; a — долевое содержание вещества (металла) в руде; x_0 — размер частиц руды; K — условная константа скорости диффузионного процесса.

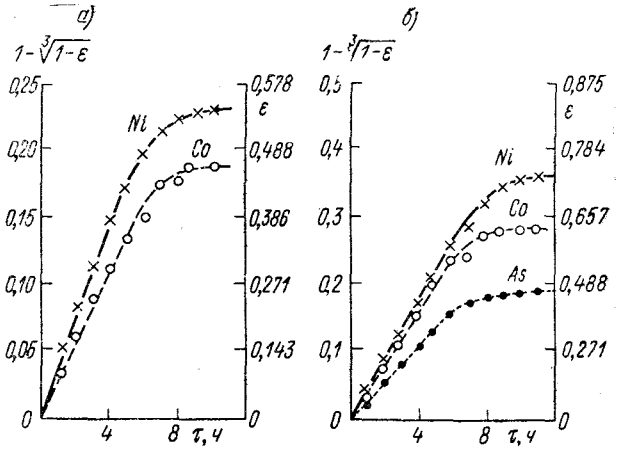


Рис. 4. Кинетика солевого выщелачивания руды аммиачно-карбонатным раствором (общее содержание аммиака, *г/дм*³: *а* — 30, *б* — 60; Т:Ж=1:5; температура 20° С)

Это наблюдение привело к выводу о диффузионном характере растворения и общем торможении процесса наиболее медленной стадией массообмена во внешнем пограничном слое. Повышение общей концентрации аммиака, увеличивающее растворимость образующихся комплексов, ускоряло процесс (рис. 4). В данном случае изменение содержания аммиака с 30 до 60 *г/дм*³ увеличивало константу скорости растворения с 0,036 до 0,043 r^{-1}. Аналогичные результаты были получены и в опытах с другими типами руд. В общей оценке повышение интенсивности перемешивания намного ускоряло скорость солевого выщелачивания, а изменение температуры влияло незначительно.

Последующая флотация остатков в режимах, рекомендованных институтом «Механобр» для обогащения малоокисленных Ховуаксынских руд, обеспечивала выделение основной массы вскрытых арсенидов и сульфидов. Выход первичных концентратов обычно составлял 5—10%. Последующая перечистка сокращала выход продукта до 1—3%. При переработке руды указанного состава конечные концентраты в среднем содержали, %: Co — 1, Ni — 2—4 и As — 7—10; извлечение этих металлов в концентраты было равно соответственно 8—10, 10—12 и примерно 5%. На рис. 5 показано распределение со-

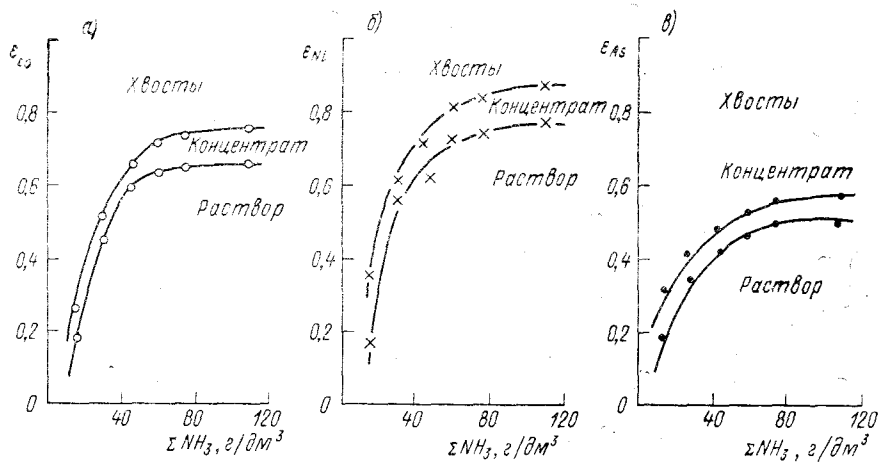


Рис. 5. Изменение распределения кобальта (*а*), никеля (*б*) и мышьяка (*в*) по продуктам комбинированной схемы в зависимости от содержания общего аммиака (Т:Ж=1:5; τ=10 *ч*)

ставляющих руды в зависимости от содержания общего аммиака в растворе предшествующего солевого выщелачивания. В полученных данных обращает на себя внимание почти симбатный ход кривых, определяющий примерно равное извлечение металлов в концентраты, что объясняется удовлетворительной флотацией лишь свежих арсенидов (и сульфидов) и малой флотационной активностью адсорбированных составляющих. Это наблюдение объяснило причины неудовлетворительных результатов прямой флотации средне- и сильноокисленных Ховуаксынских руд.

При содержании общего аммиака 60 *г/дм*^{3} хвосты флотации содержали 0,12—0,14% Co; 0,16—0,19% Ni и 1,4—1,8% As. Их дополнительное обеднение возможно методами простой гидравлической классификации.

В целом полученные результаты определили несомненные достоинства и преимущества комбинированной схемы. Помимо некоторого повышения извлечения, замены сложного автоклавного выщелачивания более простым солевым, сокращения грузопотоков и объемов технологической аппаратуры, она значительно сокращает расходы аммиака и пара. Технико-экономическое сравнение существующей (автоклавной) и комбинированной схем показало, что практическое применение последней может дать экономический эффект около 2,7 млн. руб./год. В настоящее время на комбинате начата широкая производственная проверка первых операций комбинированной схемы — узла солевого выщелачивания.

Природа потерь кобальта, никеля и мышьяка с хвостами солевого выщелачивания. Большие потери кобальта и никеля с производственными отвальными хвостами, а также затруднения с определением условий их промывки настоятельно требовали изучения химической природы потерь. Исследования по определению потерь металлов с хвостами солевого выщелачивания провела Н. В. Русакова. Экспериментально были опробованы несколько типов руд, сильно различающихся по своему химическому, гранулометрическому и вещественному составу (табл. 2—4). Солевое выщелачивание аммиачно-карбонатным раствором оптимального состава ($\Sigma(NH_{3NH_4OH} + NH_{3NH_4^+})$ = 60—65 *г/дм*^{3};

Таблица 2

Тип руды	Содержание металлов в руде (I) и степень окисленности рудных минералов (II), %					
	Кобальт		Никель		Мышьяк	
	I	II	I	II	I	II
А	0,25	42	0,38	45	3,20	47
Б	0,36	58	0,40	72	1,70	28
В	0,79	48	1,70	66	5,04	50
Г	1,00	30	1,08	39	6,86	28

Таблица 3

Тип руды	Гранулометрический состав рудных проб и хвостов в зависимости от размеров гранулометрических фракций (*мкм*), %						
	+417	208—417	147—208	104—147	74—104	—74	—30*
А	3,6	24,6	21,9	12,0	15,6	22,2	18,3
Б	1,8	16,0	19,7	7,0	21,8	33,7	25,3
В	1,8	6,9	21,8	3,7	32,7	33,0	37,3
Г	0,2	1,0	9,8	7,2	22,7	59,1	18,8

* Условная гидравлическая крупность илювой фракции хвостов по Стоксу.

Таблица 4

Тип руды	Содержание металлов в руде в активных (окисленных) формах (%) и значения коэффициентов a и m в уравнении $\beta = aC_{Me}^{m}$								
	Кобальт			Никель			Мышьяк		
	Co	a	m	Ni	a	m	As	a	m
А	0,105	0,8	0,78	0,171	4,4	1,46	1,50	0,88	4,40
Б	0,209	4,4	1,66	0,288	1,8	1,28	0,476	85	7,60
Г	0,300	38	4,51	0,422	1,2	1,14	2,52	0,78	3,55
В	0,379	115	4,90	1,121	0,12	6,20	1,92	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	11,43

$[NH_{3\,NH_4OH}]:[NH_{3\,NH_4^+}]=1:1$, температура 20° С) вели при отношениях Т:Ж = 1:1—1:25 в течение 6 *ч*. В полученных пульпах определяли достигнутое распределение основных компонентов по фазам.

Установлено, что с увеличением степени разбавления пульп извлечение металлов в раствор монотонно возрастает, постепенно приближаясь к максимуму при отношении Ж:Т примерно равном 20—25 (рис. 6). Это разбавление отвечало практически полному переводу в раствор всех активных (окисленных) форм рудных минералов. Арсенидные составляющие руды при этом инертно и устойчиво оставались в осадке. Преимущественное растворение никеля, отмеченное выше (см. рис. 2—4) типично для всех сортов руд.

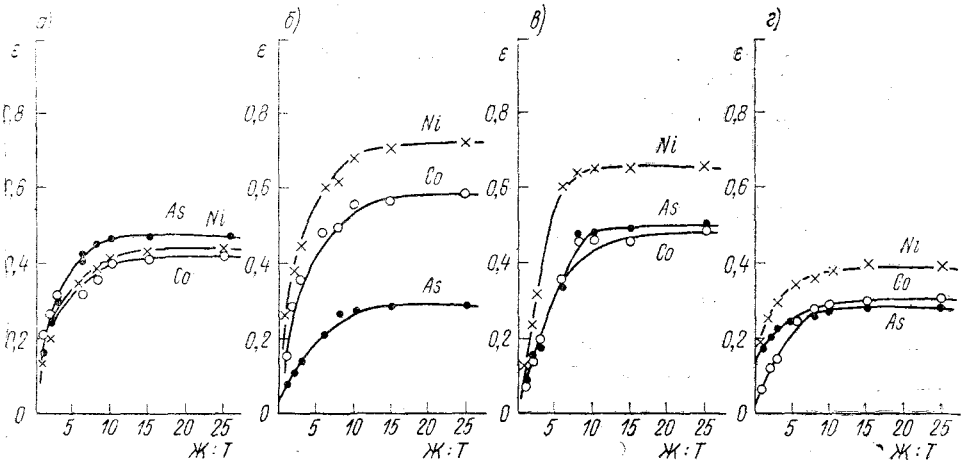


Рис. 6. Влияние разбавления пульпы на извлечение металлов в раствор

При густых пульпах и получении богатых растворившиеся металлы заметно сорбировались хвостами (рис. 7). При этом потери металлов быстро увеличивались с ростом концентрации раствора. В части кобальта и никеля они хорошо отвечали уравнению Фрейндлиха-Зельдовича

$$\beta = aC_{Me}^{m},$$

где β — количество сорбированного металла, *г/кг* хвостов; a и m — эмпирические коэффициенты; C_{Me} — содержание металла в растворе, *г/дм*^{3}, свидетельствуя об адсорбционном характере равновесий. Найденные значения коэффициентов a и m (табл. 4) в основном зависели от содержания активных (окисленных) форм в руде и связанного с ним состава получаемых растворов (рис. 8). Для бедных руд (типа *А* и *Б*) величины m были много меньшими, чем для богатых (типа *В* и *Г*), причем для кобальта этот переход всегда приходился на зону более бедных растворов. Поскольку растворимость аммиакатов двухвалентного кобальта невелика и намного ниже растворимости аммиакатов никеля, то круто восходящий вид сорбционных графиков в области богатых систем свидетельствовал об образовании насыщенных растворов. Это исключение согласовывалось с выводами об общем диффузионном механизме растворения арсенатов и подтверждалось фактами быстрой десорбции кобальта и никеля при промывке богатых хвостов свежими аммиачно-карбонатными растворами.

При содержании кобальта и никеля на уровне производственных растворов (соответственно 0,4—0,5 и 0,6—0,8 *г/дм*^{3}) адсорбционные потери металлов с хвостами (рис. 8) были определены равными примерно 0,10 и 0,15—0,18% соответственно. Эти значения хорошо корреспондировали данным прерывных опытов автоклавного и солевого выщелачивания [1, 9], но были в 2—3 раза ниже производственных. Основной причиной значительных безвозвратных потерь металлов с хвостами при непрерывном технологическом процессе, осуществляемом на комбинате, является неоправданно большой унос из автоклавов свежего рудного материала.

Аналитическая оценка сорбции сделала возможным математический расчет и оптимизацию процесса промывки. До настоящего времени эффективность промывки могла определяться только эмпирически.

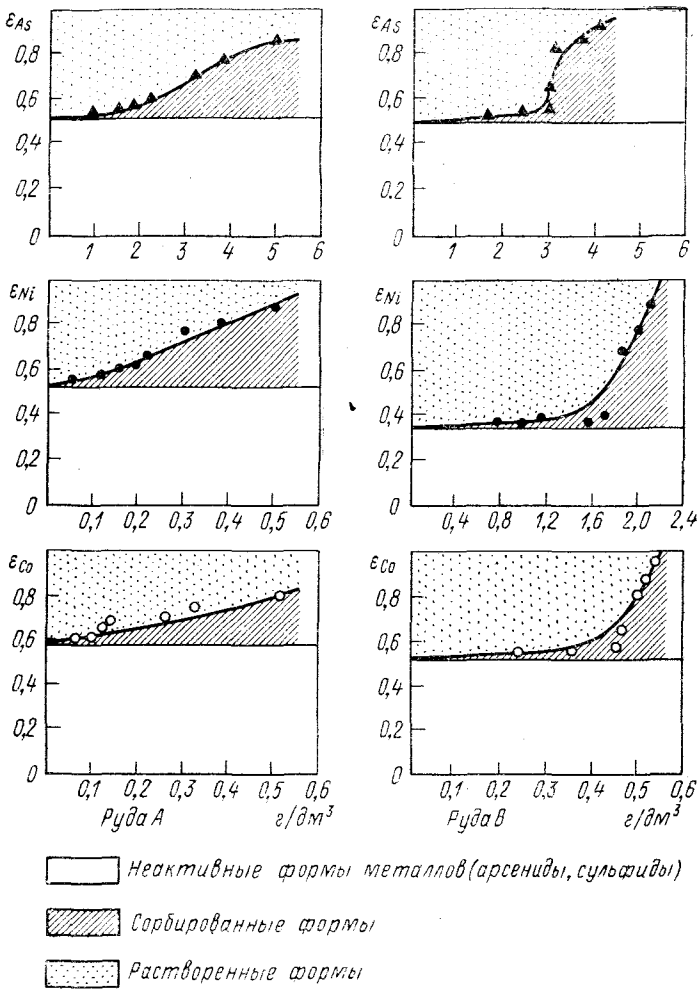


Рис. 7. Распределение кобальта, никеля и мышьяка при солевом выщелачивании

Экстракционная переработка карбонатного концентрата. В настоящее время при предварительной очистке растворов от мышьяка окисью магния содержащиеся в растворах основные ценные компоненты (Co, Ni, Cu) выделяют в виде коллективного карбонатного концентрата. Влажный материал считают готовой продукцией комбината и для извлечения кобальта отправляют на другие заводы. Так как содержание кобальта в концентрате сравнительно невелико (12—15%), то транспортные расходы значительны. Относительно высокое содержание в концентрате никеля (20—25%) и меди (15—20%) снижает качество продукции и уменьшает установленную закупочную стоимость. Эти обстоятельства осложняют экономику предприятия и стимулируют предложения по полному завершению технологической схемы.

Таким дополнением к общей схеме может быть вариант экстракционного передела, основанный на растворении карбонатного концентрата в карбоновых кислотах (например, нафтеновой) и последующей реэкстракции металлов сильными минеральными кислотами. В этом случае металлы могут выдаваться в виде стандартных товарных солей.

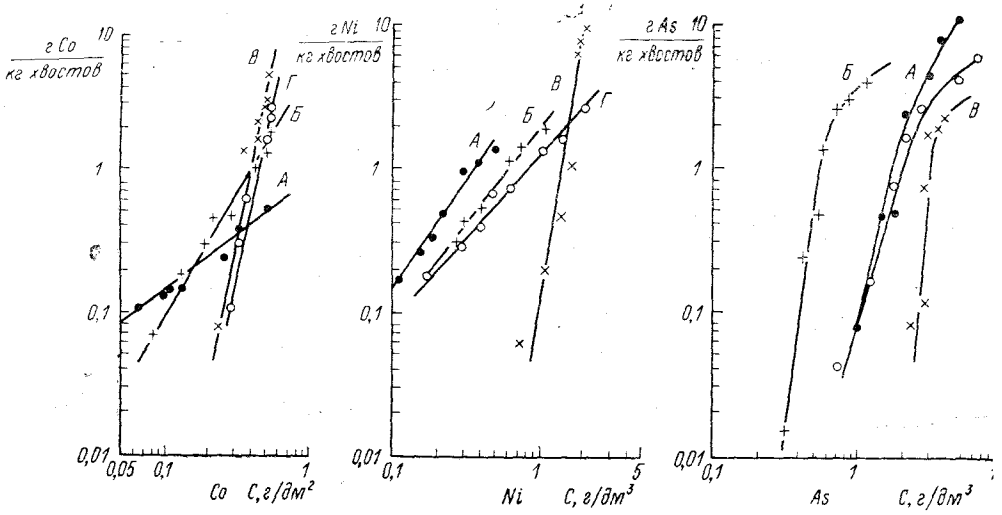


Рис. 8. Зависимость потерь металлов от концентрации раствора

Так как существующие цены на металлы в солях значительно выше, чем на металлы в карбонатном концентрате, организация указанных дополнительных переделов может существенно улучшить экономику предприятия.

Нафтеновая кислота — наиболее дешевый и недефицитный экстрагент. Многие ее преимущества, наблюдаемые в процессах извлечения тяжелых цветных металлов, установлены ранее [7, 8]. По своей силе ($pK \approx 6{,}0$) она несколько превышает угольную ($pK_1 = 6{,}37$; $pK_2 = 10{,}25$), что обеспечивает разложение карбонатов примерно до бикарбонатов. Практически применяют 1—2М растворы нафтеновой кислоты ($M \approx 200$) в керосине. Получаемые нафтеновые мыла кобальта, никеля и меди сравнительно хорошо растворимы в общей смеси (0,3—0,4 *м/дм*³) и образуют сильно окрашенные органические жидкости с относительно низкой вязкостью (5—10 *спз*) и небольшой плотностью (820—850 *кг/м*³).

Процессы реэкстракции тяжелых цветных металлов из нафтеновых мыл изучены достаточно хорошо. Наиболее сложными из них являются операции по селективной реэкстракции кобальта и никеля: для разделения этих металлов с полнотой 99% число ступеней противоточной реэкстракции должно быть около 20 [13]. Реэкстракция меди протекает более успешно и число ступеней ее обычно не превышает четырех.

Н. Н. Анисимова экспериментально исследовала наиболее сложную операцию общей экстракционной схемы — узел растворения карбонатного концентрата. Опыты велись с пробой влажного производственного материала, содержащего (в расчете на сухой вес) 14,9% Co, 20,8% Ni; 16,5% Cu; 1,55% $As_{AsO_4^{3-}}$ и 4,76% $S_{SO_4^{2-}}$. Пробу обрабатывали 1 н раствором нафтеновой кислоты ($M = 220$) в керосине. Теоретический расход $(HR)_2$, рассчитанный на полное растворение всех составляющих концентрата, был определен равным 16,7 *дм*³/*кг*. Фактическая дозировка составляла 15, 20 и 30 *дм*³/*кг*, или, соответственно, 90, 120 и 180% от стехиометрии.

Термостатирование без посторонних добавок позволило экстрагировать в коллективное мыло 50—60% Co и Ni и 70—80% Cu. Изменение расхода нафтеновой кислоты существенных перемен в эти показатели не вносило. Аналогичный результат получен и при исследовании

влияния температуры (рис. 9). Снижение величин pH водной фазы с 8,3 (в начале обработки) до примерно 6,0 (в конце экстракции) свидетельствовало о достижении равновесных бикарбонатных систем и равновесий по кобальту и никелю. Значения pH=6—7 являются минимально необходимыми для успешной экстракции этих металлов нафтенатами [7]. Для меди минимальное значение pH равно примерно пяти, поэтому экстракция меди шла значительно быстрее и полнее (см. рис. 8). Очевидно, что все составляющие концентрата обладают достаточно высокой химической активностью и соответствующая регулировка кислотности водной фазы могла улучшить показатели по извлечению.

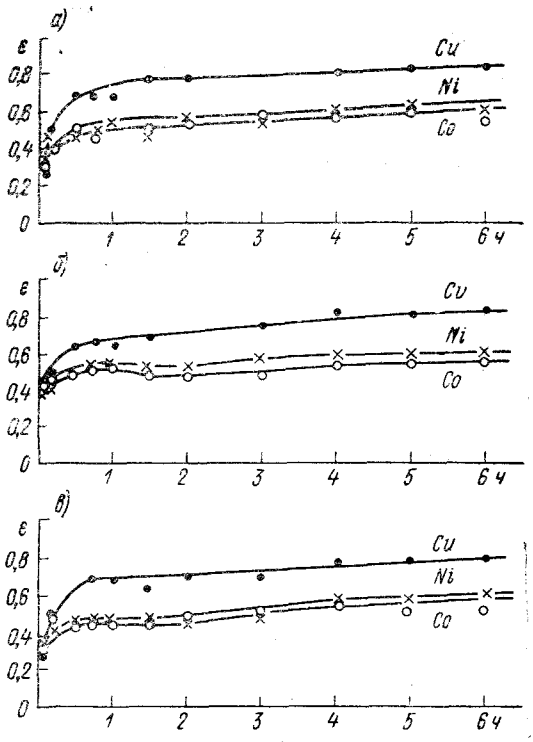


Рис. 9. Кинетика извлечения кобальта, никеля и меди при обработке карбонатного концентрата нафтеновой кислотой (температура 20, 40 и 60° С; расход нафтеновой кислоты 120% от стехиометрии)

Состояния, близкие к равновесию, практически достигались за первые 0,5—1 *ч*. Полностью насыщенная органическая фаза содержала около 30 *г* суммы металлов в 1 *дм*^{3}. При дозировке нафтеновой кислоты в размере 90% от стехиометрии органические растворы в среднем содержали, *г/дм*^{3}: Co 5—6; Ni 7—8 и Cu 7—8. Эти результаты позволяли рассчитывать на сравнительно небольшие объемы аппаратуры промышленной экстракции и перспективность ее практического осуществления.

Условия образования и свойства арсената магния. Разработанная на комбинате очистка растворов от мышьяка добавками окиси магния заметно упростила технологию. Однако многие параметры этой операции и ее возможности все же остались неясными. В частности, требовали уточнения предполагаемые составы получающихся осадков, возможные стехиометрические соотношения, пределы расходных коэффициентов, возможная глубина очистки, температурные условия и некоторые другие технологические показатели.

Особенно актуальным был вопрос о достижении санитарных норм по мышьяку (0,05 *мг* на 1 *дм*^{3}), так как гидрогеологические условия промышленного района комбината крайне неблагоприятны.

Арсенаты магния легко образуют двойные соли. Единственной стабильной формой их в слабых аммиачных средах является ортоарсенат магния и аммония $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ [12, 14]. Образование этой соли в производственных условиях крайне нежелательно из-за неизбежных больших технологических потерь аммиака.

Из различных ортоарсенатов магния наименьшей растворимостью обладают средние соли: $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$

и $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ [12, 14—16]. Две последние были идентифицированы как единственные фазы, устойчивые в простых водных средах. При 20—60° С растворимость средних ортоарсенатов составляет около 40—70 *мг* As/*дм*^{3}, что намного превышает допустимую санитарную норму.

Высокие концентрации реагентов в производственных растворах должны менять состав и растворимость получаемых осадков. Эти изменения могут вызываться как высаливающим действием реагентов, так и высокой активностью аммиачно-карбонатных комплексов магния [11].

Эти и другие вопросы детально исследовались Н. И. Пивтораком. Экспериментальная часть работы проводилась с синтетическими аммиачно-карбонатными смесями ($\Sigma(NH_3{}_{NH_4OH} + NH_3{}_{NH_4^+})$ — 100 *г*/*дм*^{3}; CO_2 — 60 *г*/*дм*^{3} и As, в виде $HAsO_4^{2-}$ примерно до 7 *г*/*дм*^{3}), которые по своему составу были близки к производственным. Для определения показателей очистки пробы основного раствора вместе с переменными количествами $MgCl_2$ и MgO термостатировали в закрытых титановых ампулах при умеренном перемешивании. Продолжительность термостатирования (2—6 *ч*) была выбрана из соображений максимального приближения к производственным условиям.

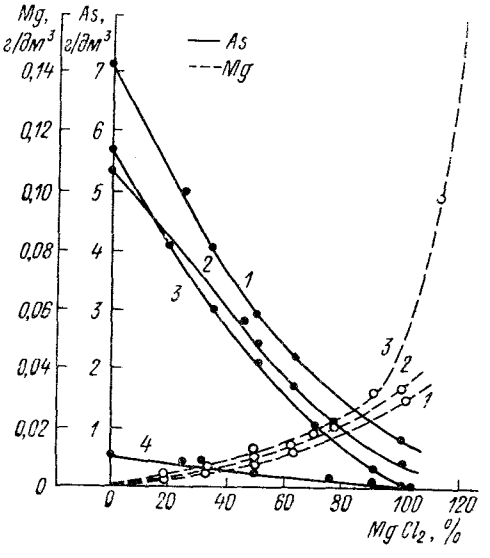


Рис. 10. Изменение содержания мышьяка и магния в равновесных растворах в зависимости от расхода $MgCl_2$ при температуре, °С: *1* — 60; *2* — 80; *3*, *4* — 90

Хлористый магний оказался достаточно эффективным осадителем (рис. 10). Технологически удовлетворительные показатели очистки, наблюдаемые при 90° С, достигались при почти точном стехиометрическом расходе $MgCl_2$ по реакции

$$HAsO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_4^+ + OH^- + 7H_2O = MgNH_4AsO_4 \times 6H_2O, \quad (6)$$

пропись которой дополнительно подтверждалась прямыми химическими анализами осадков.

Окись магния действовала менее эффективно. Удовлетворительное осаждение мышьяка происходило лишь при 6—7-кратном расходе MgO по реакции

$$HAsO_4^{2-} + MgO + NH_4^+ + 6H_2O = MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O + OH^-,$$

причем так же, как и при очистке растворов хлористым магнием (рис. 11), снижение содержания мышьяка всегда сопровождалось ростом содержания магния. Медленные темпы осаждения мышьяка окисью магния в основном объяснялись малой скоростью диффузии аммиакатов магния через образовавшуюся пленку двойной соли, а также тем, что конечные концентрации мышьяка и магния в растворе связаны между собой законом действующих масс. Соответствующее уравнение равновесия имело вид

$$K_1 = [HAsO_4^{2-}] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [OH^-].$$

Так как

$$[NH_4^+]\cdot[OH^-]=K_{NH_4}[NH_4OH],$$

то

$$K_1=[HAsO_4^{2-}]\cdot[Mg^{2+}]K_{NH_4}\times$$
$$\times[NH_4OH]=S_1K_{NH_4}[NH_4OH]. \quad (7)$$

В производственных растворах содержание NH_4^+, OH^- и HN_4OH в операции очистки мышьяка сохраняется практически постоянным. Поэтому устанавливающиеся равновесия удобнее оценивать по частной константе $S_1=[HAsO_4^{2-}]\cdot[Mg^{2+}]$.

Графическая обработка полученных данных показана на рис. 11. Удовлетворительная соподчиненность экспериментальных данных уравнениям (6), (7) была констатирована лишь для растворов с концентрацией мышьяка выше 0,6 *г/дм*^{3}. При этом величины S_1 (табл. 5) несколько увеличивались с повышением температуры. Это наблюдение свидетельство-

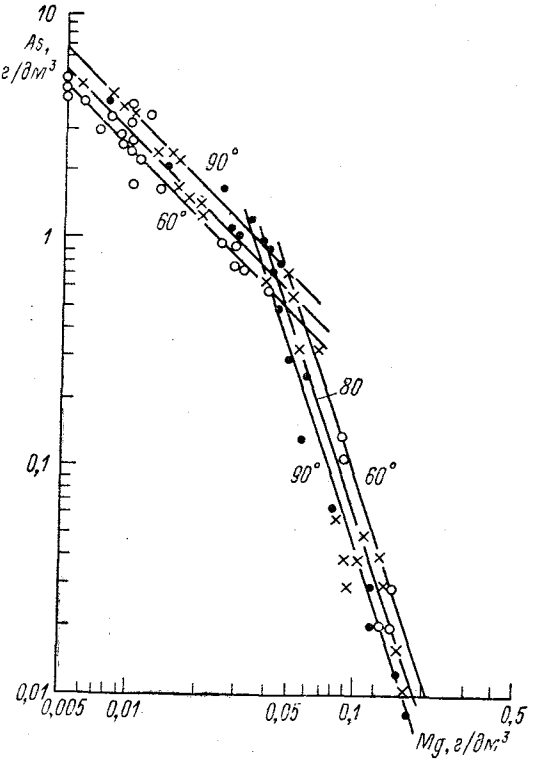


Рис. 11. Зависимость между содержанием магния и мышьяка в равновесных растворах

Таблица 5

Показатель очистки	Изменение показателей очистки растворов от мышьяка при различной температуре (С°)			
	25	60	80	90
Режим осаждения соли $MgNH_4AsO_4\cdot6H_2O$				
$S_1=[HAsO_4^{2-}]\cdot[Mg^{2+}]\cdot10^6$	8,0 *	13,4	16,6	19,3
Растворимость соли *г/дм*^{3}	0,818	1,058	1,180	1,272
Равновесная концентрация магния (*мг/дм*^{3}) при содержании мышьяка 0,5 *г/дм*^{3}	29	38	43	46
Режим осаждения соли $3Mg(OH)_2\cdot3Mg_3(AsO_4)_2\cdot6H_2O$				
$S_2=[HAsO_4^{2-}]^2\cdot[Mg^{2+}]^6\cdot10^{21}$	48 *	6,12	2,80	1,49
Растворимость соли *г/дм*^{3}	0,99	0,76	0,65	0,62
Равновесная концентрация магния (*мг/дм*^{3}) при содержании мышьяка 0,05 *мг/дм*^{3}	1730	1230	1056	965

* Экстраполировано.

вало об экзотермическом характере осаждения соли. Тепловой эффект реакции (6), рассчитанный по интегральному уравнению изобары, был определен равным 2,9 *ккал/моль*.

При концентрации мышьяка ниже 0,6 *г/дм*^{3} значения S_1 становились неустойчивыми. В этом случае экспериментальные данные лучше отвечали соотношению $S_2=[HAsO_4^{2-}]\cdot[Mg^{2+}]^6$ (рис. 11), что корреспондировало реакции

$$2HAsO_4^{2-}+6Mg^{2+}+8OH^-+(n+1)H_2O=$$
$$=3Mg(OH)_2Mg_3(AsO_4)_2\cdot nH_2O+H_2O. \quad (8)$$

Найденные значения констант S_2 заметно уменьшались с температурой (табл. 5), отвечая эндотермическому характеру образования осадка. Тепловой эффект реакции (8) был определен равным —11,4 *ккал/моль*.

Установленные закономерности позволили оценить возможные параметры операции очистки и перспективные пути ее усовершенствования. Согласно полученным данным, для достижения необходимых санитарных норм (0,05 *мг* As/*дм*^{3}) равновесное содержание магния в растворах должно быть на уровне 1 *г/дм*^{3}. По-видимому, при очистке с MgO столь высокие концентрации магния практически недостижимы. В опытах при 60—90° С и при 2—2,5-кратном расходе MgO, согласно реакции (8), они никогда не превышали 0,23—0,27 *г/дм*^{3}, определяя равновесное содержание мышьяка на уровне 3—4 *мг/дм*^{3}. Однако в технологическом отношении (степень осаждения мышьяка свыше 99,9%) достигнутые показатели можно считать вполне удовлетворительными.

Отвальные осадки, не содержащие аммония, могут формироваться в растворах с низким содержанием мышьяка (<0,5 *г/дм*^{3}). Их получение практически осуществимо путем контролируемого прибавления рабочего раствора к пульпе окиси магния. Однако в этом случае следует ожидать повышенного удельного расхода MgO.

Проведенные исследования позволили уточнить особенности технологического процесса и дать перспективные рекомендации по его усовершенствованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавные процессы в цветной металлургии. «Металлургия», 1969. Авт.: И. Н. Масленицкий, В. В. Доливо-Добровольский, Г. Н. Доброхотов, С. И. Соболь, Л. В. Чугоев, В. В. Беликов.
2. Бузур-Оол Д. Б., Вольфцук Б. В., Шимит Б. Д. Изучение растворимости в воде мышьяка из кобальт-мышьяковых руд и продуктов их переработки. «Цветные металлы». 1968, № 1.
3. Гросман Л. И. Применение метода разделения руд в тяжелых средах. «Цветные металлы», 1958, № 9.
4. Гидрометаллургический метод переработки ховуаксинских арсенатных кобальт-никелевых концентратов. «Цветные металлы», 1965, № 12. Авт.: А. В. Николаев, Л. М. Гиндин, В. Ф. Захаров, И. А. Хомайко.
5. Доброхотов Г. Н. Разработка автоклавных методов производства тяжелых цветных металлов. Тр. ин-та «Гипроникель», вып. 22, 1965.
6. Доливо-Добровольский В. В. Некоторые закономерности процесса растворения дисперсного твердого вещества. Зап. ЛГИ, т. 42, вып. 3, 1963.
7. Иллювиева Г. В. Экстракционные свойства нафтеновых кислот. Зап. ЛГИ, т. 46, вып. 3, 1966.
8. Иллювиева Г. В. Применение метода экстракции в металлургии. «Цветные металлы», 1963, № 9.
9. Крестан А. Л., Доброхотов Г. Н. Аммиачное выщелачивание кобальт-мышьяковой руды месторождения Хову-Аксы. Изв. вузов СССР. «Цветная металлургия», 1973, № 1.
10. Ломако П. Ф. Важнейшие задачи проектных организаций в развитии цветной металлургии. «Цветные металлы», 1971, № 9.
11. Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2. «Химия», 1969.

12. Шахтахтинский Г. Б., Арсланов Г. А. Арсенатный метод йодометрического определения магния и кальция. Изд. АН Азебр. ССР, Баку, 1966.
13. Fletcher A. W., Flett D. S. Trans. Soc. Mining Eng. AIME, v. 247, № 4, 1970
14. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. IX, 1933.
15. Matrat P., Guerin H. Bull. Soc. Chem. France, 1960, № 4.
16. Matrat P., Guerin H. Comp. rend. Acad. Sci., 1958, № 15.
17. Такахаси, Сасаки. Gen. Chem. Soc. Japan. Industrial Chem. Soc., 1953, № 11.