

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

В. В. Доливо-Добровольский

В 1962 г. исполнилось 75 лет со дня завершения работ И. Г. Богуского [44, 45], положивших начало изучению кинетики растворения твердого тела в жидкости. Вопрос о скорости растворения затрагивался еще Венцелем [46], а затем некоторыми французскими учеными в середине и даже в начале XIX в. Однако первыми систематическими исследованиями закономерностей процесса растворения твердого вещества явились работы И. Г. Богуского — одного из учеников Д. И. Менделеева. И. Г. Богуский установил, что скорость растворения пропорциональна концентрации растворителя и величине поверхности твердого тела. Последующие работы Шпринга и других исследователей [47—52] на разнообразных объектах подтвердили выводы И. Г. Богуского, но не дали исчерпывающих результатов, которые позволили бы выразить подмеченные закономерности в виде математических формулировок.

Впервые научно обоснованное уравнение кинетики растворения вывел А. Н. Шукарев [1, 2]. Позже в менее полной форме аналогичное уравнение предложили Нейес и Уитней [53], которые вновь высказали мысль об определяющем влиянии диффузии на скорость растворения. На основе этой и некоторых последующих работ [54, 55] В. Нернст окончательно сформулировал диффузионную теорию растворения в ее классической форме [56—59]. Это послужило известным толчком для широкого развития исследований, посвященных кинетике растворения [3—10, 60—70].

Огромный фактический материал, накопленный в итоге изучения разнообразных гетерогенных реакций растворения, выявил недостаточность теории неподвижного диффузионного слоя В. Нернста. Во-первых, повышение интенсивности перемешивания часто не увеличивает скорости растворения выше известного предела [11—15, 71—77]. Во-вторых, разные модификации одного и того же вещества и даже разные грани одного и того же кристалла растворяются с различной скоростью [16—18, 76—80]. В-третьих, в ряде случаев незначительные добавки к растворителю поверхностно-активных или коллоидальных веществ, не изменяя сколько-нибудь существенно коэффициента диффузии, вызывают резкое торможение процесса растворения [19, 20]. Процессы растворения далеко не всегда протекают по закону мономолекулярных реакций [21, 71—74]. Наконец, прямые наблюдения доказали невозможность существования неподвижного диффузионного слоя необходимой по теории В. Нернста толщины [81—86].

Ряд исследователей указывали на возможность создания теории растворения на основе кинетической теории материи без привлечения понятия о диффузионном слое [13, 22, 76, 77, 87—89]. В более детальной форме такая попытка была сделана С. Мийамото [90]. Однако, помимо специфического недостатка теории Мийамото — игнорирования природы растворителя, — кинетическая теория растворения в целом в настоящем ее состоянии пока не оставляет места химическим реакциям растворения высших порядков, с несомненностью констатированных экспериментальными работами.

Дальнейший прогресс теории растворения был достигнут в работах советских ученых. В свете представлений современной гидродинамики о движении потока жидкости, обтекающей поверхность твердого тела, В. Г. Левич построил теорию конвективной диффузии [23, 24]. При диффузионном характере процесса растворения в случаях как ламинарного, так и турбулентного движений жидкости эта теория хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований [18, 25]. Выявлению зависимости скорости химической реакции на границе раздела твердого тела и жидкости от гидродинамических условий постановки эксперимента и свойств жидкой фазы посвящены работы Я. В. Дурдина [26, 27] и А. Б. Здановского [28—30]. Работами Д. А. Франк-Камснецкого [25, 31—33] окончательно обоснованы представления о взаимосвязи диффузионной и кинетической областей растворения, а также о распространении выведенных закономерностей на случай реакций выше первого порядка. В результате детальных исследований последних лет в области диффузионного процесса растворения Г. А. Аксельруд предложил уравнения, выражающие скорость растворения при различных гидродинамических режимах обтекания жидкостью твердого тела, включая извлечение растворимого вещества из пористых тел [34—38]. Диффузионной кинетике реакций посвящена работа И. П. Выродова [39].

Обзор современного состояния теории растворения дан А. Л. Ротиняном и В. Л. Хейфецом [40], а также кратко изложен в курсе Мельвин Хьюза [41].

В литературе неоднократно отмечалось значение кинетики гетерогенных реакций взаимодействия твердого вещества с жидкой фазой для познания процессов гидрометаллургии [42, 43, 91]. С этой позиции существенным требованием обеспечения практической значимости разрабатываемых теоретических положений является соответствие их всей сложности совокупного действия многообразных факторов, определяющих течение обычных технических процессов растворения. Другими словами, необходимо рассматривать процесс растворения дисперсного вещества в целом, с учетом изменения размеров и формы зерен твердой фазы по мере течения соответствующей химической реакции того или иного порядка, как это справедливо подчеркивалось И. Н. Плаксиным [42, 43].

Рассматривая с этой точки зрения процесс растворения дисперсного твердого вещества в жидкой фазе и изучая наиболее простые химические реакции растворения, не сопровождающиеся образованием трудно растворимых соединений или выделением газообразных продуктов, во избежание искажающих влияний побочных явлений, мы выявляли изложенные ниже простые закономерности течения процесса и проверяли справедливость уравнений кинетики, выведенных на основе закона действующих масс для реакции растворения различного порядка с учетом значения всех независимых параметров опыта.

Кинетика растворения дисперсного твердого вещества

Для достаточно далекой от состояния равновесия начальной стадии процесса изотермического растворения твердого вещества скорость

растворения можно выразить, исходя из закона действующих масс в форме дифференциального уравнения

$$\frac{dc}{dt} = K \frac{S}{V} c^\alpha \quad (1)$$

где c — концентрация растворителя;

K — константа скорости растворения, величина которой при постоянной температуре определяется природой твердого вещества и растворителя;

S — величина реагирующей поверхности твердого вещества в момент t ;

V — объем раствора;

α — порядок химической реакции на границе раздела фаз.

Зависимость между скоростью растворения и концентрацией растворителя определяется характером протекающей химической реакции.

При сохранении постоянства величины поверхности растворяющегося вещества в течение опыта процессы простого растворения твердых веществ в жидкости, как правило, протекают по закону мономолекулярных реакций.

Для реакций химического растворения это положение справедливо, когда скорость процесса определяется скоростью диффузии. В противном случае порядок реакции определяется характером химического взаимодействия на границе фаз твердого тела — жидкость в соответствии с законом действующих масс. Как убедительно доказывает ряд экспериментальных исследований, во многих случаях процессы химического растворения характеризуются более высоким, чем первый, порядком реакции. Для гетерогенных реакций, в частности реакций растворения, порядок α определяется не столько возможной стадийностью течения химической реакции, сколько результирующим влиянием одновременно протекающих процессов адсорбции и десорбции ионов, их гидратации и дегидратации и т. д., т. е. α , по существу, характеризует в целом порядок реакции на границе фаз.

Кроме того, в условиях изменения величины реагирующей поверхности твердого тела в течение процесса растворения наблюдаемый суммарный порядок реакции будет более высокий, чем собственно химической реакции на границе фаз. Действительно, в этом случае падение скорости растворения обуславливается не только изменением концентрации, но и функционально связанным с ним уменьшением величины поверхности по мере растворения зернистого материала, что всегда имеет место на практике при растворении дробленых или измельченных твердых веществ.

Для интегрирования уравнения (1) необходимо все входящие в него переменные параметры процесса выразить в виде явных функций одного из них, изменение которого во времени принять за меру скорости процесса. Преобразованное таким путем дифференциальное уравнение кинетики растворения выразится в наиболее простой форме, если в качестве независимой переменной взять относительную долю твердого вещества, не растворившуюся к моменту времени t . Обозначив эту переменную через η , необходимо выразить параметры c и S через η и за меру скорости принять $\frac{d\eta}{dt}$

Изменение концентрации растворителя в жидкой фазе за время, истекшее от начала реакции, стехиометрически связано с количеством растворяющегося твердого вещества.

Обозначим через θ_0 величину, характеризующую исходное превышение относительного избытка (или недостатка) растворителя над эквивалентным взятому количеству твердого вещества

$$\theta_0 = \frac{Vc_0 - \sigma N_0}{\sigma N_0},$$

где c_0 — исходная концентрация растворителя;

σ — стехиометрический коэффициент, показывающий, сколько молей растворителя необходимо для растворения одного моля твердого вещества;

N_0 — исходное число молей твердого вещества.

Обозначая долю нерастворившегося твердого вещества к моменту времени t через η , получим

$$Vc_0 - Vc = \sigma(N_0 - \eta N_0).$$

После простых преобразований

$$c = c_0 \frac{\theta_0 + \eta}{\theta_0 + 1} \quad (2)$$

Дифференцируя это выражение по t , имеем

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_0}{\theta_0 + 1} \frac{d\eta}{dt}. \quad (3)$$

Если взято эквивалентное количество растворителя, т. е. $\theta_0 = 0$, то формулы (2) и (3) получают вид

$$c = c_0 \eta \quad (2')$$

и

$$\frac{dc}{dt} = c_0 \frac{d\eta}{dt} \quad (3')$$

Изменение величины поверхности твердого вещества в процессе растворения. Величина поверхности растворяющегося твердого вещества, представленного в дисперсной форме, уменьшается в процессе растворения. Это изменение функционально связано с принятой за независимую переменную долей нерастворившегося твердого вещества η .

Рассмотрим сначала некоторые частные случаи.

1. **Изометричные зерна.** Подлежащий растворению твердый материал представлен зернами, геометрическая форма которых не слишком отличается от изометричной (например, куба, октаэдра, тетраэдра, шара и т. д.), а размеры зерен колеблются в сравнительно узких пределах около среднего значения (узкие классы крупности материала).

В таком случае, обозначая через W_0 и S_0 соответственно объем и величину поверхности твердого вещества в начальный момент, а через W и S — те же величины в момент времени t после начала растворения, имеем соотношение

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{W}{W_0} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Отношение объема твердого вещества в момент времени t к исходному объему представляет собой долю нерастворившегося вещества. Откуда

$$S = S_0 \eta^{\frac{2}{3}}. \quad (4)$$

2. Зерна с преобладающей величиной одного измерения. Используя прежние обозначения, имеем

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{W}{W_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

или

$$S = S_0 \gamma^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

3. Материал с пластинчатой формой зерен. Пренебрегая площадью поверхности краевых кромок пластинки по сравнению со всей площадью ее поверхности, получим

$$S = S_0 = \text{const}$$

или

$$S = S_0 \gamma^0 \quad (6)$$

4. Монодисперсный материал, близкий к изометричному (классы крупности дробленого или измельченного материала). Размеры и форму зерна такого материала будем характеризовать, фиксируя средние значения ширины его b_0 , длины $l = \mu_0 b_0$ и высоты $h = \nu_0 b_0$, где коэффициенты $\mu_0 > 1$ и $\nu_0 < 1$.

Для не слишком большого интервала времени можно принять, что скорость растворения в каждый данный момент одинакова на всех гранях зерна. Это допущение не соответствует действительному изменению поверхности для кристаллического вещества, так как разные грани кристаллов могут растворяться с различной скоростью. Однако при растворении измельченных твердых тел мы имеем дело не с кристаллами, а с зернами, представляющими собой разнообразные обломки и осколки кристаллов или их агрегатов. Таким образом, с известным приближением принятое предположение может характеризовать это явление, более подробный анализ которого слишком сложен. Кроме того, нужно иметь в виду, что при всяком гидрометаллургическом процессе растворения зернистого твердого вещества приходится иметь дело с огромным числом зерен, тем большим, чем ниже крупность материала. Эта совокупность зерен выступает в каждый данный момент процесса как материал, имеющий некоторую среднюю активность поверхности, поскольку все разнообразные грани разлома или равновозможны (при отсутствии спайности), или же преобладают поверхности излома, соответствующие плоскостям спайности.

Принятое допущение о скорости растворения в каждый данный момент на всех гранях зерна позволяет вывести уравнения, характеризующие закономерность изменения поверхности и объема по мере растворения. Однако решение этой системы уравнений в общем виде при произвольных заданных величинах b_0 , μ_0 и ν_0 весьма сложно. Задача решается лишь приближенно, путем разложения в ряды с отбрасыванием членов высших порядков. Но для начальной стадии процесса, когда доля не растворенного еще вещества относительно велика ($\eta \geq 0,8 - 0,9$), без существенной погрешности можно принять

$$S = S_0 \gamma^\beta$$

где показатель степени β находится в пределах $\frac{2}{3} > \beta > 0$ и в большинстве случаев близок $\frac{2}{3}$

В продуктах дробления или измельчения минерального сырья форма зерен, как правило, не слишком отличается от изометричной. Для зерен дробленого материала средние значения μ_0 обычно находятся в преде-

лах 1,2—1,6 и редко достигают 2. Наиболее часто встречаются зерна со значениями 1,4—1,6. Второй параметр формы зерен ν_0 может быть принят равным $\nu_0 \approx \frac{1}{\mu_0}$. В этом случае изменение величины поверхности по мере растворения зерен с допустимой погрешностью может быть равным точному выражению для изометричного материала

$$S \approx S_0 \eta^{\frac{2}{3}}$$

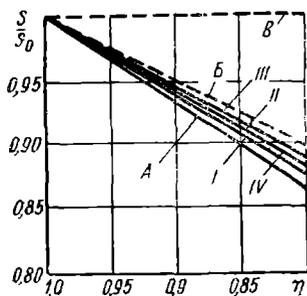


Рис. 1. Растворение монодисперсного материала с различной формой зерен: А — изометричный материал; Б — предельно-вытянутые зерна; В — предельно-пластинчатые зерна; Г — галенит $\mu_0 = 1,52$; $\nu_0 = 0,73$; II — малахит $\mu_0 = 1,6$; $\nu_0 = 0,59$; III — апатит $\mu_0 = 1,50$; $\nu_0 = 0,48$; IV — сфалерит $\mu_0 = 1,58$; $\nu_0 = 0,57$

На рис. 1 показаны зависимости между $\frac{S}{S_0}$ долей нерастворившегося твердого вещества η , геометрически вычисленные по найденным средним значениям μ_0 и ν_0 для четырех исследованных минералов, отличающихся один от другого различной спайностью. Кривые для изометричных зерен, вытянутых зерен и зерен с промежуточными значениями μ_0 и ν_0 в довольно значительном интервале начальной стадии процесса находятся сравнительно близко одна к другой. Лишь при резко выраженной пластинчатости материала должны наблюдаться значительные отклонения в ходе кривой.

5. Растворение полидисперсного материала. Приведенные рассуждения относятся к случаю химического растворения монодисперсного материала, что редко встречается в практике. Несравненно чаще приходится иметь дело с совокупным растворением зерен разной крупности.

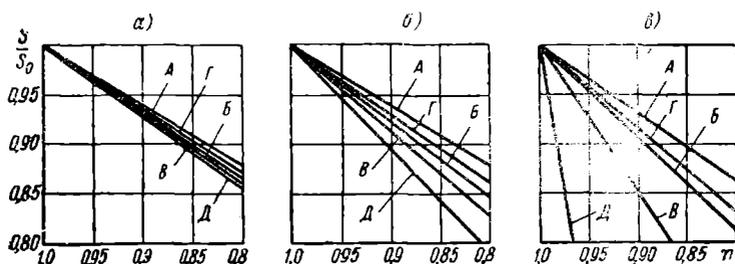


Рис. 2. Растворение полидисперсного материала: а — один класс крупности; б — четыре смежных класса крупности; в — двенадцать смежных классов крупности

А — монодисперсный материал; распределение равномерное: Б — по числу зерен; В — по объему (весу) зерен; распределение неравномерное: Г — с преобладанием мелочи (90% по весу самого тонкого класса и 10% наиболее крупных зерен); Д — крупных зерен (90% по весу наиболее крупных зерен и 10% наиболее мелких зерен)

На рис. 2 представлены зависимости между $\frac{S}{S_0}$ соответственно для одного, четырех и двенадцати смежных классов крупности шкалы с модулем $\sqrt{2}$. Иначе, крайние размеры зерен на рис. 2, а отличаются одно от другого в 1,4 раза, на рис. 2, б — в 4 раза, на рис. 2, в — в 64 раза. Кривые каждого рисунка соответствуют различиям в характеристиках распределения зерен по их размерам в пределах взятых интервалов крупности. Кривые для узко классифицированного материала, независимо от характеристики распределения, почти на всем протяжении расположены достаточно близко к кривой, выражающей

зависимость между $\frac{S}{S_0}$ и η для монодисперсного изометричного материала. Для широко классифицированного полидисперсного материала кривые отклоняются от этой функции тем в большей степени, чем шире шкала классификации, особенно при резко выраженной неравномерности распределения зерен по крупности. Для начальных моментов реакции полученная зависимость может быть приближенно характеризована уравнением

$$S = S_0 \eta^\beta$$

где показатель степени β в большей или меньшей степени превышает значение $2/3$.

Обозначив через A_0 исходную величину поверхности одного моля твердого вещества, т. е. $S_0 = A_0 N_0$, получаем выражение изменяющейся величины поверхности растворяющегося вещества

$$S = A_0 N_0 \eta^\beta \quad (7)$$

где, как указано выше, β для зернистого материала с формой зерен, не слишком сильно отличающейся от изометричной и с не слишком большим интервалом размеров зерен, с достаточным приближением может быть принят равным $2/3$, во всяком случае для начальной стадии процесса.

Дифференциальные уравнения кинетики растворения. Заменяя в уравнении (1) величины $\frac{dc}{dt}$, c и S на их выражения через η , после простых преобразований получаем

$$\frac{d\eta}{dt} = -K \frac{c_0^\alpha A_0}{s} \left(\frac{\theta_0 + \eta}{\theta_0 + 1} \right)^\alpha \eta^\beta \quad (8)$$

где за меру скорости реакции принята производная $\frac{d\eta}{dt}$, характеризующая изменение доли нерастворившегося твердого вещества η в единицу времени.

Разумеется, в качестве переменных могут быть взяты и другие величины, функционально связанные с η , а за меру скорости реакции можно принять скорость изменения во времени соответствующего независимого параметра процесса. Однако некоторые параметры процесса неудобны для выражения его скорости, потому что в определенных условиях постановки эксперимента величина их может быть сделана постоянной в течение процесса. Скорость изменения относительного избытка или недостатка растворителя, например, не может быть взята за меру скорости процесса при эквивалентном его количестве. По тем же соображениям не следует принимать за меру скорости процесса скорость уменьшения величины поверхности растворяющегося твердого вещества.

В других выражениях скорости процесса [например, в функциональной зависимости от концентрации растворителя или в форме выведенного выше уравнения (8)] с падением концентрации по мере хода процесса или приближением доли растворившегося вещества к ее предельному значению ($\eta = 0$ при $\theta_0 \geq 0$, т. е. при избытке или эквивалентном количестве растворителя и $\eta = -\theta_0$ при $\theta_0 < 0$, т. е. при недостаточном его количестве) абсолютная величина соответствующей производной непрерывно уменьшается и становится исчезающе малой. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию результатов опыта, маскируя закономерности процесса и мешая выявлению влияния исходных параметров опыта.

Остальные переменные параметры опыта с точки зрения выбора меры скорости реакции обладают тем же специфическим недостатком, т. е. при неизменных условиях опыта соответствующие производные изменяются, как функции выбранной определяющей независимой переменной, во всех случаях постепенно затухая по мере течения процесса.

Поэтому для наиболее четкого выявления закономерностей процесса правильнее, с этой точки зрения, за меру скорости растворения принять скорость изменения такой переменной величины, которая, неограниченно возрастая в течение процесса, изменялась бы пропорционально времени. Эта переменная величина U , которую назовем приведенным извлечением, должна, по условию, удовлетворять уравнению кинетики процесса

$$U = Lt, \quad (9)$$

где L — постоянная в условиях опыта величина, значение которой определяется как химической природой твердого вещества и растворителя, так и исходными значениями независимых параметров опыта.

В таком случае скорость процесса, выражающаяся частной производной

$$\frac{\partial U}{\partial t} = L, \quad (10)$$

остаётся постоянной в течение опыта. Эту величину в соответствии с обычно принятым обозначением назовем *приведенной скоростью расстворения*.

Для раскрытия физического смысла уравнения (9) необходимо установить способ вычисления величины U по непосредственным результатам эксперимента и определить в явной форме зависимость константы L от исходных значений параметров опыта.

Обращаясь к уравнению (8) и разделяя переменные, получим

$$-\eta^{-\beta} \left(\frac{\eta + \theta_0}{1 + \theta_0} \right)^{-\alpha} d\eta = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} dt.$$

Интегрируя левую часть этого уравнения от 1 до η , а правую соответственно от 0 до t , можем написать

$$\int_1^\eta \eta^{-\beta} \left(\frac{\eta + \theta_0}{1 + \theta_0} \right)^{-\alpha} d\eta = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} dt. \quad (11)$$

Обозначая постоянную в условиях опыта величину

$$K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} = L \quad (12)$$

и введя переменную

$$U = (1 + \theta_0)^\alpha \int_1^\eta (\eta + \theta_0)^{-\alpha} \eta^{-\beta} d\eta, \quad (13)$$

будем иметь

$$U = Lt,$$

т. е. уравнение (9), представляющее собой общее уравнение кинетики процесса, выраженной в форме пропорциональной зависимости между величиной приведенного извлечения U и временем.

Соответственное выражение для скорости реакции, следовательно, может быть написано в виде

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial \left[(1 + \theta_0)^\alpha \int_{\eta}^1 \eta^{-\beta} (\eta + \theta_0)^{-\alpha} d\eta \right]}{\partial t} = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} = L \quad (14)$$

или

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -(1 + \theta_0)^\alpha \eta^{-\beta} (\eta + \theta_0)^{-\alpha} \frac{d\eta}{dt} = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} \quad (14')$$

где производная $\frac{\partial U}{\partial t}$ представляет собой величину, названную выше *приведенной скоростью растворения*.

Таким образом, кинетика растворения может быть выражена общим уравнением

$$U = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} t. \quad (15)$$

Уравнение (15) представляет собой уравнение прямой линии, проходящей через начало координат, наклон которой к оси абсцисс при одинаковых постоянных значениях параметров A_0 , c_0 и σ и одном и том же порядке реакции определяется величиной константы скорости реакции K . Для определения ее из опытных данных при известных значениях A_0 , c_0 , σ и α необходимо для известного значения t вычислить величину U по уравнению (13), где значение η должно определяться экспериментально. Таким образом, задача сводится к решению уравнения (13), которое не интегрируется в общем виде. Но для наиболее важных и интересных частных случаев определенных значений величин α , β и θ_0 его можно привести к сравнительно простой форме.

Эквивалентное количество растворителя. Положим, что $\theta_0 = 0$, т. е. взято эквивалентное количество растворителя по отношению к исходному количеству твердого вещества. Тогда из уравнения (13), если $\alpha + \beta \neq 1$, имеем

$$U = \int_{\eta}^1 \eta^{-\beta-\alpha} d\eta = \frac{1 - \eta^{1-(\alpha+\beta)}}{1 - (\alpha + \beta)} \quad (16)$$

Если $\alpha + \beta = 1$, получаем

$$U = \int_{\eta}^1 \eta^{-1} d\eta = -\ln \eta. \quad (16')$$

В зависимости от порядка реакции α и закономерности изменения величины поверхности твердого вещества в процессе растворения β могут быть написаны соответствующие уравнения кинетики для отдельных частных случаев. Табл. 1 наглядно показывает повышение порядка реакции по отношению к первоначальному в соответствии с изменением β от 0 до $2/3$.

Аналогичные уравнения кинетики легко могут быть получены и для любых дробных значений α .

Бесконечный избыток растворителя. Этот случай представляет собой растворение твердого вещества при очень большом избытке растворителя, когда практически концентрация его остается постоянной

Уравнения кинетики реакций разного порядка при эквивалентном количестве растворителя

Порядок реакции α	Общие уравнения для разных значений β	Растворение монодисперсного изометричного материала, $\frac{2}{3}$	Растворение материала с постоянной величиной поверхности, $\beta = 0$
$U = K \frac{A_0 c_0^\alpha t}{\sigma}$	$U = \frac{\eta^{1-(\alpha+\beta)} - 1}{(\alpha + \beta) - 1}$	$U = \frac{\eta^{\frac{1-\alpha}{3}} - 1}{\alpha - \frac{1}{3}}$	$U = \frac{\eta^{1-\alpha} - 1}{\alpha - 1}$
$\alpha = 0$ $U = K \frac{A_0}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{1-\beta} - 1}{\beta - 1}$	$U = 3 \left(1 - \eta^{\frac{1}{3}} \right)$	$U = 1 - \eta$
$\alpha = 1$ $U = K \frac{A_0 c_0^2}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{-\beta} - 1}{\beta}$	$U = \frac{3 \left(\eta^{-\frac{2}{3}} - 1 \right)}{2}$	$U = \ln \eta$
$\alpha = 2$ $U = K \frac{A_0 c_0^2}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{-(\beta+1)} - 1}{\beta + 1}$	$U = \frac{3 \left(\eta^{-\frac{5}{3}} - 1 \right)}{5}$	$U = \frac{1}{\eta} - 1$
$\alpha = 3$ $U = K \frac{A_0 c_0^3}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{-(\beta+2)} - 1}{\beta + 2}$	$U = \frac{3 \left(\eta^{-\frac{8}{3}} - 1 \right)}{8}$	$U = \frac{\eta^{-2} - 1}{2}$

в течение опыта. Принимая $\theta_0 = \infty$, из уравнения (13) получаем¹

$$U = \int_{\eta}^1 \eta^{-\beta} d\eta = \frac{1 - \eta^{1-\beta}}{1 - \eta}. \quad (17)$$

Таким образом, при бесконечном избытке растворителя ход процесса не зависит от первоначального порядка реакции и определяется только величиной β .

В частности, при $\beta = 2/3$ уравнение (17) принимает вид

$$U = 3 \left(1 - \eta^{\frac{1}{3}} \right) \quad (17')$$

и при $\beta = 0$

$$U = 1 - \eta. \quad (17'')$$

Эти формулы дают наглядный способ определения первоначального порядка реакции на основе экспериментального изучения кинетики процесса, когда неизвестны величины K , A_0 и σ . Действительно, из уравнения (15)

$$\frac{U}{t} = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma}$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\lg \left(\frac{U}{t} \right) = \alpha \lg c_0 + \lg \frac{KA_0}{\sigma}$$

¹ Так как $\beta \neq 1$, то функция U в этом случае не может быть представлена в логарифмической форме.

е. уравнение прямой линии вида $y = ax + b$; наклон ее к оси абсцисс равен порядку реакции α , для определения которого можно не иметь значения постоянного члена $\lg \frac{KA_0}{\sigma}$

В данном случае в выражение $U = \frac{1 - \eta^{1-\beta}}{1 - \beta}$ не входит величина α . Определяя экспериментально величину U при задаваемых значениях t для ряда опытов с разными значениями начальной концентрации растворителя c_0 и графически изобразив зависимость между $\lg \left(\frac{U}{t} \right)$ и $\lg c_0$, по наклону полученной прямой непосредственно находим первоначальный порядок реакции. На практике для расчета можно пользоваться формулами, выведенными в предположении бесконечного избытка растворителя, при достаточно больших, но вполне достижимых значениях θ_0 , когда концентрация растворителя в течение наблюдаемого процесса практически может быть принята неизменной.

Другой способ определения порядка реакций растворения, применяемый при любом конечном избытке (или недостатке) растворителя, заключается в определении скоростей растворения, соответствующих начальному моменту реакции при различных исходных концентрациях растворителя.

Для начального момента $\eta = 1$ из уравнения (14')

$$\left| \frac{\partial U}{\partial t} \right|_{t=0} = \left| - \frac{d\eta}{dt} \right|_{t=0} = R_0 = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} \quad (18)$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\lg R_0 = \alpha \lg c_0 + \lg \frac{KA_0}{\sigma},$$

т. е. уравнение прямой линии вида $y = ax + b$. Откладывая экспериментально установленные значения $\lg R_0$ по оси ординат, а значения $\lg c_0$ — по оси абсцисс, определяем величину α по наклону полученной прямой к оси абсцисс.

Другие методы определения порядка реакции в приложении к гетерогенным процессам химического растворения оказываются значительно менее эффективными и мало надежными.

Конечный избыток (или недостаток) растворителя. Так как в общем виде уравнение (13) не интегрируется, для конечных значений взятого избытка или недостатка растворителя, когда $\theta_0 \neq 0$ и не может быть принято бесконечно большим, необходимо рассмотреть отдельные частные случаи конкретных значений α и β .

Приведем результаты интегрирования для наиболее интересного и важного случая растворения дисперсного материала при $\beta = \frac{2}{3}$

1. Если $\alpha = 0$, т. е. реакция нулевого порядка, то уравнение (13) при любом значении $\beta \neq 1$ обращается в выражение

$$U = \frac{1 - \eta^{1-\beta}}{1 - \beta}$$

полностью идентичное уже рассмотренному случаю бесконечного избытка растворителя.

2. Если $\alpha = 1$ и $\beta = \frac{2}{3}$

$$U = \frac{1 + \theta_0}{2\theta_0^{\frac{2}{3}}} \ln \frac{\left(\eta^{\frac{2}{3}} - \eta^{\frac{1}{3}} \theta_0^{\frac{1}{3}} + \theta_0^{\frac{2}{3}}\right) \left(\theta_0^{\frac{1}{3}} + 1\right)^2}{\left(1 - \theta_0^{\frac{1}{3}} + \theta_0^{\frac{2}{3}}\right) \left(\theta_0^{\frac{1}{3}} + \eta^{\frac{1}{3}}\right)^2} +$$

$$+ \frac{(1 + \theta_0) \sqrt{3}}{\theta_0^{\frac{2}{3}}} \left(\operatorname{arctg} \frac{\theta_0^{\frac{1}{3}} - 2\eta^{\frac{1}{3}}}{\theta_0^{\frac{1}{3}} \sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{\theta_0^{\frac{1}{3}} - 2}{\theta_0^{\frac{1}{3}} \sqrt{3}} \right). \quad (19)$$

3. Для реакций второго порядка при $\alpha = 2$ и $\beta = \frac{2}{3}$

$$U = \frac{(\theta_0 + 1) - \eta^{\frac{1}{3}} (\eta + \theta_0)^{-1} (\theta_0 + 1)^2}{\theta_0} + \frac{(1 + \theta_0)^2}{3\theta_0^{\frac{5}{3}}} \times$$

$$\times \ln \frac{\left(\eta^{\frac{2}{3}} - \eta^{\frac{1}{3}} \theta_0^{\frac{1}{3}} + \theta_0^{\frac{2}{3}}\right) \left(\theta_0^{\frac{1}{3}} + 1\right)^2}{\left(1 - \theta_0^{\frac{1}{3}} + \theta_0^{\frac{2}{3}}\right) \left(\theta_0^{\frac{1}{3}} + \eta^{\frac{1}{3}}\right)^2} + \frac{2(\theta_0 + 1)^2}{\theta_0^{\frac{5}{3}} \sqrt{3}} \times$$

$$\times \left(\operatorname{arctg} \frac{\theta_0^{\frac{1}{3}} - 2\eta^{\frac{1}{3}}}{\theta_0^{\frac{1}{3}} \sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{\theta_0^{\frac{1}{3}} - 2}{\theta_0^{\frac{1}{3}} \sqrt{3}} \right) \quad (20)$$

4. Для реакций третьего порядка при $\alpha = 3$ и $\beta = \frac{2}{3}$

$$U = \frac{(\theta_0 + 1) - \eta^{\frac{1}{3}} (\eta + \theta_0)^{-2} (\theta_0 + 1)^3}{2\theta_0} + \frac{5(\theta_0 - 1)^2 - 5\eta^{\frac{1}{3}} (\eta + \theta_0)^{-1} (\theta_0 + 1)^3}{6\theta_0^2} +$$

$$+ \frac{5(\theta_0 + 1)^3}{18\theta_0^{\frac{8}{3}}} \ln \frac{\left(\eta^{\frac{2}{3}} - \eta^{\frac{1}{3}} \theta_0^{\frac{1}{3}} + \theta_0^{\frac{2}{3}}\right) \left(\theta_0^{\frac{1}{3}} + 1\right)^2}{\left(1 - \theta_0^{\frac{1}{3}} + \theta_0^{\frac{2}{3}}\right) \left(\theta_0^{\frac{1}{3}} + \eta^{\frac{1}{3}}\right)^2} + \frac{5\sqrt{3} (\theta_0 + 1)^3}{9\theta_0^{\frac{8}{3}}}$$

$$\times \left(\operatorname{arctg} \frac{\theta_0^{\frac{1}{3}} - 2\eta}{\theta_0^{\frac{1}{3}} \sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{\theta_0^{\frac{1}{3}} - 2}{\theta_0^{\frac{1}{3}} \sqrt{3}} \right). \quad (21)$$

При $\theta_0 = 0$ эти уравнения обращаются в приведенные выше выражения для случаев эквивалентного количества растворителя.

Аналогичным путем получены уравнения и при $\beta = 0$, т. е. для случая сохранения постоянной величины поверхности в процессе растворения.

1. Для реакций первого порядка $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $\theta_0 \neq 0$

$$U = (1 + \theta_0) \ln \frac{1 + \theta_0}{\eta + \theta_0}. \quad (19')$$

2. Для реакций второго порядка при $\alpha = 2$, $\beta = 0$ и $\theta_0 \neq 0$

$$U = (1 + \theta_0) \frac{1 - \eta}{\theta_0 + \eta} \quad (20')$$

3. Для реакций третьего порядка при $\alpha=3$, $\beta=0$, $\theta_0 \neq 0$

$$U = \frac{1}{2} (1 + \theta_0)^3 [(\gamma + \theta_0)^{-2} - (1 + \theta_0)^{-2}]. \quad (21)$$

Выведенные уравнения кинетики процесса взаимодействия дисперсного твердого вещества с жидкой фазой справедливы для всех реакций прямого химического растворения, не сопровождающихся, однако, побочными явлениями образования нерастворимых соединений на поверхности твердого вещества, которые вызывали бы резкое замедление или даже полное прекращение реакции. Кроме того, так как эти уравнения выведены для достаточно далекого от состояния равновесия процесса растворения монодисперсного, близкого к изометричному, зернистого материала, проводить эксперимент следует в условиях температуры и концентрации растворителя, обеспечивающих медленное протекание процесса. При этом, чем шире интервалы размеров растворяемых твердых частиц, тем более низкими пределами извлечения должно быть ограничено наблюдение процесса для получения приемлемых по точности результатов.

Экспериментальное изучение процессов растворения дисперсного твердого вещества

Выведенными уравнениями кинетики можно пользоваться для точного установления величины константы скорости растворения K , а также для оценки величины удельной поверхности дисперсного твердого вещества, если только известен порядок реакции α . Этот порядок не определяется непосредственно уравнением химической реакции, представляя собой суммарный результат совокупного действия отдельных элементарных процессов, и должен быть определен из опыта одним из указанных выше методов. По этой причине для гетерогенных реакций растворения α может выражаться не только целым, но и дробным числом. Однако обычно с достаточным приближением порядок реакции может быть приравнен целому числу.

В табл. 2 приведены примеры реакций растворения различного порядка, установленного в итоге проведенных опытов обработки классифицированных по крупности продуктов дробления и измельчения твердых веществ соответственно выбранными растворителями. Опыты проводились при строго постоянной температуре, колебания которой не превышали $0,1-0,2^\circ$. Величина удельной поверхности исходного материала оценивалась детальным измерением зерен под микроскопом.

Таблица 2

Порядок реакций простого и химического растворения

Твердая фаза	Растворитель	Порядок реакции
Бензойная кислота	Вода	1
Гипс		1
Кварц	Плавиковая кислота	1
Апатит	Азотная	
Пирит		
Халькопирит		
Сфалерит		
Гематит	Соляная	2
Магнетит		3

На основе порядка реакции α по соответствующему уравнению для вычисления приведенного извлечения $U=f(\eta)$ по результатам опытов рассчитывались значения U для разных моментов времени t и таким образом определялась искомая функция (15)

$$U = K \frac{A_0 c_0^\alpha}{\sigma} t,$$

так как величины c_0 и σ известны, а A_0 независимо определялась микроскопически. Отсюда рассчитывалась величина константы скорости растворения

$$K = \frac{\sigma}{A_0 c_0^\alpha} \frac{U}{t} \quad (22)$$

Несмотря на известные трудности определения величины поверхности зернистого материала, такой способ установления величины констант скорости реакций в целях изучения кинетики растворения дисперсного твердого вещества, несомненно, правильнее обычно применяемого метода растворения твердого тела со специально подготовленной поверхностью заданного размера, величина которой принимается постоянной в процессе растворения.

И действительно, для многих природных минеральных объектов часто трудно, а иногда практически невозможно (из-за чрезвычайной трудности подыскания штучных образцов надлежащего размера) изготовить образцы с величиной подготовленной поверхности, достаточной для обеспечения необходимой точности определений. Величина реагирующей поверхности зернистого материала в сотни и тысячи раз превосходит величину поверхности одинаковой массы того же вещества в форме сплошного образца, что значительно облегчает контроль процесса и увеличивает точность определений при весьма медленно протекающих реакциях, когда абсолютные количества вещества, переходящие в раствор, крайне незначительны. Как показали многие исследования, величина отшлифованной или даже отполированной поверхности не может быть признана в точности равной ее геометрической площади, а главное — неизменной в течение процесса растворения в силу неравномерности растворения отдельных частей. Наконец, что самое существенное, величина константы по опытам растворения зернистого материала определяется в условиях вполне идентичных условиям наиболее важных и интересных для практики процессов растворения дробленых или измельченных минеральных веществ. Это может иметь особо существенное значение для быстро протекающих реакций, когда для достижения постоянства определяемых величин необходимо особо интенсивное перемешивание раствора. Тождественность гидродинамических условий при определении значений константы и при последующих экспериментальных исследованиях кинетики процесса в практических целях (оценка величины поверхности продуктов измельчения, характеристика химической активности испытуемого материала в зависимости от крупности помола и т. п.) способствует получению постоянных, легко повторяемых результатов.

Постоянство констант независимо от значений исходных параметров опыта наглядно иллюстрируется рис. 3, где для ряда исследованных реакций растворения показаны зависимости $U \frac{\sigma}{A_0 c_0^\alpha} = Kt$ от t .

Они выражены прямыми линиями, наклон которых к оси абсцисс характеризует значение константы K при данной температуре. Точками отмечены значения Kt , фактически полученные при всех опытах, поставленных при соответствующей температуре, независимо от значения

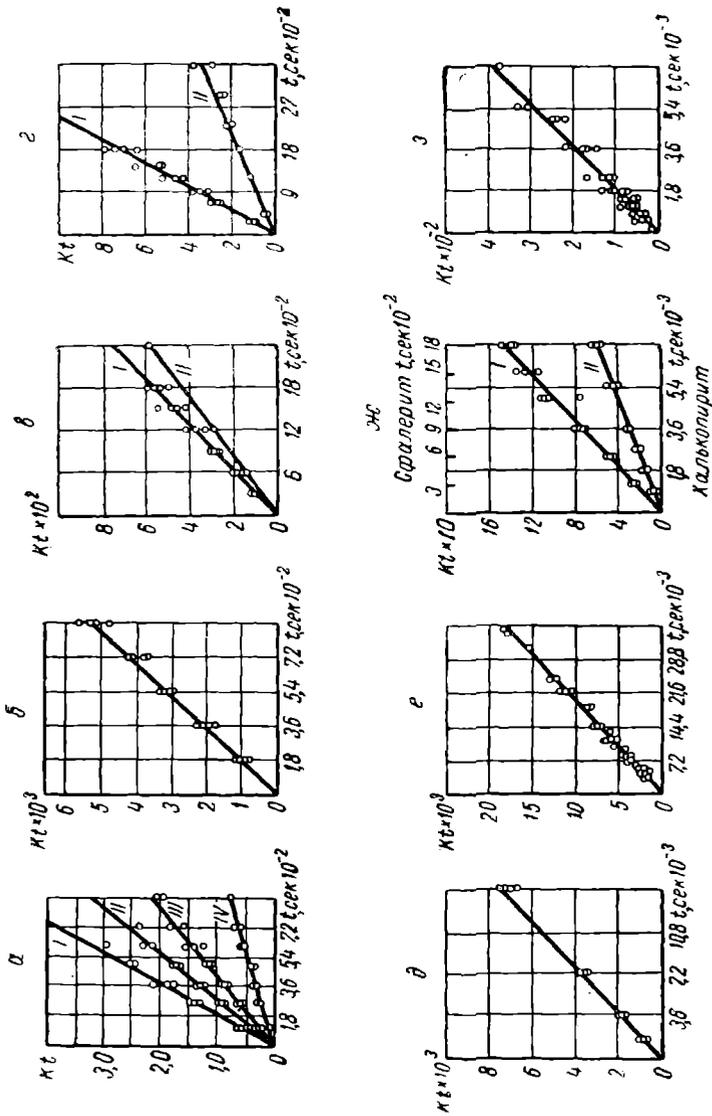


Рис. 3. Кинетика растворения дисперсных твердых веществ: а — бензойной кислоты в воде (I — при 35°, II — при 25° и III — при 15° и IV — при 25°); б — ацетата в азотной кислоте разной концентрации при 20°; в — гематита в соляной кислоте при 40° (I — плотный гематит; II — железная слюдка); г — пирита в азотной кислоте разных концентраций (I — при 40°, II — при 25°); д — кварца (—150+200 меш) в плавиковой кислоте различной концентрации; е — класцов кварца разной крутиности в плавиковой кислоте (по опытам Гросса и Циммерлея); ж — сфалерита I и халькопирита II в азотной кислоте разных концентраций при 40°; з — магнетита в соляной кислоте разных концентраций при 40°.

остальных параметров опыта. За небольшим исключением отдельных выпадающих определений все точки в пределах точности наблюдений расположены достаточно близко вдоль теоретических прямых.

Если стехиометрический коэффициент σ включить в величину константы K , вычисленной по уравнению (22), т. е. выразить ее через

$$K' = \frac{K}{\sigma} = \frac{U}{A_0 c_0^\alpha} \quad (22')$$

то изменится только численное значение константы, но не ее размерность, выраженная формулой

$$l^{3\alpha-2} m^{1-\alpha} t^{-1},$$

где l — размерность длины,
 m — массы и t — времени.

Таким образом, размерность константы скорости растворения вполне определяется порядком реакции, причем для реакций первого порядка размерность величины K или $\frac{K}{\sigma}$ не содержит размерности массы. Если в уравнении (22) t выражено в секундах, A_0 — в $см^2 \cdot мол^{-1}$, c_0 — в $мол \cdot см^{-3}$ (величины U , σ и α представляют собой отвлеченные числа), то константа скорости растворения выражается в $см^{3\alpha-2} \times мол^{1-\alpha} \cdot сек^{-1}$.

Таблица 3

Константы скорости растворения

Твердая фаза	Растворитель			t°	K	$\frac{K}{\sigma}$	Единица измерения
Бензойная кислота	Вода	—	1	15	$2,44 \cdot 10^{-3}$		$см \cdot сек^{-1}$
	То же	—	1	25	$3,66 \cdot 10^{-3}$		
Гипс	" "	—	1	35	$5,58 \cdot 10^{-3}$	—	
		—	1	25	$0,95 \cdot 10^{-3}$	—	
Кварц	Плавиковая кислота	6	1	25	$5,08 \cdot 10^{-7}$	$8,47 \cdot 10^{-3}$	$мол^{1/3} \cdot сек^{-1}$
Апатит	Азотная кислота	10	$2/3$	20	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-7}$	
		10	$2/3$	25	$6,99 \cdot 10^{-6}$	$6,99 \cdot 10^{-7}$	
		10	$2/3$	30	$8,85 \cdot 10^{-6}$	$8,85 \cdot 10^{-7}$	
		10	$2/3$	35	$12,66 \cdot 10^{-6}$	$12,66 \cdot 10^{-7}$	
Гематит	" "	10	$2/3$	40	$15,54 \cdot 10^{-6}$	$15,34 \cdot 10^{-7}$	
		6	2	40	$4,83 \cdot 10^{-5}$	$8,05 \cdot 10^{-6}$	
Гематит (жлезистая слюдка)	Соляная кислота	6		40	$3,78 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$см^3 \cdot мол^{-1} \cdot сек^{-1}$
То же	6		40	$3,78 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-6}$		
Пирит	Азотная кислота	4	2	40	$39,35 \cdot 10^{-4}$	$9,84 \cdot 10^{-4}$	
		4	2	25	$9,33 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$	
Халькопирит	" "	$20/3$	2	40	$7,79 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	
Сфалерит		$8/3$	2	40	$8,02 \cdot 10^{-5}$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	
Магнетит	Соляная кислота	8	3	40	$5,35 \cdot 10^{-5}$	$6,96 \cdot 10^{-4}$	$см^3 \cdot мол^{-1}$

В отличие от различного рода эмпирических констант абсолютные значения констант K или $\frac{K}{\sigma}$ не зависят от исходных значений концентрации, относительного количества и объема растворителя, величины поверхности твердого вещества и других независимых параметров опыта, за исключением температуры. Для изотермического процесса

в кинетической области растворения величина константы определяется только химической природой твердого вещества и растворителя и представляет собой меру химической активности твердого вещества по отношению к данному растворителю, позволяя дать количественную характеристику этому понятию.

Установленные величины констант (табл. 3) K и $\frac{K}{\sigma}$ для рассмотренных реакций растворения различного порядка расположены в очень широком диапазоне, крайние границы которого в 10^5 раз отличаются одна от другой. Это разнообразие скоростей течения реакций растворения свидетельствует о кардинальных различиях в химической активности отдельных исследованных веществ по отношению к разным растворителям. Знание величины констант, давая количественную оценку химической активности вещества в отдельных реакциях, позволяет сравнивать в этом отношении разные вещества и различные процессы.

Для сравнительной характеристики химической активности различных твердых веществ в реакциях одного порядка могут служить непосредственно величины их констант $\frac{K}{\sigma}$ при одинаковых исходных концентрациях растворителя

$$\frac{K'}{\sigma'} = \frac{1}{A_0'} \frac{U'}{t}$$

$$\frac{K''}{\sigma''} = \frac{1}{A_0''} \frac{U''}{t}$$

независимо от их значения.

В случае реакций различного порядка, т. е. при раз-

ных α , отношение удельных скоростей растворения $\frac{1}{A_0} \frac{U}{t}$ помимо констант или химической активности веществ, будет зависеть также и от концентрации растворителя

$$\frac{\frac{1}{A_0'} \frac{U'}{t}}{\frac{1}{A_0''} \frac{U''}{t}} = \frac{\sigma'}{\sigma''} c_0^{\alpha' - \alpha''}$$

Если принять $\alpha' > \alpha''$ то по мере повышения исходной концентрации c_0 отношение удельных скоростей растворения возрастает пропорционально $c_0^{\alpha' - \alpha''}$. На рис. 4 в логарифмическом масштабе показаны упомянутые зависимости, рассчитанные по установленным значениям констант для ряда исследованных реакций.

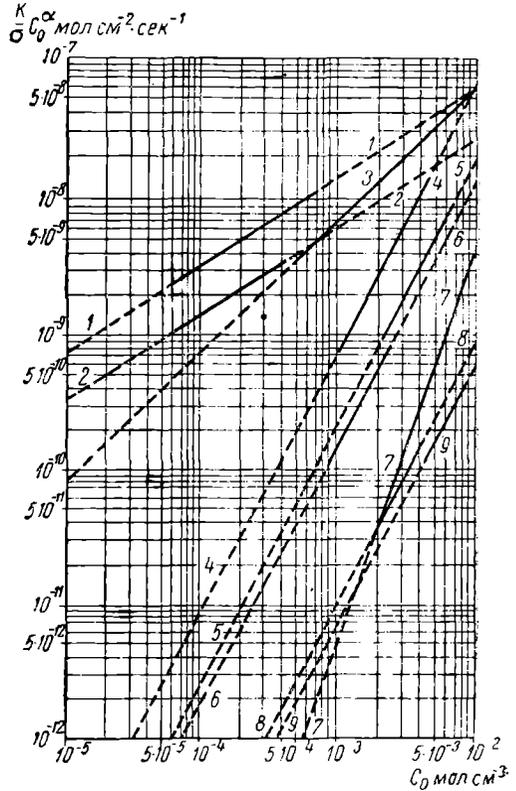


Рис 4. Удельные скорости растворения:

1 — апатита в азотной кислоте при 40°; 2 — то же, при 20°; 3 — кварца в плавиковой кислоте при 25°; 4 — пирита в азотной кислоте при 40°; 5 — сфалерита в азотной кислоте при 40°; 6 — пирита в азотной кислоте при 25°; 7 — магнетита в соляной кислоте при 40°; 8 — халькопирита в азотной кислоте при 40°; 9 — гематита в соляной кислоте при 40°

Таким образом, знание констант скорости растворения позволяет дать обоснованный метод количественной характеристики относительной активности взаимодействия различных твердых веществ с разными растворителями.

Зависимость константы скорости растворения от температуры. Для некоторых из исследованных процессов растворения были установлены значения констант K или $\frac{K}{\sigma}$ при разных температурах. Найденные зависимости с хорошим приближением могут быть выражены известным экспоненциальным уравнением

$$K = Ze^{-AT^{-1}} \quad (23)$$

или в логарифмической форме

$$-\ln K = AT^{-1} - B, \quad (24)$$

где T — абсолютная температура;
 A, B, Z — эмпирические константы.

В табл. 4 сопоставлены эмпирические значения коэффициентов A, B и Z и энергии активации $E = AR$ с величинами, рассчитанными на основе теории Мийамото. Вычисленные величины энергии активации растворения бензойной кислоты в воде превышают установленное по температурному коэффициенту реакции значение E на 16—17%, что, принимая во внимание предельный характер теории Мийамото, можно признать вполне удовлетворительным. Однако для предэкспоненциального коэффициента Z теория Мийамото дает значения, примерно в 7—8 раз превышающие его экспериментальную величину. Таким образом, теория Мийамото не учитывает влияния природы растворителя при простом растворении или природы среды, в которой растворено действующее вещество жидкой фазы при реакциях химического растворения. Кроме того, эта теория вовсе не учитывает тех процессов химического растворения, кинетика течения которых не соответствует закону мономолекулярных реакций.

Таблица 4

Энергия активации и значения коэффициентов уравнений (23), (24) для некоторых реакций растворения

Твердая фаза	Растворитель	T	K	Экспериментальные значения				Вычисленные по формуле Мийамото				
				A	B	Z	E	Z	E			
Бензойная кислота	Вода	288,1	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-3}$	6,61	$7,42 \cdot 10^2$	7240	$5,59 \cdot 10^3$	8390			
		298,1	$3,66 \cdot 10^{-3}$					$5,68 \cdot 10^3$	8430			
		308,1	$5,53 \cdot 10^{-3}$					$5,77 \cdot 10^3$	8470			
Гипс	Вода	298,1	$9,5 \cdot 10^{-4}$					$4,79 \cdot 10^3$	9150			
Кварц	Плавиковая кислота	298,1	$8,47 \cdot 10^{-8}$					$1,404 \cdot 10^4$	15 300			
Апатит		Азотная кислота	293,1	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$5,40 \cdot 10^3$	7,2	$1,34 \cdot 10^3$	10 760				
	Азотная кислота	298,1	$6,99 \cdot 10^{-6}$									
		303,1	$8,85 \cdot 10^{-6}$									
		308,1	$12,66 \cdot 10^{-6}$									
		313,1	$15,54 \cdot 10^{-6}$									
Пирит	Азотная кислота	313,1	$39,35 \cdot 10^{-4}$	$8,96 \cdot 10^3$	23,06	$1,04 \cdot 10^{10}$	17 820					
		298,1	$9,33 \cdot 10^{-4}$									

Значительное влияние температуры на скорость реакций химического растворения подтверждает необходимость точного термостатирования системы при экспериментальном изучении кинетики процесса. С другой стороны, сравнительно широкие колебания величины температурных коэффициентов для разных реакций растворения дают основу для правильного выбора температурного режима многих важных для практики процессов, позволяя изменять в желаемом направлении степень избирательности действия растворителя по отношению к различным твердым веществам.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из закона действующих масс в основу выражения кинетики растворения дисперсного твердого вещества положено обобщенное дифференциальное уравнение, в котором учитывается порядок реакции на границе раздела фаз и изменение величины поверхности в процессе растворения.

2. На основе анализа влияния определяющих параметров процесса химического растворения установлена функциональная зависимость между ними. Это позволяет математически выразить скорость процесса (с учетом изменения величины поверхности твердого вещества по мере растворения) как функцию любого из параметров процесса, выбранного в качестве независимой переменной.

3. Показано, что закономерности процесса растворения выявляются наиболее четко, если за меру скорости растворения принять изменение, такой характеризующей процесс величины, которая неограниченно возрастает в течение процесса пропорционально времени реакции. Эта величина, названная *приведенным извлечением* и характеризующая переход твердого вещества в раствор с учетом имеющегося в наличии в каждый момент времени количества реагирующего твердого вещества, функционально связана с параметрами процесса и может быть рассчитана по результатам эксперимента. Производная этой функции по времени или *приведенная скорость* растворения сохраняет постоянную величину в течение процесса, и уравнения кинетики изображаются прямыми линиями, наклон которых к оси абсцисс при неизменных значениях исходных параметров опыта определяется величиной константы скорости реакции.

Всякое иное выражение скорости растворения (например, в форме производной извлечения или концентрации растворителя по времени) в силу предельности изменения параметров процесса не сохраняет постоянства в течение реакции, постепенно затухая по мере хода процесса даже при строго неизменных условиях. Это затрудняет анализ результатов опыта, усложняя и маскируя закономерности процесса.

4. Для расчета приведенного извлечения по результатам опыта дано уравнение, связывающее приведенное извлечение с долей твердого вещества, не растворившейся к данному моменту времени, в функции которой выражены все переменные параметры процесса. Интегрируя это уравнение при определенных частных значениях порядка реакции и показателя, характеризующего закономерность изменения величины поверхности растворяющегося твердого вещества, а также заданного количества растворителя, можно привести приведенное извлечение к сравнительно простой форме и, таким образом, получить выражения кинетики химического растворения дисперсного твердого вещества для реакций различного порядка.

5. Введенные уравнения кинетики растворения дают возможность: а) достоверно определить порядок гетерогенных химических реакций растворения твердых веществ в жидкой фазе; б) определив ве

личину начальной поверхности твердого вещества каким-либо независимым методом (например, путем прямых измерений размеров зерен под микроскопом), установить величину константы скорости растворения; в) по известной величине константы предвычислить скорость протекания процесса в заданных условиях и оценить степень погрешности отдельных опытов.

6. В итоге проведенных опытов растворения ряда измельченных твердых веществ в жидких растворителях для реакций разного порядка констатировано постоянство констант скорости растворения и совпадение предвычисленных по установленным константам значений скорости растворения с экспериментально найденными. Это свидетельствует о справедливости выведенных уравнений кинетики.

7. При постоянной температуре величина константы скорости растворения, выраженная посредством предложенных уравнений, не зависит от концентрации и количества растворителя, степени дисперсности или величины поверхности твердого вещества и других параметров процесса и в кинетической области растворения целиком определяется химической природой твердого вещества и растворителя.

При этом размерность константы определяется только порядком реакции, независимо от способа выражения скорости растворения, так что численное значение ее остается неизменным при одних и тех же единицах измерения. Поэтому абсолютная величина константы скорости растворения позволяет характеризовать химическую активность твердого вещества по отношению к растворителю, давая количественную оценку этому понятию.

8. Зависимость константы скорости растворения от температуры с хорошим приближением выражается экспоненциальным уравнением и позволяет вычислить энергию активации соответствующих реакций по результатам эксперимента. Сравнение полученных величин с рассчитанными на основе теории Мийамото свидетельствует о недостаточности этой теории, не учитывающей влияния природы жидкой фазы.

9. В итоге работы дан обоснованный метод изучения многих реальных технических процессов растворения дисперсного твердого вещества в целях изыскания путей их интенсификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шукарев А. Н. Распределение веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 1896, т. 28, вып. 6, стр. 604—614.
2. Ничик М. С. О приоритете А. Н. Шукарева в установлении закона кинетики растворения. Журн. физ. хим. 1949, т. 23, вып. 7, стр. 871.
3. Андреев И. И. Скорость роста и растворения кристаллов. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва. Ч. хим., 1908, т. 40, вып. 1—5, стр. 397—444.
4. Вильнянский Я. Е. и Меньшикова Е. М. Скорость растворения калийных минералов. «Калий», 1933, № 1, стр. 17—26.
5. Зельвенский Я. Д. К теории растворения. Журн. хим. пром., 1937, т. 14, № 4, стр. 292—297.
6. Лошкарев А. Г. и Калеватова В. С. Кинетика растворения меди и серебра в водном растворе надсернистого аммония. Журн. прикл. хим., 1948, т. 21, № 9, стр. 954—958.
7. Плетснев С. А. и Сосунов С. Л. Кинетика растворения металлов в кислотах в присутствии окислителей. Журн. физ. хим., 1939, т. 13, вып. 7, стр. 901—906.
8. Скляренко С. И. и Сахаров Б. А. Кинетика разложения амальгам щелочных металлов водой. Журн. физ. хим., 1947, т. 21, вып. 1, стр. 97—107.
9. Скляренко С. И. и Сахаров Б. А. Кинетика реакции разложения амальгамы лития в воде и в водных растворах хлористого лития и гидрата окиси лития. Журн. общ. хим., 1947, т. 17, вып. 8, стр. 1384—1400.
10. Шультин А. И. К теории коррозии металлов в растворах. Журн. физ. хим., 1941, т. 15, вып. 3, стр. 359—381; 1944, т. 18, вып. 1—2, стр. 61—75.

11. Букштейн В. Скорость растворения поваренной соли. Тр. Всесоюз. ин-та галургии, 1932.
12. Вайнштейн Ц. В. и Мюллер Р. Л. Исследование скорости растворения щелочных боратных стекол. Журн. физ. хим., 1936, т. 7, вып. 3, стр. 364—387.
13. Гапон Е. Н. Растворимость и скорость растворения твердых веществ. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 1929, т. 61, вып. 3, стр. 369—374.
14. Мюллер Р. Л. Кинетика растворения щелочных борных стекол. Журн. физ. хим., 1936, т. 7, вып. 3, стр. 388—401.
15. Мюллер Р. Л. Опыт нахождения общего выражения для скорости растворения твердого тела. Журн. физ. хим., 1936, т. 7, вып. 4, стр. 599—606.
16. Андреев И. И. Наблюдения над растворимостью кубических и тетраэдрических кристаллов хлорноватокислого натрия в чистом маточном растворе. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва. Ч. хим., 1908, т. 40, вып. 1—5, стр. 560—561.
17. Казаков А. В. Термика и растворимость минералов (фосфоритных фаций). Тр. второго совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1937, стр. 129—135.
18. Товбин М. и Барам О. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия. Журн. физ. хим., 1949, т. 23, вып. 4, стр. 406—412.
19. Берг Ю. Н. и Вишняков М. Н. Влияние гидрофильных коллоидов на скорость растворения металлических оксидов в кислотах. Коллоидный журнал, 1940, т. 6, вып. 1, стр. 71—78.
20. Кузнецов В. А. и Иофа З. А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах. Журн. физ. хим., 1947, т. 21, вып. 2, стр. 201—214.
21. Нэйман М. Б. и Шушунов В. А. Кинетический метод физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, 1948.
22. Мельвин-Хьюз Е. А. Кинетика реакций в растворах. ГОНТИ НКТП, 1938.
23. Левич В. Г. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. Журн. физ. хим., 1948, т. 22, вып. 5, стр. 575—585; вып. 6, стр. 711—720.
24. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1952.
25. Бубен Н. Я. и Франк Каменецкий Д. А. Об абсолютных скоростях растворения. Журн. физ. хим., 1946, т. 20, вып. 3, стр. 225—238.
26. Дурдин Я. В. О кинетическом весе процесса, образующего одно из звеньев в системе сложного процесса. Журн. общ. хим. 1946, т. 16, вып. 8, стр. 1153—1170; вып. 9, стр. 1375—1390.
27. Дурдин Я. В. К вопросу об электрохимической теории растворения металлов в кислотах. Журн. общ. хим., 1947, т. 17, вып. 5, стр. 844—872; 1948, т. 18, вып. 3, стр. 345—363.
28. Здановский А. Б. О роли межфазного раствора в кинетике растворения солей. Журн. физ. хим., 1946, т. 20, вып. 8, стр. 869—880.
29. Здановский А. Б. Кинетический метод определения растворимостей. Журн. прикл. хим., 1947, т. 20, № 12, стр. 1248—1253.
30. Здановский А. Б. О механизме растворения природных солей. Журн. физ. хим., 1951, т. 25, вып. 2, стр. 170—180.
31. Франк-Каменецкий Д. А. К диффузионной теории гетерогенных реакций. Журн. физ. хим. 1939, т. 13, вып. 6, стр. 756—758.
32. Франк-Каменецкий Д. А. Условия применимости метода Боденштейна в химической кинетике. Журн. физ. хим., 1940, т. 14, вып. 5—6, стр. 695—700.
33. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во АН СССР, 1947.
34. Аксельруд Г. А. Диффузия от поверхности шара. Журн. физ. хим., 1953, т. 27, вып. 10, стр. 1446—1464.
35. Аксельруд Г. А. К вопросу о кинетике растворения твердой частицы, движущейся в потоке жидкости. Журн. физ. хим., 1954, т. 28, вып. 10, стр. 1725—1736.
36. Аксельруд Г. А. К вопросу о кинетике растворения твердого тела в условиях естественной конвекции. Журн. физ. хим., 1954, т. 28, вып. 12, стр. 2107—2115.
37. Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. Изд-во Львовск. политехн. ин-та, 1959.
38. Аксельруд Г. А. Преобразование процессов диффузионного извлечения твердой фазы. Журн. физ. хим., 1961, т. 35, вып. 12, стр. 2766—2769.
39. Выродов И. П. О диффузионной кинетике реакций. Журн. физ. хим. 1963, т. 37, вып. 1, стр. 78—86.
40. Ротинян А. Л. и Хейфец В. Л. Гидрометаллургия и электролиз водных растворов. Основы металлургии. Т. 1, ч. 1. Металлургияздат, 1961.
41. Мельвин-Хьюз Е. А. Физическая химия. Т. 2. Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
42. Плаксин И. Н. Окисление и восстановление поверхности минералов в процессах обогащения и гидрометаллургической обработки руд. Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1947, № 10, стр. 1389—1398.
43. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. Металлургияздат, 1958.
44. Vogusky J. G. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1876, N 9, S. 1646; N 10, S. 36.

45. Bogusky J. G. Z. phys. Chem., 1887, N 1, S. 586—604.
46. Wenzel. "Lehre der Verwandtschaft", 1777, S. 28.
47. Spring V. Z. phys. Chem. 1887, N 1, S. 210—220.
48. Stefan J. Viener Ak. Ber., 1889, N 98, S. 1418.
49. Veley I. J. Chem. Soc., 1889, N 55, p. 361—382.
50. Veley I. Phyl. Mag., 1891, V 5, N 182, p. 279—289.
51. De-Heens. Bull. Acad. Belg., 1892, N 23, p. 136—140.
52. Zecchini. Gazz. Chim. Ital., 1897, N 27, p. 466—473.
53. Noyes A. A. u. Whitney W. R., Z. phys. Chem., 1897, N 23, S. 689—692.
54. Brunner E. Z. phys. Chem., 1904, N 47, S. 56—102.
55. Nernst W. Theoretische Chemie, 1900, 3 Aufl., Stuttgart, 710—755.
56. Nernst W. Z. phys. Chem., 1904, N 47, S. 52—56.
57. Nernst W. u. Merriam. Z. phys. Chem., 1905, N 53, S. 235—244.
58. Nernst W. Z. Elektrochem., 1906, N 7, S. 267—269.
59. Bruner L. u. Tolloczko. Z. phys. Chem., 1907, N 56, S. 58—71.
60. Wagner C. Z. phys. Chem., 1910, N 71, S. 401—436.
61. Gross J., Zimmerley S. R. a. Swainson S. Y. Utah Eng. Experim. Stat. Bull., 1925, N 16, p. 57—76.
62. Gross J. a. Zimmerley S. R. Amer. Inst. Min. Eng. Tech. Publ., 1928, N 46, p. 1—16.
63. Jacek W. Bull. Internat. de l'Acad. Polonaise, 1931, N 2a, p. 117—142; 1932 N 1, p. 65—73; 1933, N 9; 1934, N 1—2.
64. King C. V. a. Braverman M. M. J. Amer. Chem. Soc. 1932, N 54, p. 1744—1757.
65. King C. V. a. Schak. J. Amer. Chem. Soc., 1935, N 57, p. 1212—1217.
66. Roller P. S. J. phys. Chem. 1935, N 39, p. 221—237.
67. Roller P. S. J. Franklin Inst. 1937, N 223, p. 609—633.
68. Abramson M. a. King C. V. J. Amer. Chem. Soc., 1939, N 61, p. 2290—2295.
69. James J. Amer. Chem. Soc., 1943, N 65, p. 39—40.
70. King C. V., Wishinsky a. Blootgoot H. J. Amer. Chem. Soc., 1946, N 68, p. 238—239.
71. Wildermann M. Z. phys. Chem., 1899, N 30, S. 341—382.
72. Drucker Z. Z. phys. Chem., 1901, N 36, S. 173—215 u. 693—709.
73. Wildermann M. Z. phys. Chem., 1909, N 66, S. 445—495.
74. Centnerszwer M. u. Sablocky. Z. phys. Chem., 1926, N 112, S. 445—481.
75. Centnerszwer M. u. Straumanis. Z. phys. Chem., 1927, N 128, S. 369—393.
76. Centnerszwer M. Z. phys. Chem., 1929, N 141, A, S. 297—320.
77. Centnerszwer M. u. Heller. Z. phys. Chem., 1932, N 161, A, S. 113—128.
78. Tamman u. Sartorius. Z. anorg. Chem., 1928, N 175, S. 97—120.
79. Glauner R. Z. phys. Chem., 1929, N 142, S. 67—91.
80. Heine U. Z. Phys.k., 1931, N 68, S. 591—609.
81. Spangenberg K. Z. Kristall. 1924, N 59, S. 383—405.
82. Van-Name R. G. u. Bosworth, Z. anorg. Chem., 1912, N 74, S. 1—20.
83. Van-Name R. G. u. Hill. Z. anorg. Chem., 1914, N 85, S. 279—291.
84. Van-Name R. G. Amer. J. Sci., 1917, N 43, p. 449—460.
85. Behren u. Traube. Z. phys. Chem., 1930, N 146, A, S. 1—29.
86. Bulkeley. Bur. Stand. J. Rez., 1931, N 6, p. 89—112.
87. Ericson-Auren T. Z. anorg. Chem. 1901, N 27, S. 209—253.
88. Ericson-Auren T. Z. phys. Chem., 1903, N 45, S. 182—198.
89. Ericson-Auren T. u. Palmaer. Z. phys. Chem. 1906, N 56, p. 689—702.
90. Miyamoto S. Trans. Faraday Soc., 1933, N 29, p. 789—794.
91. Evans U. R. The Corrosion and Oxydation of Metals. 1960, Arnold, London

АМАЛЬГАМАЦИЯ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С НИКЕЛЕМ

И. Н. Масленицкий, Н. В. Зверевич

С целью обеспечения безотказной работы некоторых приборов возникла необходимость исследования условий хорошего смачивания ртутью изделий из железо-никелевых сплавов. Как известно, смачиваемость ртутью поверхности твердого тела при отсутствии трения между поверхностями является функцией разности свободных поверхностных энергий на границе твердый металл—ртуть. Смачиваемость зависит от состава твердой и жидкой фаз, а также от состояния их поверхностей. При соприкосновении ртути с чистой поверхностью металла поверхностная энергия системы понижается, так как вместо двух поверхностей раздела возникает одна. При наличии на металле какой-либо пленки, мешающей соприкосновению ртути с поверхностью металла, для успешного смачивания необходимо либо устранить заранее эту пленку, либо создать условия, обеспечивающие ее разрыв в момент соприкосновения ртути с поверхностью металла.

Даже при обеспечении постоянства чистоты ртути смачивание ею различных металлов протекает по-разному. Причина этого явления — в состоянии поверхности металлов, что зависит от отношения металлов к кислороду, который образует на поверхности металлов пассивирующие окисные пленки различной толщины и прочности. Процесс образования и последующего разрыва пленок протекает во времени, зависящем от природы металла.

Многочисленные исследования процессов амальгамации [1, 2] показали, что легче всего — почти мгновенно — смачивается ртутью золото, несколько медленнее — серебро. Окисные пленки на этих металлах образуются гораздо медленнее, чем на других. Вследствие незначительной толщины эти пленки легко разрушаются. Медь по смачиваемости ртутью стоит на следующем месте за серебром. Очищенная механически и протравленная кислотами или другими реагентами поверхность медной пластинки легко смачивается ртутью и амальгамируется. Платина и палладий, полученные в условиях, исключающих наличие пленок адсорбированного кислорода, смачиваются ртутью легко. Однако на воздухе они пассивируются легче серебра и золота, и тогда смачивание их прекращается. Пленки окислов, образующихся на платине и палладии, неустойчивы и тонки. Они легко восстанавливаются даже молекулярным водородом, после чего можно достичь удовлетворительного смачивания этих металлов ртутью.

Железо, никель и другие неблагородные металлы непосредственно смачиваются ртутью лишь в исключительных случаях. Например, легко амальгамируется свежий излом металлов, полученный под слоем ртути. В обычных условиях даже тщательно механически очищенные поверхности этих металлов ртутью не смачиваются, так как на их поверх-

ности легко и чрезвычайно быстро образуются плотные окисные пленки. Так, на свежеччищенной поверхности железа при 20° первые грани решетки окислов начинают оформляться уже через 0,05 сек, а на поверхности пикеля — через 0,95 сек. Через 8 сек толщина окисной пленки на железе достигает $70 \cdot 10^{-8}$ см и железо становится совершенно пассивным к амальгамации. Таким образом, одним из неперемных условий смачивания металлов ртутью является безусловная физическая и химическая чистота их поверхности, т. е. полное отсутствие на них пленки окислов. Такое же пассивирующее действие может оказать загрязнение поверхности металла пленками жиров, смазочных масел и т. п.

Состав и состояние поверхности ртути имеют не менее важное значение для успешного смачивания металлов. И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова изучали влияние состава ртути на процесс амальгамации золота, серебра и платины [2]. Они установили, что ртуть, содержащая очень незначительные количества (порядка 0,1% и менее) золота, серебра или цинка, смачивает пластинки золота значительно быстрее, чем чистая ртуть. Это объясняется понижением поверхностного натяжения ртути при изменении ее состава. Улучшение смачивания было получено также и при отрицательной поляризации поверхности ртути при разности потенциалов до 1 в. При этом на ртути выделялся водород, который при соприкосновении ртути с поверхностью амальгамируемого металла восстанавливал окислы и тем активировал его поверхность.

Амальгамацию благородных металлов можно осуществить иным способом. Еще в начале XIX в. Берцелиус и Понтен указывали, что ртуть, содержащая натрий и аммоний, может амальгамировать многие благородные металлы [7]. Зеебек [6], Гей-Люссак и Тенар [7] дают указания по приготовлению и использованию натровой и аммонийной амальгам. Давно известно также свойство цинковой амальгамы в кислой среде смачивать ртутью даже окисленное с поверхности железо. Впервые амальгамация цинковой амальгамой в кислой среде была предложена в тридцатых годах XIX в. И. И. Варвинским, горным инженером, преподавателем Петербургского горного института [1]. Как в случае натровой амальгамы, так и в случае амальгамы цинка при взаимодействии металла с жидкой фазой химические реакции сопровождаются выделением атомарного водорода, активизирующего поверхность амальгамируемого металла. С помощью аммонийной амальгамы можно амальгамировать благородные металлы прямо на воздухе без участия воды или кислоты [7]. Входящая в состав амальгамы аммонийная группа разлагается с выделением водорода, который и активизирует поверхность металла.

В соответствии с запросом промышленности исследовалась амальгамация следующих металлов и сплавов: 1) пермалоя — сплава, состоящего из железа (около 50%) и никеля (около 50%); 2) ковара — сплава, состоящего из кобальта (примерно 18%), никеля (29%) и железа (53%); 3) сплава ЭИ-996, содержащего никель (98%) и бериллий (2%); 4) железа марки «армко»; 5) платины.

Свойства этих металлов, за исключением платины и железа, характеризующие их способность смачиваться ртутью, не нашли отражения в литературе.

При изучении процесса амальгамации железо-никелевых сплавов в основу экспериментальных исследований положены следующие сообщения.

По исследованиям Таммана и Ф. Арнтца [8, 3] и И. Н. Плаксина [1], распространение капли ртути по поверхности амальгамируемого металла происходит в две стадии: 1) смачивание поверхности металла ртутью, в результате чего капля ртути растекается по поверхности металла и ее форма из шарообразной превращается в чечевицеобразную;

2) проникновение ртути в глубь металла посредством диффузии и вследствие образования ртутью с амальгамируемым металлом интерметаллических соединений или твердых растворов. Оба эти процесса протекают во времени, причем первый значительно быстрее второго.

Амальгамация металла может быть осуществлена двумя путями. Первый — к моменту соприкосновения чистой ртути и амальгамируемого металла поверхность последнего должна быть абсолютно чистой и свободна от пленок окислов, что осуществляется предварительной физической и химической обработкой. Второй путь — применение жидкой фазы такого состава, чтобы поверхность смачиваемого металла очищалась от пленок окислов в момент его соприкосновения с ртутью за счет продуктов возникающих при этом химических реакций. Оба пути были проверены.

Смачивание металлов и сплавов ртутью

1. Подготовка поверхности металлических пластин и методика оценки смачиваемости. Смачиваемость ртутью изучалась на пластинках размером 1×1 см и толщиной 1,2 мм, приготовленных из указанных выше железо-никелевых сплавов. Для сравнения такие же пластинки были сделаны из металлов, хорошо смачиваемых ртутью, — из золота, серебра, палладия и меди.

Для изучения процесса смачивания применялся метод измерения краевых углов смачивания каплей ртути, положенной на поверхность металла. Краевой угол θ измерялся со стороны ртути и выражался через величину косинуса. Положительное значение $\cos \theta$ соответствовало наличию смачивания (угол θ острый), тогда как отрицательный знак $\cos \theta$ указывал на отсутствие смачивания (угол θ тупой). Полное смачивание соответствовало значению $\cos \theta = 1$, отсутствие смачивания $\cos \theta = -1$.

Для подготовки к опытам смачивания поверхность пластин шлифовалась и полировалась наждачной бумагой и окисью хрома ($1 \text{ } \mu$) на сукне. Возможные пленки жира снимались электролитическим обезжириванием [4, 5]. Пузырьки водорода, выделяющиеся при этом на поверхности пластинок, отщепляли пленки масел и жиров, которые в присутствии эмульгаторов (жидкого стекла, фосфорнокислого натрия), образуя мелкие капли, всплывали в виде пены. Водород одновременно отщеплял также пленки окислов и других загрязнений. После электролитического удаления жирных пленок пластинки в другом электролите (5% H_2SO_4 , 10% HCl) подвергались последовательно катодной и анодной поляризации для устранения наводороживания. После этого пластинки имели чистую поверхность.

Пластинки из золота, серебра и палладия готовились иначе. Они механически шлифовались, полировались, обезжиривались спиртом, эфиром и горячим раствором щелочи. После промывки водой травление золота и серебра осуществлялось 2,5%-ным раствором цианистого калия, а палладия — крепкой азотной кислотой. Подготовка поверхности меди к смачиванию ртутью заключалась в химическом травлении в течение нескольких секунд смесью крепкой серной и азотной кислот.

2. Смачивание ртутью пластин после контакта их поверхности с воздухом. Подготовленные к опытам смачивания ртутью пластинки предварительно выдерживались на воздухе, что благоприятствовало образованию на их поверхности пленок окислов. После этого пластинки последовательно помещались на предметный столик проекционной установки, на них выпускалась капля ртути, и через определенные интервалы времени (2, 5, 10, 15 мин от начала опыта) фиксировалась форма капель, краевой угол смачивания и определялся его косинус. Изменение косинуса краевого угла смачивания в этих опытах показано

на рис. 1. Для всех металлов и сплавов, кроме золота, практически не произошло смачивания ртутью вследствие образования на поверхности пластинок слоя окисных пленок. Незначительный эффект смачивания наблюдался у ковара, палладия, серебра и меди. Однако сцепление капля ртути с поверхностью этих пластинок слабое, и капли ртути, хотя несколько и деформировались, но легко стряхивались с пластинок и не оставляли следа на их поверхности. На золоте капля ртути мгновенно растекалась, прочно сцеплялась с поверхностью, образуя плотно приставшую амальгаму.

Из полученных результатов следует, что наиболее легко окисляются «армко» и легированный бериллием никель, несколько медленнее, но достаточно интенсивно — пермалой и ковар. Поэтому можно считать, что для всех испытанных сплавов и металлов даже непродолжительный контакт с воздухом перед амальгамацией противопоказан вследствие быстрого образования на их поверхности пленок окислов.

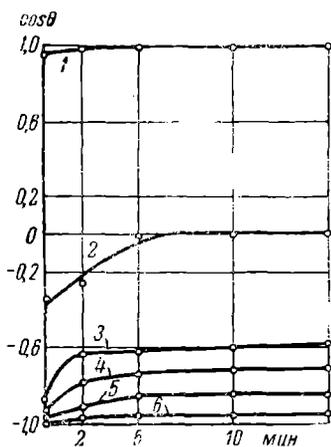


Рис. 1. Кинетика смачивания ртутью металлов после их окисления на воздухе:

1 — золота; 2 — ковара; 3 — серебра; 4 — меди; 5 — пермалой и 6 — сплава ЭИ-996

3. Смачивание ртутью пластин после восстановления их водородом. Второй серией опытов проверялась возможность освобождения поверх-

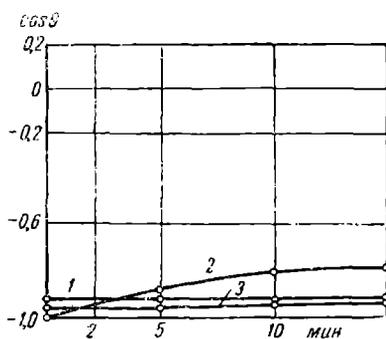
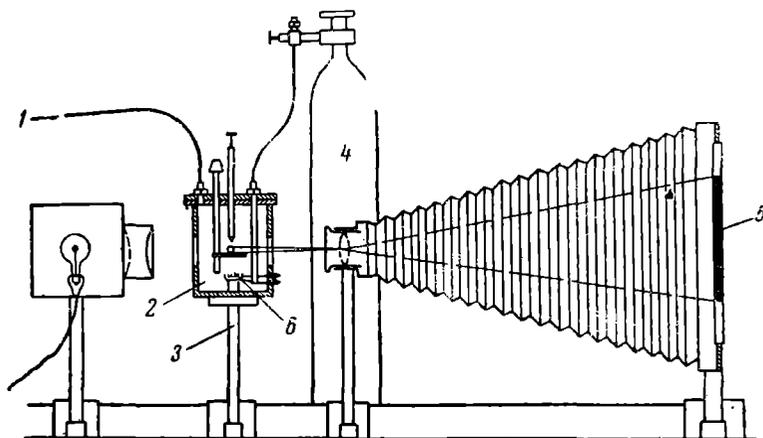


Рис. 2. Кинетика смачивания ртутью металлов, восстановленных в атмосфере водорода:

1 — ковар; 2 — сплава ЭИ-996; 3 — пермалой

ности сплавов на железо-никелевой основе от покрывающих окислов путем восстановления их в атмосфере водорода. Пластины, подвергнутые предварительно интенсивному окислению в пламени газовой горелки, закладывались в кварцевую трубку, которая, в свою очередь, помещалась в лабораторную трубчатую электрическую печь. В трубку непрерывно поступал водород, предварительно осушенный и очищенный от примесей. Металлические пластинки нагревались в струе водорода до 450—500° в течение 3 часов, после чего нагрев печи выключался и пластинки охлаждались до комнатной температуры в токе водорода. Охлажденные пластинки помещались на столик проекционной установки, и после выпуска капли ртути замерялись краевые углы. Несмотря на внешне полное восстановление окисленных пленок (синие цвета побежалости окисленной поверхности после восстановления исчезали), смачивания поверхности восстановленных пластинок ртутью не происходило (рис. 2). Сплав ковар, в естественном виде довольно заметно смачивавшийся ртутью, после окислительно-восстановительной обработки поверхности совершенно перестал смачиваться. По-видимому, хотя водород и восстанавливал имевшиеся на металлах окисные пленки, при контакте с воздухом поверхности пластинок мгновенно вновь покрывались окислами металлов. Во избежание такого вторич-

ного окисления был сконструирован реактор, в котором исследуемые образцы металлов могли подвергаться нагреванию, восстановлению водородом и последующему изучению смачиваемости их ртутью в атмосфере водорода (рис. 3). Реактор устанавливался на столик проек-



3. Проекционная установка для измерения краевых углов смачивания:

провод к вакуум-насосу; 2 — реактор; 3 — подвижный столик; 4 — баллон с водородом; 5 — проекционный экран; 6 — электронгреватель

ционной установки. Капли ртути освещались и проектирование на экран производилось через смотровые отверстия, защищенные прозрачной пластмассой. Окисные пленки в образцах металлов и сплавов восстанавливались при 500—600° водородом под давлением около 10 ат.

В этих условиях образец выдерживался 5 часа, затем нагревание прекращалось, образец охлаждался в атмосфере водорода и на него из пипетки выпускалась капля ртути. Как следует из результатов полученных замеров (рис. 4), ни один из взятых образцов сплава не был смочен ртутью. Исключением было лишь серебро, взятое в качестве эталона для сравнения. Все кривые изменения краевого угла во времени расположились в области практического отсутствия смачивания.

4. Смачивание ртутью поверхности металлических пластин под слоем кислоты после электролитического восстановления окисных пленок. Как показали исследования, обезжиренная и электролитически протравленная поверхность пластин после кратковременного контакта с воздухом оказалась пассивированной к смачиванию ртутью, видимо, вследствие быстрого образования окисных пленок. Чтобы избежать контакта и иметь возможность осуществить соприкосновение ртути с неокислившейся поверхностью исследуемых сплавов, пластинки после снятия окисных пленок и промывания не высушивались, а переносились на столик проекционной установки в кювете под слоем подкисленной воды. Из полученных кривых кинетики изменения косинусов краевых углов (рис. 5) видно, что для серебра, палладия и меди характерен

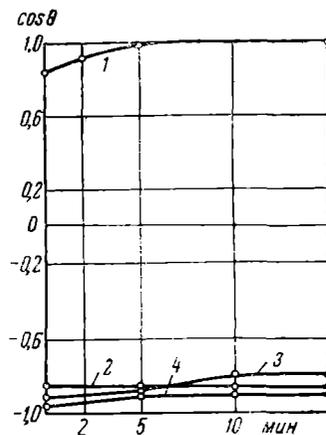


Рис. 4. Кинетика смачивания ртутью металлов, находящихся под давлением водорода в реакторе:

1 — серебра; 2 — перманоя; 3 — сплава ЭИ-996; 4 — кобальта и «армко»

быстрый подъем кривых в положительную область и достижение значений, соответствующих полному смачиванию через 3—5 мин. Визуально это подтверждается быстрым растеканием капли ртути по поверхности металлов.

Из железо-никелевых сплавов в области смачивания располагаются лишь кривые косинусы θ для пермалоя и ковара. Для них величина косинуса краевого угла принимает значение +0,7, что указывает на удовлетворительную смачиваемость этих сплавов ртутью.

Для сплава ЭИ-996 и «армко» кривые изменения краевых углов остались в области отрицательных значений $\cos \theta$, т. е. сплавы ртутью не смачивались. Однако характер деформирования капель ртути и непрерывно медленно возрастающий ход

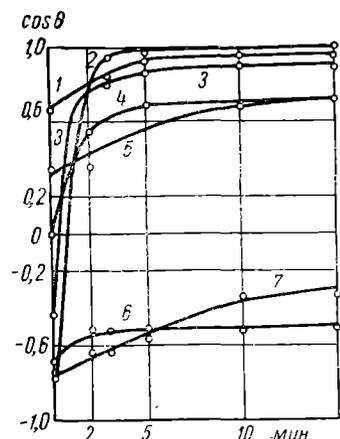


Рис. 5. Кинетика смачивания восстановленной поверхности металлов под слоем воды:

1 — палладия; 2 — серебра; 3 — меди; 4 — ковара; 5 — пермалоя; 6 — «армко»; 7 — сплава ЭИ-996

кривых позволяют предполагать возможность смачивания их поверхности ртутью через длительный промежуток времени.

Причина различий поведения испытанных железо-никелевых сплавов, совершенно идентично подготовленных к смачиванию ртутью, заключается, очевидно, в неодинаковой их химической активности по отношению к кислороду и соответственно в различии скоростей образования и прочности поверхностных окисных пленок.

Устойчивость палладиевых покрытий в ртути

Смачиваемость ртутью любого металла или сплава может быть достигнута после предварительного покрытия благородного металла тонкой пленкой благородного металла — золота, серебра или палладия. Однако практика показала, что очень часто такое покрытие оказывается неустойчи-

вым при длительном контакте со ртутью, и смачивание плакированного металла ртутью через некоторое время прекращается. В связи с этим было решено покрыть железо-никелевые сплавы палладием и проверить растворимость палладиевого покрытия в ртути.

О растворимости в ртути золота, серебра и платины имеется достаточно сведений. Растворимость палладия в ртути изучена мало. В литературе как отечественной, так и зарубежной почти нет указаний на его поведение при контакте с ртутью. Лишь А. К. Уббелоде указывает, что предварительное наводораживание палладия ускоряет процесс амальгамации [9]. При этом, по мнению автора, образуется сначала химическое соединение палладия и водорода состава $\text{PdH}_{0,6} \text{Hg}_4$, которое смачивается ртутью значительно легче, чем чистый палладий, и образует с ртутью соединение состава $\text{PdH}_{0,15} \text{Hg}_4$. В случае десорбции водорода амальгама палладия изменяется в цвете, становится темной-серой и состав ее выражается формулой $\text{PdH}_{0,15} \text{Hg}_4$.

В поставленных нами опытах исследовалось влияние температуры, среды, давления водорода и времени контакта ртути с палладием на его растворимость в ртути. Для проведения опытов был использован качающийся реактор. Ртуть заливалась в стеклянный стакан, который помещался внутри качающегося реактора, пластинка палладия закреплялась так, чтобы обеспечить ее контакт с ртутью, и реактор закрывался. Внутри реактора подавался воздух или водород под давлением 10 ат. Реактор или нагревался до 100°, или охлаждался до 0°.

Для перемешивания ртути реактору сообщалось колебательное движение с амплитудой 10 см и числом качаний в минуту 75. В этих условиях ртуть непрерывно омывала помещенную в нее пластинку палладия. Исследования проводились с пластинками металлического палладия и с пластинками пермалоя, покрытыми электролитически слоем палладия толщиной около 3μ. Количество растворенного палладия определяется химическим анализом ртути. Следует отметить одну особенность распределения палладия в ртути: обычно непосредственно на пластинке обнаруживался густой пастообразный слой с повышенным по сравнению с основной массой ртути содержанием палладия. Видимо, на пластинке образовывалась амальгама палладия. Растворимость палладия в ртути определялась по химическому анализу отфильтрованной ртути (см. таблицу).

Несмотря на некоторую неустойчивость и малые численные значения растворимости палладия в ртути, можно констатировать способность палладия растворяться в ртути. С повышением температуры и особенно в атмосфере водорода растворимость палладия заметно возрастает. Если оценивать переход палладия в ртуть (в виде амальгамы и истинного раствора) относительно веса первоначального электролитического покрытия на пластинках из пермалоя, то он возрастает с 4% от общего количества палладия при 0° до 81—85% при 80—106°. Такое резкое возрастание взаимодействия палладия с ртутью при повышении температуры объясняется интенсивным образованием амальгам палладия, образующих плотную оболочку непосредственно на пластинках. В жидкой фазе с повышением температуры количество растворенного палладия повышается незначительно. Сравнивая результаты, полученные в опытах с палладированными пластинками, с результатами опытов, проведенных с металлическим палладием, можно констатировать тот же порядок значений растворимости палладия в ртути при различном соотношении веса ртути к омываемой ею поверхности палладия. Это дает основание считать, что при 0° растворимость палладия в ртути равна примерно 0,002—0,004%, при 20°—0,01%, при 80°—0,017—0,030%, а при 100°—0,04—0,05%. Однако и такая незначительная растворимость делает ненадежным процесс смачивания железо-никелевых сплавов, покрытых слоем палладия. При достаточно длительном контакте с ртутью плакированных палладием сплавов палладиевое покрытие растворится в ртути и железо-никелевые сплавы перестанут смачиваться.

Растворимость палладия в ртути

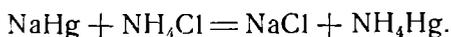
Среда	д во	л енне да, ат	Время,	Отношение веса ртути к смачиваемой площади, г/см ²	Растворимость палладия, % к количеству ртути	
Металлический палладий						
Воздух			25	0	35	0,004
			39	20	57	0,010
Водород			37	80	12	0,017
			32	106	32	0,036
Пермалой, покрытый слоем палладия ¹						
Воздух		—	42	0	10	0,004
		10	40	0	8	0,002
Водород		10	12	80	15	0,030
		10	40	106	8	0,045

¹ Растворимость палладия в этих опытах, % от веса начального покрытия: на воздухе 4,9; в водороде (сверху вниз) 4; 85,7; 81.

Смачивание металлов и сплавов амальгамами

Как известно, смачивание железо-никелевых сплавов ртутью легче всего осуществить применением амальгам. В первую очередь испытывались аммонийная, натровая и цинковая амальгамы.

Впервые аммонийная амальгама получена Берцелиусом и Понтом в 1805—1809 гг. из твердого карбоната аммония [7]. Позже аммонийную амальгаму стали получать электролизом насыщенных растворов хлористого или углекислого аммония или химическим путем, воздействуя при обыкновенной температуре насыщенным раствором хлористого аммония на ранее полученную амальгаму натрия



Амальгама аммония очень нестойка и быстро распадается



За счет выделяющихся водорода и аммиака объем амальгамы быстро увеличивается (до 5 раз по сравнению с объемом взятой ртути), и она превращается в рыхлую, пенистую малоподвижную массу. Но именно этому свойству непрерывного выделения атомарного водорода, активирующему поверхность металла, аммонийная амальгама и обязана своей способностью амальгамировать неблагородные металлы. По сообщению М. Кайэтэ, пластинка железа, никеля или другого металла встряхивалась в течение некоторого времени с амальгамой аммония [10]. При этом бурно выделялись водород и аммиак, амальгама уменьшалась в объеме и приобретала подвижность и вид ртути, а пластинка смачивалась и покрывалась ртутью.

В наших опытах получавшаяся электролизом амальгама аммония быстро разрушалась после выключения электрического тока. За время извлечения амальгамы из электролизера, ее легкой промывки и просушки амальгама превращалась в металлическую ртуть. Добиться некоторого смачивания металлических пластин удавалось лишь в том случае, когда амальгама извлекалась из электролизера без перерыва электрического тока и лишь слегка просушивалась фильтровальной бумагой. Такая неустойчивость аммонийной амальгамы заставила отказаться от дальнейшего ее изучения как материала для смачивания ртутию железо-никелевых сплавов.

Амальгама натрия может получаться как путем непосредственного растворения небольших порций металлического натрия в ртути, так и электролизом насыщенных растворов углекислого или хлористого натрия. Получающиеся при этом амальгамы натрия не имеют определенного состава, свойства их различны. Так, амальгамы с содержанием натрия 0,8% жидкие, с 1% — обладают значительной вязкостью, а при содержании натрия 1,5% и выше — твердые. Химическое соединение NaHg_4 содержит 2,8% натрия и имеет кристаллическую структуру и значительную твердость. Основным свойством амальгамы натрия любого состава является ее энергичное взаимодействие с водой



Выделяющийся при этом атомарный водород является хорошим восстановителем и используется для активирования поверхности неблагородных металлов.

В наших исследованиях амальгама натрия готовилась электролитическим путем: получалась рыхлая, тестообразная и малоподвижная амальгама. Она слегка промывалась, высушивалась спиртом и фильтровальной бумагой. Амальгамация пластинок металлов осуществлялась в кювете с водой. При нанесении амальгамы на поверхность

сплава сразу началось выделение пузырьков водорода, но полного смачивания поверхности пластин ртутью не наблюдалось. Оставленная на несколько часов капля амальгамы немного растекалась и изменяла свою форму, но легко удалялась с поверхности пластинок, не оставляя на них заметных следов. Поэтому оказалось более целесообразным для амальгамации пластинок железо-никелевых сплавов испытать амальгамы цинка в кислой среде.

По приводимым в литературе данным физико-химических исследований, амальгамы цинка не представляют определенных химических соединений цинка и ртути — на диаграмме системы $Zn-Hg$ констатируются лишь зоны твердых растворов и смешанных кристаллов. Растворимость цинка в ртути при 0° равна $1,63\%$, а при 99° доходит до $4,73\%$. В зависимости от количества растворенного цинка изменяется вязкость амальгамы. Цинковая амальгама имеет жидкую консистенцию при атомном соотношении $Hg:Zn > 8:1$ и становится твердой при отношении $2:1$ [11]. Основным свойством цинковой амальгамы является ее способность в кислой среде амальгамировать неблагородные металлы за счет действия водорода, выделяющегося при растворении цинка в кислоте. Далее за счет активированной адсорбции должно происходить восстановление окислов атомарным водородом.

Для приготовления цинковой амальгамы необходимое по весу количество гранулированного цинка (примерно 1% от веса ртути) обрабатывалось разбавленной серной кислотой для освобождения от окисной пленки, промывалось водой и высушивалось. Затем цинковые пластинки погружались в тигель с ртутью и ртуть нагревалась при помешивании на обычной электрической плитке в течение 10 мин. За это время цинк весь растворялся в ртути, образуя жидкую подвижную амальгаму. Исследуемые пластинки очищались описанным выше электролитическим способом и погружались в раствор серной кислоты, а на их поверхность наносились капли цинковой амальгамы. Смачивание всех испытанных сплавов происходило мгновенно, и значение косинусов краевых углов смачивания также получалось близким к $+1$. Поэтому для подготовленных таким способом пластинок оказалось невозможным построение кинетических кривых смачивания. Чтобы несколько замедлить процесс смачивания для дальнейших опытов, пластинки для окисления их поверхности подвергались предварительно длительному контакту с воздухом. Процесс смачивания окисленных поверхностей цинковой амальгамой протекал успешно. Изменение краевых углов происходило медленнее и могло быть зафиксировано (рис. 6).

Таким образом, в результате проведенной работы было показано, что амальгамацию железо-никелевых сплавов обычными методами осуществить нельзя вследствие отсутствия смачивания ртутью поверхности этим сплавом. Смачиванию препятствует мгновенно образующаяся на поверхности пленка окислов металлов. Удаление этой пленки путем предварительного восстановления окислов водородом оказалось неэффективным вследствие мгновенного обратного окисления поверхности после прекращения тока воздуха. И даже осуществление контакта ртути с восстановленной поверхностью в атмосфере водорода

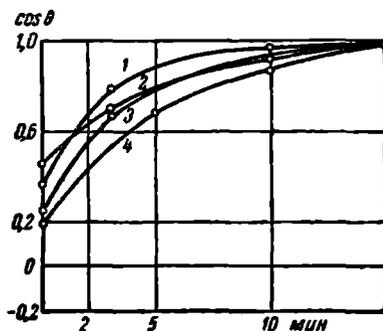


Рис. 6. Кинетика смачивания железо-никелевых сплавов цинковой амальгамой:
 -- пермаллой; 2 — ковара; 3 — «армко»;
 4 — сплав ЭИ-996

в большинстве случаев не обеспечивает надежного смачивания поверхности металла.

Наиболее надежным способом амальгамации железо-никелевые сплавы различного состава является воздействие на них цинковой амальгамы в кислой среде, так как в этом случае активация поверхности сплава происходит одновременно с контактом ртути. Такое осуществление процесса в кислой среде исключает сохранение окислов на поверхности металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н. *Металлургия благородных металлов*. Металлургиздат, 1958 стр. 46—50, 109—118.
 2. Плаксин И. Н., Кожухова М. А. Изменение краевого угла смачивания ртути в системе золото—серебро, в зависимости от состава твердой и жидкой фазы Сб. научно-исслед. работ. Главзолото, 1937.
 3. Адам Н. К. *Физика и химия поверхностей*. Гостеоиздат, 1947. •
 4. Баймаков Ю. В. *Электролиз в металлургии*. Металлургиздат, 1939.
 5. Лайнер В. И. *Электролитическая полировка и травление металлов*. Машгиз, 1947.
 6. Seebeck T. I. *Gehlen's Journ.*, 1805, N 5, p. 482; *Ann. Chem. Physik*, 1806 N 66, p. 191.
 7. Berzelius J. J., Pontin. *Ann. Physik*, 1810, N 36, S. 260.
 8. Tamman G., Arntz F. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1930, N 45, S. 199.
 9. Ubbelohde A. K. *J. Chem. Soc.*, 1950, N 4, p. 1143.
 10. Caillietet M. L. *Compt. rend. Acad.* 1857, 15 Juin.
 11. Mellor J. W. *Inorganic and theoretical chemistry*. V 4, 1946, S. 1038.
-

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА ПОКАЗАНИЯ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА)

Н. И. Ягн, Ф. Т. Бумажнов, В. Г. Соколова

Металл-оксидные электроды применяются для определения величины рН растворов в различных технологических процессах, но механизм их действия до настоящего времени изучен недостаточно.

Чаще всего применяется сурьмяный электрод. Как показало испытание в буферных растворах, этот электрод независимо от формы и метода изготовления является обратимым по отношению к ионам водорода [1, 6]. Исследуя окислы, образующиеся на поверхности сурьмяного электрода, помещенного в водный раствор, И. Уоккад пришел к выводу [6], что вначале на поверхности металла образуется достаточно устойчивая пленка из трехоксида сурьмы. Этот окисел в присутствии кислорода и воды может переходить в четырехокись и затем пятиокись. Четырех- и пятивалентная сурьма может быть восстановлена металлом электрода опять до трехвалентного состояния. Таким образом, на поверхности сурьмяного электрода протекает два взаимно противоположных процесса: образования окислов низшей и высшей валентности. Различие значений стандартного потенциала сурьмяного электрода И. Уоккад объясняет тем, что измеренные различными исследователями потенциалы соответствовали псевдоравновесному состоянию. По наблюдению И. Уоккада, потенциал сурьмяного электрода, находившийся в буферных растворах, в течение всего времени испытания непрерывно изменяется.

Поверхность сурьмяного электрода, по нашим данным, покрывается пленкой различного вида в зависимости от величины рН буферного раствора. Так, при погружении электрода в растворы с $\text{pH} < 4$ сурьмяный электрод покрывается черным рыхлым налетом. При этом особенно мощный слой образуется в присутствии кислорода.

В щелочной среде пленка на сурьмяном электроде приобретает светло-серый, почти белый цвет и становится слегка шероховатой. На рис. 1 приведены два сурьмяных электрода после работы одного из них в кислоте, другого — в щелочной среде. Под микроскопом белая пленка

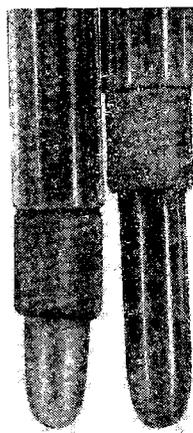
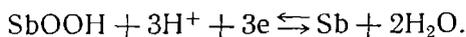


Рис. 1. Сурьмяный электрод после 48-часовой работы в щелочной а и кислоте б средах

(щелочная среда) обнаруживает ясно выраженную кристаллическую структуру. Черная пленка (кислая среда) не представляется явно кристаллической (рис. 2) Темные частицы, обнаруженные под микроскопом в пленке, представляют собой, вероятно, очень мелкие кристаллики или частицы стеклообразной темно-серой сурьмы, образующейся благодаря реакции гидрата антимонита с ионами водорода, т. е. электродной реакции в кислой среде [1, 3]



Белый цвет и кристаллическая форма пленки после работы электрода в щелочной среде указывают на окисный характер пленки (трехокись и пятиокись сурьмы кристаллизуются в октаэдрической форме [3]).

Образование таких пленок сопровождается некоторым падением потенциала электрода. В кислой среде потенциал изменяется на 40 мв. за трое суток. Чем массивнее этот черный рыхлый слой, тем неустойчивее становится потенциал электрода. В щелочной среде падение потенциала сурьмяного электрода 15 мв в течение трех суток.

Для более полного исследования подобных металл-окисных электродов нами испытаны аналогичные по устройству электроды, изготовленные из мышьяка, сурьмы и висмута, т. е. из металлов всей главной подгруппы группы V периодической системы Д. И. Менделеева. Чтобы установить зависимость потенциалов электродов от характера пленок, мы пытались искусственно нанести окисную пленку на поверхность электродов. Предварительно электроды подвергались определенной обработке: 1) погружались на сутки в 0,1N раствор щелочи, 3-процентный раствор перекиси водорода и в 0,1N раствор азотной кислоты; 2) во время испытания через буферные растворы пропускались водород, воздух и кислород; 3) рабочая

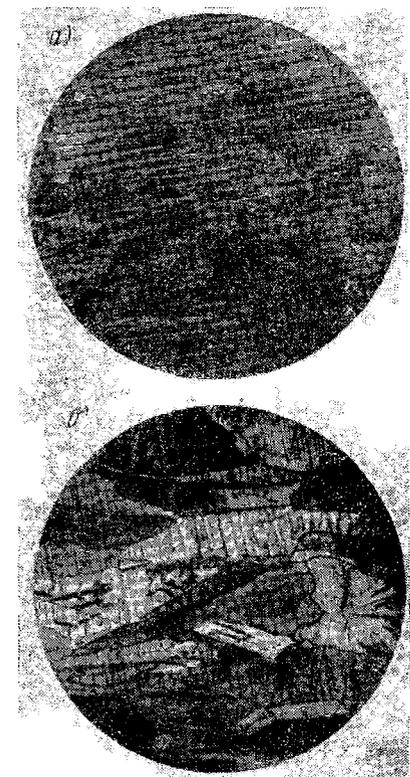
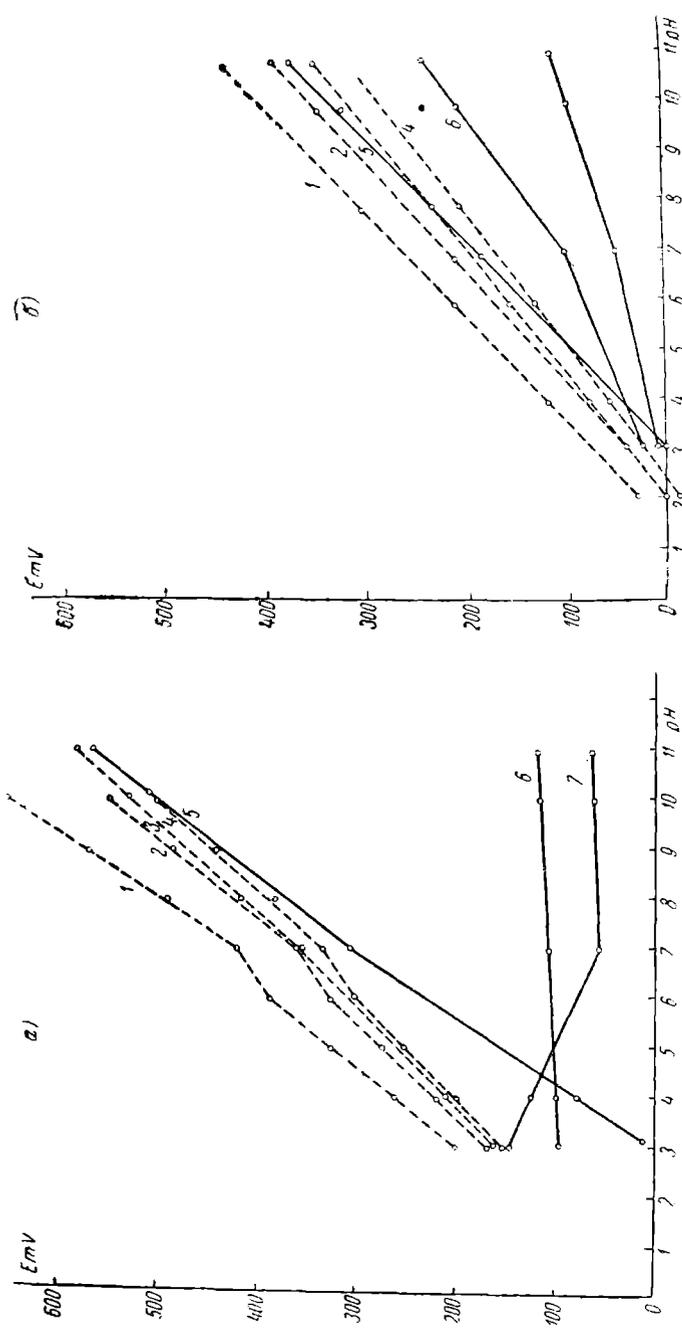


Рис. 2. Окисные пленки на сурьмяных электродах после работы:
а — в кислой среде; б — в щелочной среде

поверхность электродов предварительно зачищалась.

Мышьяковый электрод подвергался только двум последним обработкам, так как при погружении в щелочь, перекись водорода и азотную кислоту электрод заметно растворялся и давал весьма неустойчивые показания.

Электроды, обработанные такими способами, помещались при перемешивании в буферные растворы с определенным значением рН. Их потенциалы измерялись относительно насыщенного каломельного электрода (см. таблицу и рис. 3, 4).



3. Зависимость показаний сурьмяного *a* и висмутового электродов от величины pH раствора

Необработанный электрод:

- 1 — через раствор пропускается водород; 2 — водород не пропускается;
- 3 — пропускается воздух; 4 — пропускается кислород.
- Обработанный электрод: 5 — 0,1-процентным раствором едкого натра; 6 — 3-процентным раствором перекиси водорода; 7 — 0,1-процентным раствором азотной кислоты

Влияние зачистки поверхности электрода на величину потенциала в кислой и щелочной средах

Обработка электр:	Потенциал электрода, в					
	мышьякового		сурьмяного		висмутового	
	pH = 3,2	pH = 11,5	pH = 3,2	pH = 11,5	pH = 3,2	pH = 11,5
Зачищен	0,098	0,488	0,187	0,611	0,065	0,358
Не зачищен	0,075	0,443	0,149	0,547	0,037	0,322

Зависимость величины потенциала металл-оксидных электродов от концентрации ионов водорода в растворе свидетельствует о наличии окисных соединений на их поверхности. Образование этих соединений может протекать различным образом. Для выявления характера электродных реакций были сопоставлены экспериментально установленные величины потенциалов, измеренные в буферных растворах при pH=7, с полученным термодинамическим расчетом для ряда возможных химических реакций. В зависимости от условий эксперимента для необработанных электродов измеренные потенциалы колебались в пределах: для мышьякового электрода 220—310 в; для сурьмяного 340—445 в; для висмутового¹ 170—250 в.

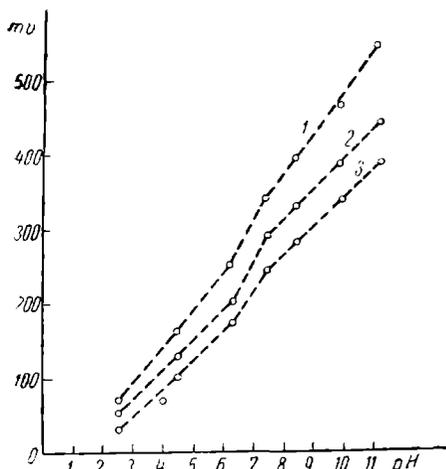


Рис. 4. Зависимость показаний мышьякового электрода от величины pH раствора необработанный электрод:

1 — через раствор пропускается водород;
2 — пропускается воздух; 3 — пропускается кислород

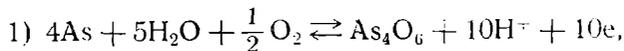
Термодинамический расчет возможных величин потенциалов при образовании одних и тех же соединений за счет различных электродных реакций производился по известному уравнению [4]

$$E_0 = - \frac{\sum \Delta Z_0}{23060n}$$

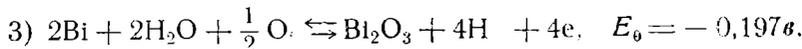
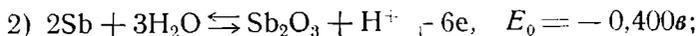
где ΔZ_0 — изобарный потенциал, величина которого берется по У Латимеру [5];

n — число грамм-эквивалентов.

Как показывает расчет, при участии в реакции кислорода потенциал электродов оказывается более отрицательным, чем в реакции без кислорода. Из сопоставления расчетных данных с экспериментальными следует, что для разных электродов наиболее вероятны различные механизмы реакций окисления:

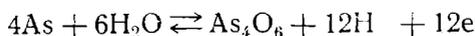


$E_0 = -0,285в$ (относительно насыщенного каломельного электрода)



За исключением подвергнутых предварительной обработке H_2O_2 и HNO_3 .

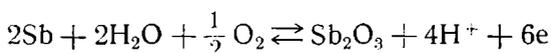
Все три схемы электродных реакций возможны в буферных растворах со значением pH около 7. Другие возможные реакции дают расчетные величины потенциалов, значительно отличающиеся от экспериментально найденных. Так, например, для реакции окисления мышьяка без участия кислорода



расчетная величина потенциала (относительно насыщенного каломельного электрода) получается равной 0,484 в; для висмута



расчетный потенциал равен 0,621 в; сурьмы с участием кислорода



потенциал составляет 0,139 в и т. д.

Как уже было указано, величины потенциалов всех испытуемых электродов при одних и тех же значениях pH зависят от условий их предварительной обработки, причем чем более сильному окислительному воздействию подвергнулся электрод, тем ниже величина его потенциала.

После обработки такими сильными окислителями, как H_2O_2 и HNO_3 , потенциал сурьмяного электрода остается практически постоянным при любых значениях pH, т. е. электрод в данном случае не обратим по отношению к ионам водсрода. Весьма незначительно после аналогичной обработки изменяются и потенциалы висмутового электрода в зависимости от pH.

Во всех остальных случаях сохраняется линейная зависимость между величиной потенциала электрода и значением pH раствора, т. е. испытанные электроды могут успешно применяться для измерения pH. Однако изменение величины потенциала в зависимости от условий предварительной подготовки электрода делает строго необходимым проведение его градуировки в условиях, аналогичных его практическому применению.

ВЫВОДЫ

1. Окисление поверхности мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов вызывает уменьшение их потенциалов. В зависимости от кислотности или щелочности среды и условий окисления характер образующихся пленок различен.

2. Для трех испытанных электродов наиболее вероятны разные механизмы окисления: для мышьякового и висмутового электродов — реакции с участием кислорода, для сурьмяного электрода — без участия кислорода. Константированное понижение рассчитанных величин потенциала во всех случаях больше для реакций с участием кислорода.

3. Изменение условий образования оксидных пленок при одинаковых значениях pH растворов вызывает значительное изменение потенциалов электродов, сохраняя линейную зависимость между величинами

ной их потенциала и значением рН. Это делает возможным применен сурьмяного и висмутового электродов для определения кислотной и щелочной среды в широком диапазоне рН (от 2 до 12).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ягн Н. И. О механизме действия металл-оксидных электродов. Зап. ЛИ 1956, т. XXXII, вып. III, стр. 183.
 2. Бриттон Х. Водородные ионы. Химтеоретиздат, 1936.
 3. Ормант Б. Ф. Структура неорганических веществ. Гостехиздат, 1950.
 4. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1949.
 5. Латимер У. Окислительное состояние элементов и их потенциалы. Изд иностр. лит., 1954.
 6. Wokkad. J. Chem. Soc., 1950, Ockt.
-

ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$

В. Ф. Смачная

Наилучшими по огнеупорной устойчивости являются массы, состоящие из окислов, образующих твердые растворы. Отсутствие эвтектик, обуславливающих преждевременное размягчение и деформацию при сравнительно низких температурах, делает твердые растворы окислов ценным высокоогнеупорным материалом. С этой точки зрения значительный интерес представляют области твердых растворов в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$, характеризующиеся высокими температурами плавления. О существовании тройных твердых растворов в этой системе заставляло предполагать наличие областей твердых растворов в двойных системах $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$.

Предположение о существовании твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$ было высказано Ц. Доелтером еще в 1918 г. [5], а в 1933 г. Н. А. Жирнова доказала образование в этой системе твердых растворов со стороны ZrO_2 с предельной концентрацией в них примерно до 10 мол. % SiO_2 [1]. Эти выводы были подтверждены О. Геллером и С. Ландом [6], Г. Кларком и Д. Рейнойтисом [7] с указанием пределов распространения SiO_2 не более 10 вес. %.

С другой стороны, методами микроскопического и рентгенографического исследований было констатировано существование фазы с непрерывно меняющимися показателями преломления и параметрами кристаллической решетки [2]. Эта фаза переменного состава представляет твердый раствор двуокиси циркония в окиси хрома с предельной концентрацией до 40 мол. % ZrO_2 .

Принимая во внимание установленное существование твердых растворов в двух двойных системах, ограничивающих площадь концентрационного треугольника тройной системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$, при построении диаграммы проекции поверхности ликвидуса этой системы были ориентировочно намечены предположительные области образования твердых растворов [3].

Выявление границ распространения твердых растворов производилось методами термического, химического, микроскопического и рентгенографического анализов.

Термический анализ сводился к определению температур плавления тройных смесей из Cr_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 . Исследуемые образцы, изготовленные в виде конусов, плавилась при помощи кислородно-ацетиленового пламени. Температуры плавления измерялись оптическим пирометром. Метод определения температур плавления и условия плавки конусов те же, что и в ранее проведенных исследованиях двойных [2, 4] и тройной [3] систем.

Химический анализ двуокиси циркония и окиси кремния производился из одной навески, а окиси хрома — из отдельной. Разложение сплавов достигалось сплавлением с перекисью натрия в никелевых тиглях. Окись хрома переходила в расплав в виде растворимого хромата натрия, который определялся титрованием иодометрическим способом.

Для определения ZrO_2 и SiO_2 серноокислый раствор выпаривался до паров серной кислоты. Осадок SiO_2 отфильтровывался, прокаливался и взвешивался. Затем выпаривался со смесью серной и плавиковой кислот и вновь прокаливался и взвешивался. Потеря в весе показывала содержание SiO_2 . Остаток сплавлялся с $KHSO_4$ и присоединялся к общему фильтрату. Из серноокислого раствора, свободного от SiO_2 , двуокись циркония выделялась в виде гидрата путем двукратного переосаждения аммиаком. Осадок прокаливался и взвешивался в виде ZrO_2 .

Фазовый состав и структура кристаллических фаз устанавливались микроскопическим и рентгенографическим методами.

Микроскопическое изучение производилось в проходящем свете иммерсионным методом и в отраженном свете — исследованием полированных шлифов.

Рентгенографическое исследование сплавленных образцов, выполненное М. С. Белецким, осуществлялось методом Дебая. Съемка производилась в фильтрованном медном излучении. Для повышения разрешающей способности использовались камеры ВРС с диаметром барабана 143,25 мм. С целью улучшения резкости интерференционных максимумов (уменьшения их ширины, зависящей от инструментальных условий) размеры щелей в камере выбирались узкие.

Для выяснения пределов распространения твердых растворов в системе $Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ было исследовано две группы тройных смесей, расположенных в областях, богатых двуокисью циркония и окисью хрома.

Исходными материалами для приготовления смесей служили химически чистые двуокись циркония, окись хрома и кремнезем. Каждый окисел истирался в агатовой ступке и просеивался через сито 200 меш. Полученный материал прокаливался в муфеле при 1000° . Для проверки чистоты исходных материалов произведен химический анализ прокаленных окислов:

	VO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	ZrO_2
ZrO_2	—	0,07	0,042	—	99,89
Cr_2O_3	0,03	—	—	99,97	—
SiO_2	99,85	0,15	—	—	—

Навески исходных веществ тщательно перемешивались встряхиванием в бюксе и длительным растиранием в агатовой ступке, что гарантировало получение достаточно однородных смесей. Из смесей готовились образцы в виде конусов на бакелитовом растворе. Конусы высушивались вначале на воздухе в течение суток, затем в сушильном шкафу 8 часов и прокаливались при 1200° для большей механической прочности.

Исследование твердых растворов со стороны ZrO_2 . Для изучения тройных твердых растворов в области с высоким содержанием двуокиси циркония исследовано девять тройных смесей. Четыре смеси содержали по 3 мол. % Cr_2O_3 и 97 мол. % ZrO_2+SiO_2 в переменных количествах. Три смеси содержали по 5 мол. % Cr_2O_3 и 95 мол. % ZrO_2+SiO_2 в переменных количествах. Две смеси имели более высокое содержание Cr_2O_3 . Состав сплавленных образцов проверялся химическим анализом.

Рентгенографическое исследование циркониевых образцов 1, 2 и 3 (см. таблицу), содержащих 3% окиси хрома и различные количества кремнезема, показало наличие одной фазы, представляющей твердый раствор на основе двуокиси циркония. Растворителем в этой системе является двуокись циркония моноклинной модификации, тогда как



Рис. 1. Рентгенограмма сплава 2

в качестве исходного вещества взята кубическая ZrO_2 . На рентгенограмме сплава 2 (рис. 1) видны резкие интерференционные максимумы двуокиси циркония моноклинной модификации, расположенные под

Характеристика исследуемых смесей

Номер смеси	Состав смеси, мол.			Температура плавления смесей, °C
	ZrO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	
Со стороны ZrO ₂				
1	95	2	3	2600
2	90	7	3	2550
3	88	9	3	2540
4	85	12	3	2525
5	92	3	5	2560
6	90	5	5	2520
7	88	7	5	2480
8	92	2	6	2500
9	90	3	7	2490
Со стороны Cr ₂ O ₃				
10	10	87	3	2075
11	15	82	3	2065
12	20	77	3	2050
13	25	72	3	2025
14	30	67	3	2000
15	35	62	3	1980
16	10	85	5	2065
17	15	80	5	2055
18	20	75	-	2045
19	25	70	-	2020

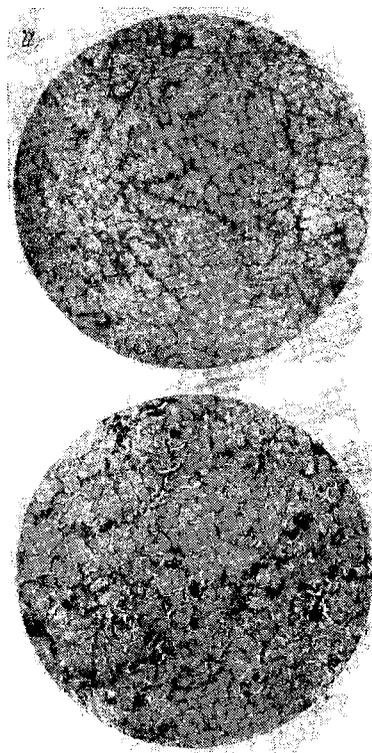


Рис. 2. Микрофотографии сплавов, богатых двуокисью циркония.
а — сплав 2; б — сплав 4×32

близкими углами, и весьма размытые максимумы и сильный фон — под большими углами, что свидетельствует об образовании твердых растворов внедрения.

В итоге, проведенное рентгенографическое исследование сплавов, богатых двуокисью циркония, позволило выявить гомогенную область, являющуюся тройным твердым раствором SiO₂ и Cr₂O₃ в ZrO₂.

Микроскопический анализ подтверждает результаты рентгенографического исследования. Сплавы с 3% окиси хрома, содержащие до 9% кремнезема (смеси 1, 2 и 3), а также сплавы с 5% окиси хрома, со-

держашие до 5% кремнезема (смеси 5 и 6), в отраженном свете представляют собой однородную кристаллическую фазу в виде светло-серых зерен изометрической формы. В иммерсионных препаратах видны мелкие, ярко поляризующие зерна с высоким светопреломлением (около 2,18).

В остальных сплавах, помимо основной фазы — двуокиси циркония, наблюдаются также выделения окиси хрома и стекла. Количество их возрастает по мере обеднения сплавов двуокисью циркония.

Сплав 2 характеризует границу области твердого раствора, на микрофотографии сплава 4 ясно наблюдается неоднородность фазового состава (рис. 2).

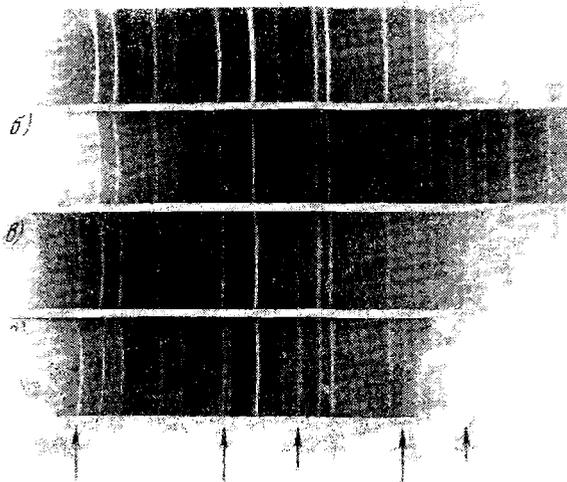


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов, богатых окисью хрома.
 хрома; б — сплав 10; а — сплав 13;
 сплав 14

Исследование твердых растворов со стороны Cr_2O_3 . Пределы распространения твердых растворов исследовались по двум сечениям, параллельным стороне $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$.

Сечение с 3 мол. % SiO_2 . По этому сечению изучено шесть тройных смесей, содержащих по 3 мол. % SiO_2 и 97 мол. % $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ в переменных количествах (см. таблицу).

Рентгенографическое изучение сплава смеси 10 показало, что в исследуемом образце присутствует только одна фаза, которая структурно совпадает с окисью хрома. Параметры ее кристаллической решетки несколько больше, чем у чистой окиси хрома, что свидетельствует о наличии дополнительных элементов. Из сопоставления рентгенограммы чистой окиси хрома (рис. 3) с рентгенограммой сплава 10 можно видеть, что некоторые интерференционные максимумы окиси хрома резко ослабевают в сплаве 10. Это свидетельствует об образовании твердого раствора, в котором растворителем является окись хрома.

С увеличением содержания двуокиси циркония на рентгенограммах сплавов 13 и 14 появляются и усиливаются интерференционные максимумы от второй фазы (отмечены стрелками). Следовательно, область гомогенности не превышает 25 мол. % ZrO_2 .

Сплавы 10, 11 и 12 состоят из зеленых анизотропных зерен с постепенно меняющимся показателем преломления от 2,39 (сплав 10) до

2,28 (сплав 12). В полированных шлифах можно видеть хорошо образованные ромбоэдры и отчетливые скелетные формы.

В сплавах 13, 14 и 15 наряду с хорошо образованной основной кристаллической фазой, имеющей показатель преломления 2,28, наблюдается вторая фаза серого цвета (в отраженном свете) с низким рельефом. Эта серая фаза в иммерсионных препаратах состоит из мельчайших поляризующих зерен двуокиси циркония.

Сечение с 5 мол. % SiO₂. По этому сечению изучены четыре тройные смеси, содержащие по 5 мол. % SiO₂ и 95 мол. % Cr₂O₃+ZrO₂ в переменных количествах (см. таблицу).

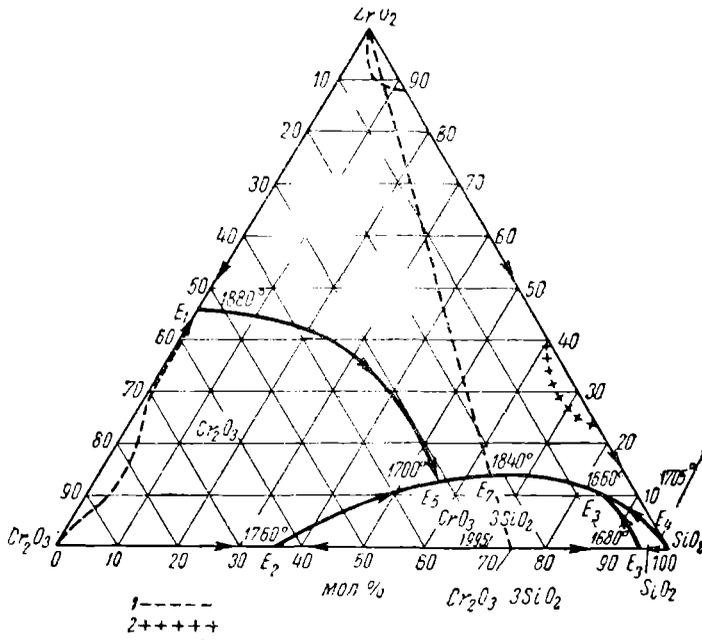


Рис. 4. Диаграммы равновесия системы Cr₂O₃—ZrO₂—SiO₂:
1 — граница твердых растворов; 2 — область ликвации; E₁—E₇ — эвтектические точки

Первичной фазой кристаллизации этого сечения является окись хрома со светопреломлением 2,5. В полированных шлифах окись хрома наблюдается в виде дендритов, ромбоэдров, пластинок. Вторая фаза представлена светло-серой массой, расположенной в виде дендритов в стекле. По мере увеличения содержания двуокиси циркония в сплавах количество второй фазы возрастает.

На рис. 4 пунктиром показаны установленные границы распространения тройных твердых растворов.

ВЫВОДЫ

В системе Cr₂O₃=ZrO₂—SiO₂ образуются тройные твердые растворы: 1) со стороны ZrO₂ с предельной концентрацией в нем Cr₂O₃ не выше 5 мол. % и SiO₂ не выше 10 мол. %; 2) со стороны Cr₂O₃ с предельной концентрацией в нем ZrO₂, не превосходящей 25 мол. % и SiO₂ не выше 3 мол. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жирнова Н. А. Диаграмма плавности системы ZrO_2-SiO_2 . Журн. общей хим., 1935, т. IV, вып. 10.
 2. Смачная В. Ф., Сальдау П. Я. Физико-химическое исследование двойной системы Cr_2O_3-MgO . Зап. ЛГИ, 1950, т. XXIV.
 3. Смачная В. Ф. Физико-химическое исследование системы $Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2$. Изв. вузов. Черная металлургия, 1962, № 11.
 4. Смачная В. Ф., Сальдау П. Я. Физико-химическое исследование системы $Cr_2O_3-SiO_2$. Зап. ЛГИ, 1956, т. XXXII, вып. 3.
 5. Doelter C. Naturwissenschaft, 1918, N 6.
 6. Geller R. E., Land S. M. J. Am. Cer. Soc., 1949, N 32 (12 part. II), p. 157.
 7. Clark G. L., Reynoldis D. H. Ind. Eng. chem., 1937, N 29 (6), p. 711.
-

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ПРОВЕРКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ

М. Г. Татарская

Результаты измерения поверхностного натяжения одних и тех же растворов, полученные различными исследователями, часто отличаются один от другого. Несмотря на то, что эти различия невелики, в ряде случаев они имеют существенное значение. Поэтому целесообразно иметь метод проверки экспериментальных данных определения поверхностного натяжения σ .

Для чистых неполярных жидкостей метод расчета σ предложен Г. С. Роскиным [1], для растворов — К. Ф. Белоглазовым [2].

Настоящая работа предпринята с целью проверки справедливости последнего метода.

Уравнение свободной поверхностной энергии растворов при отсутствии адсорбции, выведенное К. Ф. Белоглазовым, имеет вид

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \frac{S_2}{S_1} \frac{N\sigma_2}{1-N}}{1 + \frac{S_2}{S_1} \frac{N}{1-N}},$$

где σ_1 и σ_2 — удельные поверхностные энергии раствора и его составляющих;

S_1 и S_2 — молярные площади компонентов раствора;

N — молярная доля второго компонента.

Решая основное уравнение относительно $\frac{S_2}{S_1}$ получим

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma - \sigma_2} \frac{1-N}{N} = z.$$

При отсутствии адсорбции (концентрация веществ в поверхностном слое и в растворе одинакова) отношение молярных площадей с концентрацией не изменяется и $\frac{S_2}{S_1} = z = \text{const}$. Таким образом, постоянство величины z , легко вычисляемой по данным опыта, подтверждает справедливость полученных значений σ раствора (при условии справедливости σ исходных веществ).

К. Ф. Белоглазов привел ряд примеров, иллюстрирующих постоянство z при изменении концентрации раствора. Ошибки отдельных измерений подчеркиваются значениями z , отклоняющимися от постоянной величины.

По К. Ф. Белоглазову, при адсорбции одного из компонентов в поверхностном слое или изменении молекулярного состояния компонентов (ассоциация или диссоциация) отношение молярных площадей из-

меняется с изменением концентрации раствора. В подобных случаях точность опытных данных может быть доказана плавным изменением z с изменением N . Признаком плавности может служить отсутствие изменения знака разности между последующим и предыдущим значением z .

Рассмотрим примеры определений поверхностного натяжения растворов полярного вещества в аполлярном растворителе, т. е. систем, в которых должно наблюдаться изменение величины z с концентрацией (рис. 1). Такое изменение доказывает не только справедливость полученных данных, но и наличие адсорбции одного из компонентов в по-

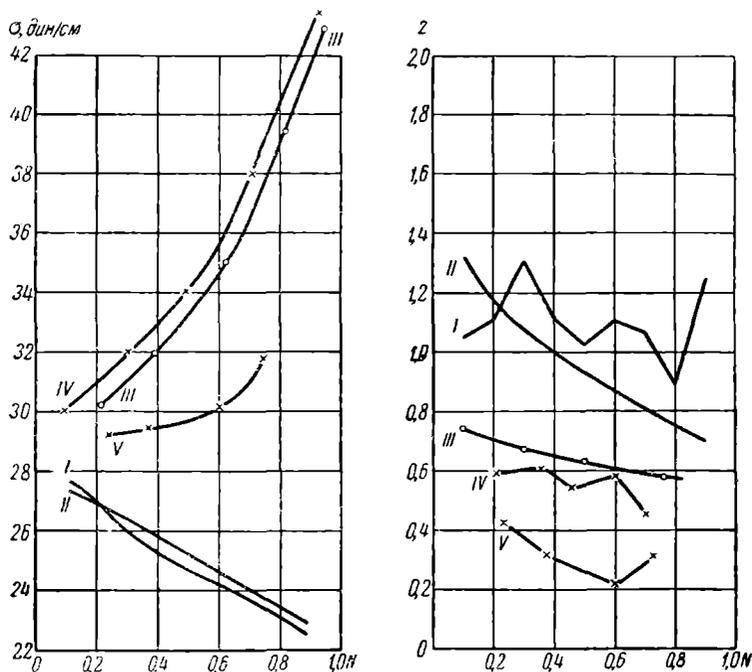


Рис. 1. Значения σ и z для растворов этилового спирта в бензоле (по данным: I — Старобинца [3]; II — Моргана и Скарлетта [5]), нитробензола в бензоле (по данным: III — Гаммика [6]; IV — Сегдена [7]) и нитрометана в бензоле (по данным: V — Гаммика)

верхностном слое (так как степень ассоциации полярного вещества при изменении его концентрации в аполлярном растворителе не изменяется).

Как видно из рис. 1, расхождения в значениях σ , полученных различными исследователями для одних и тех же растворов, невелики, причем во всех случаях наблюдаются плавные изменения поверхностного натяжения с концентрацией раствора, что не позволяет вскрыть ошибок отдельных измерений. Величина z изменяется плавно не во всех случаях и дает возможность заключить, что для растворов этилового спирта в бензоле справедливы лишь данные Моргана и Скарлетта [5] (кривая II), а для растворов нитробензола в бензоле — данные Гаммика [6] (кривая III). Требуют корректировки, по-видимому, данные Гаммика по определению поверхностного натяжения растворов нитрометана в бензоле (кривая V).

Сравнение величин σ и z показывает, что небольшие расхождения в определении первой вызывают значительные изменения последней.

Проверка данных Старобинца и Пикублика [4], проведенная тем же методом (см. таблицу), указывает на их справедливость, причем одно-

временно подтверждается вывод исследователей о наличии адсорбции бензола в феноле, бензиловом спирте и нитробензоле и почти полном отсутствии адсорбции бензола в хлорбензоле (в последнем случае значение z практически постоянно).

Значения σ и z для растворов бензилового спирта, фенола, нитробензола и хлорбензола в бензоле (при 70°) [4]

	Бензиловый спирт		Фенол		Нитробензол		Хлорбен:	
	σ	z	σ	z	σ	z	σ	z
0	21,3	—	21,3	—	21,3	—	21,3	—
0,1	21,4	0,065	22,4	0,82	23,1	1,05	21,6	0,51
0,2	22,9	0,52	23,3	0,72	24,1	0,80	22,0	0,57
0,3	24,0	0,56	24,2	0,65	25,3	0,71	22,4	0,57
0,4	25,4	0,62	25,2	0,62	26,4	0,63	22,9	0,60
0,5	27,0	0,65	26,2	0,59	27,7	0,60	23,5	0,68
0,6	28,7	0,75	27,3	0,56	29,2	0,57	24,1	0,67
0,7	30,5	0,83	28,7	0,55	30,9	0,54	24,6	0,62
0,8	32,1	0,84	30,2	0,52	32,8	0,50	25,3	0,63
0,9	33,6	0,79	32,5	0,62	35,3	0,48	26,0	0,57
1,0	35,3	—	34,5	—	38,5	—	26,9	—

0,60

Примечание. N — молярная доля бензилового спирта, фенола, нитробензола и хлорбензола.

Нами методом капиллярного поднятия измерены величины поверхностного натяжения растворов фенола, анилина и бензилового спирта в четыреххлористом углероде (при различных температурах и концентра-

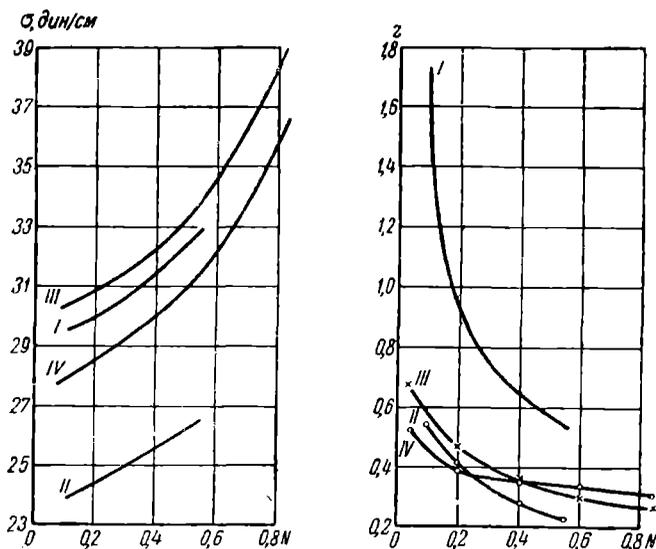


Рис. 2. Значения σ и z для растворов фенола (I — при 20°; II — при 50°) и анилина (III — при 20°; IV — при 50°) в четыреххлористом углероде

циях). Плавное изменение z в случае первых двух растворов (рис. 2) позволяет считать полученные результаты достаточно точными и свидетельствует о наличии адсорбции четыреххлористого углерода. Для

растворов бензилового спирта кривые z имеют изломы (рис. 3), что указывает на ошибки эксперимента.

Методом К. Ф. Белоглазова, позволяющим не только выявить отдельные ошибки эксперимента, но и исправить их, нами рассчитаны истинные значения σ .

Приводим такие расчеты для некоторых растворов бензилового спирта в CCl_4 по выправленным точкам кривой $z=f(N)$:

N	0,306	0,598	0,402	0,598	0,306
t°	0	0	20	20	50
$z_{\text{эксп}}$	0,49	0,37	0,34	0,36	0,44
$z_{\text{выпр}}$	0,39	0,33	0,36	0,33	0,40
$\frac{\sigma_2 z N}{z N} \frac{\sigma_1 (1-N)}{(1-N)}$	31,27	33,98	29,74	31,75	25,56

Приведенные примеры показывают возможность использования величины z для проверки и исправления данных определения поверх-

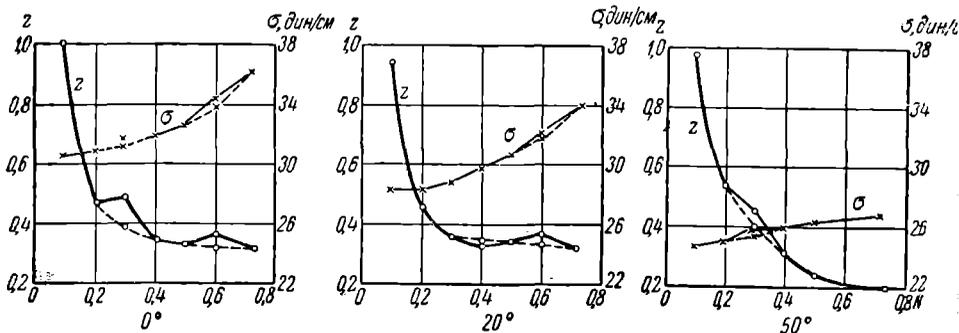


Рис. 3. Значения σ и z для растворов бензилового спирта в четыреххлористом углеродистого натяжения растворов и для суждения о характере строения поверхностного слоя: адсорбции одного из компонентов в случае растворов полярного вещества в аполярном растворителе.

ВЫВОДЫ

1. Подтверждена возможность использования метода К. Ф. Белоглазова для проверки справедливости экспериментальных данных определения поверхностного натяжения растворов и для суждения о наличии адсорбции одного из компонентов в поверхностном слое.

2. Измерено поверхностное натяжение растворов фенола, бензилового спирта и анилина в четыреххлористом углероде при различных концентрациях и температурах.

По величине z из уравнения К. Ф. Белоглазова доказана справедливость полученных данных и установлено, что во всех указанных случаях имеет место адсорбция четыреххлористого углерода в поверхностном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роскин Е. С. Об одном косвенном методе определения поверхностного натяжения неполярных жидкостей. Журн. физ. химии, 1955, № 29.
2. Белоглазов К. Ф. Уравнение свободной поверхностной энергии бинарных растворов при отсутствии адсорбции. Зап. ЛГИ, 1956, т. XXXVI, вып. III.
3. Старобинец Г. Л. Адсорбционные слои и диэлектрическая поляризация растворов спиртов жирного ряда в бензоле. Журн. физ. химии, 1951, № 25.
4. Старобинец Г. Л. и Пикулик В. А. Строение адсорбционного слоя на границе концентрированный неводный раствор — воздух. Журн. физ. химии, 1958, № 32.
5. Morgan D. A., Scurlett, A. J. Amer. Chem. Soc., , p. 39.
6. Hamrick. J. Amer. Chem. Soc. 1929, p. 724.
7. Sugden S. J. Amer. Chem. Soc., 1924, p. 125.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ (АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ)

Б. В. Ивановский

Применение в качестве флотационных реагентов — собирателей ряда используемых в аналитической химии органических реактивов [1] заслуживает серьезного внимания. Флотационные свойства этих веществ обусловлены содержанием в их составе определенных функциональных групп, обладающих способностью образовывать внутрикомплексные соединения. Эти вещества благодаря содержанию в их составе определенных функциональных групп обладают способностью к образованию внутрикомплексных соединений, чем обуславливаются и их флотационные свойства.

Действие функциональных групп можно сравнить с некоторыми реакциями, протекающими между неорганическими соединениями [2]. На действие органических реактивов особенно сильное влияние оказывает рН среды. Катионы, соли которых гидролизуются уже при малых значениях рН, способны и с содержащими энольный гидроксил органическими соединениями взаимодействовать при высокой кислотности. Катионы, соли которых гидролизуются в меньшей степени, реагируют удовлетворительно в менее кислой среде.

Действие органических реактивов, содержащих группу SH, можно сравнивать с действием H_2S . Влияние рН в этом случае и при осаждении сульфидов будет аналогичным [2].

Влияние ионов H^+ и OH^- на флотацию констатировано неоднократно. Адсорбируясь на поверхности минерала, эти ионы влияют на устойчивость гидратных слоев и изменяют гидратированность его поверхности. Гидрофобность поверхности минерала, от которой зависит его флотиремость, представляет суммарный эффект гидрофобизирующего действия собирателя и гидратирующего других ионов, одновременно сорбированных поверхностью минерала [3].

Немаловажную роль играет и структура функциональной группы собирателя. Эта группа закрепляется на поверхности минерала и образует подобие внутрикомплексного соединения с тем или иным из ионов поверхности. В этом случае рН среды также может оказывать воздействие на эффективность собирателя, в известной степени регулируя и направляя течение процесса.

С целью предварительной оценки флотационных свойств нескольких органических комплексообразователей — аналитических реактивов — были поставлены опыты на искусственных смесях. Смеси составлялись из 50 г кварца с 2 г штучных минералогических образцов: в одном случае богатом халькопиритом (содержавшим 21,47% меди), в другом — купритом (содержавшим 41,2% меди). Таким образом, содержа-

ние меди в исходной кварцево-халькопиритной смеси составляло 0,82%, в кварцево-купритной 1,58%. Образцы, содержавшие рудные минералы, предварительно измельчались до —150 меш; крупность кварца составляла —80 + 200 меш.

Флотация производилась в лабораторном аппарате НИГРИзолото емкостью 100 г. Все реагенты — разбавленные водные растворы. Пульпа взмущивалась с реагентами во флотационном аппарате при закрытом воздушном кране в течение 5 мин. Время флотации во всех случаях 15 мин. Вспенивателем служил ксиленол (30 мг/л).

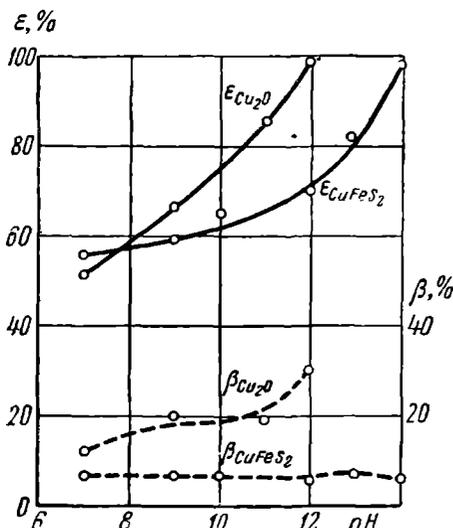
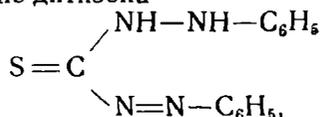


Рис. 1. Извлечение ϵ и содержание β меди при флотации бензоинноксимом минеральных смесей: кварцево-купритной и кварцево-халькопиритной

Флотация бензоинноксимом (рис. 1) производилась как со смесями, содержащими халькопирит, так и со смесями с купритом. Количество собирателя во всех случаях 100 мг/л, значение pH варьировалось. Значения $\text{pH} < 7$ достигались прибавлением в пульпу серной кислоты, $\text{pH} > 7$ — едкого натра.

Любопытно действие дитизона

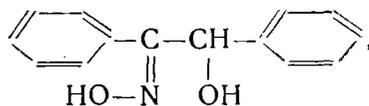


проявляющего свойства двухосновной кислоты и способного давать два ряда солей (в кислой среде — кислые, а в щелочной — средние).



После флотации концентрат взвешивался и в нем иодометрическим методом определялось содержание меди [4].

Представляет интерес действие бензоинноксима



обладающего, как и другие оксимы, слабокислотными свойствами: водород гидроксильной группы может замещаться металлом. Щелочная среда, очевидно, способствует процессу диссоциации этой слабой кислоты, вследствие чего эффективность флотации в этих условиях должна быть выше, чем в нейтральной среде. Закрепление собирателя на поверхности минерала должно быть представлено в виде CuR_2 .

Дитизон способен образовывать с ионами многих металлов внутри-комплексные соли, которые осаждаются при различных значениях рН [5]. Можно предположить, что и закрепление дитизона на поверхности минерала может в значительной степени зависеть от рН среды, причем повышение щелочности должно способствовать закреплению молекулы дитизона на поверхности минерала.

Как показали опыты (рис. 2, а), при флотации дитизином халькопирит-содержащей смеси при постоянном рН в щелочной среде извлечение меди значительно выше, чем в нейтральной, при практически одинаковых содержаниях в концентратах. Это хорошо согласуется с вы-

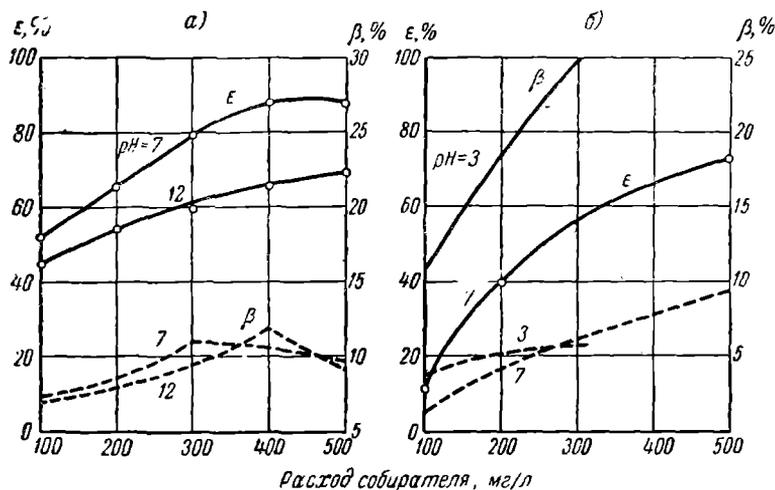
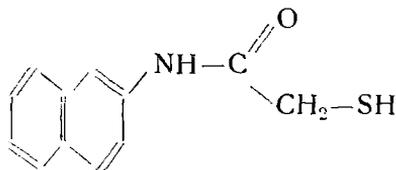


Рис. 2. Извлечение ϵ и содержание β меди при флотации дитизином (а) и тионалидом (б) халькопирит-содержащей смеси в нейтральной и кислой средах при различных значениях рН

сказанным положением о влиянии щелочности на закрепление дитизона на поверхности минерала.

Значительный интерес представляет оценка флотационных свойств комплексобразователей, содержащих функциональные группы SH. Действие таких соединений напоминает действие сероводорода, осаждающего в кислой среде ионы As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} и др. [2].

В аналогичных условиях, образуя внутрикомплексные соединения, реагирует с ними тионалид



Закрепление молекул тионалида на поверхности медного минерала можно представить как образование соединения CuR_2 .

В связи с вышеизложенным опыты флотации халькопирит-содержащей смеси тионалидом показывают высокие коллектирующие свойства тионалида в кислой среде (рис. 2, б). Однако избирательность его действия на медные минералы ниже по сравнению с нейтральной средой, где при более низком извлечении получают концентраты с более высоким содержанием меди.

ВЫВОДЫ

1. Органические соединения, применяемые в аналитической химии в качестве реагентов — осадителей ионов меди, обладают одновременно определенными флотационными коллектирующими свойствами.

2. На флотацию этими реагентами испытанных медных минералов положительное влияние оказывает выбор среды, близкой по значению рН к условиям, применяемым в аналитической химии для осаждения ионов меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивановский Б. В. Опыты флотации синтетических смесей кварц-касситерит при совместных загрузках купферона и анизарина. Изв. вузов. Цветные металлы, 1960, № 5.

2. Кузнецов В. И. Основы действия органических реактивов, применяемых в неорганическом анализе. Журн. аналит. химии, 1947, т. II, вып. 2.

3. Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотация. Госгортехиздат, 1961.

4. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1953.

5. Кузнецов В. И. Органические реактивы. Журн. аналит. химии, 1957, т. 12, вып. 5.

РАЗДЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Г. В. Иллюшиева

Увеличение производства цветных металлов требует изыскания методов комплексной переработки бедных полиметаллических руд. Одним из существенных препятствий для широкого промышленного применения гидрометаллургических методов переработки подобных руд является отсутствие достаточно простых и экономически выгодных способов избирательного извлечения металлов из получающихся растворов.

Настоящее исследование предпринято с целью изыскания методов раздельного выделения железа, меди, никеля, кобальта и цинка из раствора, получающегося при выщелачивании продуктов сульфатизирующего обжига сульфидных концентратов некоторых магнетитовых руд.

Состав исходных растворов определялся содержанием элементов в обрабатываемом материале. Растворы приготавливались из химически чистых сернокислых солей соответствующих металлов и содержали в одном литре кобальта 2,0—2,1 г, железа 3,8—4,0 г, меди 1,0—1,1 г, никеля 0,8—1,0 г, цинка 0,5—0,6 г.

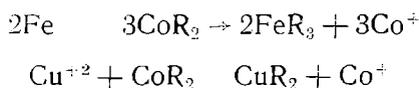
Раздельное выделение элементов широко применяющимися в промышленности методами осаждения неизбежно сопряжено с трудоемкими операциями фильтрации или центрифугирования, которые особенно осложняются в растворах низких концентраций. Значительно более перспективны методы экстракции и ионного обмена, позволяющие вести непрерывный процесс с применением крайне простого оборудования и обеспечивающие одновременно с разделением элементов повышение их концентрации.

Установлено [1, 2], что все металлы, содержащиеся в исследуемых растворах, могут быть успешно экстрагированы жирными кислотами. Металл наиболее полно экстрагируется при определенных значениях кислотности среды, причем по возрастающим значениям рН выделения металлы располагаются в следующий ряд: Fe^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} . Для первых двух членов этого ряда величины рН выделения значительно отличаются. Последние три металла выделяются при близких значениях рН, и это значительно затрудняет их разделение.

✓ В настоящее время экстракционный метод разделения металлов с помощью жирных кислот получил промышленное применение при очистке растворов от примесей перед электролитическим выделением кобальта. Исходные хлоридные растворы содержат в литре около 130 г кобальта и небольшие количества (не более 1—1,5 г) других металлов. Применение экстракционного метода разделения металлов для получающихся сульфатных растворов низкой концентрации требовало проведения специальных исследований.

Раздельное выделение меди и железа. Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков и другие исследователи [1, 2] установили возможность обменной экстракции с применением карбоновых кислот, при которой *более кислые* металлы переходят в органическую среду, а *более щелочные* — в водную¹

Наиболее *щелочным* из металлов, присутствующих в исследуемых растворах, является кобальт, поэтому его соль карбоновой кислоты должна успешно выделять как медь, так и железо из водного раствора по реакции



Такой способ выделения указанных металлов в данном случае наиболее удобен, так как одновременно повышается содержание кобальта в растворе, что облегчает процесс его последующего выделения.

В качестве экстрагента применялась фракция жирной кислоты C₇—C₉, выпускаемая Шебекинским комбинатом, имеющая средний молекулярный вес 140—143 и плотность 0,92 г/мл. Большинство солей этой фракции кислот малорастворимы как в воде, так и в органических растворителях. В табл. 1 приведены результаты определения растворимости некоторых солей, полученных при взаимодействии эквивалентных количеств концентрированных водных растворов сульфатов соответствующих металлов и едкого натра с кислотой C₇—C₉. Осадок соли отделен от водного раствора и промыт дистиллированной водой методом декантации до удаления ионов SO₄⁻².

Т а б л и ц а

Растворимость солей жирной кислоты фракции C₇—C₉ при 16—18°

	рН равновесной водной фазы	Растворимость, м/л		
		в воде	в керосине	
FeR ₃	3,99	7,1·10 ⁻⁸	3,9·10 ⁻²	Красновато-коричневая пастообразная масса
CuR ₂	4,97	10 ⁻¹	2,7·10 ⁻²	Розовато-сиреневая масса, отдельные крупинки
ZnR ₂	5,89	3,5·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³	Белая масса, отдельные крупинки
CoR ₂	6,20	5,2·10 ⁻³	7,8·10 ⁻⁴	Синевато-зеленая масса, отдельные крупинки

Примечание. Избыток твердой фазы отделялся центрифугированием.

Получение жидкой, подвижной органической фазы с достаточно высокой концентрацией соответствующей соли требует введения избытка жирной кислоты. Необходимое количество ее определялось следующим образом. К небольшому количеству приготовленного указанным выше способом мыла (1,0—2,0 г) порциями по 0,5 мл добавлялась жирная кислота или ее раствор в керосине до тех пор, пока после пятиминутного встряхивания органическая фаза становилась жидкой легко подвижной массой. Затем металл из органической фазы извлекался 25-процентным раствором серной кислоты, и раствор анализировался. В табл. 2 приведены максимальные концентрации металлов в полученных таким образом органических фазах и вычисленные по этим данным количества жирных кислот, необходимые для образования жидких орга-

¹ Терминами *более кислые* и *более щелочные* обозначаются металлы, имеющие более низкие и более высокие значения рН равновесной водной фазы при экстракционном выделении их жирными кислотами.

нических фаз. Полученные данные, разумеется, весьма приближенны, однако они вполне убедительно показывают, что, тогда как соли кобальта, меди и железа легко образуют жидкую фазу при введении избытка экстрагента, тем меньшего, чем меньше его концентрация в керосине, соли цинка для образования жидких фаз требуют огромного избытка экстрагента, причем и в этом случае они образуют тонкодисперсную суспензию.

Таблица 2

Количество жирной кислоты, необходимое для получения жидких органических фаз при 18—20°

Концентрация жирной кислоты, г/л	Число молей жирной кислоты на один моль металла				Концентрация металла в органической фазе, г/л			
	Fe	Cu	Co	Zn	Fe	Cu	Co	Zn
920	19,9	9,1	14,7	109	20,6	45,6	26,3	3,93
400	8,3	4,5	6,2	370	19,2	40,8	27,0	0,50
200	2,1	2,5	3,8	390	37,8	31,8	22,3	0,24

Для выделения меди и железа применялись органические фазы, полученные при смешивании концентрированных растворов сульфата кобальта и соды (1,2 моля соды на моль кобальта) с раствором кислоты C₇—C₉ в керосине концентрацией 400 г/л (4,2 моля кислоты на моль кобальта). Органическая фаза отделялась и дважды промывалась водой для удаления натриевых солей. Она представляет собой легко подвижную жидкость красно-фиолетового цвета и содержит 38—40 г кобальта в 1 л. Извлечение кобальта в нее составляет 95—97%. В дальнейшем эта органическая фаза именуется кобальтовым мылом. Равновесная ей водная фаза имеет рН, равное 6,2—6,3.

Предварительными опытами установлено, что раздельное выделение железа и меди с помощью кобальтового мыла из исследуемых растворов осуществить не удастся. При введении мыла в количестве, теоретически необходимом для выделения железа, одновременно выделяется до 80% меди. Поэтому во всех случаях оба металла выделялись совместно.

Коэффициенты разделения β для обоих металлов очень высоки [3]: для железа и кобальта более 10 000; для меди и кобальта 100—500. Это позволяет рассчитывать на возможность выделения их в одну стадию.

Опыты экстракции осуществлялись в фарфоровых или стеклянных сосудах при механическом перемешивании и последующем разделении фаз в делительных воронках или специальных отстойниках. Объем раствора для опыта 1—4 л.

В принятых условиях процесс обмена происходил достаточно быстро, и через 10 мин, как правило, достигалось равновесие. В большинстве опытов продолжительность перемешивания составляла 20 мин. Фазы разделялись после тридцатиминутного отстаивания.

Результаты опытов однократной экстракции (табл. 3) показывают, что количество мыла, близкое к теоретическому, полностью выделяет только железо. Увеличение количества вводимого мыла повышает глубину очистки раствора от меди с одновременным возрастанием извлечения никеля и цинка. Кобальтовое мыло во всех случаях расходуетя не полностью. Таким образом, при выделении железа и меди однократной экстракцией получающиеся органические фазы содержат одновременно все металлы. Составы равновесных фаз для двух опытов экстракции представлены в табл. 4.

Выделение железа и меди кобальтовым мылом при однократной экстракции

Введено мыла, доли теоретического количества	Использовано мыла, %	рН равновесной водной фазы	Извлечение из раствора, %			
			Fe	Cu	Zn	
0,96	—	4,15	100	81,5	—	—
0,98	96,5	4,27	100	82,6	5,8	4,9
1,00	—	4,15	100	90,8	—	—
1,03	—	4,28	100	92,6	—	—
1,05	92,0	4,36	100	93,6	10,0	8,0

Таблица 4

Состав равновесных фаз при выделении железа и меди однократной экстракцией кобальтовым мылом

Введено мыла, доли теоретического количества	Фаза	рН	Содержание,					Коэффициенты распределения			Коэффициенты разделения	
			Fe	Cu	Ni	Zn	Co	Fe	Cu	Co	Fe—Co	Cu—Co
			0,98	Водная	4,27	Нет	0,17	0,91	0,50	8,78	∞	29
	Органическая	—	24,7	4,93	0,33	0,17	1,84					
1,05	Водная	4,36	Нет	0,08	0,87	0,49	9,45	∞	66	0,46	∞	144
	Органическая	—	24,3	5,29	0,57	0,24	4,35					
	Исходный раствор	0,86	3,94	1,08	0,97	0,53	2,14	—				

Металлы выделялись из органической фазы раствором сульфата железа. Извлечение металлов происходит последовательно от *более щелочных к менее щелочным*, причем полной эквивалентности обмена не соблюдалось (рис. 1, табл. 5).

Таблица 5

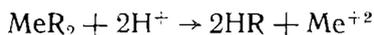
Обмен ионов при выделении металлов из органической фазы после однократной экстракции кобальтовым мылом

Содержание в органической фазе, г/л					Концентрация Fe ₂ (SO ₄) ₃ , М/л	Количество Fe ₂ (SO ₄) ₃ , мг-экв		рН равновесной водной фазы	Выделено из органической фазы, мг-экв				
Fe	Cu	Co	Ni	Zn		введено	израсходовано		Cu	Co	Ni	Zn	всего
24,7	4,93	1,84	0,33	0,17	0,55	82,2	82,2	2,73	41,0	41,4	6,2	2,3	90,9
						82,2	54,8	0,17	64,3	2,6	1,2	0,5	68,6
						82,2	—23,7	—0,17	6,2	1,0	0,3	0,3	7,8
						246,6	114,3		111,5	45,0	7,7	3,1	167,3
24,3	5,29	4,35	0,57	0,24	1,24	74,5	72,3	1,4	1,4	47,1	4,5	2,0	55,0
						149,0	148,0	2,2	74,0	42,3	6,0	1,3	123,6
						74,5	—29,8	—0,40	39,0	10,9	2,9	0,5	53,3
						298,0	180,5		114,4	100,3	13,4	3,8	231,9

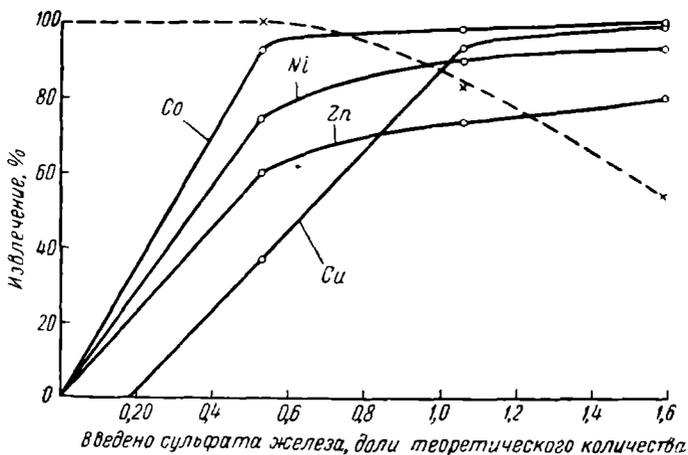
При 0,55-молярном растворе сульфата железа и рН равновесной водной фазы, большем нуля, количество выделенных металлов превышает число израсходованных ионов железа, так как выделение металлов происходит как за счет обмена с ионами железа.



так и с ионами водорода



а)



б)

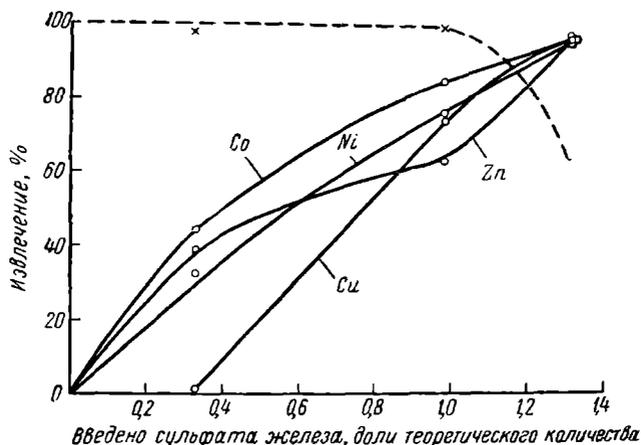
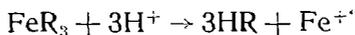


Рис. 1. Выделение металлов раствором сульфата железа из органической фазы, м/л: а — 0,55; б — 1,24
Пунктир — извлечение железа из водной фазы

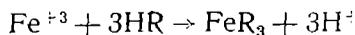
При еще более низких значениях рН одновременно происходит вытеснение железа из органической фазы



В результате содержание железа в растворе вновь возрастает (отрицательный расход).

При более высокой концентрации сульфата железа (1,24 м/л) и положительном значении рН (меньше 2,2) количество израсходованного

сульфата железа превышает количество выделенных металлов, т. е. очевидно, одновременно с реакцией обмена идет и прямая экстракция железа из раствора избытком экстрагента



При более низких значениях pH эта реакция протекает в противоположном направлении, и содержание железа в растворе вновь увеличивается. Суммарно в обоих случаях количество выделенных металлов превышает израсходованное количество сульфата железа. В принятых условиях практически полное выделение металлов требует введения близких к теоретическому количеству сульфата железа.

Последующее выделение железа из органической фазы производится растворами серной кислоты, причем теоретическое количество ее 15-процентного раствора извлекает 97—98% железа при концентрации его в растворе 70—72 г/л.

Таким образом, однократной экстракцией с применением кобальтового мыла можно полностью выделить из раствора железо и медь только при получении органической фазы, содержащей все металлы. Из такой органической фазы, используя последовательность выделения металлов, можно при дробной подаче сульфата железа (или вначале сульфата

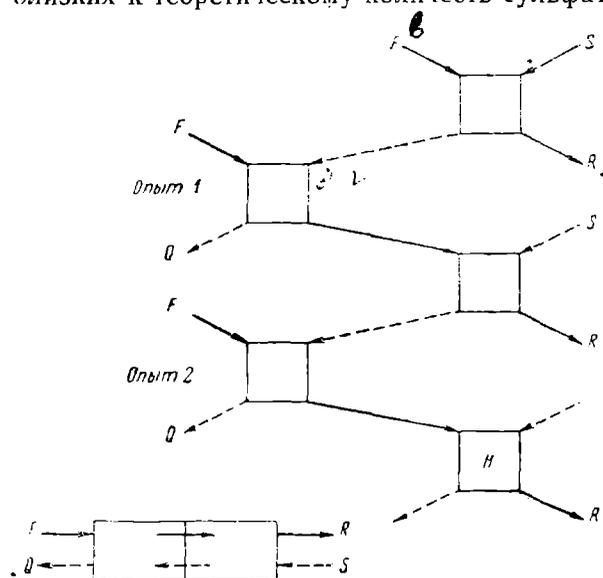


Рис. 2. Схема двухстадийной противоточной экстракции меди и железа:

F и R; S и Q — исходная и конечная соответственно водная и органическая фазы

меди) выделить в первую очередь значительную часть кобальта, никеля и цинка, присоединив их к полученному ранее водному раствору, а затем извлечь остальную часть металлов и направить раствор на повторное разделение.

Более полного разделения металлов можно, очевидно, добиться при введении двухстадийной противоточной экстракции по схеме рис. 2. Такой способ ведения процесса обеспечивает практически полное выделение меди и железа при отсутствии выделения никеля и цинка и полном использовании кобальтового мыла, количество которого на 10% выше теоретически необходимого.

Однако после 13 последовательных опытов по этой схеме содержание меди в промежуточных фазах и конечной органической фазе не достигает равновесного значения. В промежуточных фазах содержание меди непрерывно возрастает при одновременном снижении количества железа (рис. 3). Это изменение состава промежуточных фаз полностью согласуется с изменением их кислотности (рис. 4).

Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что при наличии сложного водного раствора и ограниченного количества ко-

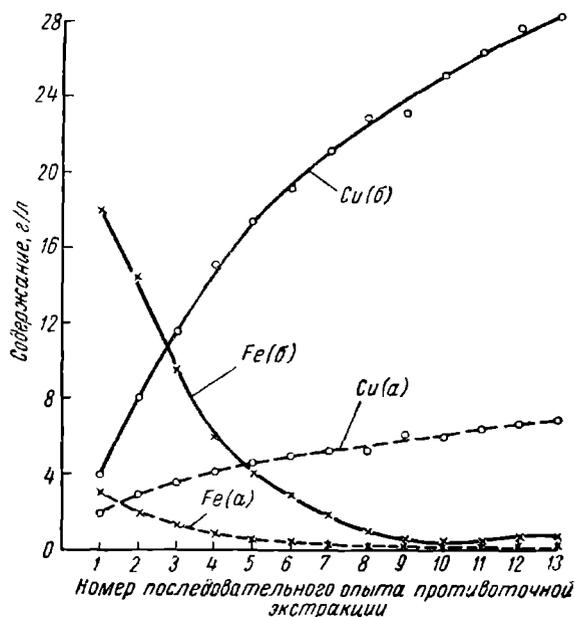


Рис. 3. Изменение содержания меди и железа в промежуточных фазах при двухстадийной противоточной экстракции:

а — водные фазы; б — органические фазы

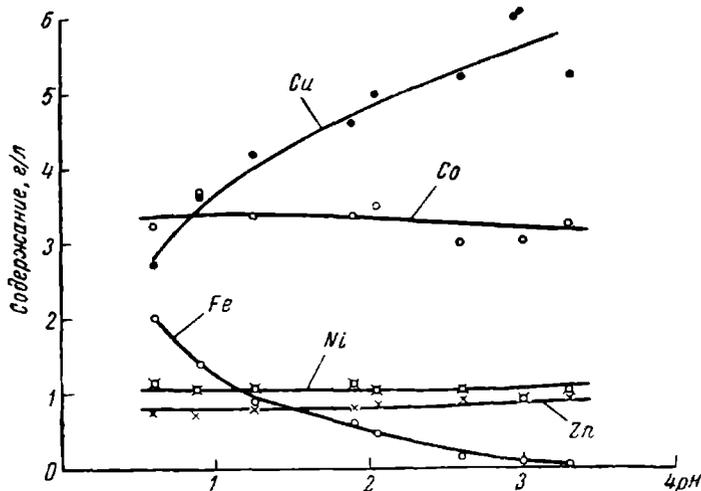
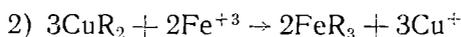
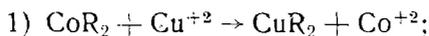


Рис. 4. Изменение состава промежуточных водных фаз двухстадийной противоточной экстракции в зависимости от значения рН

бальтового мыла обмен между фазами происходит последовательными стадиями:



Причем медное мыло выходит из схемы только после насыщения промежуточной органической фазы, чего в течение 13 опытов не было достигнуто.

Для прямого подтверждения этого положения опыт двухстадийной противоточной экстракции был повторен. В качестве промежуточной органической фазы в первом опыте использовано медное мыло, содержащее 40 г/л меди¹. В этом случае состав конечных фаз устанавливается практически постоянным после 2—3 опытов при полном выделении железа и меди, а также почти полном израсходовании кобальтового мыла, количество которого на 5% выше теоретического (табл. 6).

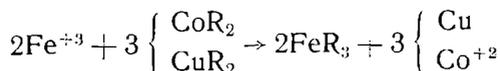
Таблица 6

Состав конечных фаз при выделении железа и меди двухстадийной противоточной экстракцией кобальтовым мылом

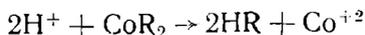
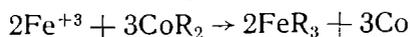
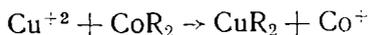
Номер опыта по схеме	Фаза	Содержание,					Извлечено из водной фазы, %		Использовано кобальтового мыла, %
			Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Cu	
1	Водная	Нет	0,042	9,40	0,85	0,38	100,0	99,5	99,5
	Органическая	22,80	3,8	0,015	Нет	Нет			
2	Водная	Нет	Следы	9,70	0,90	0,40	100,0	99,6	100,0
	Органическая	19,40	3,3	0,024	Нет	0,02			
3	Водная	Нет	Следы	9,83	0,73	0,43	100,0	99,5	100,0
	Органическая	19,10	3,2	0,033	0,012	0,026			
4	Водная	Нет	Нет	9,95	0,76	0,41	100,0	100,0	100,0
	Органическая	19,40	2,7	0,033	0,004	0,036			

Примечание. Равновесная водная фаза имеет рН от 5,05 до 5,20.

Обмен ионов и в этом случае происходит не в строго эквивалентных количествах (табл. 7). Тогда как в первой стадии (рН=3,52) количество выделенных из водной фазы ионов железа превышает количество израсходованного мыла в результате происходящих одновременно реакций:



во второй стадии (рН=5,0—5,2), напротив, количество израсходованного мыла превышает количество выделенных металлов, так как одновременно происходят реакции



¹ Медным мылом называется органическая фаза, полученная смешением эквивалентных количеств концентрированных растворов сульфата меди и соды с раствором кислоты С₇—С₉ в керосине концентрацией 400 г/л (4,5 молей кислоты на моль меди)

Обмен ионов при выделении меди и железа двухстадийной противоточной экстракцией кобальтовым мылом

Номер опыта в схеме	Стадия очистки	Введено мыла, мг-экв			Израсходовано мыла, мг-экв			рН равновесного раствора	Выделено из водной фазы, мг-экв				
		медного	кобальтового	всего	медного	кобальтового	всего			Cu	Ni	Zn	всего
1	I	214	0	214	193	—	193	3,52	201,0	0	0	0	201
	II	0	255	255	—	245	245	5,05	0,9	223,0	0,9	3,8	228,6
2	I	210	9,2	219,2	191	9,0	200	3,52	201,0	—	0	0	201
	II	0	255	255	—	240	240	5,15	0,9	196,0	2,2	6,7	205,8
3	I	187	14,9	201,9	167	14,7	181,7	3,52	200,5	—	0,4	0,8	201,7
	II	0	255	255	—	236	236	5,10	1,5	193,5	2,7	7,6	205,3
4	I	184	18,2	202,2	167,0	18,0	185,0	3,52	201,0	—	0	0,2	201,2
	II	—	270	270	—	245	245	5,20	0,9	177	3,0	9,2	190,1

Во второй стадии вместе с медью и железом в органическую фазу частично переходят никель и цинк, но оба они вновь возвращаются в водную фазу в первой стадии экстракции.

Раздельное выделение меди и железа из органической фазы производится последовательной двухстадийной противоточной обработкой растворами сульфата железа и серной кислоты¹. Извлечение обоих металлов составляет 99,5%, причем для извлечения меди вводится двукратный избыток сульфата железа, так как в этом случае обмен происходит не в эквивалентных количествах. Концентрация меди в получаемом растворе зависит от концентрации раствора сульфата железа (табл. 8). Так, при 2,21 м/л сульфата железа основная часть сульфата

Таблица 8

Выделение меди из органической фазы сульфатом железа при двухстадийной противоточной обработке

Содержание в органической фазе, г		Концентрация сульфата железа, м/л	Введено сульфата железа, доли теоретического количества	Содержание в конечных фазах, г/л				Извлечение меди, %
Fe	Cu			водной		органической		
				Fe	Cu	Fe	Cu	
17,62	2,86	0,63	2,10	0,076	33,7	20,65	0,028	99,2
				0,069	31,5	20,40	0,021	99,3
				0,068	31,2	20,20	0,017	99,5
20,70	3,07	,21	2,70	18,1	136,0*	23,80	0,015	99,5
				60,5	101,5	24,35	0,013	99,6

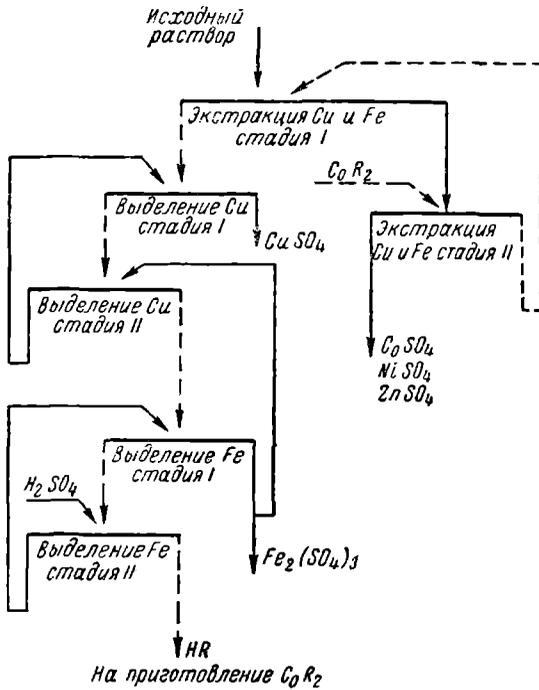
* Выделились кристаллы сульфата меди. Концентрация меди вычислена условно по отношению к исходному объему раствора.

меди выделяется в виде кристаллов. При обработке теоретическим количеством 26-процентного раствора серной кислоты извлекается в первой стадии 95—97% железа, причем концентрация его в растворе составляет 120—137 г/л.

¹ Извлечение меди производилось растворами сульфата железа, полученными при рекстракции конечной органической фазы.

Раздельное выделение меди и железа производится по схеме рис. 5.

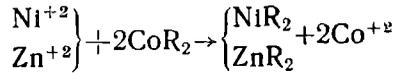
Выделение никеля и цинка из сульфатного раствора также может производиться кобальтовым мылом. Коэффициенты разделения для этих металлов значительно ниже, чем для меди и железа [3]: для никеля и кобальта 1,8; для цинка и кобальта 5,0.



Раствор после удаления железа и меди содержал в 1 л 9,0—9,5 г кобальта, 0,85—0,95 г никеля, 0,50—0,55 г цинка и имел pH, равное 4,5—5,0.

Состав органической фазы и условия опытов те же, что и при выделении меди и железа.

Предварительными опытами установлено, что при введении теоретически необходимого количества кобальтового мыла для выделения никеля и цинка по реакции



органическая фаза становится твердой, прилипает к мешалке и стенкам сосуда, поэтому во всех опытах

Рис. 5. Схема процесса раздельного выделения железа и меди из раствора

бралось избыточное количество кобальтового мыла.

Таблица 9

Выделение никеля и цинка кобальтовым мылом

Кобальтовое мыло		Стадия очистки	Извлечение из водной фазы, %		Выделено металлов из фазы, ммоль		Коэффициент разделения		
введено, доли теоретического количества	использовано, %		Ni	Zn	водной	органической	Ni—Co	Zn—Co	
2,00	61,5	I	18,0	46,2	5,9	28,8	1,67	8,55	
5,00	40,3		36,8	80,8	10,8	45,8	1,53	12,60	
5,00	43,0		37,3	83,0	—	—	—	—	
10,00	24,1		60,9	91,2	14,5	52,6	1,86	12,50	
18,50	14,1		76,3	94,8	16,1	56,0	1,79	10,80	
2,00	61,4		14,4	44,7	3,1	14,3	1,68	8,15	
2,00	61,6	I	15,5	46,2	2,8	14,3	1,62	8,00	
2,00	34,5		II	11,9	31,2	2,0	8,0	1,04	8,58
4,00			27,4	77,4	4,8	22,3			
2,00	62,0	II	15,1	43,0	3,1	14,3	1,77	7,55	
2,00	33,0		III	18,5	31,7	2,9	7,6	1,33	6,10
2,00	18,5		III	17,3	18,5	2,2	4,3	1,77	13,8
6,00			50,9	93,2	8,2	26,2			

Примечание. Равновесная водная фаза имеет pH 5,00—5,20.

Опыты однократной экстракции различными количествами кобальтового мыла (от 2 до 18,5-кратного теоретическому) и многократной экстракции свежими порциями мыла (в каждой стадии вводилось количество мыла, двукратное теоретическому) показали, что извлечение

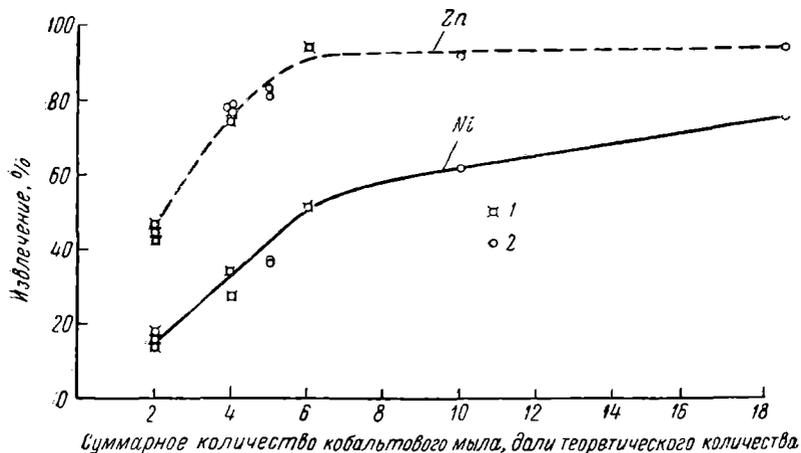


Рис. 6. Выделение никеля и цинка кобальтовым мылом:

1 — различное число стадий экстракции при одинаковом количестве мыла в каждой; 2 — одна стадия экстракции при различном количестве мыла

около 50% никеля и 90% цинка соответствует одному и тому же количеству органической фазы и не зависит от способа ведения процесса (табл. 9, рис. 6).

Двукратное против теоретического количество кобальтового мыла во всех случаях извлекает 15—18% никеля и 43—46% цинка. Увеличение этого количества мыла в три раза соответственно в три раза повышает извлечение никеля. Извлечение цинка и использование кобальтового мыла в последующих стадиях постепенно снижаются.

Обмен ионов во всех случаях происходит не в эквивалентных количествах. Число ионов кобальта, перешедших из органической фазы в водную, во всех случаях значительно превышает число ионов никеля и цинка, удаленных из водной фазы. Следовательно, одновременно с реакцией обмена между металлами протекает реакция вытеснения кобальта из органической фазы ионами водорода.

Введение более пятикратного количества кобальтового мыла при одностадийной экстракции позволяет извлечь почти весь цинк, но незначительно повышает извлечение никеля (до 76% при количестве мыла в 18,5 раза, превышающем теоретическое), что обусловлено различием коэффициентов разделения металлов.

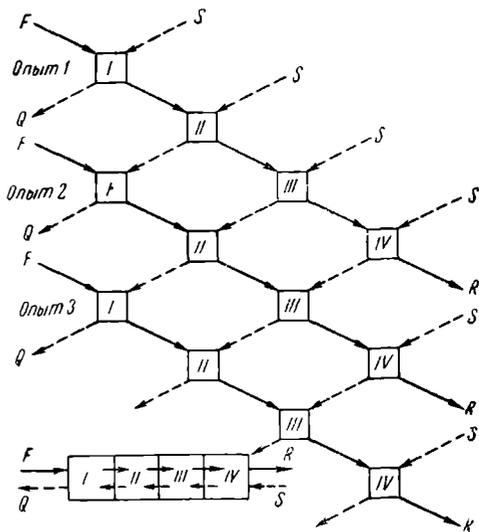


Рис. 7. Схема четырехстадийной противоточной экстракции никеля и цинка: F и R, S и Q — исходная и конечная, соответственно водная и органическая, фазы

Полное выделение обоих металлов может быть достигнуто только при введении многостадийной экстракции. Опыт четырехстадийной противоточной экстракции проведен по схеме рис. 7. В первом опыте в каждую стадию вводилось свежее кобальтовое мыло в количестве, в два раза превышающем необходимое для удаления обоих металлов из исходного раствора. В последующих опытах такое же количество кобальтового мыла вводилось только в последнюю стадию экстракции.

Анализ полученных данных (табл. 10) показал, что во всех операциях коэффициенты разделения металлов остаются довольно близкими по величине и составляют для никеля и кобальта 1,5—1,7, для цинка и кобальта 8,5—10,0. Для цинка коэффициенты разделения несколько снижаются в четвертой стадии очистки, где извлечение его достигает 96—98%.

Таблица 10

Извлечение никеля и цинка в процессе четырехстадийной противоточной экстракции кобальтовым мылом

Номер опыта	Стадия очистки	Введено свежего кобальтового мыла, доли теоретического количества	Извлечение, % от поступающего в операцию		Общее извлечение, % от исходного		Коэффициент разделения	
			Ni	Zn	Ni	Zn	Ni—	Zn—Co
1	I	2,09	20,0	59,7	20,0	59,7	1,55	8,15
	II	2,09	25,0	65,3	40,0	86,0	1,66	10,2
	III	2,09	24,0	61,8	51,5	94,7	1,70	8,10
	IV	2,09	26,5	65,4	66,7	98,2	1,65	6,80
2	I	Нет	25,0	56,3	3,2	45,6	1,48	8,25
	II		21,5	56,7	12,7	75,6	1,65	9,50
	III		26,2	67,1	27,7	91,2	1,68	9,64
	IV	2,09	24,5	53,5	45,5	95,9	1,66	6,42
3	I	Нет	18,0	54,5	0	37,3	1,52	7,56
	II		20,0	53,2	0	63,1	1,64	8,70
	III		26,7	57,5	11,0	82,3	1,64	8,05
	IV	2,09	22,3	54,7	31,5	92,0	1,57	5,2
4	I	Нет	19,5	50,5	0	25,5	1,40	6,27
	II		11,7	49,0	-10,0	50,0	1,40	7,21
	III		19,8	57,7	-3,3	76,0	1,47	8,57
	IV	4,18	44,7	71,8	+43,0	95,6	1,62	8,80
5	I	Нет	15,0	47,5	-4,5	19,0	1,32	5,48
	II		22,2	59,5	0	54,2	1,55	9,65
	III		37,4	80,0	14,4	88,0	1,62	11,35
	IV	4,18	30,3	74,3	40,3	96,9	1,57	9,60

Примечание. Равновесная водная фаза имеет pH = 5,1—5,2.

При подаче свежего мыла в каждую стадию экстракции (опыт 1) извлечение обоих металлов в отдельных операциях почти постоянно и составляет для никеля 20—25%, для цинка 60—65%. Суммарное извлечение никеля за четыре операции (восьмикратное количество кобальтового мыла) составляет 66,7%, а цинка 98,2%.

В последующих опытах, где свежее мыло подается только в последнюю стадию, извлечение цинка, хотя и снижается в первой стадии, суммарно остается тем же за счет более высокого извлечения в последующих стадиях. Извлечение никеля резко уменьшается, а затем и совсем прекращается, как только содержание его в органической фазе до-

стигает 3,5 г/л или отношение концентраций никеля и кобальта в этой фазе достигает 0,136 (коэффициент разделения металлов остается при этом ниже 1,8). При взаимодействии органической фазы указанного состава с водной происходит обратный переход никеля в водную фазу (в табл. 10 соответствует отрицательному извлечению). Двукратное увеличение количества кобальтового мыла, поступающего в последнюю стадию, не изменило результатов.

Таким образом, полное выделение обоих металлов требует многостадийной экстракции с большим избытком органической фазы.

Опыт четырехстадийной экстракции был повторен при двенадцатикратном, против теоретического, количестве кобальтового мыла, подаваемого в последнюю стадию. Для более быстрого достижения равновесия составы водных фаз, поступающих в каждую стадию, были взяты близкими к равновесным, причем принято следующее суммарное извлечение металлов:

Стадия очистки		Суммарное извлечение, %:				
		никеля	30	60	90	95
		цинка	70	90	95	98

В проведенных опытах суммарное извлечение никеля за четыре стадии достигло 97,5—98,5%, цинка 99,0—99,9% (табл. 11).

Таблица 11

Извлечение никеля и цинка в процессе четырехстадийной противоточной экстракции двенадцатикратным количеством кобальтового мыла

Номер опыта	Стадия очистки	Извлечение, % от поступающего в операцию		Общее извлечение, % от исходного		Коэффициент разделения	
		Ni	Zn	Ni	Zn	Ni—Co	Zn—Co
3	I	61,8	90,5	46,0	89,40	1,69	9,4
	II	66,0	66,0	74,9	97,42	1,71	9,2
	III	71,0	82,5	90,0	98,43	1,71	3,3
	IV	80,0	88,0	97,6	98,97	2,20	4,30
	I	65,0	89,0	46,7	90,70	1,74	9,3
	II	71,5	93,0	79,6	99,19	1,75	9,2
	III	67,2	89,0	89,6	99,19	1,39	9,1
	IV	80,0	76,0	98,5	99,82	2,46	1,8
3	I	61,0	91,2	47,5	91,15	1,44	9,6
	II	68,2	94,0	78,6	99,40	1,62	11,3
	III	70,8	74,2	92,8	99,66	1,50	1,8
	IV	75,0	96,0	97,7	99,97	1,59	10,6

Примечание. Равновесные водные фазы имеют pH = 5,5.

Коэффициенты разделения для никеля и кобальта за небольшим исключением остаются довольно близкими (1,6—1,7), для цинка и кобальта при извлечении более 95% они мало надежны, а в остальных случаях по-прежнему около 9,0—9,5.

Достаточно близкий состав конечных и промежуточных фаз для всех трех опытов указывает на установившееся равновесие, при котором введенное кобальтовое мыло используется лишь на 18—20% (табл. 12). Таким образом, при практически полном выделении никеля и цинка экстракцией кобальтовым мылом неизбежно получение органических фаз, содержащих одновременно все три металла при громадном избытке кобальта.

Состав конечных фаз при четырехстадийной противоточной экстракции никеля и цинка двенадцатикратным количеством кобальтового мыла

Номер опыта	Фаза	Содержание, г/л			Использовано кобальтового мыла, %
		Ni	Zn	Co	
1	Водная	0,0275	0,0055	12,05	19,0
	Органическая	2,43	1,44	32,2	
2	Водная	0,0187	0,0012	12,10	20,5
	Органическая	2,5	1,26	31,6	
3	Водная	0,0305	0,0002	12,6	18,0
	Органическая	2,10	1,29	32,6	

Полного использования кобальтового мыла можно добиться лишь многократной обработкой органической фазы концентрированным раствором сульфата никеля («орошением»), в результате которой будут получаться растворы, содержащие оба металла и требующие повторной обработки. Применение раствора сульфата цинка для выделения кобальта из органической фазы неудобно вследствие чрезвычайно низкой растворимости образующегося цинкового мыла в органических растворителях.

Невозможность полного использования кобальтового мыла при выделении им никеля и цинка является одним из наиболее крупных недостатков испытанного метода и заставляет искать иных способов выделения этих металлов.

Выделение кобальта. Из раствора, полученного после удаления железа, меди, никеля и цинка, кобальт может быть выделен экстракцией жирной кислотой или катионитом КБ-4-П2 в натриевой форме.

Экстракция при расходе 2,1—2,2 моля соды на 1 моль кобальта и применении в качестве экстрагента раствора жирных кислот фракции C₇—C₉ в керосине концентрацией 400 г/л (4 моля на моль кобальта) извлекает 98,5% кобальта. Применение в качестве экстрагента непосредственно жирных кислот требует для получения жидких фаз при таком же извлечении кобальта увеличения расхода соды в полтора раза, а количества экстрагента — до 16 молей на моль кобальта.

Обработка органической фазы 20-процентным раствором соляной кислоты при теоретическом ее расходе позволяет получить раствор хлорида кобальта, содержащий 155 г кобальта в 1 л, в который извлекается 98% кобальта. Остатки кобальта могут быть доизвлечены повторной обработкой соляной кислотой или оставлены в органической фазе, которая используется для приготовления кобальтового мыла.

Кобальт из отвального раствора после добавления едкого натра или соды для повышения значения pH от 6,6 до 9,0 может быть успешно извлечен флотацией. При этом за 3 мин извлекается 98% оставшегося кобальта¹. Концентрат, представляющий собой кобальтовое мыло, присоединяется к органической фазе.

Катионит КБ-4-П2 при двухстадийном процессе во взвешенном слое позволяет полностью извлечь кобальт из раствора. Суммарная емкость его по кобальту составляет 9,3% от веса ионита при продолжительности контакта 20 мин. Полная элюация поглощенного кобальта может быть осуществлена 20-процентным раствором соляной кислоты

¹ Опыты флотации проведены Т. Ф. Полтараниной.

с получением растворов, содержащих 80—100 г кобальта в 1 л. Регенерация ионита производится последовательной обработкой водой и 4-процентным раствором едкого натра. Предлагаемая схема выделения металлов представлена на рис. 8

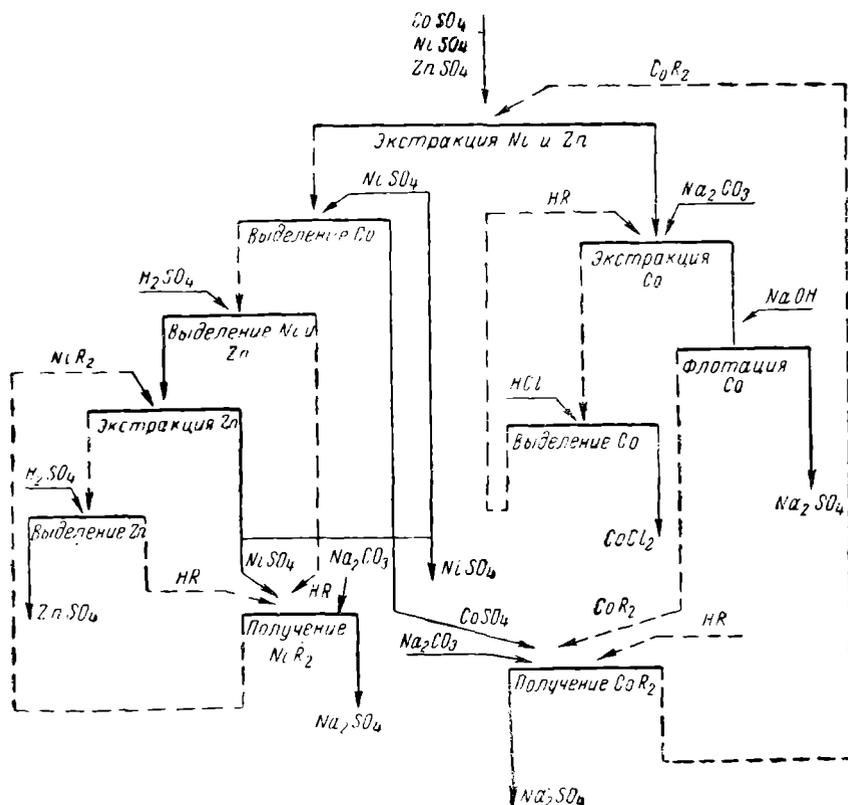


Рис. 8. Принципиальная схема процесса выделения никеля, цинка и кобальта из раствора

ВЫВОДЫ

1. Метод экстракции жирной кислотой, предложенный Л. М. Гиндиным, П. И. Бобиковым и другими исследователями, применим для раздельного выделения меди, железа, никеля, цинка и кобальта из сульфатных растворов низкой концентрации, получающихся в процессе гидрометаллургической переработки некоторых природных продуктов.
2. Полное выделение меди и железа может быть достигнуто при двухстадийной противоточной экстракции теоретическим количеством кобальтового мыла.
3. Раздельное выделение меди и железа из органической фазы достигается двухстадийной последовательной обработкой растворами сульфата железа и серной кислоты. При этом могут быть получены кощечные сульфатные растворы любой концентрации.
4. Полное выделение никеля и цинка требует не менее четырехстадийной противоточной экстракции при значительном избытке кобальтового мыла и связано с получением органических фаз сложного состава. Полное использование кобальтового мыла требует многократной повторной обработки органической фазы растворами никелевых солей и сопряжено с получением значительных количеств промежуточных растворов.

5. Выделение кобальта из раствора, очищенного от железа, меди, никеля и цинка, может быть произведено жирной кислотой или ионитом КБ-4-П2 в натриевой форме. Последующая обработка 20-процентным раствором соляной кислоты позволяет получить растворы, содержащие 100—150 г кобальта в 1 л при суммарном извлечении его до 98%.

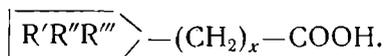
ЛИТЕРАТУРА

1. Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Коуба Э. Ф. и др. Разделение металлов методом обменной экстракции. ДАН СССР, 1958, № 3.
 2. Сб. «Экстракция». Вып. 2. Госатомиздат, 1962.
 3. Бобиков П. И., Гиндин Л. М. Промышленное разделение металлов в колонках методом обменной экстракции. Изв. СО АН СССР, 1962, № 6.
-

ОБ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НАФТЕНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Л. В. Шихеева

Нафтеновые кислоты являются составной частью нефтей, преимущественно нафтенowych. Последние содержат алициклические углеводороды с пяти- и шестичленными циклами. Состав и строение нафтенowych кислот меняются при переходе от одной фракции нефти к другой. Нафтеновые кислоты, полученные при щелочной обработке газойлевых и керосиновых дистиллятов, содержат главным образом производные циклопентана. Их общий состав может быть выражен формулой $C_nH_{2n-2}O_2$, а структурная формула имеет вид



В циклопентановом кольце обычно два или три водородных атома замещены углеводородными радикалами. Число метиленовых групп, отделяющих карбоксильную группу от кольца, колеблется от одного до восьми (чаще от 2 до 5). Именно производные циклопентана пригодны для экстракции ионов цветных металлов [6].

Технические нафтеновые кислоты в виде асидола, асидолмылонафта и мылонафта представляют собой смесь кислот, их натриевых солей и некоторого количества углеводородов соответствующих нефтяных дистиллятов [1, 2, 3]. Узкие фракции нафтенowych кислот могут быть выделены при разгонке очищенных смесей под вакуумом [4]; при разгонке без вакуума без осмоления выделяются лишь низшие нафтеновые кислоты.

Впервые соль одной из нафтенowych кислот была выделена В. Марковниковым [7]. Она имела состав $C_7H_{11}O_2Ag$ и представляла собой белый аморфный порошок. Выделение аналитически чистых солей постоянного состава затруднительно даже при наличии определенной нафтеновой кислоты, так как во многих случаях простые соли нафтенowych кислот присоединяют добавочное количество нафтеновой кислоты, образуя соединения, состав которых зависит от условий получения, pH водного раствора, концентрации иона металла и формы, в виде которой применялась в реакции нафтеновая кислота. Только несколько солей соответствовали определенному составу: $(C_{12}H_{23}COO)_2Ca$, $(C_{12}H_{23}COO)_2Mn$, $(C_{12}H_{23}COO)_2Mg$, $(C_{12}H_{23}COO)_2Co$, $[Co(NH_3)_4(C_{12}H_{23}COO)_2]$ [8]. Они были получены при обменной реакции нафтената натрия с соответствующей солью металла при избытке последней.

Нафтенаты определенного и неопределенного состава растворяются в большей или меньшей степени в петролейном эфире, бензине, бензоле и керосине. Растворимость повышается в присутствии избытка

нафтеновой кислоты против количества, требуемого для образования простой соли, что, по-видимому, указывает на образование соединений типа $MeR_n \cdot yHR$, представляющих собой комплексные соединения общей формулы $H_y[MeR_{(n+y)}]$.

Значительная растворимость нафтенатов в растворах нафтеновой кислоты в углеводородах (или галогензамещенных углеводородах) и чрезвычайно низкая растворимость нафтенатов в воде позволяют извлекать некоторые металлы из разбавленных водных растворов и концентрировать их в органических растворителях в виде нафтенатов. Экстракция нафтеновыми кислотами различных металлов зависит от pH водного раствора. Это позволило А. Флетчеру и Я. Уилсону предложить схему разделения никеля и меди путем экстракции последней нафтеновой кислотой [9].

Приготовление раствора нафтеновых кислот. Исходный материал — мылонафт третьего сорта — мазеобразное коричневое вещество с кислотным числом 212. От неомыляемых веществ мылонафт очищался бензином (температура кипения 70—110°) из водно-спиртового раствора (1/1). После извлечения неомыляемых веществ раствор мылонафта обрабатывался бензином и разбавленной серной кислотой (1/5), в результате чего нафтеновые кислоты собирались в виде бензинового раствора. Этот раствор отмывался от серной кислоты раствором сульфата натрия и сушился прокаленным $CaCl_2$. Из раствора при обычном давлении отгонялся бензин и остаток подвергался вакуумной разгонке при давлении 7 мм рт. ст.

В результате было выделено шесть фракций нафтеновых кислот — масла от светло-желтого до темно-желтого цветов со следующей характеристикой при давлении 7 мм рт. ст.:

Температура кипения, град	140—155	155—159	159—163	163—170	170—190	190—220
Кислотное число	283	271	261	247	233	215
Молекулярный вес	198	207	215	226	240	258

Средний молекулярный вес определялся титрованием навески кислоты в спирто-водном растворе (1/1) раствором едкого кали в присутствии фенол-фталейна. Раствор едкого кали также приготавливался из смеси спирта с водой.

При экстракции использовались фракции с температурой кипения 140—155 и 159—163°. Первая из них имела средний молекулярный вес 198 и состояла в основном из кислоты $C_{11}H_{21}COOH$ с добавлением всех более низкомолекулярных кислот и некоторого количества кислоты C_{13} . Вторая фракция с молекулярным весом 215 состояла из кислот $C_{12}H_{23}COOH$ (преобладающей) и $C_{13}H_{25}COOH$. Кислоты смешивались в любых отношениях с бензолом, бензином и керосином. Практически сольватации кислоты не происходило, так как объем раствора равен сумме объемов растворителя и кислоты.

Для экстракции приготавливались 0,5 моль/л растворы в бензине с температурой кипения 70—110°

Приготовление растворов солей металлов. Растворы сульфатов бальта и меди приготавливались растворением навесок Co_2O_3 (Калбаум) и особо чистой меди в серной кислоте. Раствор упаривался прекращением выделения паров серной кислоты, остаток растворялся в воде, и раствор разбавлялся в мерной колбе до требуемого объема.

Растворы сульфатов железа и марганца приготавливались из реактивов, чистых для анализа. Сульфат цинка был получен из электролитного цинка и дважды перекристаллизован. Все исходные растворы нормальные. Более разбавленные растворы приготавливались разбавлением исходных.

Экстракция. Экстракция металлов нафтеновой кислотой исследовалась титриметрическим методом. Двухфазная система, состоявшая из водного раствора исследуемого металла и органического раствора нафтеновой кислоты, титровалась раствором едкого натра; при этом определялся рН водного раствора в зависимости от количества добавленной щелочи.

В сосуд для титрования, находившийся в термостате при 25°, вводилось 50 мл водного раствора соли металла и 25 мл раствора нафтеновой кислоты в бензине. В раствор помещались мешалка, стеклянный электрод и электролитический ключ. Шарик стеклянного электрода опускался ниже уровня раздела фаз и при отсутствии перемешивания полностью находился в водной фазе. Так как органическая фаза была весьма малополярной, то стеклянный электрод вел себя так, будто он находился в однофазной водной системе, а органическая фаза отсутствовала. При этом показания рН-метра при перемешивании и при расслаивании совпадали.

Для титрования использовался 0,8—2 г-экв/л раствор NaOH в зависимости от концентрации соли металла в растворе. Раствор щелочи приливался из микробюретки порциями по 0,1—0,2 мл. Общий объем израсходованной щелочи не превышал 2 мл, а следовательно, увеличением водной фазы можно было пренебречь. Во время титрования сосуд закрывался пробкой для предохранения бензина от испарения.

После добавления очередной порции щелочи в течение некоторого промежутка времени устанавливалось равновесие (постоянство показаний рН-метра). Это время зависело от характера ионов, экстрагированных в органическую фазу: для ионов меди, марганца и кобальта 2—4 мин; для ионов трехвалентного железа — вначале 2—3 мин, а к концу титрования 10—15 мин. По-видимому, это следует связать с промежуточным образованием $Fe(OH)_3$ и медленным переходом соединения в ион $Fe(OH)_2^+$ за счет взаимодействия с ионами Fe^{+3} . Значительно медленнее, чем в случае ионов железа, устанавливалось равновесие в растворе соли цинка. Цинк образует амфотерную гидроокись, поэтому при прибавлении щелочи возможно временное образование гидрата окиси и цинкат-иона. Установление равновесия даже при сильном перемешивании требует не менее 20—30 мин, а в конце титрования около одного часа.

Кривые потенциометрического титрования. Кривые титрования, соответствующие ионам Fe^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} приведены на рисунке, где по оси ординат отложено отношение количества миллиграмм-эквивалентов израсходованной щелочи к исходному количеству миллиграмм-эквивалентов иона металла, что в дальнейшем будем обозначать отношением a/b .

Полученные данные свидетельствуют о различном поведении катионов отдельных металлов. Так, поведение иона трехвалентного железа резко отличается от поведения двухвалентных кобальта, цинка, марганца и меди. Поведение иона меди, в свою очередь, отличается от ионов кобальта, цинка и марганца. Три последних металла мало различаются между собой.

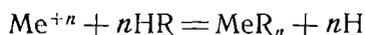
Получены следующие значения рН 50% экстракции при отношении фаз (водная — органическая) 2/1

Ион металла	Fe^{+3}	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Mn^{+2}	Co
Значение рН	2,1	3,9	5,3—5,7	5,9	"

Таким образом, трехвалентное железо может быть легко и в первую очередь выделено из раствора, содержащего железо, медь, кобальт, марганец и цинк при рН до 2,5. Медь экстрагируется из того же раствора при рН до 4,6. Остальные три металла полностью обычной эк-

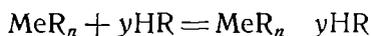
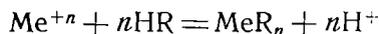
стракцией не разделяются, так как значения рН их выделения близки друг к другу. Возможно, разделение их может быть достигнуто путем обменной экстракции. В этом случае нафтенат кобальта может быть использован для выделения из водного раствора цинка.

Из титриметрических данных следует, что расход щелочи больше количества, соответствующего простой схеме

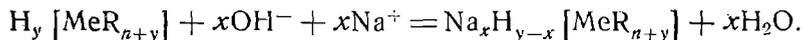


так как в этом случае перегиб кривой титрования должен был бы наблюдаться при отношении a/b , равном единице. Для всех исследованных металлов этот перегиб наступает при отношении указанных величин больше единицы. Особенно резко это наблюдается с железом (1, 7). Увеличение этого отношения нельзя отнести за счет титрования свободной нафтенной кислоты, во всяком случае для железа и меди, так как нафтенная кислота при столь низких значениях рН не титруется. Кривая 9 (кривая титрования нафтенной кислоты в отсутствии экстрагируемого металл-иона) иллюстрирует обычное для монокарбонных кислот поведение, при котором начало титрования соответствует значению рН от 6 до 6,5, а основная масса кислоты титруется в щелочной области. В этом случае водная фаза содержит некоторое количество нафтената натрия. Часть его переходит в органическую фазу. В присутствии экстрагируемых металл-ионов, например ионов железа (кривая 1), избыточное количество нафтенной кислоты в органической фазе ведет себя двояко. Часть кислоты, не переходя в водный раствор, усиленно обменивает ионы водорода на ионы натрия, в результате чего в водном растворе поддерживается низкое значение рН (2,5–3,5). Остальная часть избыточной нафтенной кислоты ведет себя нормально. Следовательно, в системе в присутствии металлов, например трехвалентного железа и двухвалентной меди, появляются соединения, которые охотнее, чем свободная нафтенная кислота, обменивают свой ион водорода на натрий, не переходя при этом в водную фазу.

В органической фазе находится нафтенат металла и свободная нафтенная кислота. Последняя, сольватируя нафтенат металла, должна под действием положительного поля металла диссоциировать легче, чем свободная кислота, так как протон кислоты, находящейся в поле действия иона металла, испытывает более сильное отталкивание. При прочих равных условиях более высоковалентный ион металла должен сильнее выталкивать ион водорода. В согласии с этим, отношение a/b для трехвалентного железа имеет более высокое значение (1,7), чем, например, для двухвалентной меди (1,15). Исходя из этих данных (см. рисунок), экстракцию нафтенной кислотой можно выразить следующей схемой:



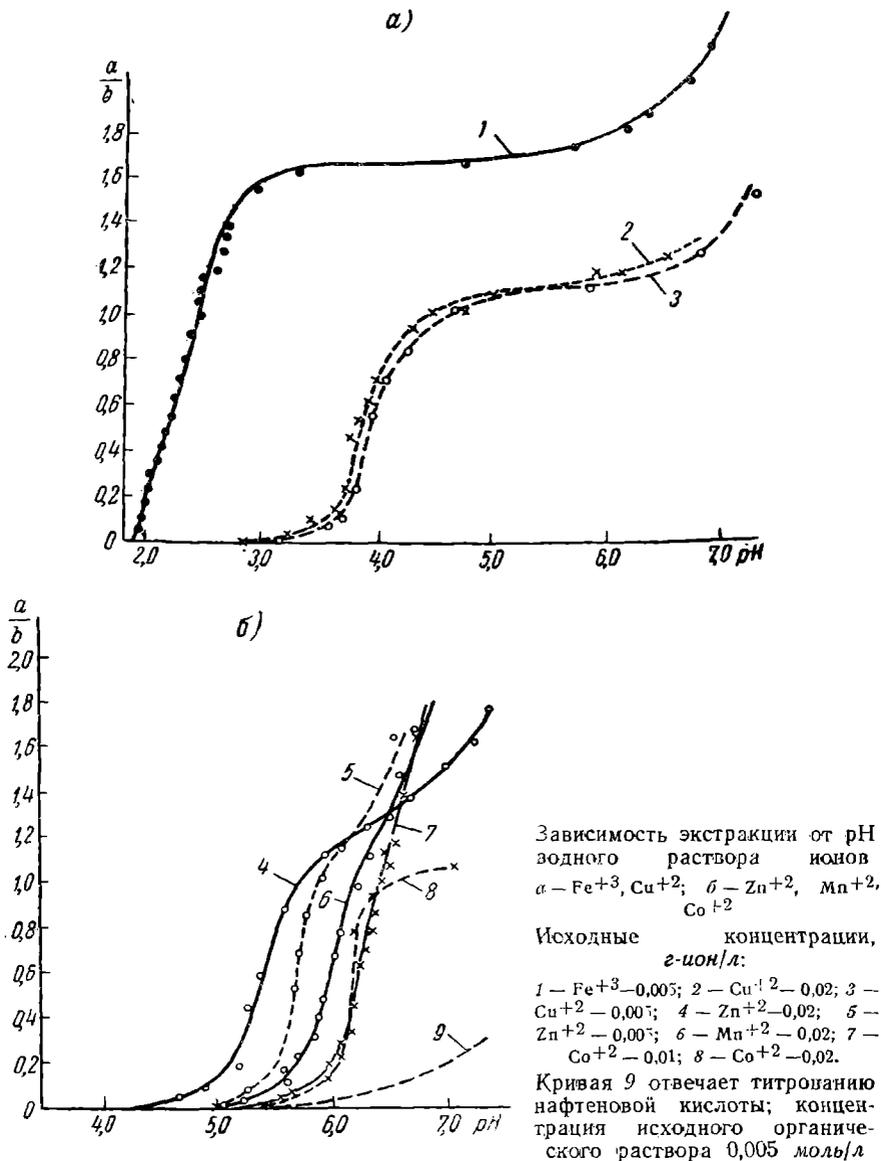
или



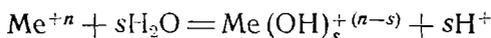
Эти уравнения учитывают образование комплексных соединений металла с нафтенной кислотой и дальнейшее титрование полученного комплексного соединения, т. е. поведение металла в органической фазе.

Ионы металлов в водной фазе при подходящем значении рН могут участвовать в процессе гидролиза. Если рассмотреть, в каком порядке изменяются значения рН экстракции металлов, то оказывается, что этот ряд сходен с рядом тех же металлов, установленным по ве-

личине рН осаждения гидроокисей Fe^{+} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} . При этом значения рН экстракции и осаждения близки, но обычно рН экстракции имеет более низкое значение. В таком случае гидролиз и образование основных солей должны происходить в заметной степени при тех же рН, что и экстракция. Если пренебречь образованием полиядер-



ных продуктов гидролиза, то схема протекающих процессов может быть следующей:



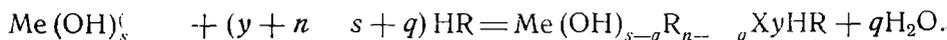
Будет ли гидролиз способствовать или мешать экстракции? Экстракция связана с переходом ионов металлов из водного раствора, обладающего большой диэлектрической постоянной, в раствор недиссоциированной кислоты в малополярном или почти неполярном растворителе. При экстракции иона металла из водного раствора в углеводородный гидрофильные свойства иона металла должны измениться, и

в органической фазе металл должен находиться в виде гидрофобного соединения. Гидрофильность иона металла в водном растворе объясняется высокой плотностью заряда на поверхности иона, благодаря чему он всегда окружен гидратной оболочкой, первый слой которой наиболее прочно связан с ним, образуя так называемые гидратные комплексы. Так, ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ содержат в своей координационной сфере шесть молекул воды. Гидрофильность таких комплексов ионов может быть преодолена заменой воды объемистыми органическими лигандами, либо применением органических противоионов с большим числом атомов углерода.

Для оценки гидрофильности соединений, экстрагируемых в органическую фазу, В. И. Кузнецов [5] предложил использовать понятие об удельном заряде. Под удельным зарядом иона подразумевается отношение заряда иона к числу атомов в нем. Эта величина удобна при оценке экстракции органическими соединениями ионов металлов. По наблюдениям В. И. Кузнецова, простые катионы металлов (гидратные комплексы) в зависимости от заряда могут экстрагироваться только при наличии тяжелого гидрофобного аниона с большим числом атомов углерода, т. е. когда удельный заряд аниона имеет малую величину. Так, ион Cu^{+2} экстрагируется в виде солей, содержащих 10—15 и более атомов углерода. Если в растворе присутствуют ионы Cu^{+2} и CuOH^+ , то последний с меньшим удельным зарядом будет экстрагироваться в первую очередь. Это объясняет экстракцию ионов металлов вблизи рН осаждения гидроокисей, но всегда ниже этих значений.

Как следует из сравнения экстрагируемости ионов Fe^{+3} и Cu^{+2} , простые ионы должны были бы иметь обратный порядок значений рН экстракции, но образование $\text{Fe}(\text{OH})_2$ происходит при более низком рН, чем образование CuOH^+ , и, кроме того, первый из них имеет меньший удельный заряд, благодаря чему ионы железа экстрагируются в первую очередь.

Таким образом, гидролиз и образование основных ионов, вероятно, играют определенную роль при экстракции ионов металлов нефтеносными кислотами. При этом лучше пользоваться нефтеносными кислотами среднего молекулярного веса. Процесс экстракции с учетом гидролиза в водной фазе и сольватации в органической фазе может быть выражен общей схемой



Ион металла, по-видимому, захватывает часть молекул воды, находящихся в координационной сфере, так как окраска экстрактов меди и кобальта существенно зависит от рН водной фазы, находившейся в равновесии с ними. Так, для меди голубой цвет экстракта, находящегося в равновесии с водной фазой, имеющей рН, равный 3,8—4, заменяется сине-зеленым, если рН водной фазы достигает 5,5—6.

ВЫВОДЫ

1. Экстрагируемость ионов железа, меди, цинка, кобальта и марганца зависит от величины рН водного раствора.
2. Величина рН экстракции свидетельствует о вероятном образовании промежуточных основных ионов экстрагируемых металлов.
3. Экстракция сопровождается образованием комплексных соединений типа $\text{H}_y[\text{MeR}_{n+y}]$.
4. Исходя из значений рН экстракции, можно выделить из водных растворов ионы железа и меди в виде нефтенатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич И. Л. Технология нефти. Ч. I. Госгиптехиздат, 1952.
 2. Рыбак Б. М. Нафтенновые кислоты. Госгиптехиздат, 1948.
 3. Наметкин С. С. Химия нефти. Изд-во АН СССР, 1955.
 4. Смирнов П., Букс З. Нафтенновые кислоты грозненских нефтей. Азерб нефт. хоз-во. 1932, № 11.
 5. Кузнецов В. И. Химизм экстракционных процессов. Сб. «Экстракция», 1962, вып. 2.
 6. Charitschkoff K. W. Chem. Z., 1912, B. 36, N 141, S. 1378; 1910, B. 34, N 54, S. 470.
 7. Markownikoff W. Ann. Chim., 1899, B. 306, N 3, S. 367.
 8. Kosizki G., Pilat St. Petroleum, 1916, V 11, p. 310.
 9. Fletcher A. W., Wilson J. C. Bull. Inst. Min. Met., 1961, v. 70, p. 355.
-

ВЫДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОННОЙ ФЛОТАЦИЕЙ

Т. Ф. Полтаранина

В последние годы в литературе появились сведения о возможности применения метода ионной флотации для извлечения элементов из растворов [1, 5—10]. Этот метод наиболее эффективен для растворов низких концентраций. Так, Ф. Себба считает метод ионной флотации основным способом получения металлов из разбавленных растворов — даже из морской воды [5, 6]. Компания Agmouг надеется применить процесс ионной флотации для извлечения металлов из рудничных вод [8—10], а группа американских инженеров исследовала возможность извлечения стронция из отработанных вод атомной промышленности [7].

Ионная флотация — обычный процесс пенной флотации. Обычной пенной флотацией в минеральном обогащении извлекаются минерал или группа минералов, обработанных соответствующими реагентами, а в процессе ионной флотации извлекаются продукты взаимодействия растворенного вещества с добавленным реагентом. В раствор вводится поверхностно-активное вещество, имеющее сродство с одним или группой элементов, находящихся в растворе. Предполагается, что при взаимодействии поверхностно-активного вещества с ионами раствора образуются поверхностно-активные комплексы, которые и концентрируются на поверхности. Граница раздела жидкость—газ увеличивается посредством введения пузырьков воздуха или газа в раствор. Если поверхностно-активное вещество обладает слабыми вспенивающими свойствами, то в раствор добавляют вспениватель.

В качестве поверхностно-активных веществ предлагается широкий ряд реагентов под общим названием *мыла*. К ним относятся соли жирных кислот, углеводородная цепь которых содержит больше 8 атомов углерода, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, амины и их производные (простые аминокислоты, аминополикарбокисильные и полиаминокарбокисильные кислоты).

Выбор реагента, который бы удалял данный ион из раствора, зависит от многих факторов: типа иона, в котором находится данный металл в растворе, наличия ионов других металлов, от их концентрации, устойчивости комплексов, образующихся при взаимодействии реагента с ионами, от вспенивающей способности реагента. Несомненно, большое значение при выборе реагента имеет возможность его регенерации. Применение процесса ионной флотации в большинстве случаев эффективно только при регенерации применяемого реагента.

Какого-нибудь общего правила для выбора реагента, взаимодействующего с определенными ионами, нет. Авторы метода предлагают два возможных пути [8]: 1) экспериментальный подбор селективно дей-

ствующего реагента (путь очень длинный и пригодный для данного сочетания компонентов); 2) использование положения металлов в ряду напряжений, полагая, что с мылом будет взаимодействовать ион того металла, потенциал которого более электроположителен, чем металл мыла.

Мыла тяжелых металлов почти нерастворимы в воде, и выбор растворителя затруднителен. Кроме того, известно, что ряд напряжений металлов построен для определенной концентрации металлов (1 г-экв/л) и при изменении концентрации, особенно для металлов, потенциалы которых близки, или при наличии другого вещества в растворе, положение металлов в ряду будет меняться [2]. Взаимодействие мыл жирных кислот с металлами в растворе не всегда определяется положением металлов в ряду напряжений. Так, кобальтовое мыло вытесняет из раствора трехвалентное железо и цинк, хотя потенциал цинка более электроотрицателен, чем кобальта.

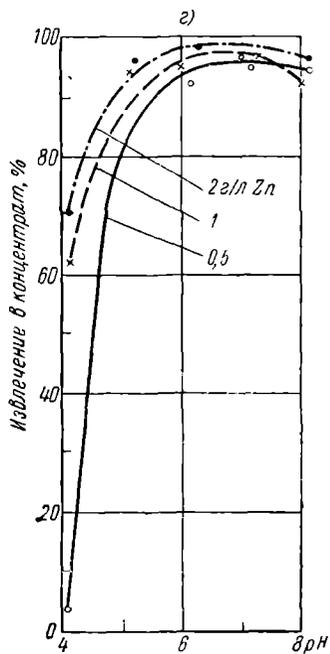
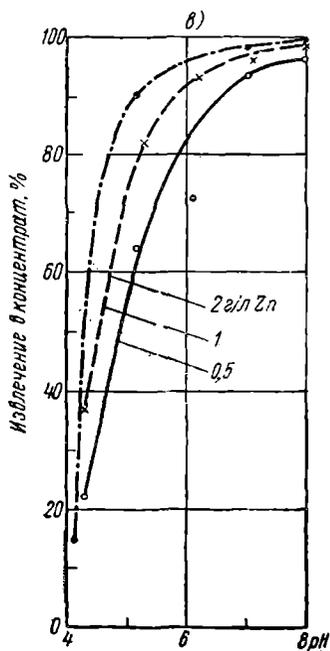
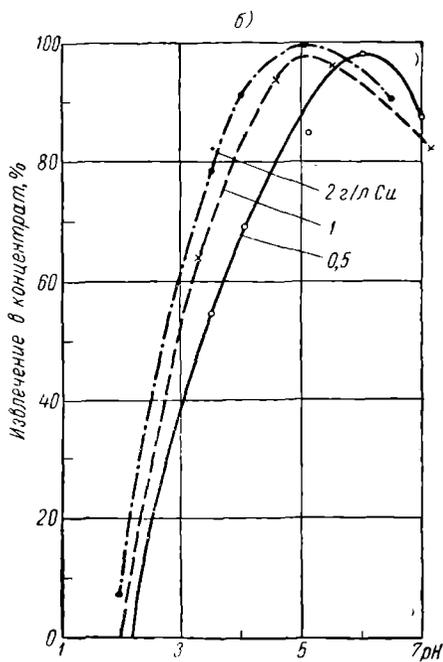
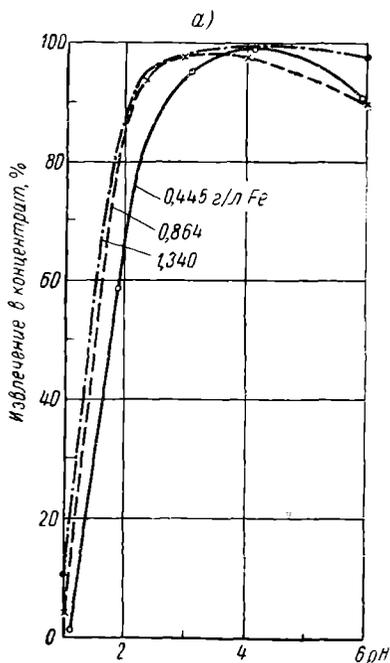
Возможно, порядок выделения металлов из растворов ионной флотацией будет определяться, как и при других процессах, растворимостью соединений, образующихся при взаимодействии поверхностно-активного вещества с ионами металлов в растворе [4, 11]. Сведений о реакциях между мылами и тяжелыми металлами мало. В основном они относятся к составу твердых пленок, образующихся при взаимодействии ионов металлов с жирной кислотой на поверхности чрезвычайно разбавленных растворов солей тяжелых металлов [12, 13, 14]. Состав соединений, образующихся при ионной флотации, не изучался.

* Приводим результаты поисковых опытов, проведенных с целью выяснения возможности флотации тяжелых цветных металлов из разбавленных простых растворов мылами жирных кислот. Для приготовления растворов использовались химически чистые сульфаты металлов. В качестве реагентов применялись натриевые мыла карбоновых кислот фракций $C_7—C_9$ и $C_{10}—C_{16}$ со средним молекулярным весом 153 и 207, выпускаемые Шебекинским комбинатом. Мыло готовилось смешением стехиометрических количеств жирной кислоты и едкого натра. Едкий натр в виде 2*N* раствора приливался при помешивании в подогретую до 60° кислоту. Концентрация раствора мыл 0,218 м/л для $C_{10}—C_{16}$ и 0,57 м/л для фракции $C_7—C_9$. Расход мыла во всех опытах теоретический: для флотации железа — 3 моля/моль металла, для флотации меди, цинка, кобальта и никеля — 2 моля/моль металла.

Опыты проводились во флотационной машинке НИГРИЗолото емкостью 300 мл с числом оборотов вала 1750 в минуту. Исходный раствор с расчетным количеством реагента выливался в машинку. Необходимое значение рН устанавливалось добавлением H_2SO_4 или $NaOH$. Раствор перемешивался с реагентом в течение 3 мин при закрытой воздухоподводящей трубке, а затем подвергался флотации; время флотации от 3 до 20 мин (в зависимости от флотируемого металла, его концентрации в растворе и величины рН).

В хвостах флотации определялось содержание металла. В некоторых опытах анализировался и концентрат. Получаемый пенный продукт переносился в делительную воронку для отделения отстоявшейся водной фазы. Из оставшегося мыла металл рекстрагировался серной кислотой (расход кислоты 120% к теоретически необходимому). Анализировались водная фаза, кислотная фаза и промывные воды.

Флотация железа. Опыты с применением натриевого мыла кислоты $C_7—C_9$ показали, что в растворе образуются очень клейкие и вязкие соединения, которые налипают на импеллер, решетку и стенки машинки. При флотации из раствора, содержащего 0,5 г/л железа (рН около 3,5), выход концентрата очень мал. Почти все образовавшиеся соединения прочно налипают на части машинки и в хвосты не попа-



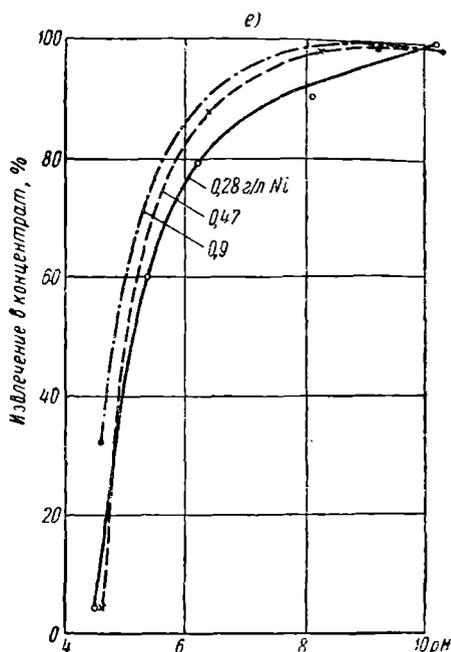
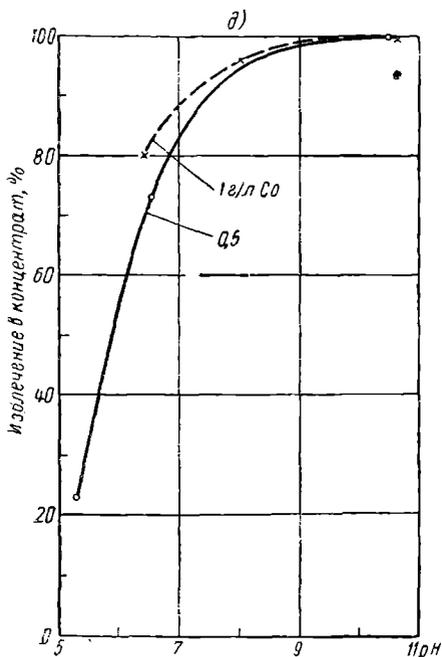


Рис. 1. Влияние рН раствора на флотацию: а — железа натриевыми мылами кислот $C_{10}-C_{16}$; б — меди натриевыми мылами кислот $C_{10}-C_{16}$; в — цинка натриевыми мылами кислот C_7-C_9 ; г — цинка натриевыми мылами кислот $C_{10}-C_{16}$; д — кобальта натриевыми мылами кислот $C_{10}-C_{16}$; е — никеля натриевыми мылами кислот $C_{10}-C_{16}$

дают. Хвосты получаются бесцветными и прозрачными. Потери железа в хвостах 4,2%. В дальнейшем флотационные опыты проводили только с натриевым мылом кислоты $C_{10}-C_{16}$ (рис. 1, а).

Из растворов с $pH \leq 1$ железо не флотируется, на поверхность раствора всплывают крупинки жирной кислоты. По мере повышения рН на поверхности раствора появляется прочная оранжевая пена, извлечение железа в нее тем выше, чем выше рН раствора. Максимальное извлечение железа 98—99% достигается при рН, равном 3,5—4. При этом максимум извлечения смещается в сторону более низких значений рН по мере повышения смещения концентрации железа в исходном растворе. При дальнейшем повышении рН в растворе образуются мелкие флоккулы, они плохо флотируются, и извлечение железа в пенный продукт при рН = 5,9 снижается до 90%.

Из пенного продукта железо легко реэкстрагируется серной кислотой, если пенный продукт не спрессован. Содержание железа в реэкстракте повышается в 10—15 раз по сравнению с исходным раствором (при флотации из раствора 0,5 г/л железа). При флотации из более концентрированных растворов повышение концентрации значительно ниже, так как в пену переходит большое количество воды и при отстаивании она отделяется неполностью.

Флотация меди. Применение мыла кислот C_7-C_9 для флотации меди не дает удовлетворительных результатов. В растворах с низким значением рН (3—4) флотации нет, идет экстракция. На поверхности раствора появляются голубые капли экстрагированной меди. С увеличением рН от 5 до 7 в растворе образуются очень вязкие хлопья,

часть которых переходит в пену, а большая часть прилипает к стенкам и валу машинки. Хвосты получаются мутными, взвесь не отстаивается и не отфильтровывается. При центрифугировании ($n=6000$ об/мин) взвесь также не отделяется. В растворах с $pH \leq 2$ при флотации мылом кислоты $C_{10} - C_{16}$ медь не флотируется (рис. 1, б). По мере повышения pH появляется прочная пена, извлечение меди в пенный продукт растет до определенного значения pH, характерного для каждой концентрации раствора, а затем снижается. Максимальное извлечение меди 97—99% из растворов различных концентраций соответствует $pH=6$ при 0,5 г/л Cu; $pH=5,5$ при 1 г/л Cu; $pH=4,5$ при 2 г/л Cu.

Переход воды в пену при флотации из раствора 0,5 г/л меди составляет лишь 5—10% от объема машинки, а при флотации из растворов, содержащих 1 и 2 г/л меди, в пену переходит до 45% исходного раствора.

Флотация цинка. Из раствора, содержащего 0,5 г/л цинка, он успешно флотируется мылом кислоты $C_7 - C_9$ (рис. 1, в). Извлечение цинка достигается 95% при $pH=8$, при этом в пену переходит небольшое количество воды (10—15% от объема машинки). По мере понижения pH раствора выход пенного продукта уменьшается, и извлечение цинка резко снижается. Из раствора с $pH=4$ цинк не флотируется, на поверхности появляются жирные желтоватые хлопья, которые, вероятно, экстрагируют либо сорбируют небольшое количество цинка (сохранение цинка в растворе при этом снижается до 0,4 г/л)

Флотация цинка из растворов, содержащих 1 и 2 г/л цинка, протекает аналогично, но кривые извлечения цинка в зависимости от pH раствора идут круче: уже при pH, равном 5,5—6, в пенный продукт извлекается 85—92% цинка. Из растворов с $pH=8$ извлекается 98—99% цинка, хвосты получаются бесцветными, прозрачными. Выход пенного продукта большой, в него переходит 30—60% раствора.

Цинк хорошо флотируется мылом $C_{10} - C_{16}$ (рис. 1, г). Уже при pH, равном 5—5,5, образуется обильная прочная пена, извлечение цинка в нее составляет 80—90% из раствора, содержащего 0,5 г/л цинка, и 90—95% — из растворов концентрацией 1 и 2 г/л цинка. Максимальное извлечение цинка (95—99%) достигается при pH, равном 6—7. Флотация цинка мылом кислоты $C_{10} - C_{16}$ идет очень интенсивно, выход пенного продукта большой, в него переходит много воды. С увеличением загрузки реагента (при повышении концентрации цинка в исходном растворе) объем пенного продукта резко возрастает. При флотации из раствора, содержащего 2 г/л цинка, объем пенного продукта в 2—2,5 раза больше объема исходного раствора. Пенный продукт устойчивый, при отстаивании медленно выделяет воду. Применять мыло кислоты $C_{10} - C_{16}$ для флотации можно только при низких содержаниях цинка в растворе.

Флотация кобальта. Кобальт начинает флотироваться из растворов с pH, равным 5,3, но выход концентрата очень мал, хвосты получаются богатыми, извлечение кобальта в концентрат составляет 25% (рис. 1, д). По мере повышения pH раствора выход пенного продукта увеличивается, хвосты получаются бесцветными, прозрачными. Максимальное извлечение кобальта (99,5%) соответствует растворам с pH, равным 10. Флотация идет быстро (7 мин), выход пенного продукта большой, в него переходит 20—27% раствора. При отстаивании вода быстро выделяется.

Флотация никеля. В растворах с низким значением pH (4,5—4,6) флотации нет, на поверхность всплывают крупинки жирной кислоты (рис. 1, е). При повышении pH до 6—6,3 появляется обильная пена, извлечение никеля в нее составляет 75—85%. При pH, равном 8—10, флотация идет бурно, хвосты получаются бесцветными и прозрачными.

при этом извлекается до 98—99% никеля. При флотации из раствора, содержащего 1 г/л никеля, в пену переходит до 30—45% раствора, но при отстаивании вода быстро выделяется.

Таким образом, в растворах с низким значением рН (около 2) флотируется только железо (при использовании мыла кислоты C_{10} — C_{16}). По-видимому, эти условия пригодны для селективного извлечения железа из сложного раствора. Предварительные опыты, поставленные с целью выделения железа из раствора, содержащего железо и медь (1:1), показали, что пенный продукт содержит 85—92% железа и 8—15% меди, либо за счет механического увлечения водной фазы, либо за счет образования медного мыла.

Эффективность процесса ионной флотации наглядно оценивается степенью обогащения — отношением содержания металла в концентрате к содержанию его в исходном растворе [3]. На рис. 2 показаны значения степени обогащения, рассчитанные по сокращению объема раствора при оптимальных условиях флотации каждого металла. Степень обогащения зависит не только от концентрации исходного раствора, но и от рН: по мере повышения рН раствора степень обогащения несколько снижается, так как наблюдается более сильное пенообразование и в пенный продукт переходит больше водной фазы. Большая часть раствора, перешедшего в концентрат (около 60—80%), быстро выделяется при отстаивании (в течение 30—60 мин).

Степени обогащения, рассчитанные по содержанию металла в реэкстракте обезвоженного пенного продукта, в 3—5 раз выше приведенных на рис. 2. В реэкстракт извлекается 85—95% металла из пенного продукта. Остальные 5—15% извлекаются в промывные воды (при промывании органических остатков после реэкстракции). Таким образом, для повышения концентрации металлов в реэкстракте необходимо ввести операцию обезвоживания пенного продукта.

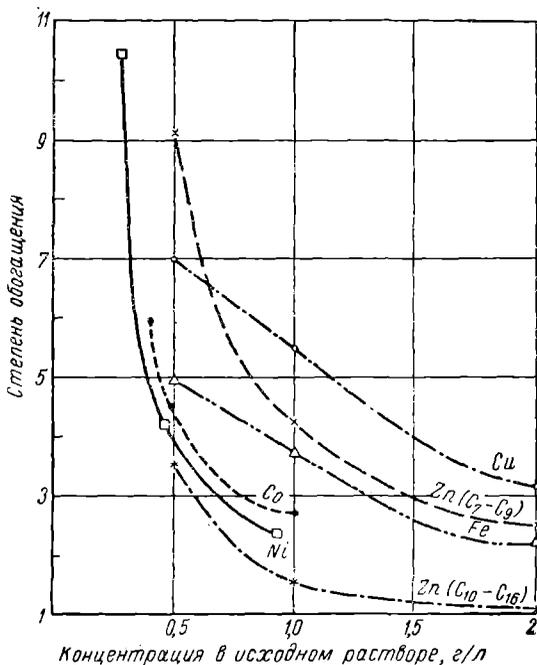


Рис. 2. Зависимость степени обогащения от концентрации исходного раствора

ВЫВОДЫ

Предварительные опыты подтвердили возможность применения процесса ионной флотации для извлечения тяжелых цветных металлов из разбавленных водных растворов.

2. Оптимальные условия флотации металлов мылом кислоты C_{10} — C_{16} из разбавленных растворов следующие:

	Fe	Cu	Zn	Co	Ni
рН	3,5—4	5—6	6,3—7,3	8,5—10	9—10
Время флотации, мин.	3	5	5—7	7—10	15—20

Натриевое мыло кислоты $C_{10}—C_{16}$ обеспечивает извлечение 98—99% металлов из растворов, содержащих 0,5—2 г/л металла.

Мыло кислоты $C_7—C_9$ позволяет извлечь 98—99% цинка из растворов с рН=8.

3. Пенные продукты, образующиеся при флотации металлов мылом кислоты $C_{10}—C_{16}$, обладают различной способностью удерживать воду. При флотации цинка из растворов цинкового купороса образуется обильная и устойчивая пена, при отстаивании вода из нее выделяется медленно.

4. Анализ растворов, полученных при обработке пенных продуктов, показывает, что состав водной фазы концентрата и хвостов флотации одинаков. Следовательно, образование мыл тяжелых металлов заканчивается к моменту начала флотации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годэн А. М. Флотация. Госгортехиздат, 1959, стр. 651.
2. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1962, стр. 197.
3. Годэн А. М. Основы обогащения полезных ископаемых. Metallurgizdat, 1946, стр. 234.
4. Чешский патент № 95487, 15 июня 1960 г.
5. Sebba F. South African Engng., 1959, v. 50, N 497, p. 14—19.
6. Sebba F. Nature, 1959, v. 184, N 4692, p. 1062—63.
7. Schnepf R. W., Gaden E. L., Mirocznik E. J., Schonfeld E. Chem. Engng. Progr., 1959, v. 55, N 5, p. 42—47.
8. Jon Flotation Wins Meta's From. Solution. Engng. and Mining J., 1959, v. 160, p. 143; Mining J., 1960, v. 251, N 6511, p. 648.
9. New Separation Method "Foamet" McKes Progress. Engng. Mining J. 1960, v. 161, N 8, p. 104—106.
10. Jon Flotation. Mining and Chem. Engng. Rev., 1960, v. 52, N 11, p. 67.
11. Cap M., Mazacek J. Rudy, 1960, N 2.
12. Wolstenholme G. A., Schulman J. H. Trans. Faraday Soc., 1950, v. 46, N 330, p. 475; 1951, v. 46, N 343, p. 788.
13. Spink J. A., Sanders J. V. Trans. Faraday Soc. 1955, v. 51, N 392, p. 1154.
14. Rietz C. Progress in Minerall Dressing. Stockholm, 1958.

О КОМБИНИРОВАННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СИЛИКАТНОГО НИКЕЛЯ

Г. А. Осолодков, М. Г. Татарская

Наличие в сульфидных медно-никелевых рудах никеля, изоморфно связанного с некоторыми силикатными минералами, иногда предопределяет возможные результаты обогащения таких руд. Извлечение силикатного никеля при флотации невысокое, и значительная часть его теряется в хвостах. По данным М. Н. Годлевского, силикаты медно-никелевых руд, содержащие никель, легко разлагаются кислотами [1]. В связи с этим испытывался комбинированный метод для переработки продуктов с относительно высоким содержанием силикатного никеля. Метод аналогичен предложенному В. Я. Мостовичем для извлечения меди из труднообогатимых окисленных и сульфидно-окисленных медных руд. Процесс выщелачивания руды раствором серной кислоты (0,5—3%), цементации меди железом и флотации цементной меди совместно с сульфидами используется в промышленности. Он экономически эффективен даже при низком содержании меди в исходном материале, когда растворимость минералов породы, определяющая расход кислоты на выщелачивание, не слишком велика. Расход кислоты при переработке медных руд методом Мостовича, по данным США, изменяется для разных руд от 2,5 до 33 кг на 1 т руды. Для проб отечественных руд он составляет 35—45 кг/т, что определяется различной растворимостью породы [2]. Для цементации меди используется губчатое железо или измельченная чугунная стружка: 1,2—2,5 кг железа на 1 кг меди.

Комбинированная переработка медно-никелевых руд может оказаться целесообразной для отдельных трудно обогатимых промежуточных продуктов обогащения или некондиционных концентратов. С целью выявления условий процесса и ориентировочной оценки его результатов исследовалась комбинированная переработка иловой фракции, выделенной из пробы типичной медно-никелевой руды. Выделенная проба сохранялась для опытов во влажном состоянии. Гранулометрический состав исходного материала был следующим:

Класс крупности, меш.	>65	65—100	100—150	150—200	200—325	325	Исходный продукт
Выход, %:							
частный	0,9	2,0	5,8	8,3	7,3	75,7	100
суммарный	0,9	2,9	8,7	17,0	24,3	100	—

По химическому анализу исходный материал опытов содержал 0,65% меди и 0,53% никеля, в том числе 0,36% никеля сульфидного и 0,17% силикатного, т. е. 32% всего никеля заключалось в форме изоморфной примеси в силикатах.

Кислотная обработка иловой фракции. Навеска исходного материала, содержащая около 50 г сухого вещества, обрабатывалась при перемешивании определенным объемом раствора серной кислоты при заданной температуре, постоянной в течение опыта. Объем нагретых растворов периодически компенсировался добавками воды, подогретой до температуры опыта.

Опыты выщелачивания проведены при Т : Ж, равном 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4. Концентрация серной кислоты 2, 3 и 5%. Температура растворов 16—18, 50—55, 65—70, 80—85 и 90—95°. Продолжительность перемешивания — 1, 2, 3 и 5 часов.

Максимальное извлечение никеля в раствор достигается в каждой серии опытов при продолжительности выщелачивания 1 час. Дальнейшая кислотная обработка приводит к понижению концентрации никеля в растворе, по-видимому, вследствие образования трудно растворимых основных солей никеля при низкой кислотности конечных растворов.

Как видно из табл. 1, кислотная обработка иловой фракции позволяет извлечь в раствор 25—30% никеля, содержащегося в исходном материале, что примерно соответствует относительному содержанию в нем силикатного никеля. При работе с 2-процентным раствором серной кислоты такие результаты достигаются при подогревании раствора до 50—70°. Использование 3-процентных растворов серной кислоты позволяет получить те же результаты при комнатной температуре.

Таблица 1

Оптимальные результаты кислотной обработки иловой фракции при выщелачивании в течение 1 часа

Начальная концентрация H_2SO_4 , %	Температура, °С	Т : Ж	Раствор после выщелачивания			Остаток от выщелачивания			Содержание Ni в исходном твердом продукте, %	Извлечение Ni в раствор, % от исходного содержания
			Остаточная концентрация H_2SO_4 , %	Содержание Ni		Выход, % исходного твердого продукта	Содержание Ni			
				мг/л	% исходного твердого продукта		% исходного твердого продукта	% исходного твердого продукта		
2	65—70	1 : 2	0,03	700	0,140	94,4	0,42	0,396	0,536	26,1
		1 : 3	0,04	440	0,132	92,6	0,39	0,361	0,493	26,8
3	16—20	1 : 2	Следы	750	0,150	92,4	0,42	0,388	0,538	27,9
		1 : 3	Следы	413	0,124	95,6	0,41	0,392	0,516	24,0
3	65—70	1 : 2	0,02	660	0,132	94,4	0,39	0,368	0,500	26,4
		1 : 3	0,06	506	0,152	94,0	0,35	0,329	0,481	31,6

Заруженная кислота практически расходуется полностью, так что при 3-процентных растворах расход ее в расчете на 1 т обрабатываемого материала составляет около 60 кг при Т : Ж=1 : 2 и около 90 кг при Т : Ж=1 : 3. Для 2-процентных растворов расход кислоты соответственно меньше и составляет 40 кг при Т : Ж=1 : 2 и 60 кг при Т : Ж=1 : 3. Таким образом, работа на более разбавленных пульпах резко увеличивает расход кислоты, мало влияя на извлечение. Поэтому целесообразно работать с 2-процентным раствором серной кислоты на пульпах с отношением Т : Ж, не превышающим 1 : 2. В этом случае расход кислоты почти тот же, что и при кислотной обработке медных руд.

Применение растворов серной кислоты более высокой концентрации или в большем количестве хотя и позволяет повысить извлечение никеля в раствор, но едва ли может быть экономически выгодным.

Цементация никеля из разбавленных растворов осуществлялась с помощью измельченных чугуна, марганца и ферромарганца. Опыты проводились как над растворами сульфата никеля, так и над выщелачивательными растворами, полученными при обработке иловой фракции

3-процентным раствором серной кислоты при $T_{Ж}=13$ и температуре раствора $60-70^{\circ}$ в течение 1 часа.

Опыты с чугунной стружкой крупностью 60% — 100 меш показали, что высокое извлечение никеля из раствора (92—98% от исходного его содержания) при начальной его концентрации 1 г/л достигается только при очень больших расходах стружки (около 100 г на 1 л раствора) и высокой температуре раствора (90—95°). Продолжительность цементации 2—3 часа. Использование более тонкой чугунной стружки (100% — 200 меш) позволяет получить те же результаты при расходе стружки около 40 г на 1 л раствора, температуре раствора 60° и продолжительности цементации 1 час. Этот метод цементации даже при использовании тонкоизмельченного чугунного порошка, очевидно, не может получить практического применения.

Существенно понизить расход цементирующего материала удается при использовании для цементации никеля измельченного марганца. При крупности марганца 100% — 200 меш полное извлечение никеля из разбавленного раствора (1 г/л) достигается при расходе марганца 5 г/л, температуре раствора 60° и длительности цементации 1 час. Однако этот дорогостоящий материал не может найти практического применения.

Наиболее удобен для цементации никеля ферромарганец. Он стоит примерно в 1,5 раза больше чугуна, а расход его примерно тот же, что и марганца.

Для цементации было использовано несколько образцов ферромарганца с различным содержанием марганца и углерода. Опыты показали, что необходимый для полного извлечения никеля из раствора расход ферромарганца зависит, в первую очередь, от содержания в нем углерода. Расход низкоуглеродистого ферромарганца мало отличается от расхода марганца, а расход высокоуглеродистого ферромарганца приближается к расходу чугунной стружки. Присутствие ионов железа и меди в растворе, как и присутствие остаточной кислоты, существенно не ухудшает результатов цементации, хотя и требует несколько повышенного расхода ферромарганца вследствие потерь на растворение при повышенной кислотности раствора. Типичные результаты опытов цементации приведены в табл. 2.

Таблица

Цементация никеля из сернокислых растворов в течение 1 часа при $60-70^{\circ}$

Исходный материал	Цементирующий материал	Расход, г/л	Содержание Ni в растворе, г/л		Извлечение Ni в осадок, % от содержания его в растворе
			до цементации	после цементации	
Раствор сульфата никеля	Ферромарганец 86,6% Mn	6	1,0		100
	78,0% Mn; 1,2% C	8	1,0		100
	72,0% Mn; 6,8% C	30	1,0		100
Раствор от обработки иловой фракции	Марганец	10		0,01	
	Ферромарганец 78% Mn; 1,2% C	12—15	1,07	Следы	100
	72% Mn; 6,8% C	60	1,07	0,02	98
	Чугунная стружка	60	1,07	Следы	100

Опыт цементации никеля из кислотной вытяжки в присутствии твердого остатка показал, что и в этих условиях достигается практически полное осаждение никеля из раствора.

Таким образом, весьма удобным цементирующим материалом для выделения никеля из разбавленных растворов является низкоуглеродистый ферромарганец. Расход его сравнительно невысокий, что при низкой стоимости делает возможным его практическое использование.

Флотация цементного никеля и никеля из остатков кислотной обработки иловой фракции. Для подбора условий флотации цементного никеля проведены опыты флотации порошка ферромарганца после обработки его в течение 1 часа раствором сульфата никеля различной концентрации при 60°. Начальная концентрация сульфата никеля при цементации 1,2 и 0,6 г/л. Количество ферромарганца при цементации 12 г/л. Отношение Т:Ж при флотации (начальное) 1:120.

Наиболее высокие из испытанных реагентов результаты флотации цементного никеля дал амиловый диксантоген при расходе его 250 г/м³. В качестве вспенивателя применялся ксиленол 40 г/м³ пульпы.

В табл. 3 приведены результаты нескольких типичных опытов флотации цементного никеля, выделенного ферромарганцем из растворов с разной концентрацией никеля и соответственно различным содержанием его в цементном осадке.

Таблица 3

Флотация цементного никеля амиловым диксантогеном в течение 15 мин

Продукт	Выход,	Содержание Ni,	Извлечение Ni,
Концентрат	71,0	2,70	90,4
Хвосты	29,0	0,70	9,6
Исходный	100,0	2,12	100,0
Концентрат	63	0,85	85
Хвосты	37	0,26	15
Исходный	100	0,63	100
Концентрат	72	0,87	90
Хвосты	28	0,28	10
Исходный	100	0,70	100

В оптимальных условиях кислотной обработки иловой фракции концентрация никеля в растворах около 1 г/л. Из таких растворов последующее извлечение цементного никеля в концентрат с содержанием порядка 2—2,5% достигает 90%.

Для ориентировочного суждения об общих результатах комбинированного процесса было поставлено несколько опытов флотации остат-

Таблица 4

Флотация остатков от кислотного выщелачивания иловой фракции рудной мелочи
 Начальная плотность пульпы 9,4% твердого. Бутиловый ксантат 60 г/м³.
 Флотационное масло 40 г/м³

Реагенты, г/м ³ пульпы		Продукт	Выход, %	Содержание,		Извлечение, %	
CuSO ₄	NaHS			Ni	Cu	Ni	Cu
Нет	Нет	Концентрат	4,76	1,08	0,84	13,0	19,9
		Хвосты	95,24	0,36	0,57	87,0	80,1
		Исходный	100,00	0,39	0,68	100,0	100,0
50	100	Концентрат	20,17	1,53	3,38	77,1	93,9
		Хвосты	79,83	0,115	0,055	22,9	6,1
		Исходный	100,00	0,40	0,72	100,0	100,0

ков после кислотного выщелачивания силикатного никеля с целью извлечения сульфидов никеля и меди. Остатки выщелачивания в этих опытах были отделены от растворов, дважды промыты водой и профлотированы (табл. 4).

Применение активаторов при флотации остатков от кислотного выщелачивания иловой фракции дает вполне удовлетворительные результаты разделения.

Приведенные данные позволяют установить ориентировочные результаты комбинированной переработки иловой фракции. В качестве исходных данных для расчета могут быть приняты следующие показатели: 1) извлечение никеля в раствор при кислотной обработке иловой фракции — 25% исходного; 2) извлечение растворенного никеля в окончательный концентрат — 90% от операции; 3) извлечение никеля, содержащегося в остатках от кислотного выщелачивания, — 80% от операции. Общее извлечение никеля при комбинированной переработке иловой фракции, по этим данным, составляет примерно 83% от металла в исходном материале. Из них за счет флотации цементного никеля извлекается 22,5% ($25 \times 0,9$) и за счет флотации никеля, содержащегося в остатках от выщелачивания, 60% ($75 \times 0,8$). При уточнении условий отдельных операций комбинированной переработки извлечение никеля в окончательный концентрат, возможно, будет несколько выше рассчитанного.

ВЫВОДЫ

Показана принципиальная возможность применения комбинированного процесса выщелачивания, цементации и флотации для переработки продуктов с относительно высоким содержанием силикатного никеля.

Установлены ориентировочные показатели отдельных операций.

Предлагаемый метод перспективен при отдельной обработке труднообогатимых промежуточных продуктов фабрик, перерабатывающих медноникелевые руды с целью повышения общего извлечения из них никеля.

Полученные результаты указывают на необходимость постановки дальнейших, более широких исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годлевский М. Н. О содержании силикатного никеля в сульфидных медно-никелевых рудах Норильского района. Бюлл. техн. информ. Норильского горно-металлургич. комбината, 1957, № 3—4.

2. Митрофанов С. И. Комбинированный процесс обогащения и гидрометаллургической переработки окисленных медных руд по методу проф. В. Я. Мостовича. Бюлл. Центр. ин-та информ. цветной металлургии, 1956, № 5.

3. Осолодков Г. А. Анализ результатов промышленной флотации минерального сырья. Зап. ЛГИ, 1950, т. XXIV

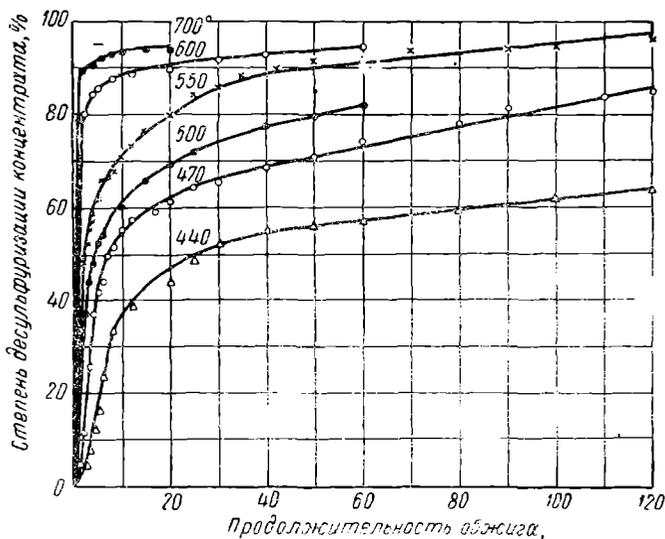
СУЛЬФАТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ ПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА

Ф. Т. Бумажнов

Пиритные концентраты — один из перспективных видов сырья для получения кобальта. Наиболее распространен в переработке таких концентратов сульфатирующий обжиг [1, 5, 6]. Установлено, что при сульфатирующем обжиге пиритного концентрата можно выделить три периода: 1) окислительный; 2) интенсивной сульфатизации; 3) медленной сульфатизации металлов [2]. Настоящая работа имеет целью определить основные факторы, влияющие на процессы в этих периодах обжига пиритного концентрата.

Изучение факторов, оказывающих влияние на процессы окисления пиритного концентрата и сульфатизацию металлов, проводилось в «кипящем» слое на описанных ранее установках [2, 3].

При изучении кинетики диссоциации сульфата кобальта, пирита и взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа воздушное



Зависимость десульфуризации концентрата от температуры и продолжительности обжига

дустье заменялось азотом, предварительно очищенным от кислорода. Взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа осуществлялось в неподвижном «фильтрующем» слое. Для изучения кинетики диссоциации пирита в установку перед поглотителями вводилось дополнительное устройство для сжигания парообразной серы. В качестве объекта исследований служили: пиритный концентрат, содержащий

железа 43%, серы 49% и некоторое количество кобальта, меди и цинка; сульфат кобальта, полученный путем обезвоживания при 400° сульфата кобальта классификации ЧДА, и сульфид железа, полученный путем длительной выдержки пирита при 750° в токе чистого азота.

Основным процессом окислительного периода сульфатирующего обжига является окисление пирита [2]. Из общих положений кинетики гетерогенных процессов известно, что на скорость окисления сульфидов наибольшее влияние оказывают температура, концентрация кислорода в дутье и крупность частиц обжигаемого материала.

Из рис. 1 следует, что скорость окисления концентрата (пирита) резко увеличивается с повышением температуры до 500°. Дальнейшее

повышение температуры обжига менее интенсивно увеличивает скорость окисления концентрата, что подтверждается расчетом энергии активации суммарного процесса окисления концентрата. Излом прямой на рис. 2 соответствует температуре 500°. Угол наклона прямой в интервале 440—500° составляет 34°, а в интервале 500—700° равен 14°, что соответствует значению среднетемпературной энергии активации 30880 кал/мол для первого интервала температур и 11440 кал/мол для второго.

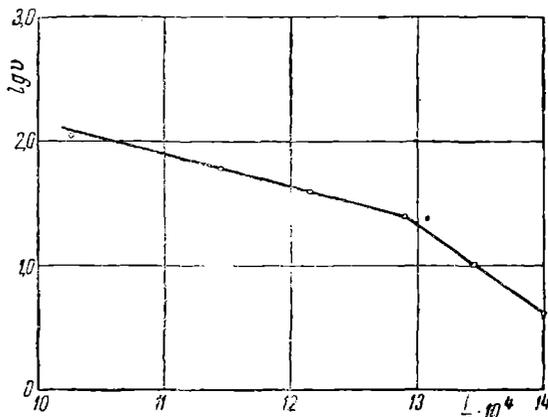


Рис. 2. Зависимость скорости окисления пирита от температуры

Таким образом, до температуры 500° окисление концентрата протекает во внешней кинетической области; выше 500° — переходит в диффузионную область. При 650—700° процесс окисления концентрата несколько интенсифицируется за счет окисления нарообразной серы, получающейся при диссоциации пирита.

На рис. 3 приведена зависимость степени десульфуризации концентрата от концентрации кислорода в дутье. Как следует из анализа полученных кривых, зависимость между парциальным давлением кислорода в газовой смеси P_{O_2} и временем τ , необходимым для достижения заданной

десульфуризации, может быть выражена в следующем виде:

$$\frac{1}{P_{O_2}^m}$$

где k и m — постоянные величины при постоянной температуре.

Прологарифмировав это выражение, можно убедиться, что между логарифмом парциального давления кислорода в газовой смеси и логарифмом времени, необходимого для достижения заданной степени десульфуризации, существует линейная зависимость, а величина, представляющая собой тангенс угла наклона прямых в системе координат $\lg \tau - \lg P_{O_2}$, позволяет характеризовать эту зависимость для разных температур. До удаления 60% серы, показатель m является постоянной величиной и равен 0,932, е. весьма близок единице. Дальнейшее продолжение обжига приводит к уменьшению значений m , что обусловлено наложением диффузионных процессов. В аналогичных опытах, проведенных при 470°, показатель m близок к 0,7.

Таким образом, с повышением температуры обжига возрастает влияние концентрации кислорода в дутье на скорость окисления пирита.

При температурах обжига выше 500° можно считать скорость окисления концентрата прямо пропорциональной концентрации кислорода в дутье.

Изучение влияния крупности материала (0,05—0,3 мм) показало, что при высоких температурах (700°) обжига степень десульфуризации концентрата мало зависит от крупности частиц обжигаемого материала. Наибольших значений разница степеней десульфуризации классов различной крупности достигает в первый момент обжига и очень быстро уменьшается со временем. Максимальная разница степеней десульфуризации не превышает 10%.

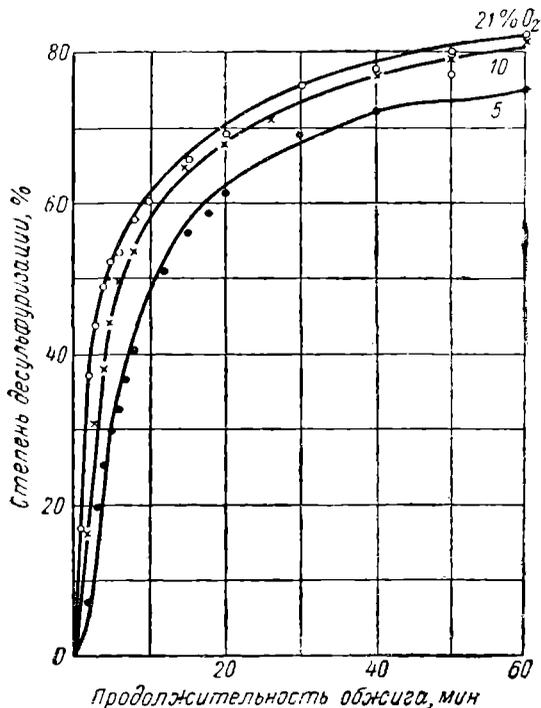


Рис. 3. Зависимость десульфуризации концентрата от концентрации кислорода (21, 10, 5%) в дутье при 500°

(рис. 1) и случае диссоциации пирита (рис. 4) показывает, что при 500° и ниже скорость диссоциации пирита чрезвычайно мала по сравнению со скоростью окисления концентрата. Таким образом, до температуры 500° диссоциация пирита не является обязательно последовательной стадией суммарного процесса окисления пирита.

Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов обжига в интервале $450—500^{\circ}$ подтверждают высказанное положение и указывают на присутствие в обожженном материале двух сосуществующих фаз — пирита и гематита. Полученные данные хорошо согласуются с выводами других исследователей [4].

При высоких температурах, как следует из сопоставления рис. 1 и 4, скорости диссоциации и окисления пирита соизмеримы. Поэтому суммарный акт окисления пирита при высокой температуре складывается из диссоциации пирита и окисления парообразной серы и твердых частиц сульфида железа. Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов обжига подтверждают это положение и указывают на присутствие в обожженном материале двух сосуществующих фаз — пирротина и гематита.

Диссоциация пирита в кипящем слое протекает со значительной скоростью уже при 550° и резко увеличивается при дальнейшем повышении температуры (рис. 4). При $700—750^{\circ}$ процесс диссоциации и окисления концентрата протекает с соизмеримыми скоростями. При 500° диссоциация пирита протекает чрезвычайно медленно. Из расчета константы скорости диссоциации и зависимости ее от величины $\frac{1}{T}$ (рис. 5) следует, что в интервале $550—750^{\circ}$ среднетемпературная энергия активации процесса составляет $32\,000$ кал/мол, а процесс диссоциации протекает в кинетической области.

Сопоставление степени десульфуризации концентрата при 500° в случае окисления концентрата

В процессе окисления пирита происходит выход ионов кобальта из решетки магнетита и образование свободных окислов кобальта — соединений легко и полно сульфатизирующихся смесями воздуха и сернистого ангидрида. Параллельно с этим протекает процесс ферритизации кобальта. Образование феррита кобальта протекает как за счет взаимо-

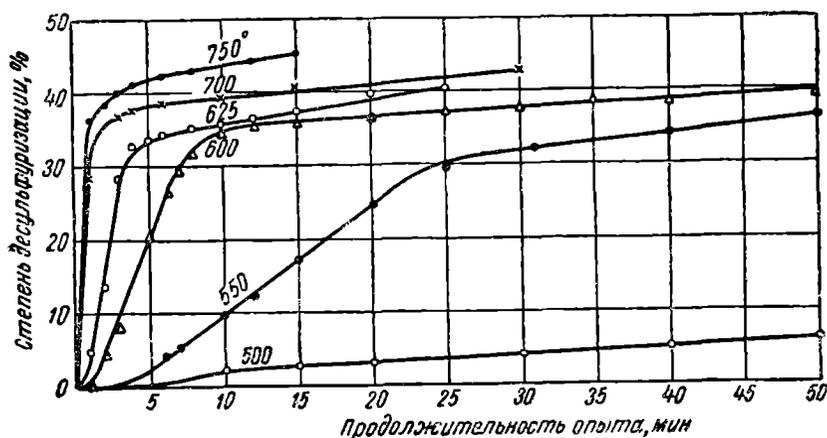


Рис. 4. Зависимость диссоциации пирита от температуры и продолжительности опыта

действия ионов кобальта, не вышедших из решетки магнетита, так, вероятно, и за счет взаимодействия закиси кобальта и окиси железа.

Изучение термической диссоциации искусственного сульфата кобальта в кипящем слое и процесса взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа в зависимости от температуры показали, что в «кипящем» слое термическая диссоциация сульфата кобальта с заметной скоростью протекает уже при 650° и резко увеличивается с повышением температуры.

Взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа с заметной скоростью начинает протекать при 450° и также интенсивно увеличивается с повышением температуры. При всех температурах разложение сульфата кобальта за счет его взаимодействия с сульфидом железа протекает с большей скоростью, чем термическая диссоциация сульфата кобальта. При высоких температурах (700°) взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа протекает со скоростью, исключающей возможность накопления первичных сульфатов кобальта. Таким образом, и в результате протекания указанного взаимодействия в процессе окисления пирита, т. е. в окислительном периоде сульфатизирующего обжига, происходит образование окисленных соединений кобальта. Расчет процесса термической диссоциации сульфата кобальта и взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа (по обобщенному топокинетическому уравнению Ерофеева) и константы скорости (по уравнению Саковича) показал, что энергия активации процесса термической диссоциации сульфата кобальта в интервале 650—800° составляет 52 ккал/мол, а процесса вза-

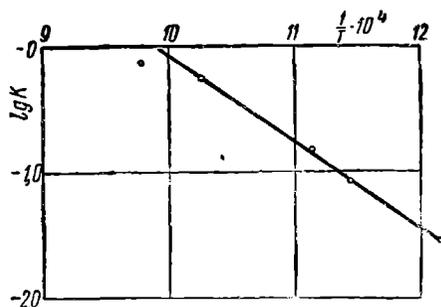


Рис. 5. Зависимость константы скорости диссоциации пирита от температуры

вмодействия сульфата кобальта сульфидом железа в интервале 500—700° только 32 ккал/мол.

Анализ приведенных выше данных позволяет заключить, что окисление пиритного концентрата является сложным суммарным процессом, скорость которого резко увеличивается с повышением температуры обжига и концентрации кислорода в дутье и менее интенсивно зависит от крупности части обжигаемого материала. В результате суммарного процесса окисления пиритного концентрата, т. е. окислительного

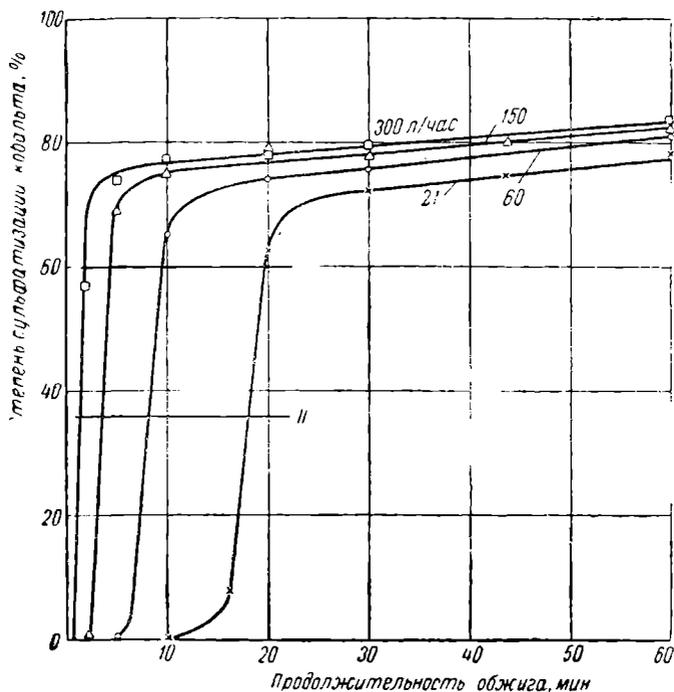


Рис. 6. Зависимость степени сульфатизации кобальта от расхода газовой смеси

периоде сульфатирующего обжига, происходит подготовка кобальта к сульфатизации в последующем периоде обжига. Подготовка заключается в выходе ионов кобальта из решетки магнетита и образовании свободных окислов кобальта за счет рассмотренных выше процессов. Кроме того, в окислительном периоде образуются окислы железа, которые катализируют реакцию окисления сернистого ангидрида.

На рис. 6 приведена зависимость степени сульфатизации кобальта от продолжительности обжига при различных расходах газовой смеси. С увеличением расхода газовой смеси от 0,1 до 2,3 м³/мин на 1 кг концентрата продолжительность окислительного периода сульфатирующего обжига уменьшается. Количество кислорода, подаваемого в реакционное пространство при различных расходах газовой смеси, и наблюдение за продолжительностью «горения» концентрата свидетельствуют о том, что окислительный период занимает такой промежуток времени, в течение которого при данном расходе газовой смеси подается количество кислорода, необходимое для полного окисления всей навески концентрата. Таким образом, сокращение продолжительности окислительного периода сульфатирующего обжига при увеличении расхода газовой смеси прямо пропорционально увеличению количества кислорода, поданного в реакционное пространство. Этот результат хо-

рошо согласуется с приведенными выше данными кинетики окисления концентрата.

Во втором периоде сульфатизирующего обжига, как следует из данных рис. 6, степень сульфатизации кобальта несколько повышается с увеличением расхода газовой смеси. Достигнутое преимущество в степени сульфатизации сохраняется и в последующем периоде обжига. Как видно по участкам кривых, соответствующим второму периоду сульфатизирующего обжига, зависимость между временем τ , необходимым для достижения заданной степени сульфатизации кобальта, и расходом газовой смеси V может быть представлена в виде

$$\tau = k \frac{1}{V^m}$$

По результатам расчета, для сечений *I* и *II* величина m близка к единице. Таким образом, при изменении расхода газовой смеси от 0,1 до 2,3 м³/мин на 1 кг концентрата время, необходимое для достижения заданной степени сульфатизации кобальта, во втором периоде обжига обратно пропорционально количеству газовой смеси (воздуха), поданной в реакционное пространство. При увеличении расхода газовой смеси продолжительность второго периода обжига практически остается постоянной, а продолжительность окислительного периода уменьшается пропорционально количеству кислорода, т. е. пропорционально количеству газовой смеси, поданной в реакционное пространство.

В третьем периоде сульфатизирующего обжига увеличение расхода газовой смеси не изменяет скорости сульфатизации кобальта (рис. 6).

При постоянной температуре и продолжительности обжига между степенью сульфатизации кобальта во втором периоде обжига и величиной $\frac{1}{P_{\text{SO}_2}}$ существует линейная зависимость (рис. 7). Аналитически указанная зависимость для 700° может быть выражена уравнением

$$\alpha = 0,87 - 0,5 \frac{1}{P_{\text{SO}_2}}$$

где α — степень сульфатизации кобальта;

P_{SO_2} — парциальное давление сернистого ангидрида в газовой смеси.

Линейная зависимость степени сульфатизации кобальта от величины $\frac{1}{P_{\text{SO}_2}}$ сохраняется до 10% сернистого ангидрида в дутье. Дальнейшее увеличение концентрации сернистого ангидрида в дутье не только не приводит к увеличению степени сульфатизации кобальта, но, наоборот, за счет падения активности кислорода снижает ее.

При 650° у кривой $\alpha = \left(\frac{1}{P_{\text{SO}_2}}\right)$ меньший угол наклона (рис. 7), что соответствует меньшему значению m , т. е. при температуре обжига 650° сульфатизация кобальта в меньшей степени, чем при 700°, зависит от концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе. Это объясняется тем, что при 650° система сернистый ангидрид — закись кобальта значительно больше, чем при 700°, удалена от равновесия.

Как видно из рис. 8, при увеличении концентрации сернистого ангидрида в дутье до 10% общий характер кривых сульфатизации кобальта во времени не изменяется, т. е. по-прежнему кривые имеют три участка, отвечающие соответствующим периодам сульфатизирующего обжига. Однако в третьем периоде обжига при 750° и концентрации сернистого ангидрида в дутье 2–10% степень сульфатизации кобальта

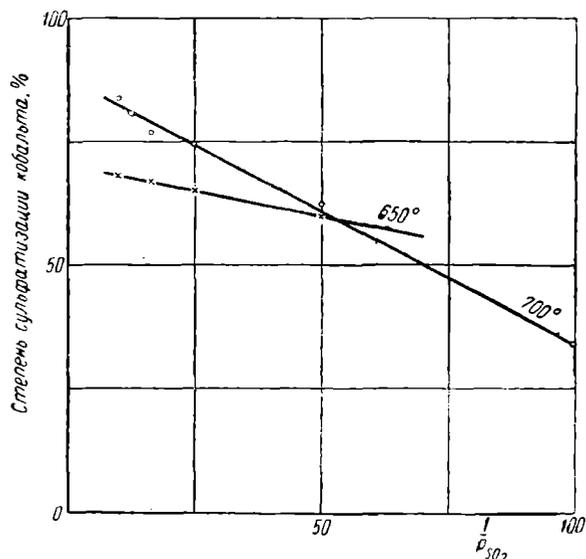


Рис. 7. Математическая обработка данных по зависимости степени сульфатизации кобальта от концентрации сернистого ангидрида в дутье при постоянной продолжительности обжига

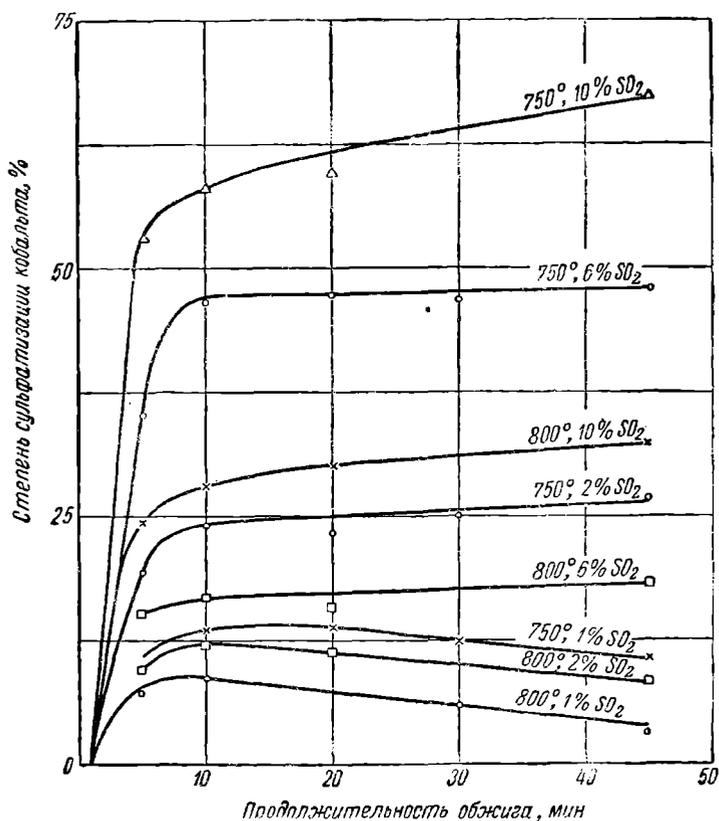


Рис. 8. Зависимость степени сульфатизации кобальта от концентрации сернистого ангидрида в дутье и продолжительности обжига при 750 и 800°

увеличивается во времени, а при концентрации 1% — уменьшается. При температуре обжига 800° наблюдается аналогичная зависимость, но падение степени сульфатизации кобальта во времени наблюдается уже и при 2% сернистого ангидрида в дутье.

Падение степени сульфатизации кобальта во времени при 750—800° обусловлено термической диссоциацией сульфата кобальта при низких концентрациях сернистого ангидрида в газовой фазе.

Определение зависимости степени сульфатизации кобальта во времени в интервале температур, исключая термическую диссоциацию сульфата кобальта, а также определение степени сульфатизации кобальта при наличии в газовой фазе паров серной кислоты показало, что увеличение концентрации сернистого ангидрида в дутье не увеличи-

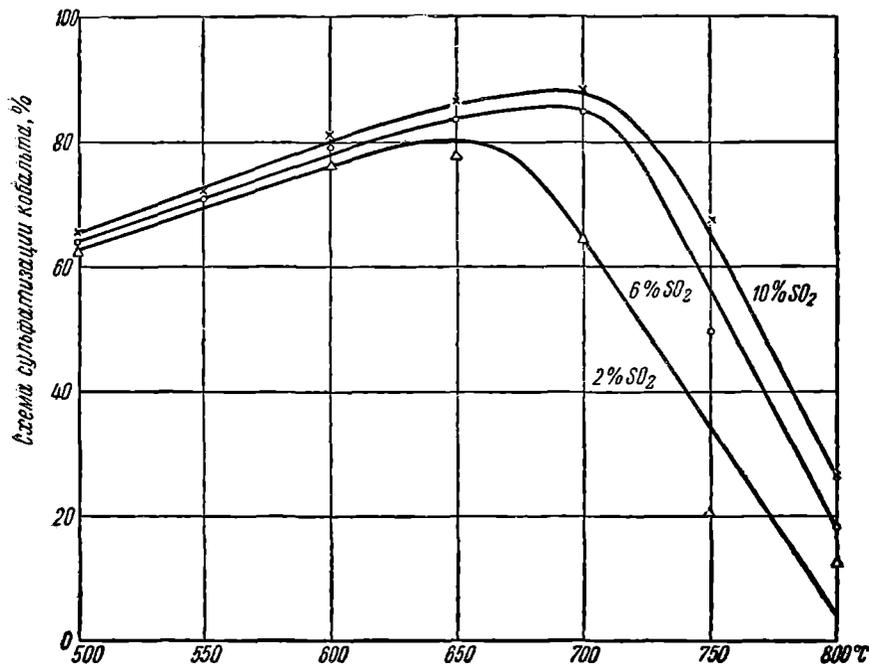


Рис. 9. Зависимость сульфатизации кобальта от температуры при различном содержании сернистого ангидрида в дутье

вает скорости сульфатизации кобальта в третьем периоде обжига. Повышение степени сульфатизации кобальта достигается лишь в периоде интенсивной сульфатизации и не позволяет значительно увеличить извлечение кобальта в третьем периоде сульфатирующего обжига. Введение паров серной кислоты в газовую фазу повышает извлечение кобальта в среднем на 10%.

Увеличение степени сульфатизации кобальта при введении в газовую фазу паров серной кислоты определяется большими абсолютными значениями отрицательных величин изобарно-изотермического потенциала реакции взаимодействия закиси кобальта с серной кислотой по сравнению с взаимодействием закиси кобальта с серным ангидридом. Кроме того, наличие паров серной кислоты в газовой фазе позволяет извлечь значительную часть ферритного кобальта, чего нельзя достичь при сульфатизации смесями воздуха и сернистого ангидрида.

Из данных рис. 9 следует, что с повышением температуры обжига от 500 до 650—700° степень сульфатизации кобальта увеличивается. Причем изменение концентрации сернистого ангидрида в дутье от 2 до 10% в интервале 500—600° не влияет резко на степень сульфатизации

кобальта. В интервале 650—700° это влияние более существенно. В интервале 700—800° при всех изученных концентрациях сернистого ангидрида в дуге степень сульфатизации кобальта падает и тем больше, чем ниже концентрация сернистого ангидрида. Полученные зависимости степени сульфатизации кобальта от температуры и состава газовой фазы хорошо согласуются с данными термодинамического расчета.

Результаты термодинамического расчета показаны на рис. 10, который построен на основании следующих положений.

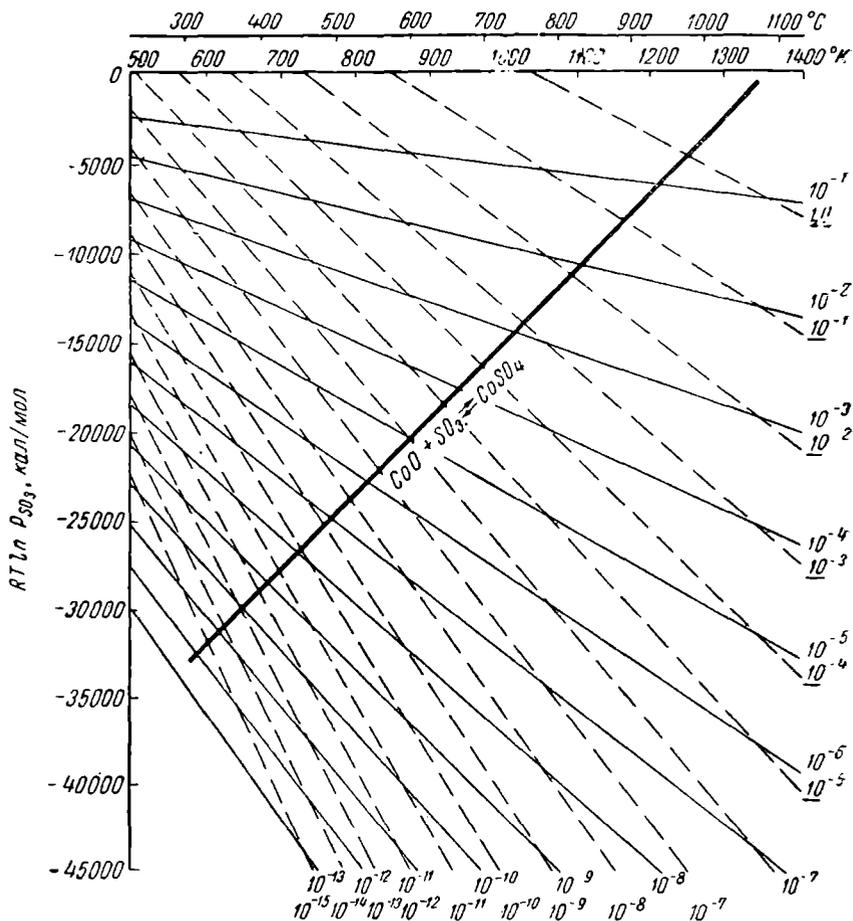


Рис. 10. Зависимость изобарно-изотермического потенциала образования сульфата кобальта от температуры и потенциала в системе от температуры и состава газовой фазы

Образование сульфата кобальта может быть представлено суммарной реакцией



изобарно-изотермический потенциал которой

$$\Delta Z_T^0 = RT \ln P'_{SO_3}.$$

Результаты расчета зависимости ΔZ_T^0 образования сульфата кобальта от температуры показаны на рис. 10 соответствующей прямой.

Потенциал изотермического расширения серного ангидрида при изменении давления от 1 атм до P

$$\Delta Z_T = RT \ln P_{SO_2}$$

Рассчитав зависимость потенциала расширения серного ангидрида при различных температурах и давлениях серного ангидрида, получим семейство прямых (сплошные линии), выходящих из точки с координатами $T=0, \Delta Z_T^0=0$. В точках пересечения этих прямых с прямой равновесного изобарно-изотермического потенциала для реакции (1) система будет находиться в равновесии, так как

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^0 \quad \text{или} \quad RT \ln P_{\text{SO}_3} = RT \ln P'_{\text{SO}_3}$$

Если при заданной температуре $P_{\text{SO}_3} > P'_{\text{SO}_3}$, то реакция (1) сдвинется вправо — в сторону образования сульфата. При $P_{\text{SO}_3} < P'_{\text{SO}_3}$, напротив, будет наблюдаться диссоциация сульфата кобальта. Таким образом, зная концентрацию сернистого ангидрида в газовой смеси (см. таблицу), можно определить направление реакции (1).

С другой стороны, величина парциального давления серного ангидрида при заданной температуре определяется реакцией



изобарно-изотермический потенциал которой

$$\Delta Z_T = RT \ln K_p = RT \left(\ln P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} - \ln P_{\text{SO}_3} \right)$$

Зависимость парциального давления серного ангидрида от температуры и состава газовой смеси

Смесь,	Равновесное парциальное давление серного ангидрида при температуре (град), атм					
	600	650	700	750	800	850
SO ₂ — 1, O ₂ — 20,8, N ₂ — 78,2	0,0080	0,0068	0,00533	0,00343	0,00278	0,00200
SO ₂ — 2, O ₂ — 20,6, N ₂ — 77,4	0,0160	0,0135	0,0105	0,00684	0,00552	0,00400
SO ₂ — 6, O ₂ — 19,7, N ₂ — 74,3	0,0477	0,0399	0,0314	0,01998	0,0162	0,01170
SO ₂ — 10, O ₂ — 18,9, N ₂ — 71,1	0,0787	0,0652	0,0507	0,0326	0,0263	0,0191

Придавая различные значения произведению $P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$ при определенных P_{SO_3} , можно определить изобарно-изотермический потенциал в системе при различных содержаниях кислорода, серного и сернистого ангидрида. В результате расчета ΔZ_T получается семейство прямых (рис. 10, штриховые линии), выходящих из точки с координатами $T=0; \Delta Z_T=21\,600 \text{ кал/мол.}$ Полученное семейство прямых указывает, каким должно быть произведение $P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$, чтобы обеспечить заданное парциальное давление серного ангидрида.

Как видно на рис. 10, при 750° равновесное значение P_{SO_3} для реакции (1) равно 10^{-3} атм. Чтобы поддержать это значение в системе,

необходимо иметь произведение $P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = 10^{-3} \text{ атм}$ (точнее, несколько менее этой величины). Таким образом, при этих условиях система находится в равновесии. Если температуру повысить до 800°, то, как следует из рисунка, величина P_{SO_3} будет меньше упругости диссоциации сульфата и реакция (1) будет сдвинута влево, т. е. будет наблюдаться диссоциация сульфата кобальта.

Чтобы предотвратить диссоциацию сульфата кобальта при этой температуре, необходимо парциальное давление серного ангидрида в га-

зовой фазе 3 мм рт. ст. Такую величину может обеспечить газовая смесь, содержащая около 2% сернистого ангидрида (см. таблицу). Поэтому при концентрации сернистого ангидрида 2% и ниже и температуре 800° степень сульфатизации кобальта уменьшается во времени (рис. 8), т. е. происходит диссоциация сульфата кобальта. Аналогичные расчеты для температуры 750° показывают, что диссоциация сульфата кобальта должна протекать при содержании сернистого ангидрида в газовой смеси 1% и менее.

Как видно из приведенной таблицы, при концентрации сернистого ангидрида в дутье 10% парциальное давление серного ангидрида будет составлять 20,3 мм рт. ст., что незначительно превышает упругость диссоциации сульфата кобальта при 800°. Поэтому скорость и степень сульфатизации кобальта в этих условиях будут невелики. Если сопоставить аналогичные величины для температуры 700°, то получим следующие значения: упругость диссоциации сульфата кобальта равна 0,18 мм рт. ст., а парциальное давление серного ангидрида 38 мм рт. ст., что примерно в 200 раз превосходит упругость диссоциации сульфата кобальта. Следовательно, скорость и степень сульфатизации кобальта при этих условиях должны быть значительно большими, чем при 800° и такой же концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе.

Как следует из данных рис. 10, при 500—600° достаточно весьма малых концентраций (1—2%) сернистого ангидрида в дутье, чтобы упругость диссоциации сульфата кобальта была превзойдена в тысячи раз. Поэтому увеличение концентрации сернистого ангидрида в дутье при обжиге пиритно-кобальтового концентрата в этом интервале температур выше 2% не вызывает столь резкого превосходства над упругостью диссоциации сульфата кобальта, а поэтому и менее интенсивно влияет на степень сульфатизации кобальта.

ВЫВОДЫ

1. Определено влияние основных факторов на скорость процессов в различных периодах сульфатирующего обжига.

На скорость суммарного процесса окисления концентрата наибольшее влияние оказывают концентрация кислорода в газовой фазе, температура и продолжительность обжига. В интервале 450—500° процесс окисления концентрата протекает в кинетической области и энергия активации составляет 30 880 кал/мол. При 500° процесс окисления концентрата переходит в диффузионную область, и кажущаяся энергия активации составляет 11 440 кал/мол.

При температурах выше 500° скорость окисления концентрата прямо пропорциональна концентрации кислорода в газовой фазе. Крупность концентрата не оказывает существенного влияния на скорость окисления концентрата.

При 650—700° окисление концентрата, его диссоциация и взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа протекают с соизмеримыми скоростями.

На степень сульфатизации наибольшее влияние оказывают температура обжига, концентрация сернистого ангидрида в газовой фазе и количество дутья до 2,3 м³/мин на 1 кг концентрата, подаваемого в реакционное пространство.

Между степенью сульфатизации кобальта и величиной $\frac{1}{P_{\text{So}_2}}$ существует линейная зависимость, сохраняющаяся до 10% сернистого ангидрида. Дальнейшее увеличение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе приводит к падению степени сульфатизации кобальта.

Зависимость степени сульфатизации кобальта от температуры выражается кривой с максимумом (700°).

2. Результаты приведенного термодинамического анализа полученных данных по сульфатизации кобальта находятся в полном согласии с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейзерович Г. Я., Лонский И. С. Сульфатирующий обжиг пиритно-кобальтового концентрата. Сб. тр. ин-та Гинцветмет, 1959, № 15.
 2. Бумажнов Ф. Т. Сульфатирующий обжиг пиритного концентрата. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1963, № 12.
 3. Пискунов И. Н. Методика исследований процессов обжига сульфидных материалов. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 1.
 4. Окунев А. И., Поповкина Л. А. Экспериментальное изучение процесса окисления сульфидов термо-весовым методом. Цветные металлы, 1959, № 5.
 5. Scharf H. B., Dominguer E. C. Min. Eng., 1956, may.
 6. Sahnai Nakabe. J. Metals, 1951, v. 3, N 6.
-

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА ХЛОРИДОВОЗГОНКИ КОБАЛЬТА ИЗ ОГАРКОВ ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. К. Орлов, И. Н. Пискунов

I

Пиритные концентраты, получаемые при обогащении многих полиметаллических руд, содержат обычно, кроме железа и серы, небольшое количество кобальта, меди, цинка, свинца, никеля и других металлов. При использовании этих концентратов для производства серной кислоты извлекается основная масса серы, а получаемые огарки являются по содержанию в них железа промышленной рудой. Ввиду низкого содержания цветных металлов для их извлечения не могут быть использованы обычные методы и схемы, применяемые при получении этих металлов из богатых руд.

Известно несколько способов переработки пиритных огарков. Отметим некоторые из них.

1. Водное выщелачивание огарков после сульфатизирующего обжига пиритных концентратов, при котором основная масса серы удаляется в газы, а цветные металлы переводятся в сульфаты.

2. Сульфато-хлорирующий обжиг огарков пиритных концентратов с добавкой 8--10% поваренной соли и некоторого количества необожженного концентрата. В этом случае также основная масса цветных металлов переводится в сульфаты и хлориды и извлекается из огарка при последующем выщелачивании.

Одним из крупных недостатков обоих способов является необходимость выщелачивания большого количества огарков и получение довольно бедных растворов.

3. Высокотемпературный (1100—1350°) хлорирующий обжиг огарков с твердыми хлорирующими добавками (NaCl или CaCl₂), при котором цветные металлы отгоняются в виде хлоридов, а железо улетучивается в незначительной степени. Работа этим методом связана с высокими температурами, а следовательно, с большим теплотреблением.

Кроме того, при переработке пиритных огарков указанными методами извлечение цветных металлов обычно не превышает 85%, а во многих случаях оно даже ниже.

• Более совершенной схемой переработки огарков представляется отгонка цветных металлов в виде хлоридов в печи КС с использованием в качестве хлорирующего агента газообразного хлора. Хлориды многих металлов обладают низкой температурой кипения, хорошей летучестью и растворимостью в воде [1, 2].

При воздействии хлора или его соединений (S₂Cl₂, CCl₄, NaCl, CaCl₂ и др.) на металлы или их соединения легко образуются хлориды металлов, обладающие указанными свойствами, поэтому процессы хлорирования газообразным хлором и его соединениями различных видов

сырья, содержащих цветные, благородные и редкие металлы, издавна привлекают внимание.

В 1897 г. Суинборн и Е. Акшрофт предложили способ переработки комплексных руд, содержащих свинец, цинк и другие металлы, газообразным хлором [32, 33]. В 30-х годах Д. М. Чижиков в итоге исследований процессов хлорирования различных соединений меди, цинка, свинца и железа, а также полиметаллических руд и концентратов установил, что сульфиды свинца, цинка, меди, серебра и железа начинают взаимодействовать с газообразным хлором уже при 100° , а при 700° степень хлорирования сульфидов составляет 100% [3—6]. Окислы меди, цинка, и свинца начинают хлорироваться при более высоких температурах, но и они при 650 — 750° полностью превращаются в хлориды. Устойчивы сульфаты свинца, меди и цинка, которые при 700° переходят в хлориды всего на 25—27%.

Работами Э. Циэлинского [34] по хлорированию чистых соединений никеля, кобальта и железа установлено, что хлорирование сульфидов никеля и кобальта начинается при температуре около 100° , и практически они целиком переходят в хлориды при 550 — 600° . Сульфид железа образует хлорид железа уже при комнатной температуре с полным превращением в хлорид при 250° . Окислы никеля и кобальта также легко образуют хлориды, и при 500° реакция их хлоридообразования протекает практически до конца, тогда как окись железа начинает заметно хлорироваться лишь при 700° и выше.

Г. Г. Уразов и Д. П. Богацкий [7—11], изучавшие процессы хлорирования сульфидов никеля и железа, их окислов, а также руд цветных и редких металлов, установили, что хлорирование никеля из гарниерита протекает весьма трудно и реакция полностью завершается при 1100 — 1150° . Предварительное восстановление или добавка восстановителя в шихту при хлорировании, так же как и добавка сульфидов, сильно активизирует процесс.

Повышение эффективности процесса и снижение температуры хлорирования окислов в присутствии восстановителя отмечены и другими исследователями [12—16].

При хлорировании с сульфидными добавками образуется S_2Cl_2 , которая является хорошим хлорирующим агентом, а также катализатором, ускоряющим процесс хлорирования газообразным хлором [17].

Скорость реакций хлорирования окислов меди, никеля и кобальта газообразным хлором увеличивается с повышением температуры, а скорость разложения хлоридов — с повышением концентрации кислорода в газовом потоке и с повышением температуры [18, 19].

Большое число работ посвящено переработке различных видов сырья хлорированием с использованием твердых хлорирующих агентов ($NaCl$ или $CaCl_2$). Процесс может осуществляться при низких температурах без отгонки хлоридов и при высоких, когда хлориды отгоняются. Б. Н. Лебедев исследовал возможность использования хлоридо-возгонки для переработки пиритных огарков и полиметаллических промышленных продуктов обогатительных фабрик [20, 21].

Детально изучен способ переработки пиритных огарков методом хлоридовозгонки в Гинцветмете [22]. Подобные же идеи заложены в швейцарском [23] и чехословацком [24] патентах по хлорированию железных руд для извлечения цветных металлов.

Исследования А. Р. Бабенко и Г. И. Леонтьева [25] посвящены переработке пиритных огарков хлорирующим обжигом в кипящем слое при низких температурах.

Кинетика хлорирования никеля, кобальта, железа и их соединений газообразным хлором изучалась С. И. Денисовым [26—28]. Установлено, что сульфиды никеля и кобальта начинают хлорироваться при

температуре около 200° и практически хлорирование завершается при 600° . Сульфиды железа FeS и FS_2 начинают хлорироваться при температуре около 100° , а при 200° они взаимодействуют с хлором со взрывом, пирротин Fe_7S_8 хлорируется немного хуже.

Металлические никель, кобальт и железо хлорируются тоже хорошо. Окислы никеля и кобальта начинают хлорироваться при температуре ниже $300\text{--}400^{\circ}$, а при 700° они хлорируются почти полностью. Значительно хуже хлорируются высшие окислы железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , температура начала хлорирования которых выше 500° . Даже при 700° процесс хлорирования протекает весьма медленно. Силикаты никеля и кобальта хлорируются хуже, чем окислы этих металлов. Начало хлорирования их соответствует температуре выше 400° , а при 700° двухчасовое хлорирование оказывается недостаточным. Еще хуже хлорируются ферриты никеля и кобальта. Процесс их хлорирования начинается при температуре около 500° ; при 700° и двухчасовом хлорировании переходит в хлориды около 27% кобальта и около 9% никеля. Степень хлорирования ферритов заметно возрастает с повышением температуры и с увеличением продолжительности хлорирования.

С. И. Денисовым изучена также кинетика хлорирования металлических никеля, кобальта и железа, их окислов и сульфидов в присутствии окислителей (кислорода и паров воды) в газовой фазе. При этом установлено, что при хлорировании металлических никеля и кобальта при 600° присутствие до 30—40% кислорода или паров воды в газовой смеси не снижает существенно степени их хлорирования, а степень хлорирования железа резко снижается.

При хлорировании окислов в присутствии кислорода и паров воды закись никеля хорошо хлорируется даже в присутствии 50—60% кислорода. На хлорирование закиси кобальта присутствие кислорода до 20% не оказывает существенного влияния, а дальнейшее увеличение содержания кислорода приводит к резкому снижению степени хлорирования. Степень хлорирования Fe_2O_3 уменьшается прямо пропорционально содержанию кислорода. Присутствие до 30% воды не снижает заметно степени хлорирования окислов никеля и кобальта. Степень хлорирования Fe_2O_3 уменьшается прямо пропорционально количеству паров воды.

Присутствие кислорода до 35% и воды до 50% в газовой смеси мало снижает степень хлорирования сульфидов никеля и кобальта, а сульфид железа FeS при этом подавляется значительно.

Краткий обзор литературных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Селективное хлорирование необожженных пиритных концентратов может осуществляться при невысокой температуре (до 500°), когда хлориды таких цветных металлов, как кобальт, медь, цинк, никель, кадмий, еще мало летучи, а железо может быть отогнано в виде FeCl_3 . Однако для бедных пиритных концентратов такое хлорирование применять нецелесообразно, так как расход хлора будет очень велик.

2. Для эффективного использования пиритного концентрата, содержащего ценные цветные металлы, целесообразно провести обжиг пиритного концентрата для перевода металлов в окислы, так как окислы цветных металлов хорошо хлорируются при сравнительно невысоких температурах, а окислы железа хлорируются значительно хуже. Селективность при хлорировании обожженного материала может быть достигнута проведением процесса при температуре выше 700° , при которой хлориды большинства металлов обладают хорошей летучестью.

При обжиге нужно избегать образования ферритов цветных металлов, так как они хлорируются значительно хуже чистых окислов.

В. Д. Мишин и Л. И. Кабанова [29], изучавшие температурные условия и кинетику образования феррита кобальта, приводят следующие

данные о влиянии температуры на скорость образования феррита (при прокаливании смеси окислов кобальта и железа в течение 1 часа):

°С	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Содержание связанного Со, % от его содержания в шихте	3,10	8,92	20,18	24,80	30,20	52,80	80,00	89,80	90,50	98,00	99,30

В исследованиях Я. И. Герасимова [30, 31] показано, что при одночасовом нагреве смесей окислов образование ферритов никеля и кобальта начинается при температуре около 700°. Затем скорость образования ферритов возрастает с увеличением температуры, и процесс приближается к пределу при 1100°.

II

Процесс хлорирования пиритных огарков газообразным хлором — типичный гетерогенный процесс. Проведение хлоридовозгонки в кипящем слое создает наиболее благоприятные условия для массообмена и теплообмена, поэтому в наших исследованиях принят этот метод.

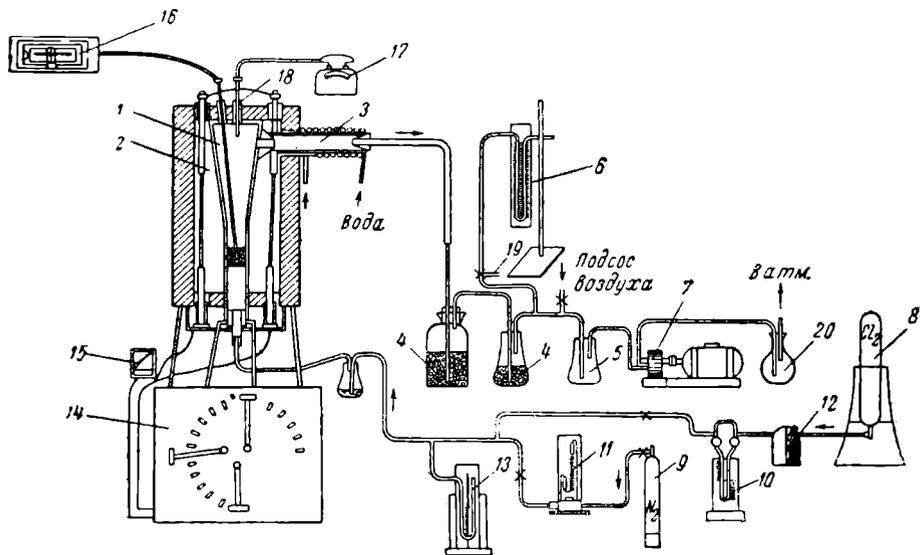


Рис. 1. Схема укрупненной лабораторной установки для хлорирования:

1 — реактор; 2 — нагревательная печь с карборундовыми стержнями; 3 — конденсатор для сбора хлоридов в твердом виде; 4 — склянка с фарфоровыми кольцами, наполненная водой; 5 — склянка для улавливания брызг; 6 — U-образный манометр для замера разрежения; 7 — насос для отсоса газов; 8 — баллон с хлором; 9 — баллон с азотом; 10 — реометр для замера расхода хлора; 11 — реометр для замера расхода азота; 12 — склянка с хлористым кальцием; 13 — U-образный манометр для замера давления газа; 14 — трансформатор; 15 — амперметр; 16 — потенциометр с термопарой для замера температуры в слое; 17 — гальванометр с термопарой для замера температуры в верхней части реактора; 18 — патрубок для загрузки материала; 19 — забор газа на анализ содержания кислорода; 20 — контрольная колба

Исследовались пиритные концентраты, подвергнутые предварительно окислительному обжигу в условиях, обеспечивающих минимальное образование ферритов цветных металлов.

Результаты первых серий опытов хлоридовозгонки оценивались по поведению железа и кобальта. В последующих опытах изучалось также поведение меди и цинка.

Предварительные опыты проводились в малом кварцевом реакторе. Навеска огарка (4—5 г) хлорировалась в течение 15 мин в атмосфере чистого хлора при 700, 800, 900°. По анализам остатков от хлорирования установлено, что кобальт переходит в газовую фазу на 85—95%; с повышением температуры увеличивается как степень хлорирования кобальта, так и (особенно резко) степень хлорирования железа, уже при 800—900° достигающая 30%.

Эти исследования показали возможность отгонки основной массы кобальта в виде хлорида, а также необходимость создания таких условий при хлорировании, которые способствовали бы снижению степени хлорирования железа. Последнее достигается хлорированием в среде хлора, разбавленного инертным газом. Поэтому дальнейшие исследования проводились в среде хлора, разбавленного азотом, как наиболее доступным и дешевым газом, инертным в данных условиях. Исследования проводились на укрупненной лабораторной установке (рис. 1) в фарфоровом реакторе (рис. 2).

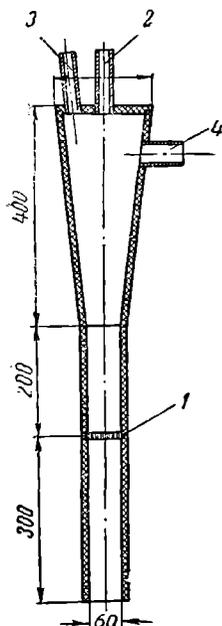


Рис. 2. Реактор:

1 — решетка; 2 — патрубок для загрузки материала и замера температуры в верхней части реактора; 3 — патрубок для выгрузки остатка от хлорирования и замера температуры в слое; 4 — патрубок для отвода конденсата

Технический азот содержал до 2% кислорода, поэтому при исследовании влияния температуры на процесс хлоридовозгонки концентрация хлора в газовой смеси составляла 8%. Согласно С. И. Десову, присутствие до 20% кислорода (от суммы кислорода и хлора) незначительно снижает степень хлорирования окиси кобальта.

Так как фарфоровый реактор не выдерживает резких колебаний температуры, которые возникают при загрузке холодного огарка в разогретый реактор, то первоначально огарок загружался в холодный реактор и затем разогревался до температуры хлорирования. После этого из системы вытеснялся воздух пропусканием азота в течение 10 мин и далее производилась подача газовой смеси, содержащей хлор. Расход газа 15—16 л/мин. Исследования проводились с навесками огарка по 100 г. Крупность огарка — 0,16 мм.

Ввиду малого количества получающихся хлоридов кобальта и трудности их полной конденсации извлечение кобальта в газовую фазу рассчитывалось по содержанию его в остатках от хлорирования. Извлечение железа в продукты хлорирования оценивалось по количеству его в фильтрах от выщелачивания конденсата.

При одночасовом хлорировании огарка в пределах 700—1000° извлечение кобальта в газовую фазу было значительно ниже полученного в предварительных опытах (не превышало 70%), а при 800 и 900° оно было даже ниже, чем при 700 и 1000°.

Последнее объясняется образованием ферритов кобальта в процессе нагрева огарка до температуры хлорирования; при 1000° происходит частичное разложение ферритов под действием хлора. Это предположение подтвердилось опытами, в которых подача хлора начиналась при 450° (когда практически образование ферритов еще не происходит), и далее продолжался нагрев до температуры хлорирования. В этих опытах достигнуто извлечение кобальта в газовую фазу до 75% при 700° и около 90% при 800°.

Таким образом, была доказана необходимость проведения хлоридовозгонки с загрузкой огарка в разогретый до температуры хлорирования реактор. С этой целью фарфоровый реактор был заключен в кожух из нержавеющей стали, а пространство между кожухом и реактором заполнялось огнеупорной массой. Однако такой реактор все же растрескивался и после 6—9 опытов выходил из строя. Реактор же, изготовленный из специального термостойкого химического фарфора, хорошо выдерживал колебания температуры при загрузке.

Изучение влияния температуры в пределах 750—900° (при продолжительности 1 час и концентрации хлора в газовой смеси 8%) показало, что степень перехода кобальта в газовую фазу возрастает с повышением температуры, составляя при 750, 800 и 850° соответственно 75, 84, и 90,9%. Степень хлорирования железа увеличивается при этом более резко, составляя при соответствующих температурах 1,12; 3,57 и 9,1%.

Оптимальной температурой хлорирования следует считать 800°. При этой температуре изучено влияние концентрации хлора в газовой смеси от 2 до 50% (продолжительность хлорирования 1 час) на степень извлечения кобальта и железа в возгоны. Извлечение кобальта в газовую фазу мало изменяется с увеличением концентрации хлора (рис. 3) и составляет 86,2% при 2% хлора и 91,4% при 50% хлора в газовой смеси. Напротив, извлечение железа в конденсат возрастает пропорционально увеличению концентрации хлора в газовой смеси, составляя соответственно при 2% хлора 2,05% и при 50% хлора 48,5%. Таким образом, целесообразность проведения процесса хлоридовозгонки при концентрациях хлора в газовой смеси, не превышающих 2%, очевидна.

Влияние продолжительности хлорирования от 30 до 90 мин на степень извлечения кобальта и железа в конденсат изучалось при 800° и концентрации хлора в газовой смеси 2%. Установлено, что извлечение кобальта в газовую фазу при увеличении продолжительности хлорирования возрастает незначительно, а извлечение железа — более резко. Хлорирование в течение 60 мин обеспечит хорошее извлечение кобальта в газовую фазу при сравнительно небольшом извлечении железа (около 3%).

Проведенные исследования послужили основанием для постановки балансовых опытов в оптимальных условиях: при температуре 800°, концентрации хлора в газовой смеси 2%. Опыты проводились с навесками по 200 г трех проб огарков; каждой пробой огарка поставлено по 3 опыта. Опыты проводились в фарфоровом реакторе без кожуха. Материал загружался в холодный реактор, а затем разогревалась печь. Подача газовой смеси начиналась с 550°, а при 800° продолжительность хлорирования составляла 60 мин. Ввиду большой продолжительности подачи газовой смеси (120—154 мин) извлечение железа в конденсат повышенное: 5,4—8,23%. Извлечение кобальта в газовую фазу 85—90%. Медь и цинк переходят в газовую фазу на 80—90%.

Выход остатка от хлорирования составляет 95—97% от исходного огарка. Он содержит до 71% железа и незначительное количество цветных металлов и серы, являясь, таким образом, хорошим сырьем для доменного производства.

Переработка пиритных концентратов методом хлоридовозгонки может быть осуществлена в двух вариантах: с мокрой системой улавливания хлоридов и с конденсацией хлоридов в твердом виде. По обоим вариантам горячий огарок после окислительного обжига поступает в двухслойную печь кипящего слоя, в которой при температуре около

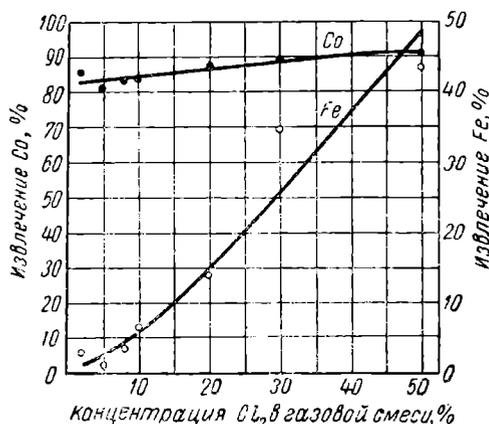


Рис. 3. Зависимость извлечения кобальта и железа в конденсат от концентрации хлора в газовой смеси при 800° в течение 60 мин

800° проводится процесс хлоридовозгонки. Газы из печи поступают в обогреваемый циклон (где температура около 750°), в котором отделяется основная масса пыли, но не происходит конденсации хлоридов. Затем они направляются на мокрое улавливание хлоридов, при котором циркулирующей растворов, идущих на орошение, могут быть получены богатые растворы. Часть этих растворов непрерывно отбирается и направляется на переработку. К газам, выходящим из конденсационной системы, добавляется необходимое количество хлора, и они вновь используются для хлорирования.

По второму варианту газы из обогреваемого циклона направляются в конденсатор, в котором при температуре около 300° конденсируется основная масса хлоридов цветных металлов и в меньшей степени железо. Из этого конденсатора по обогреваемому газопроводу газы могут опять поступать в печь для хлорирования. При этом в качестве хлорирующего агента будет использоваться и оставшееся хлорное железо (необходимое количество хлора добавляется к газам).

Можно также после конденсации цветных металлов из газов полностью улавливать хлорное железо, после чего добавлять к ним необходимое количество хлора и направлять в оборот. Сконденсированное хлорное железо используется для получения хлора и окиси железа.

Переработку растворов, получаемых при мокрой конденсации хлоридов и растворении твердого конденсата, можно осуществить по экстракционной схеме.

ВЫВОДЫ

1. Переработка огарков пиритных концентратов, содержащих цветные металлы, хлоридовозгонкой их в печи КС в атмосфере азота с небольшой примесью газообразного хлора позволяет извлечь в газовую фазу 85—90% кобальта, меди, цинка и других металлов, образующих хлориды, летучие при температуре хлоридовозгонки. Основная масса железа остается в остатке от хлорирования. Он содержит до 71% железа, незначительное количество цветных металлов и серы и является хорошим сырьем для доменного производства. Установлены следующие оптимальные условия хлоридовозгонки: температура 800°, концентрация хлора в газовой смеси не выше 2%, продолжительность хлорирования 60 мин.

2. Повышение концентрации хлора в газовой смеси от 2 до 50% мало влияет на степень возгонки кобальта, тогда как степень хлорирования окислов железа возрастает прямо пропорционально увеличению концентрации хлора.

3. Повышение температуры хлоридовозгонки выше 800° приводит к небольшому росту извлечения кобальта в газовую фазу, а степень возгонки железа при этом увеличивается довольно резко.

4. Хлоридовозгонка пиритных огарков может осуществляться по двум вариантам: с мокрой и сухой конденсацией хлоридов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перельман В. И. Краткий справочник химика. Госхимиздат, 1954.
2. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. Изд-во иностр. лит-ры, 1954.
3. Чижигов Д. М., Марголина Ш. Ш. Хлорный метод переработки медно-колчеданных огарков. «Химическая промышленность», 1935, № 8.
4. Чижигов Д. М., Балихина Г. С. Действие газообразного хлора на чистые сульфиды, окислы и сульфаты свинца, цинка, меди, серебра и железа в зависимости от температуры. Цветные металлы, 1935, № 4.
5. Чижигов Д. М. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, 1936.

6. Чижигов Д. М., Френц Г. С. Хлорный метод переработки оловянных руд и концентратов. Изд-во АН СССР, 1941.
7. Богацкий Д. П. Хлоринация гарниерита. ДАН СССР, 1944, т. XV, № 2.
8. Богацкий Д. П. Пути хлоринации силикатно-окисленных никелевых руд. Журн. прикл. химии, 1946, № 6.
9. Уразов Г. Г., Морозов И. С., Уставщикова Г. В. Экспериментальное исследование переработки штейнов, содержащих никель, медь и железо, методом хлорирования. Цветные металлы, 1935, № 6.
10. Уразов Г. Г., Богацкий Д. П. Основы новой интенсифицированной технологии комплексной химической переработки полиметаллических железных руд. Изв. АН СССР. ОХН, 1957, № 8.
11. Уразов Г. Г., Богацкий Д. П. Хлорный метод комплексной переработки силикатных руд металлов железной группы. Журн. прикл. химии, 1958, т. XXXI, вып. 3.
12. Бердников А. Е. Хлорирование бедных окисленных никелевых руд элементарным хлором. Цветные металлы, 1938, № 9.
13. Лосев К. Н. О переработке бедных никелевых руд хлорированием. Цветные металлы, 1940, № 2.
14. Покорный Е. А. Исследования в области хлорирования некоторых комплексных руд — вольфрамита, валадита и хромита. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, 1960.
15. Амирова С. А., Печковский В. В., Прохорова В. Г., Зуева Н. Д. Изучение условий хлорирования конверторного шлака. Уч. зап. Пермского гос. ун-та им. А. М. Горького, 1960, т. XVII, вып. 1.
16. Магидсон И. А., Карсанов Г. В., Калмыкова Т. В., Герасимова М. И. Селективное хлорирование хромовой руды. Журн. прикл. химии, 1961, т. XXXIV, вып. 11.
17. Фортунатов Н. С. Комплексная переработка сульфидных руд. Изд-во АН Укр. ССР, 1959.
18. Тихонов А. И., Смирнов В. И. О кинетике хлорирования окислов меди, никеля и кобальта газообразным хлором. Вестн. АН Казах. ССР, 1957, № 6.
19. Тихонов А. И., Смирнов В. И., Срывалин И. Т. О кинетике разложения хлоридов кобальта, никеля и меди кислородом. Тр. УПИ им. С. М. Кирова, 1957, сб. 58.
20. Лебедев Б. Н. Хлоридовозгонка — новый метод извлечения благородных и цветных металлов и железа из пиритных огарков. Советская золотопромышленность, 1936, № 6.
21. Лебедев Б. Н., Зарубин А. И. Исследование по применению метода хлоридовозгонки к полиметаллическим промпродуктам обогатительных фабрик Алтая. Изв. АН Казах. ССР. Серия горного дела, металлургии, строительства и стройматериалов, 1957, вып. 4 (15).
22. Забережный И. И., Рафалович И. М., Фоминых Е. Г. Комплексный способ переработки пиритных огарков. Цветные металлы, 1960, № 3.
23. Швейцарский патент № 314387 от 31 июля 1956 г.
24. Чехословацкий патент № 93299 от 15 декабря 1959 г.
25. Бабенко А. Р., Леонтьев Г. И. Хлорирующий обжиг пиритных огарков в кипящем слое. Цветная металлургия, 1961, № 17.
26. Денисов С. И. Изучение условий хлорирования никеля и его соединений газообразным хлором. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1959, № 2.
27. Денисов С. П. Изучение условий хлорирования кобальта, железа и его соединений газообразным хлором. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1959, № 4.
28. Денисов С. П. Кинетика хлорирования металлов, окислов и сульфидов в присутствии окислителей. Научно-технич. информ. бюлл. ЛПИ им. М. И. Калинина Металлургия, 1959, № 10.
29. Мишин В. Д., Кабанова Л. И. Температурные условия и кинетика образования силиката, алюмината и феррита закиси кобальта. Тр. УПИ им. С. М. Кирова. Металлургия цветных металлов, 1957, сб. 58.
30. Герасимов Я. И., Булгакова Т. И., Симанов Ю. П., Клячко-Гурвич Л. Л. Исследование реакции образования ферритов кобальта и никеля. Журн. общей химии, 1948, т. XVIII, вып. 1.
31. Герасимов Я. И., Булгакова Т. И., Симанов Ю. П. Исследование реакции образования ферритов кобальта и никеля II. Журн. общей химии, 1949, т. XIX, вып. 2.
32. Swinburne. Trans. Faraday Soc. London, 1903.
33. Ashcroft E. A. Trans. Inst. Min. Met. London, 1903.
34. Zielinski E. Arch. für Erzbergbau, Erzverarbeitung, Metallhüttenwesen. В. J., 1934, N 1—4.

О ХЛОРИДОВОЗГОНКЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОГАРКОВ ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. К. Орлов, И. Н. Пискунов

С целью усовершенствования процесса хлоридовозгонки огарков пиритных концентратов изучено поведение кобальта, меди, цинка и железа в этом процессе. Исследования проводились на укрупненной лабораторной установке¹ с необходимыми в процессе работы изменениями и добавлениями в схеме.

Исследовано влияние концентрации хлора в газовой смеси, температуры, продолжительности хлоридовозгонки, концентрации кислорода, паров воды и сернистого газа в газовой смеси, крупности и количества огарка, загружаемого в реактор, и содержания серы в огарке на степень возгонки металлов. Изучена также возможность добавки к огарку хлорного железа как дополнительного хлорирующего агента.

Так как использовавшийся в предыдущих исследованиях азот содержал около 2% кислорода, то с целью исключения влияния кислорода при изучении других факторов азот очищался в специальной печи при помощи гопкалитовой смеси. Отсутствие кислорода в азоте контролировалось периодически за мерами аппаратом Орса. Осушка азота проводилась путем пропускания его последовательно через склянки с серной кислотой и хлористым кальцием.

Изготовление реактора из химического фарфора, не разрушающегося при резких колебаниях температуры, позволило загружать холодный огарок в реактор, разогретый до температуры хлорирования.

Исследования проводились с двумя типами огарков (см. таблицу), различных по содержанию цветных металлов и почти одинаковых по содержанию железа и серы.

Ситовый анализ огарков пиритных концентратов

Материал	Содержание классов крупности (мм),		
	-0,16+0,10	-0,10+0,05	-0,05+0,0
Огарок 1	30,0	48,3	21,7
Огарок 2	23,8	44,0	32,2

Извлечение кобальта, меди и цинка в конденсат оценивалось по содержанию их в остатках от хлорирования, а извлечение железа

¹ См. А. К. Орлов, И. Н. Пискунов. «О закономерностях процесса хлоридовозгонки кобальта из огарков пиритных концентратов» в настоящем сборнике.

в конденсат — по количеству его в фильтрах от выщелачивания конденсата.

Опыты проводились с навесками огарка по 100 г при расходе газовой смеси 16 л/мин. Вследствие малой крупности огарка при хлорировании 10—20% его выносилось в конденсационную систему.

Влияние концентрации хлора в газовой смеси на степень извлечения кобальта, меди, цинка и железа в конденсат изучалось при температуре хлорирования $t=800^\circ$ и продолжительности $\tau=40$ мин. Концентрация хлора изменялась от 0,1 до 2%. Результаты исследований (рис. 1) показывают, что хлоридовозгонка кобальта и цинка происхо-

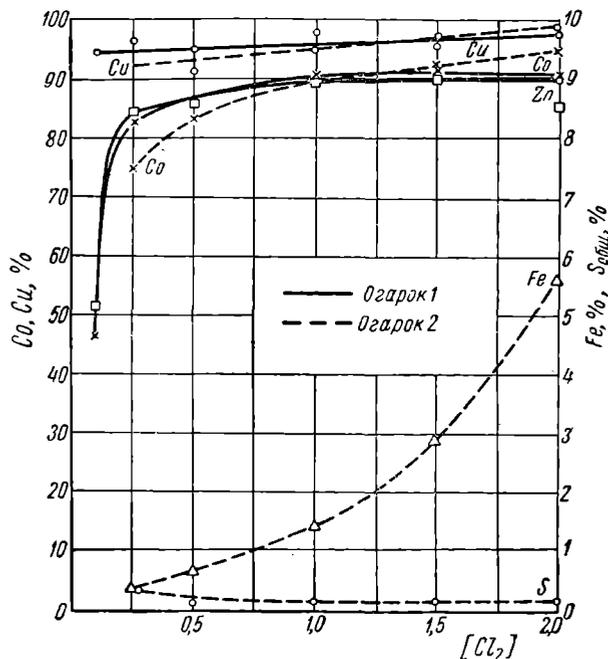


Рис. 1. Зависимость извлечения Co, Cu, Zn, Fe в конденсат и содержания $S_{\text{общ}}$ в остатке от хлорирования от концентрации Cl_2 в газовой смеси. $t=800^\circ$, $\tau=40$ мин

дит в значительной степени уже при концентрации хлора в газовой смеси 0,1% (46,4 и 51% соответственно). Степень перехода их в газовую фазу значительно возрастает до 0,25—0,5%. Дальнейшее увеличение концентрации хлора до 2% сопровождается постепенным повышением извлечения этих металлов в конденсат до 90—91,6%. Степень хлоридовозгонки меди уже при концентрации хлора 0,1—0,25% превышает 90% и при дальнейшем увеличении концентрации хлора до 2% постепенно повышается до 96—98%. Переход железа в газовую фазу увеличивается с повышением концентрации хлора в среде, постепенно возрастая при более высоких концентрациях в газовой смеси. Содержание серы в остатке от хлорирования лишь при концентрации хлора 0,25% составляет 0,39% (содержание серы в исходном огарке около 0,9%), а при дальнейшем увеличении концентрации хлора оно составляет 0,12—0,18%, причем основное количество серы находится в сульфатной форме.

Таким образом, при отсутствии кислорода и паров воды в газовой смеси хлоридовозгонку огарков пиритных концентратов можно успешно осуществить при концентрации хлора в газовой смеси 0,5—1%.

Влияние температуры на степень хлорирования кобальта, цинка, и железа носит прямо пропорциональный характер (рис. 2, а). При 900° степень возгонки этих металлов достигает соответственно 90; 94,8 и 1,84%, а степень хлорирования меди уже при 750° составляет 93,5%, незначительно увеличиваясь при дальнейшем повышении температуры.

Сравнение результатов хлорирования огарков при разных температурах и концентрациях хлора в газовой смеси (рис. 1 и 2, а) показывает, что осуществление процесса при более низкой концентрации хлора, но более высокой температуре улучшает селективность хлорирования. Так, при $[Cl_2]=1\%$ и 800° извлечение кобальта, цинка и железа в конденсат составляет соответственно 90,6; 89,8 и 3,16%, а при $[Cl_2]=0,25\%$ и 900° оно будет 90; 94,8 и 1,81%.

Изучение влияния продолжительности процесса на степень хлорирования кобальта, цинка, меди и железа (рис. 2, б) показало, что переход кобальта и цинка в газовую фазу уже при $\tau=20$ мин достигает соответственно 58,2 и 65,6% и повышается при $\tau=80$ мин до 90—92% для каждого из металлов. Увеличение продолжительности хлорирования более 80 мин практически не изменяет достигнутой величины извлечения.

Степень хлорирования меди уже при $\tau=20$ мин достигает 95,1% и в дальнейшем остается без изменения. Степень хлорирования железа увеличивается прямо пропорционально продолжительности процесса. Таким образом, оптимальная продолжительность хлорирования (при данной концентрации хлора и температуре) составляет 60—80 мин.

Влияние кислорода в газовой смеси на степень хлорирования металлов изучалось при 800° и $\tau=40$ мин. На рис. 2, в показано поведение металлов при $[Cl_2]=0,5\%$ и изменении концентрации кислорода от 0 до 4%. Как следует из опытов, присутствие кислорода до 0,5% ($Cl_2:O_2=1:1$) практически не влияет на степень хлорирования кобальта и цинка, но значительно снижает степень хлорирования железа. Увеличение содержания кислорода до 1% ($Cl_2:O_2=1:2$) приводит к небольшому снижению степени возгонки кобальта и цинка (на 2—3%), но значительно снижает степень хлорирования железа: при отсутствии кислорода она составляет 1,04%, а с 1% кислорода лишь 0,43%, т. е. снижается почти в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит к снижению степени хлорирования кобальта и цинка. Степень же хлорирования железа уменьшается довольно мало. На степень хлорирования меди присутствие кислорода в газовой смеси до 4% практически не оказывает влияния.

Зависимость извлечения металлов в конденсат от концентрации хлора в газовой смеси (в пределах 0,5—2%) при постоянном отношении в ней $Cl_2:O_2=1:4$ (рис. 2, г) показывает, что увеличение концентрации хлора в этом случае приводит к небольшому увеличению извлечения в конденсат кобальта, цинка и меди и несколько большему — железа. Лучшая селективность при хлорировании пиритного огарка обеспечивается в присутствии кислорода в газовой смеси. Наиболее благоприятные результаты получаются при отношении хлор:кислород от 1:1 до 1:2.

Влияние паров воды на хлорирование в пределах от 0 до 4% изучалось при концентрации хлора 1—8% (рис. 3, а). Вода вводилась бюреткой небольшими порциями (через определенные промежутки времени) в колбу, установленную над плиткой, куда подавалась и смесь азота с хлором. Регулированием высоты расположения колбы над плиткой достигалась требуемая скорость испарения воды.

Присутствие в газовой смеси 1% паров воды ($Cl_2:H_2O=2:1$) снижает степень хлорирования кобальта на 2—3%, а железа с 5,53 до 3,72%, т. е. примерно в 1,5 раза (рис. 3, а). Дальнейшее увеличение

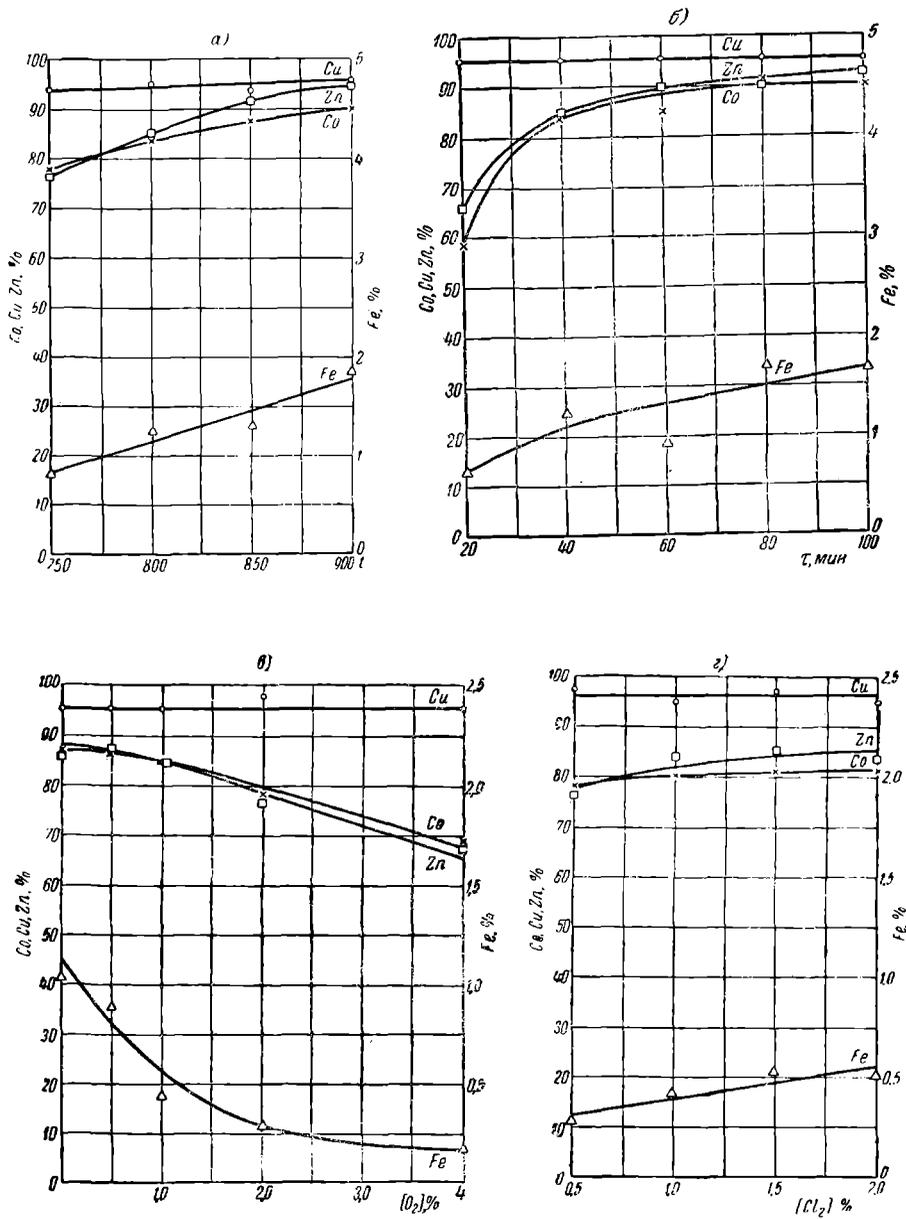
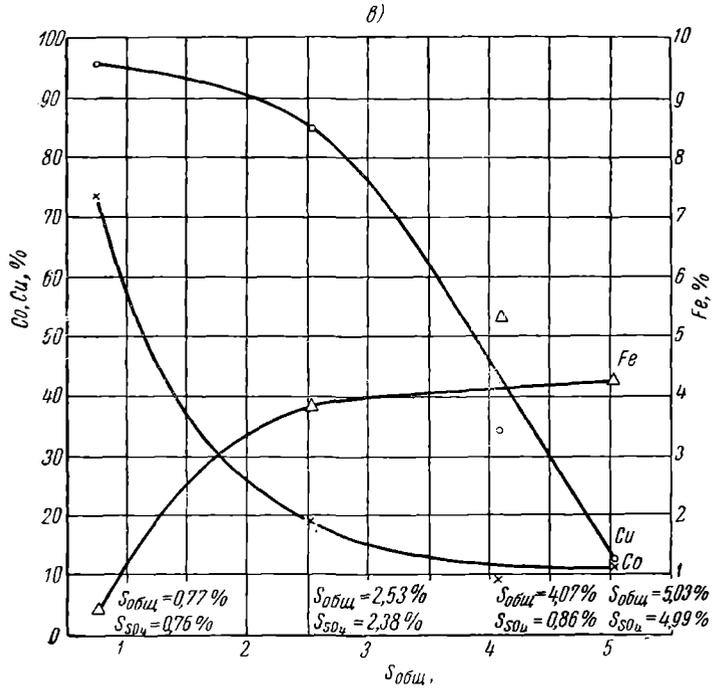
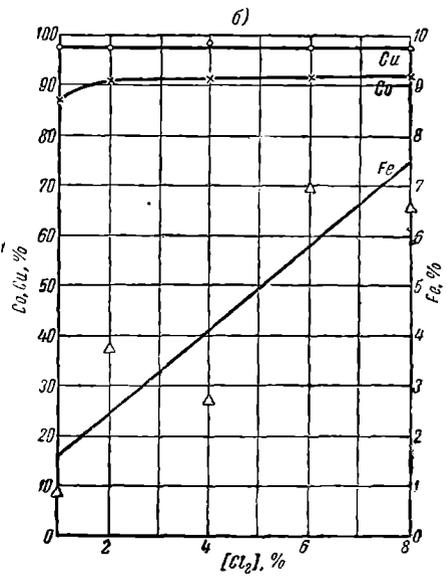
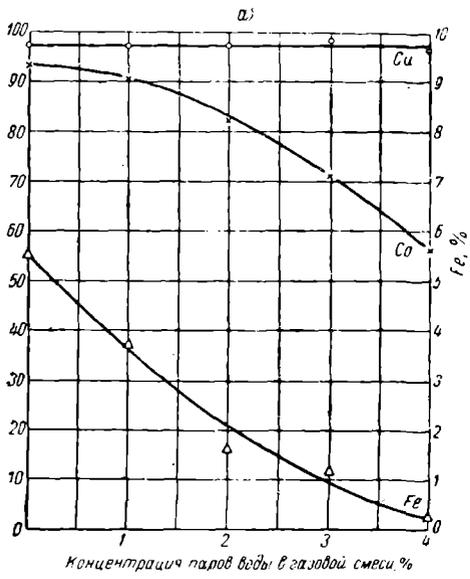


Рис. 2. Зависимость извлечения Co, Cu, Zn, Fe в конденсат:
 а — от температуры хлорирования, [Cl₂] = 0,25%; б — от продолжительности, [Cl₂] = 0,25%; в — от концентрации кислорода в газовой смеси, [Cl₂] = 0,5%; г — от концентрации Cl₂ в газовой смеси в присутствии кислорода, [Cl₂] [O₂] 1 4; т — 800°; τ — 40 мин



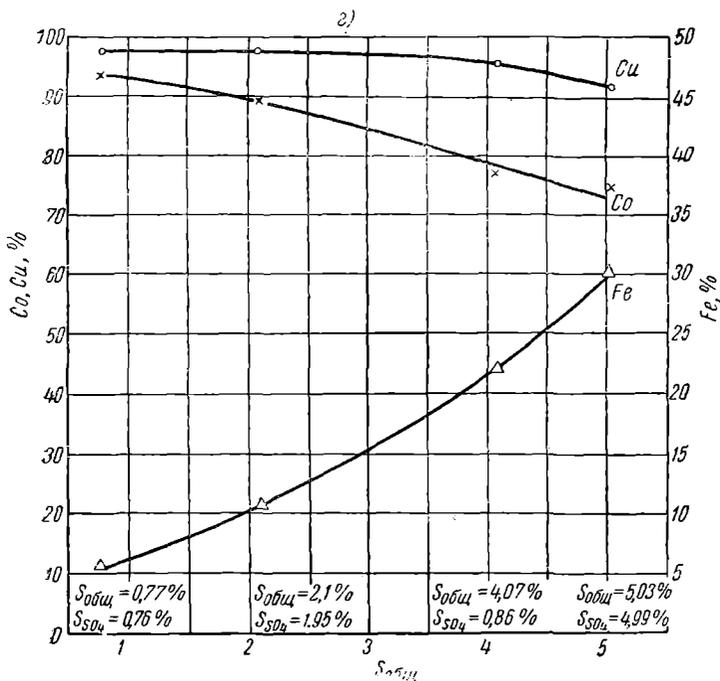


Рис. 3. Зависимость извлечения Co, Cu, Fe в концентрат:

a — от концентрации паров воды в газовой смеси, $[Cl_2] = 2\%$; *б* — от концентрации Cl_2 в газовой смеси в присутствии паров воды, $[Cl_2] : [H_2O] = 2 : 1$; *в* — от содержания $S_{общ}$ в огарке, $[Cl_2] = 0,25\%$; *г* — от содержания $S_{общ}$

в огарке, $[Cl_2] = 2\%$;

$t = 800^\circ$; $\tau = 40$ мин

концентрации паров воды приводит к более значительному падению степени хлорирования кобальта, которая при концентрации паров воды 4% ($Cl_2 : H_2O = 1 : 2$) снижается до 56,3%. Степень хлорирования железа в этих условиях составляет лишь 0,27%. Присутствие паров воды в указанных пределах не оказывает пассивирующего влияния на медь, степень хлорирования которой остается около 97,5%.

Хлорирование огарков при различных концентрациях хлора в газовой смеси и постоянном отношении в ней хлор:пары воды = 2:1 (рис. 3, б) показывает, что повышение концентрации хлора в смеси с 1 до 2% сопровождается увеличением извлечения кобальта в конденсат с 86,9 до 91,3%. Количество кобальта, переходящего в газовую фазу, остается практически постоянным при дальнейшем увеличении содержания хлора в среде. Извлечение меди в конденсат не меняется (97,5%) при всех концентрациях хлора. Переход железа в газовую фазу увеличивается прямо пропорционально увеличению концентрации хлора.

Следовательно, в присутствии до 50% паров воды (от концентрации хлора) в газовой фазе достигается большая селективность при хлорировании. Лучшая селективность достигается при концентрациях хлора не выше 2%.

Влияние содержания серы в огарке на степень хлорирования металлов изучалось при концентрации хлора 0,25% (рис. 3, в) и 2% (рис. 3, г). Увеличение серы в огарке с 0,77 до 2,53% (рис. 3, в) приводит к резкому снижению степени извлечения кобальта в конденсат (с 73,9 до 19%), значительному снижению извлечения меди и резкому повы-

шению извлечения железа в конденсат (с 0,41 до 3,84%). Дальнейшее повышение содержания серы в огарке до 5,03% сопровождается более плавным снижением извлечения кобальта (до 12,5%) и более плавным дальнейшим повышением извлечения железа в конденсат. На степень хлорирования оказывает влияние и форма нахождения серы в огарке (сульфидная или сульфатная). Преобладание сульфидной формы уменьшает извлечение кобальта в конденсат и увеличивает извлечение из него железа.

Содержание серы в остатках от хлорирования увеличивается с увеличением содержания серы в огарке: так, при содержании серы в огарке 0,77% оно было 0,39%, при 4,07% повысилось до 0,58%, а при 5,03% — до 1,8%. Расчет, произведенный по количеству железа в фильтрах от выщелачивания конденсата, показывает, что на хлорирование железа уже при содержании серы в огарке 2,53% расходуется около 80% хлора, подаваемого в реактор, а при более высоких содержаниях серы в огарке — еще больше, т. е. основное количество хлора расходуется на хлорирование довольно хорошо хлорируемых сульфидов и сульфатов железа, и не хватает хлора для хлорирования соединений цветных металлов. Это вполне согласуется с термодинамическими данными хода процессов хлорирования различных сульфатов и сульфидов металлов и данными, имеющимися в литературе.

Хлорирование огарков с различным содержанием в них серы при $[Cl_2]=2\%$ (рис. 3, 2) показывает, что с увеличением содержания серы в огарке плавно снижается степень хлорирования кобальта и меди и более резко повышается степень хлорирования железа, достигающая 30,2% при содержании серы в огарке 5,03%. Содержание серы в остатках от хлорирования не превышает 0,12% во всех случаях.

Влияние серы не ограничивается простым образованием с металлами в огарке легко хлорируемых сульфатов и сульфидов, а в процессе хлорирования происходит образование активных хлорагентов типа S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 , которые хорошо хлорируют в данных условиях и высшие окислы железа [1].

Таким образом, для достижения хорошего извлечения цветных металлов в конденсат при меньшем извлечении в конденсат железа целесообразно подвергать переработке хлоридовозгонкой огарки, содержащие не более 1—1,5% серы.

Влияние содержания сернистого газа в газовой смеси (от 1 до 4%) изучалось при концентрации хлора от 0,25 до 2%. Как известно, сернистый газ, являясь восстановителем, может значительно активизировать процесс хлорирования. Так, Ф. Т. Киреенко показал, что лучшая селективность при обработке силикатной никелевой руды хлор-газом обеспечивается в присутствии сернистого газа [2].

Расход сернистого газа, подаваемого из баллона, контролировался реометром. Как видно из рис. 4, а, степень хлорирования кобальта и меди при $[Cl_2]=0,25\%$ составляет соответственно 50,2 и 81,6% и резко возрастает при увеличении концентрации хлора до 1%, достигая соответственно 90,1 и 95,7%, а при дальнейшем увеличении концентрации хлора увеличивается еще на 2—3%. Степень же хлорирования железа увеличивается прямо пропорционально увеличению концентрации хлора от 0,25 до 2%. Содержание серы в остатке после хлорирования несколько возрастает, составляя 0,46% при 0,25% хлора и 0,64% при 2% хлора. При этом практически вся сера находится в сульфатной форме.

Сравнение результатов хлорирования пиритного огарка при различных концентрациях хлора в газовой смеси в присутствии 2% сернистого газа (рис. 4, а) и без него (рис. 2, а) показывает, что при концентрациях хлора в смеси выше 0,7% присутствие SO_2 практически не при-

водит к изменению степени хлоридовозгонки металлов. Содержание серы в остатках от хлорирования, однако, при этом увеличивается в 3—5 раз.

При концентрации хлора 2% и сернистого газа от 0 до 4% степень хлорирования кобальта и меди остается постоянной (рис. 4, б), а железа несколько возрастает при увеличении концентрации сернистого газа до 2%. Содержание серы в остатках после хлорирования увеличивается с повышением концентрации сернистого газа в смеси и достигает примерно 0,6% при содержании сернистого газа в потоке 4%.

Итак, введение в газовую смесь сернистого газа в процессе хлорирования пиритного огарка не оказывает существенного влияния на степень извлечения цветных металлов в конденсат, но повышает степень

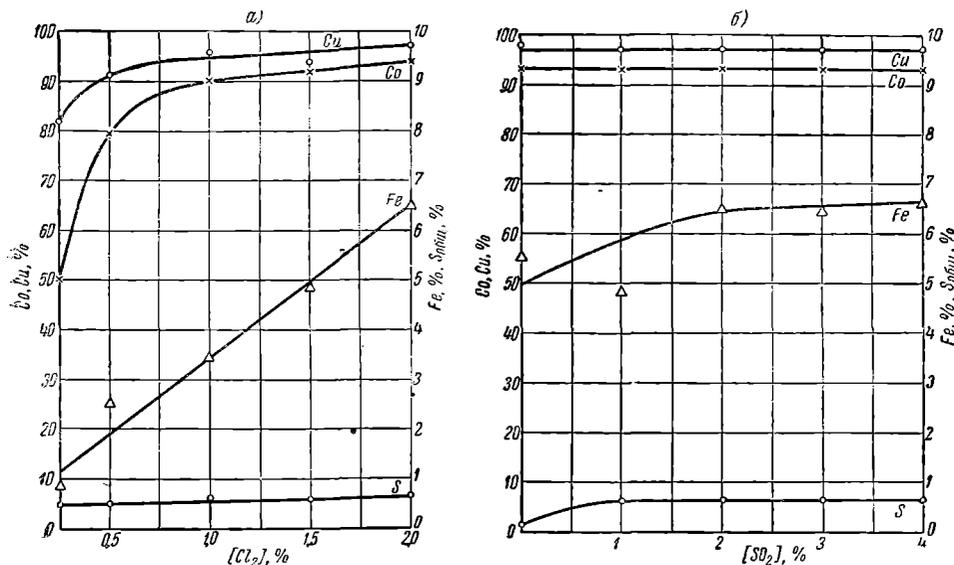


Рис. 4. Зависимость извлечения Co, Cu, Fe в конденсат и содержание S_{ост} в остатке от хлорирования:

а — от концентрации Cl₂ в газовой смеси в присутствии SO₂, [Cl₂] = 2%; б — от концентрации SO₂ в газовой смеси, [Cl₂] = 2%
 $t = 800^{\circ}$; $\tau = 40$ мин

хлорирования железа и содержание серы в остатках от хлорирования.

Для изучения влияния крупности огарка на процесс хлоридовозгонки из обычного огарка были отсеяны классы: $-0,25+0,16$ мм; $-0,16+0,10$ мм и $-0,10+0,05$ мм. Результаты хлорирования огарков различной крупности при 800° , концентрации хлора 2% и продолжительности хлорирования 40 мин показывают, что с увеличением средней крупности огарка с 0,075 до 0,205 мм степень хлорирования кобальта и меди несколько уменьшается (не более 2% для каждого металла), а железа даже незначительно возрастает.

Таким образом, крупность огарка от 0,05 до 0,25 мм не оказывает существенного влияния на результаты хлоридовозгонки.

Влияние количества загружаемого огарка на процесс хлоридовозгонки исследовалось с навесками огарка 100, 200, 300 и 400 г при [Cl₂] = 2%. Азот не очищался от кислорода (содержание кислорода в азоте до 2%) и не осушался. Как следует из опытов, с увеличением загрузки от 100 до 400 г извлечение в конденсат кобальта и меди постепенно снижается и при загрузке 400 г составляет соответственно 85,4 и 93%. Сте-

пень хлорирования железа при увеличении загрузки со 100 до 300 уменьшается с 4,58 до 1,24%, т. е. более чем в 3,5 раза, а при увеличении загрузки до 400 г — еще до 1,01%.

Следовательно, оптимальной загрузкой огарка следует считать 300 г. Она обеспечивает высокое извлечение кобальта (87,9%) и меди (93%) в конденсат при извлечении железа 1,24%.

Увеличение производительности хлорирования до 60—80 мин позволит повысить извлечение цветных металлов в конденсат. Достигнутая производительность печи при загрузке 300 г и продолжительности хлорирования 40 мин составляет 3,8 $t/m^2 \cdot сутки$, а при увеличении продолжительности хлорирования до 60 и 80 мин — соответственно 2,85 и 1,9 $t/m^2 \cdot сутки$.

Влияние добавки хлорного железа на степень возгона металлов изучалось при отсутствии хлора в газовой смеси и при $[Cl_2] = 0,25\%$. При

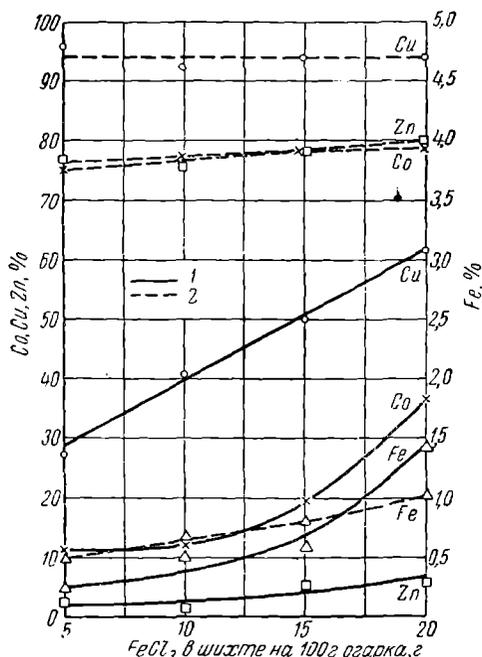


Рис. 5. Зависимость извлечения Co, Cu, Zn, Fe в конденсат от количества $FeCl_3$ в шихте:

1 — при отсутствии Cl_2 в газовой смеси; 2 — при наличии 0,25% Cl_2 в газовой смеси;
 $t = 800^\circ$, $\tau = 40$ мин

переработке получаемых хлоридных растворов с целью выделения цветных металлов образуется большое количество растворов хлорного железа, которое целесообразно использовать в качестве дополнительного хлорирующего агента. Количество добавляемого $FeCl_3$ изменялось в опытах от 5 до 20 г на 100 г огарка. Хлорное железо добавлялось к сухому огарку в виде раствора в требуемом количестве, затем шихта перемешивалась на чашевом грануляторе, просушивалась в сушильном шкафу при 100—120° и просеивалась через сито с отверстиями 0,25 мм после предварительного раздавливания комков.

Опыты проводились с навесками огарка по 100 г при 800° и продолжительности 40 мин. Установлено полное использование $FeCl_3$ в процессе, что подтверждается отсутствием железа в фильтрате, полученном после водного выщелачивания остатков от хлоридовозгонки.

При хлорировании в атмосфере азота (рис. 5) степень перехода меди в конденсат увеличивается прямо пропорционально количеству добавляемого FeCl_3 и при 20 г FeCl_3 достигает 61,6%. Степень хлорирования кобальта увеличивается с увеличением количества FeCl_3 особенно резко в интервале 10—20 г, и при добавке 20 г FeCl_3 составляет 36,6%. Почти не хлорируется при этом цинк, степень хлорирования которого даже при добавке 20 г FeCl_3 составляет 6%. Степень перехода железа в конденсат увеличивается с увеличением количества добавляемого в огарок FeCl_3 : при добавке 20 г FeCl_3 в конденсате получается 1,46% от общего количества железа в шихте.

Таким образом, хлорное железо принципиально можно использовать в качестве хлорирующего агента для хлорирования материалов, содержащих медь и кобальт. Зависимость извлечения металлов в конденсат от количества FeCl_3 в шихте при наличии 0,25% хлора в газовой смеси показывает, что увеличение добавки FeCl_3 от 5 до 20 г не увеличивает степеней перехода в конденсат меди, приводит к небольшому увеличению извлечения кобальта и цинка. Извлечение же железа в конденсат увеличивается прямо пропорционально количеству добавляемого хлорного железа; вместе с тем и в этом случае основная масса хлорного железа разлагается. Полученные результаты свидетельствуют о нецелесообразности добавки хлорного железа в шихту хлоридовозгонки при проведении процесса в атмосфере азота, содержащего хлор.

Исследование влияния различных факторов на процесс хлоридовозгонки послужило основанием для проведения балансовых опытов в оптимальных условиях: температура 800°, концентрация хлора в газовой смеси 2%, продолжительность 80 мин, расход газовой смеси 16 л/мин и загрузка огарка 300 г. В опытах использовался азот, содержащий до 2% кислорода. Средние результаты трех проведенных опытов следующие: извлечение в конденсат кобальта 88,2%, цинка — около 90%, меди 96% и железа 1,72%. Выход остатка от хлорирования — около 97% от заданного в процесс пиритного огарка.

ВЫВОДЫ

1. В процессе хлоридовозгонки металлов из пиритного огарка при концентрации хлора в газовой смеси 0,1—2% и отсутствии в ней кислорода при 800° и $\tau=400$ мин кобальт, цинк и медь переходят в газовую фазу на 88—96% уже при $[\text{Cl}_2]=1\%$. Степень же хлорирования железа в этих условиях составляет 1,5—3%.

2. При температуре хлорирования 750—900° и $[\text{Cl}_2]=0,25\%$ степень хлорирования кобальта, цинка, меди и железа увеличивается прямо пропорционально повышению температуры.

3. Оптимальная продолжительность хлорирования огарков при 800° и $[\text{Cl}_2]=0,25\%$ составляет 60—80 мин.

4. Для достижения лучшей селективности при хлорировании необходимо иметь в газовой смеси отношение хлор кислород от 1 к 1 до 1 к 2.

5. Присутствие паров воды в газовой смеси при отношении их к хлору не более 1 к 2 не снижает степени хлоридовозгонки цветных металлов, оказывая существенное влияние на снижение выхода в конденсат железа.

6. Лучшая селективность при хлорировании огарков достигается при содержании серы в огарке не выше 1—1,5%.

7. Добавка сернистого газа в газовую смесь, состоящую из азота и хлора, не приводит к заметному увеличению извлечения в конденсат цветных металлов, но сильно увеличивает степень хлорирования железа и содержание серы в остатках от хлорирования.

8. Крупность огарка от 0,05 до 0,25 мм не оказывает существенного влияния на результаты процесса хлоридовозгонки.

9. Повышение плотности слоя в печи за счет увеличения загрузки в печь огарка снижает извлечение железа в конденсат, не оказывая заметного влияния на отгонку цветных металлов.

10. В качестве хлорирующего агента для данного вида сырья можно использовать добавку хлорного железа, если в газовой смеси нет хлора.

11. В оптимальных условиях достигнуто извлечение в конденсат: 88,2% кобальта, около 90% цинка, 96% меди и лишь 1,72% железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черепнев А. А. Проблемы хлорирования в области редких рассеянных элементов. Metallurgizdat, 1949.

2. Кирсеенко Ф. Т., Красковский Г. И., Горбовская М. Н. Изыскание способов гидрометаллургической переработки бедных никелевых силикатных руд. Тр. ин-та «Гипроникель», 1958, вып. 1.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНИМАЛЬНОГО ВЕСА ХИМИЧЕСКИХ ПРОБ

Д. А. Краснов

Вес пробы, отбираемой от добытых полезных ископаемых и продуктов их переработки, обычно определяется эмпирическими формулами вида $Q = kd^a$.^{*} Ряд исследователей разработал и предлагает для этого теоретические формулы, вывод которых основан на закономерностях массовых явлений, изучаемых методами математической статистики, в частности, на закономерностях частотных распределений Гаусса, Пуассона, биномиального распределения, а также теории ошибок [1—9, 17]. При выводе этих формул они исходят из числовых соотношений зерен минеральных компонентов в опробуемом материале, т. е. из относительных числовых количеств рудных и нерудных частиц. В результате определяется число зерен, которое необходимо выделить в пробу, чтобы обеспечить в ней с заданным приближением и надежностью исходные их соотношения. Например, если числовая доля рудных зерен в опробуемом материале составляет P , а нерудных соответственно $1-P$, тогда необходимый объем выборки, т. е. число зерен, которое следует выделить в пробу, будет

$$n = \frac{P(1-P)t^2}{\Delta^2}$$

где Δ — задаваемая абсолютная точность, доли от среднего квадратического отклонения σ ($\Delta = t\sigma$);

t — коэффициент, определяющий вероятность (надежность) достижения заданной точности [10].

В зависимости от принятой закономерности частотных распределений могут быть другие варианты решения этой задачи, не имеющие принципиального отличия от приведенного. На этой основе и разрабатывались теоретические формулы для определения минимального веса химических проб. Однако такая основа неправильна и не соответствует цели и назначению опробования, так как химическое опробование предназначено для нахождения не числовых, а весовых соотношений зерен отдельных минеральных компонентов. Поэтому определение веса пробы, основанное на относительной частоте зерен минеральных компонентов, приводит к следующим положениям.

1. При одинаковой числовой доле рудных зерен в опробуемых материалах P в пробу во всех случаях будет выделяться их одинаковое число независимо от удельного веса минералов и, следовательно, весового содержания. Вес пробы благодаря этому будет находиться в пря-

^{*} Здесь Q — вес пробы; d — максимальный диаметр кусков; k , a — коэффициенты, соответствующие свойствам опробуемого материала.

мой зависимости от весового содержания рудных минералов, что не соответствует характеру действительной зависимости.

2. Задаваемые пределы отклонений Δ означают допустимый избыток или недостаток рудных зерен в пробе по сравнению с тем их числом, которое соответствует доли P , однако если удельный вес рудных и нерудных минералов различен, то отклонение весовой доли рудных зерен будет иным, чем числовой. Это несоответствие окажется тем больше, чем больше разница в удельном весе.

Следовательно, определяя минимальный вес пробы, мы не знаем, с какой точностью в ней будет представлено весовое содержание интересующего нас компонента.

Отмеченные недостатки полностью устраняются, если в основу теоретического определения минимального веса проб принять не числовые, а весовые соотношения рудных и нерудных зерен.

Допустим, произведена частичная выборка объема n зерен из рыхлой смеси свободных рудных и нерудных частиц с одинаковой гранулометрической характеристикой и со средним диаметром d_{cp} . Число рудных зерен оказалось равным m , а нерудных $n - m$. Если выборка была случайной, т. е. выполнялась таким способом, который обеспечивал каждому зерну равные возможности попасть в пробу, тогда отношение $\frac{m}{n}$ примерно равно действительной относительной частоте рудных зерен в смеси P . Весовую долю их составит отношение

$$\frac{m\delta_p d_{cp}^3}{n\delta_{cp} d_{cp}^3} = \frac{m\delta_p}{n\delta_{cp}} = \frac{M}{N} = \alpha,$$

где δ_p и δ_{cp} — удельный вес соответственно рудных зерен и материала смеси;

$M = m\delta_p$ — число весовых единиц¹, которое приходится на долю рудных зерен;

$N = n\delta_{cp}$ — общее число весовых единиц в выборке;

α — весовая доля рудных зерен в пробе.

Согласно теории вероятностей, среднее квадратическое отклонение α от истинного значения этой величины, равной, допустим A , составит

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{\alpha(1-\alpha)}{N}} \quad (1)$$

Следовательно, в среднем $\alpha = A \pm \sigma_A$. Вероятность отклонения α от A на величину $\pm t\sigma_A$ определится значением коэффициента t и будет приближенно равна $\Phi(t)$. Исходя из равенства (1), можно установить объем выборки в весовых единицах, обеспечивающий заданные пределы отклонений α от A с вероятностью, сколь угодно близкой к полной достоверности. Этот объем выборки равен

$$n\delta_{cp} = N = \frac{\alpha(1-\alpha)t^2}{\Delta^2} \quad (2)$$

и зависит только от весового содержания рудных зерен в смеси. Для удобства сопоставления веса проб необходимо допустимое абсолютное отклонение Δ заменить относительным p . Выразим его в процентах от α $p = \frac{\Delta}{\alpha} 100$. Тогда равенство (2) примет вид

$$N = 10^4 \frac{t^2}{p^2 \alpha} (1 - \alpha).$$

¹ Весовая единица — вес одного зерна, диаметр которого равен единице.

Теперь нетрудно найти вес пробы Q , составленной из N весовых единиц материала

$$Q = Nd_{cp}^3 = 10^4 d_{cp}^3 \frac{t^2}{p^2 \alpha} (1 - \alpha). \quad (3)$$

Исчислив d_{cp} в сантиметрах, а вес пробы в килограммах, получим

$$Q = 10 d_{cp}^3 \frac{t^2}{p^2 \alpha} (1 - \alpha), \text{ кг.} \quad (4)$$

Средний диаметр d_{cp} в данном случае должен быть таким, чтобы произведение nd_{cp}^3 было равно действительному весу отобранного в пробу материала. Он должен быть средневзвешенным по выходам классов крупности, т. е. удовлетворять условию

$$\sum d' W = d_{cp} \sum W$$

Отсюда

$$d_{cp} = \frac{\sum d' W}{\sum W}$$

где d' — среднеарифметический диаметр узкого по крупности класса зерен;

W — вес (выход) этого класса.

Если гранулометрическая характеристика опробуемого материала закономерна и соответствует уравнению* $y = Bx^c$, как это практически имеет место для дробленых материалов [11], величина указанного среднего диаметра может быть найдена аналитически по формуле

$$d_{cp} = \frac{\sum d' W}{\sum W} = \frac{\sum nd'^4}{\sum nd'^3} = \frac{c}{c+1} \frac{d_2^{c+1} - d_1^{c+1}}{d_2^c - d_1^c},$$

где d_1 и d_2 — минимальный и максимальный диаметры [12, 13].

В опробуемом материале крупностью — $d + 0$ максимальный диаметр будет равен d , а минимальный — 0. Тогда $d_{cp} = \frac{c}{c+1} d$.

Для значений показателя степени c от 1 до 3 величина среднего диаметра составит 0,65 максимального d , т. е. $d_{cp} = 0,65d$. Выразив средний диаметр через максимальный, будем иметь

$$Q = 10 \left(\frac{c}{c+1} \right)^3 d^3 \frac{t^2}{p^2 \alpha} (1 - \alpha), \text{ кг}$$

или, приняв $d_{cp} = 0,65d$,

$$Q = 2,75 d^3 \frac{t^2}{p^2 \alpha} (1 - \alpha), \text{ кг.} \quad (5)$$

Формула (5), согласно условиям вывода, пригодна только для определения минимального веса пробы, отбираемой от рыхлой смеси свободных зерен рудных и нерудных минералов, когда сростки отсутствуют или значение их подчиненное. Область использования ее — определение веса проб, отбираемых от руды или другого минерального сырья, подготовленного к обогащению, т. е. издробленного до такой крупности,

* y — суммарный выход зерен мельче x ; B — коэффициент, определяемый крупностью материала; если вес исследуемой навески принять за единицу, $B = \frac{1}{x_{max}^c}$; c — параметр, определяющий направление и степень изогнутости кривой, т. е. указывающий на преобладание крупных или мелких зерен.

когда подавляющая часть сростков раскрыта. К числу таких материалов относятся также концентраты, хвосты, россыпные полезные ископаемые и некоторые другие аналогичные материалы, в которых компоненты не связаны друг с другом в сростки. Во всех других случаях найденный вес пробы не будет минимальным — он окажется завышенным и тем больше, чем относительно больше сростков, следовательно, чем равномернее и мельче вкрапленность рудных минералов в нерудные.

Примечательной особенностью формулы (5) является ее полная идентичность эмпирической формуле¹ (14). Это, безусловно, подтверждает реальность формулы и указывает на правильность и обоснованность метода ее разработки.

Чтобы формула была универсальной и применимой также при опробовании материалов, представленных свободными зёрнами и сростками, необходимо вывод ее базировать на весовой доле свободных зёрен и сростков, т. е. следует исходить из суммарного весового содержания в опробуемом материале свободных зёрен рудных минералов и их сростков с нерудными. Суммарно весовая доля свободных зёрен и сростков определится отношением

$$\alpha' = \frac{(m + m') \delta'_p}{n \delta_{cp}} = \frac{M'}{N},$$

где m и m' — соответственно число свободных рудных зёрен и число зёрен-сростков;

δ'_p — средний удельный вес свободных зёрен и зёрен-сростков;

$M' = (m + m') \delta'_p$ — число весовых единиц, приходящихся на долю свободных рудных зёрен и их сростков суммарно.

Аналогично предыдущему объём выборки для пробы с заданной точностью и вероятностью

$$n \delta_{cp} = N = 10^4 \frac{t^2}{p^2 \alpha'} (1 - \alpha'),$$

а вес пробы определится умножением объёма выборки на куб среднего диаметра

$$Q = 10 \left(\frac{c}{c + 1} \right)^3 d^3 \frac{t^2}{p^2 \alpha'} (1 - \alpha'), \text{ кг.} \quad (6)$$

Теперь формулу можно применять для всех случаев определения минимального веса проб. Ее отличие от формулы (5) состоит в ином значении коэффициента α : в формуле (5) этот коэффициент равен весовой доле рудных зёрен в опробуемом материале (весь минерал находится в свободных зёрнах), а в формуле (6) — весовой доле свободных рудных зёрен и их сростков. Суммарное содержание свободных зёрен и сростков α' по мере «раскрытия» сростков уменьшается и в пределе, когда все сростки раскроются, становится равным α . Таким образом регулируется объём выборки N в соответствии со степенью раскрытия сростков.

Приближенно значение α' может быть найдено аналитически, исходя из следующих допущений.

1. Весь рудный минерал распределен равномерно по классам крупности, в частности содержание его в классе крупнее, чем преобладающий размер вкрапленности $d_{вкр}$, т. е. в классе $-d + d_{вкр}$ такое же, как в классе $-d_{вкр} + 0$.

¹ Постоянный коэффициент эмпирической формулы несколько больше теоретической, так как при получении эмпирической формулы имели место неточности (округления) и завышено значение коэффициента формы.

В классе $-d + d_{\text{вкр}}$ весь минерал находится в сростках, а в классе $-d_{\text{вкр}} + 0$ — в свободных зернах.

3. В среднем содержание рудного минерала в сростках β равно максимальному содержанию его в кусках-сростках крупностью d .

4. Опробуемый материал имеет закономерную характеристику крупности, выражаемую уравнением $y = Bx^c$

Конечно, сделанные допущения не всегда будут полностью соответствовать действительности, но это не приведет к большой ошибке в подсчете α' и определении веса пробы, так как ошибки одного несоответствия компенсируются ошибкой противоположного знака другого несоответствия. Например, если в действительности в классе $-d_{\text{вкр}} + 0$ окажется, что содержание рудного минерала больше, чем в классе $-d + d_{\text{вкр}}$, т. е. распределение его неравномерное, то проистекающая от этого ошибка в определении α' компенсируется другой ошибкой, проистекающей от того, что в этом классе практически не весь минерал находится в свободных зернах, как это предполагается. Ошибка вследствие допущения, что в классе $-d + d_{\text{вкр}}$ весь минерал находится в сростках, компенсируется принятым явно завышенным содержанием минерала в этих сростках. В результате в среднем расчетное соотношение между содержанием сростков и свободных зерен окажется близким к действительному. Во всяком случае точность определения α' практически вполне достаточная.

В соответствии с указанными допущениями средневзвешенное содержание свободных зерен и сростков

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\beta} \left(1 - \frac{d_{\text{вкр}}^c}{d^c} \right) + \alpha \frac{d_{\text{вкр}}^c}{d^c}$$

Подставив найденное значение α' в формулу (6) и выразив $d_{\text{вкр}}$ через d (при $\frac{d}{d_{\text{вкр}}} = r$), получим конечный вид формулы

$$Q = 10 \left(\frac{c}{c+1} \right)^3 d^3 \frac{f^2}{p^{2\alpha}} \left[\frac{r^{c\beta}}{r^c - (1-\beta)} - \alpha \right] \text{ кг.} \quad (7)$$

Коэффициент размера вкрапленности r по мере уменьшения крупности уменьшается и в пределе становится равным единице. Коэффициент степени неравномерности вкраплений β при этом возрастает и в пределе также становится равным единице. Благодаря этому число зерен в пробе возрастает по мере уменьшения крупности материала, т. е. «раскрытия» сростков. Когда крупность достигнет $d_{\text{вкр}}$, коэффициенты r и β станут равны каждый единице и формула примет свой исходный вид (5). После этого при дальнейшем уменьшении крупности число зерен в пробе будет оставаться постоянным.

Формула (7) универсальна, она пригодна для подсчета минимального веса проб во всех случаях опробования рыхлых материалов. Для удобства ее можно упростить. Множитель $10 \left(\frac{c}{c+1} \right)^3 \frac{f^3}{p^{2\alpha}}$ или $\frac{2,75f^3}{p^{2\alpha}}$ для данного материала — величина постоянная и может быть представлена коэффициентом K . В уменьшаемом в квадратных скобках можно пренебречь разностью $(1-\beta)$, так как по сравнению с r^c она всегда величина малая. Тогда это уменьшаемое будет равно коэффициенту степени неравномерности вкраплений β .

После этого вес пробы

$$Q = Kd^3(\beta - \alpha), \text{ кг}, \quad (8)$$

где d — максимальный размер кусков опробуемого материала, см;

α — среднее содержание минерала¹ в опробуемом материале, доли единицы;

β — максимальное содержание минерала в кусках-сростках крупностью d , доли единицы;

p — допустимая относительная ошибка опробования, %;

t — коэффициент надежности.

Равенство $N = \frac{\alpha(1-\alpha)t^2}{\Delta^2}$, из которого получена формула (7),

основано на предположении, что отбор пробы производится путем выборки по одному зерну. Возникает вопрос: как практически может быть осуществлена выборка по одному зерну?

Как указано выше, формулы теоретическая и эмпирическая идентичны. Эмпирическая формула — продукт обработки результатов сокращения на струйчатом (желобчатом) сократителе смеси минеральных зерен различного состава и крупности [14]. Следовательно, выделение пробы при помощи сократителя точно воспроизводит выборку по одному зерну. По-видимому, аналогичное явление происходит и при выделении пробы продольным сечением непрерывного потока материала на обогатительных фабриках. Во всяком случае отбор проб *по одному зерну* вовсе не означает составления пробы буквально по одному зерну, отбираемому каждый раз рукой оператора или каким-то специальным устройством.

На практике проба обычно отбирается частичной выборкой не отдельных зерен, а составляется из порций (частичных проб), состоящих из многих зерен. Вес пробы и в этом случае должен рассчитываться так же по формуле (7). Было бы странно, если при частичной выборке *по одному зерну* минимальный вес пробы был одним, а при выборке порциями из многих зерен — другим. Тем более, что как в первом, так и во втором случаях все основано на одних и тех же законах частотных распределений. Кроме того, известная формула определения минимального числа частичных проб

$$n^* = \frac{\sigma^2 t^2}{\Delta^2}$$

[5, 8, 15, 16] неизбежно перейдет в равенство

$$N = \frac{\alpha(1-\alpha)t^2}{\Delta^2},$$

если вес частичных проб довести до веса одного зерна, т. е. выборку производить по одному зерну. Тогда, согласно предыдущему, квадрат среднего квадратического отклонения будет исчисляться как произведение $\alpha(1-\alpha)$.

Таким образом, для определения минимального веса пробы и минимального числа частичных проб применима одна и та же формула. При этом вес частичной пробы может варьировать в широких пределах и доводиться до веса одного зерна.

Так как наша теоретическая формула определения минимального веса химических проб полностью совпадает с эмпирической и по суще-

¹ Минерал — интересующий нас минеральный компонент. Содержание его или металла, носителем которого он является, необходимо определить опробованием.

* Здесь n — число частичных проб; σ — среднее квадратическое отклонение изучаемого признака в частичных пробах от среднего значения этой величины в выборочной совокупности.

ству является уже известной формулой определения минимального числа частичных проб, она и есть единственная формула для нахождения минимального веса химических проб во всех случаях опробования, если отбор порций (зерен) выполняется в случайном порядке и обеспечивает равные возможности попадания в пробу любых возможных значений изучаемого признака в опробуемом материале.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков В. А. О необходимом весе проб при опробовании россыпей на редкие минералы. «Разведка недр», 1940, № 2—3.
 2. Гольштейн А. П. Характеристики минерального сырья, определяющие величину пробы, необходимую для достижения заданной точности опробования. «Минеральное сырье», 1935, № 12.
 3. Годен А. М. Основы обогащения полезных ископаемых. Металлургиздат, 1946.
 4. Митрофанов С. И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. Госгортехиздат, 1962.
 5. Хан Г. А. Опробование, контроль и автоматизация процессов обогащения. Металлургиздат, 1958.
 6. Плаксин И. Н. Опробование и пробирный анализ. Металлургиздат, 1947.
 7. Глаголев А. А. Геометрические методы количественного анализа агрегатов под микроскопом. Госгеолгиздат, 1941.
 8. Справочник по обогащению полезных ископаемых. Т IV. Металлургиздат, 1950.
 9. Сб. «Опробование угля». Углетехиздат, 1957.
 10. Романовский В. И. Применение математической статистики в опытном деле. ОГИЗ — Гостехиздат, 1947.
 11. Андреев С. Е. Седиментационный анализ при закономерной гранулометрической характеристике. Зап. ЛГИ, 1948, т. XX.
 12. Андреев С. Е. Исчисление среднего диаметра. Горный журнал, 1950, № 4.
 13. Андреев С. Е. О формулах среднего диаметра. Горный журнал, 1951, № 11.
 14. Краснов Д. А. Закономерности распределения минеральных зерен при сокращении и определение веса проб полезных ископаемых. Зап. ЛГИ, 1956, т. XXXII, вып. 3.
 15. Локонов М. Ф. Определение частоты пробоотбирания при опробовании пульп на флотационных фабриках. Научно-информац. бюлл., 1948, № 3 (40).
 16. Пожарицкий К. Л. Опробование месторождений цветных металлов и золота. Металлургиздат, 1947.
 17. Романовский В. И. Основные задачи теории ошибок. ОГИЗ — Гостехиздат, 1947.
-

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Г. А. Осолодков

Техническая эффективность обогащения E обрабатываемого материала определяет степень приближения полученных результатов разделения к теоретически возможным. Этот показатель, позволяя одним числом охарактеризовать достигнутые результаты разделения, уточняет анализ опытных данных, облегчает выбор оптимальных условий разделения (по максимальным значениям E), делает легко сопоставимыми результаты разделения руд различного состава и т. д. Оценка эффективности разделения особенно полезна для полиметаллических руд, где при анализе результатов испытаний приходится сопоставлять очень большое число различных показателей. С целью выбора наиболее удобного метода оценки эффективности разделения полиметаллических руд рассмотрены существующие методы и выведены новые расчетные формулы, основанные на использовании методики определения эффективности разделения монометаллических руд.

Методы оценки эффективности разделения монометаллических руд. Эффективность разделения монометаллических руд определяется чаще всего [1, 2] по отношению количеств действительно обогащенного материала в концентрате, полученного в опыте, и теоретически возможного при полном разделении руды или по отношению приращений извлекаемых минералов в концентрате, полученном в опыте, и теоретически возможном.

Необогащенным материалом в каждом продукте разделения является часть продукта, представленная посторонними для этого продукта минералами и некоторой частью извлекаемых минералов. Величина последней составляет одинаковую с исходной рудой долю от суммарного количества посторонних материалов. Таким образом, составы необогащенного материала в продуктах разделения и исходной руды одинаковы. В концентрате количество необогащенного материала рассчитывается по содержанию в нем пустой породы, а в хвостах — по содержанию в них извлекаемого материала. Разность между количеством концентрата и количеством необогащенного материала в нем представляет собой количество действительно обогащенного материала в концентрате. Аналогично определяется количество действительно обогащенного материала в хвостах.

Использование одного из этих определяющих признаков при оценке эффективности разделения E монометаллических руд приводит к одной и той же расчетной формуле

$$E = \frac{\gamma(\beta - \alpha)}{\alpha(1 - \alpha)}, \quad (1)$$

где γ — выход концентрата, доли единицы от количества руды;
 β — содержание извлекаемого минерала в концентрате, доли единицы от количества концентрата;
 α — содержание извлекаемого минерала в руде, доли единицы от количества руды.
 Так, по В. Люйкену [3],

$$E = \frac{\varepsilon - \gamma}{1 - \alpha} \quad (2)$$

где ε — извлечение рудных минералов в концентрат, доли единицы от количества рудных минералов в руде.

В этом выражении достигнутая при обогащении эффективность разделения $\varepsilon - \gamma$ сравнивается с теоретически возможной.

При сопоставлении результатов опытов над одной пробой руды эффективность разделения по В. Люйкену можно характеризовать разностью $\varepsilon - \gamma$, так как величина знаменателя в уравнении (2) в этом случае остается постоянной. При расчете эффективности разделения по выражению (2) не нужно прибегать к специальным вычислениям среднего содержания извлекаемого минерала в руде, концентрате и т. д., а можно пользоваться величинами, обычно содержащимися в каждом сообщении о результатах опытов. Практически это очень удобно.

По Г. Маделю [3],

$$E = \varepsilon - \varepsilon' \quad (3)$$

где ε' — извлечение пустой породы в концентрат, доли единицы от количества породы в руде.

Второе слагаемое в этом выражении учитывает качество концентрата: чем меньше величина этого слагаемого, тем богаче концентрат.

Н. Г. Тюренков эффективность разделения руды предлагает оценивать выходом действительно обогащенного материала, содержащегося в концентрате и хвостах [4],

$$E = \gamma_{\text{обог. к}} + \gamma_{\text{обог. хв}} \quad (4)$$

где $\gamma_{\text{обог. к}}$ и $\gamma_{\text{обог. хв}}$ — выход чистых рудных и нерудных минералов, содержащихся соответственно в концентрате и хвостах, доли единицы от количества руды.

Выход чистых рудных минералов определяется по разности между выходом концентрата и количеством необогащенного (исходного) материала, содержащегося в концентрате. Аналогично определяется выход нерудных минералов: по разности между выходом хвостов и количеством содержащегося в них исходного материала. Предложенный показатель представляет собой по существу отношение количеств действительно обогащенного материала, содержащегося в концентрате и хвостах, к количеству этого материала, получающемуся при полном разделении руды.

Выражения (2), (3) и (4) путем несложных преобразований приводятся к выражению (1). Так, формула В. Люйкена переходит в формулу (1) при подстановке в нее значения $\varepsilon = \frac{\gamma\beta}{\alpha}$. Формула Г. Маделя преобразуется в то же выражение при использовании $\varepsilon = \frac{\gamma\beta}{\alpha}$ и $\varepsilon' = \frac{\gamma(1-\beta)}{1-\alpha}$. Более сложные преобразования необходимы для формулы (4).

Таким образом, в случае монометаллических руд расчетные формулы для оценки эффективности разделения руды, предложенные различными авторами, являются видоизменениями одной и той же фор-

мулы, основанной на определении эффективности по отношению количеств действительно обогащенного материала или приращений извлекаемых минералов в концентратах, достигнутых и теоретически возможных. Формулы не меняют своего вида при расчетах тех же отношений по суммарным величинам, относящимся ко всем продуктам разделения, концентрату и хвостам.

Методы оценки эффективности разделения полиметаллических руд. Эти методы в отличие от методов для монометаллических руд более разнообразны.

К. А. Разумов [5] при оценке результатов флотации полиметаллических руд использует сумму извлечений выделяемых металлов в соответствующие раздельные концентраты. Этот показатель, позднее использованный С. И. Митрофановым и В. Б. Бененсоном, характеризует эффективность разделения полиметаллической руды и представляет собой отношение суммы достигнутых извлечений выделяемых минералов (металлов) в раздельные концентраты к теоретически возможной. Знаменатель, одинаковый для всех руд с одинаковым числом металлов, извлекаемых в раздельные концентраты, можно при расчетах эффективности не учитывать. Таким образом, эффективность разделения полиметаллической руды по К. А. Разумову при получении двух концентратов

$$E = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2, \quad (5)$$

где ε'_1 и ε'_2 — извлечение первого и второго металлов (минералов) в одноименные концентраты, доли единицы от количества соответствующих металлов в руде.

Доля участия каждого извлекаемого металла в величине E не зависит от состава обрабатываемой руды. Поэтому, как бы мало не было относительное содержание одного из компонентов руды, даже небольшие изменения в извлечении этого компонента в соответствующий концентрат получают отражение в значении E . Эта особенность рассматриваемого показателя эффективности разделения полиметаллических руд является одновременно и его недостатком, так как максимальному значению E могут не отвечать максимальные количества извлекаемых металлов в соответствующих концентратах. Кроме того, величина E в формуле (5) не учитывает качества концентратов.

Д. Даймонд [1] предлагает

$$E = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{3} \quad (6)$$

где ε'_1 , и — извлечения выделяемых металлов (минералов) в соответствующие концентраты и породы в хвосты.

Формула (6) отличается от (5) только числом учитываемых частных извлечений. Значение E зависит теперь не только от извлечений металлов в соответствующие концентраты, но еще и от извлечения породы в хвосты. Это и позволяет отражать в величине E качество получаемых концентратов. Правда, при высоких содержаниях породы в исходной руде (бедные и убогие руды) такое изменение расчетной формулы может не достигать цели, так как малым изменениям извлечения породы в хвосты при постоянных извлечениях извлекаемых минералов в раздельные концентраты могут отвечать самые широкие изменения в составе концентратов. Величина E при этом будет изменяться также лишь незначительно.

$$E = \alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \alpha_3 E_3 \quad (7)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — содержание соответствующих извлекаемых минералов и породы в исходном материале;

E_1, E_2, E_3 — эффективность разделения каждого компонента (извлекаемых минералов и породы), рассчитанная по формулам эффективности разделения монометаллических руд.

Доля участия каждого компонента в общем показателе здесь уже зависит от состава обрабатываемого материала.

И, наконец, И. М. Верховский [2] указывает на возможность оценки эффективности разделения полиметаллических руд с помощью выражений

$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (8)$$

или

$$E = (\varepsilon'_1 - \gamma') + (\varepsilon''_2 - \gamma''), \quad (9)$$

где E_1 и E_2 — эффективность выделения первого и второго металлов в соответствующие концентраты, рассчитанная по формулам эффективности для монометаллических руд;

и γ' — выход первого и второго концентратов;

и ε''_2 — извлечение первого и второго металлов в соответствующие концентраты.

Эффективность разделения полиметаллических руд по среднему арифметическому частных значений E может рассчитываться лишь в ограниченном числе случаев при близких значениях α_1 и α_2 в исходной руде. Второй же показатель И. М. Верховского может рассматриваться как усовершенствованный показатель К. А. Разумова. Введение в расчетную формулу выходов первого и второго концентратов позволяет отражать в значении E качество получаемых концентратов.

Таким образом, эффективность разделения полиметаллических руд отлится от монометаллических определяется различными исследователями по-разному. Одни используют эффективность выделения отдельных составляющих исходной руды, рассчитанные по формулам эффективности разделения монометаллических руд, другие рекомендуют новые расчетные формулы, не связанные с формулами эффективности разделения монометаллических руд.

Новые расчетные формулы для оценки эффективности разделения полиметаллических руд. В целях установления единообразия в выборе наиболее удобного показателя эффективности разделения полиметаллических руд выведены расчетные формулы, основанные на положениях, принятых для монометаллических руд. Эффективность определялась по количествам действительно обогащенного материала и по приращениям извлекаемых минералов во всех продуктах разделения и только в концентратах. Для простоты принято, что разделяемая руда содержит три минерала, из которых два извлекаются при обогащении в отдельные концентраты, а третий выделяется в хвосты. Содержание минералов (металлов) в исходном материале и продуктах разделения α и β , выходы продуктов разделения γ и извлечение минералов в эти продукты ε условимся различать по индексам: штрихи показателя указывают на продукт, а цифровые индексы — на минералы, к которым относятся данные величины.

Тогда оценка эффективности разделения полиметаллических руд по отношению количеств действительно обогащенного материала во всех продуктах разделения выразится следующим образом.

В первом концентрате часть необогащенного материала, представляемая извлекаемым минералом,

$$x = \gamma' \frac{(1 - \beta'_1) \alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

Общее количество необогащенного материала

$$a' = \gamma' (1 - \beta'_1) + x = \gamma' \frac{1 - \beta'_1}{1 - \alpha_1}$$

Отсюда количество действительно обогащенного материала в первом концентрате

$$q' = a' - x = \gamma' \frac{\beta'_1 - \alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

Аналогично, количество действительно обогащенного материала во втором концентрате и хвостах

$$q'' = \gamma'' \frac{\beta''_2 - \alpha_2}{1 - \alpha_2}$$

и

$$q''' = \gamma''' \frac{\beta'''_3 - \alpha_3}{1 - \alpha_3}$$

По этим данным эффективность разделения исходной руды, рассчитанная по отношению суммарного количества действительно обогащенного материала во всех продуктах к количеству его при полном разделении руды

$$\begin{aligned} E &= \frac{q' + q'' + q'''}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} = q' + q'' + q''' \\ &= \gamma' \frac{\beta'_1 - \alpha_1}{1 - \alpha_1} + \gamma'' \frac{\beta''_2 - \alpha_2}{1 - \alpha_2} + \gamma''' \frac{\beta'''_3 - \alpha_3}{1 - \alpha_3} \end{aligned}$$

Умножив и разделив каждое слагаемое правой части равенства соответственно на α_1 , α_2 , α_3 , получаем

$$\begin{aligned} E &= \alpha_1 \frac{\varepsilon'_1 - \gamma'}{1 - \alpha_1} + \alpha_2 \frac{\varepsilon_2 - \gamma''}{1 - \alpha_2} + \alpha_3 \frac{\varepsilon'''_3 - \gamma'''}{1 - \alpha_3} = \\ &= \frac{\alpha_1 (1 - \alpha_2) (1 - \alpha_3) (\varepsilon'_1 - \gamma') + \alpha_2 (1 - \alpha_1) (1 - \alpha_3) (\varepsilon_2 - \gamma'') + \alpha_3 (1 - \alpha_1) (1 - \alpha_2) (\varepsilon'''_3 - \gamma''')}{(1 - \alpha_1) (1 - \alpha_2) (1 - \alpha_3)} \end{aligned} \quad (10)$$

или, что предлагают Г. Мадель и К. Наске,

$$E = \alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \alpha_3 E_3. \quad (11)$$

Оценивая эффективность разделения полиметаллической руды по количествам обогащенного материала только в первом и втором концентратах, получим

$$\begin{aligned} E &= \alpha_1 \frac{\varepsilon'_1 - \gamma'}{(1 - \alpha_1) (\alpha_1 + \alpha_2)} + \alpha_2 \frac{\varepsilon_2 - \gamma''}{(1 - \alpha_2) (\alpha_1 + \alpha_2)} = \\ &= \frac{\alpha_1 (1 - \alpha_2) (\varepsilon'_1 - \gamma') + \alpha_2 (1 - \alpha_1) (\varepsilon_2 - \gamma'')}{(1 - \alpha_1) (1 - \alpha_2) (\alpha_1 + \alpha_2)} \end{aligned} \quad (12)$$

или

$$E = \frac{\alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (13)$$

Величина E , как следует из формул (11) и (13), будет для данного опыта иметь различное значение в зависимости от того, по каким продуктам учитывается количество действительно обогащенного материала: только в концентратах или во всех продуктах разделения.

Оценка эффективности разделения полиметаллической руды по отношению приращений извлекаемых минералов в продуктах обработки приведет, очевидно, к различным значениям E в зависимости не только от числа учитываемых продуктов, но и от способа оценки приращений в относительных или абсолютных единицах. При выражении приращений в относительных единицах доля участия каждого компонента руды в величине E становится одинаковой, а при абсолютных приращениях зависит от среднего содержания каждого компонента в руде.

Действительно, полученные в опыте приращения количеств извлекаемых минералов в отдельных продуктах разделения, выраженные в долях единицы от количеств этих минералов в исходной руде (относительные приращения),

$$\Delta q_{\text{отн}} = \frac{\gamma(\beta - \alpha)}{\alpha} = \varepsilon - \gamma$$

При полном разделении исходного материала ($\beta=1$ и $\alpha=0$) те же величины получат значения

$$\Delta Q_{\text{отн}} = 1 - \alpha.$$

Отсюда эффективность разделения полиметаллической руды, рассчитываемая по отношению суммарных относительных приращений во всех продуктах разделения

$$E = \frac{(\varepsilon_1' - \gamma') + (\varepsilon_2 - \gamma'') + (\varepsilon_3''' - \gamma''')}{(1 - \alpha_1) + (1 - \alpha_2) + (1 - \alpha_3)} = \frac{\varepsilon_1' + \varepsilon_2 + \varepsilon_3''' - 1}{2} \quad (14)$$

Выражение (14) внешне сходно с формулой Д. Даймонда, хотя выведено на другой основе и приводит к другим, более удобным пределам изменений значений E — от 0 до 1.

Если каждое слагаемое числителя уравнения (14) умножить и разделить соответственно на $1 - \alpha_1$, $1 - \alpha_2$ и $1 - \alpha_3$, то уравнение, определяющее эффективность разделения полиметаллической руды по тому же признаку, получит вид

$$E = \frac{(1 - \alpha_1) E_1 + (1 - \alpha_2) E_2 + (1 - \alpha_3) E_3}{(1 - \alpha_1) + (1 - \alpha_2) + (1 - \alpha_3)} \quad (15)$$

Оценивая эффективность разделения полиметаллической руды только по суммарным относительным приращениям извлекаемых минералов в концентратах, получаем

$$E = \frac{(\varepsilon_1' - \gamma') + (\varepsilon_2 - \gamma'')}{(1 - \alpha_1) + (1 - \alpha_2)} \quad (16)$$

Предложенный ранее [8] числитель формулы (16) повторяет одну из формул И. М. Верховского. Преобразуя эту формулу, аналогично уравнению (14), получаем

$$E = \frac{(1 - \alpha_1) E_1 + (1 - \alpha_2) E_2}{(1 - \alpha_1) + (1 - \alpha_2)} \quad (17)$$

Абсолютные приращения извлекаемых минералов в отдельных продуктах разделения, достигнутые в опыте,

$$\Delta q_{\text{абс}} = \gamma(\beta - \alpha).$$

Абсолютные приращения при полном разделении руды $\gamma = \alpha$ и $\beta = 1$)

$$\Delta Q_{\text{абс}} = \alpha(1 - \alpha).$$

Отсюда эффективность разделения руды, рассчитанная по отношению суммарных абсолютных приращений извлекаемых минералов во всех продуктах разделения,

$$E = \frac{\gamma'(\beta_1' - \alpha_1) + \gamma''(\beta_2'' - \alpha_2) + \gamma'''(\beta_3''' - \alpha_3)}{\alpha_1(1 - \alpha_1) + \alpha_2(1 - \alpha_2) + \alpha_3(1 - \alpha_3)}$$

Откуда следует

$$E = \frac{\alpha_1(\varepsilon_1' - \gamma') + \alpha_2(\varepsilon_2'' - \gamma'') + \alpha_3(\varepsilon_3''' - \gamma''')}{\alpha_1(1 - \alpha_1) + \alpha_2(1 - \alpha_2) + \alpha_3(1 - \alpha_3)} \quad (18)$$

Преобразованием уравнения (18) получается другое выражение для эффективности разделения, рассчитанное по тому же признаку, но выраженное через частные значения эффективностей разделения

$$E = \frac{\alpha_1(1 - \alpha_1)E_1 + \alpha_2(1 - \alpha_2)E_2 + \alpha_3(1 - \alpha_3)E_3}{\alpha_1(1 - \alpha_1) + \alpha_2(1 - \alpha_2) + \alpha_3(1 - \alpha_3)} \quad (19)$$

Оценка эффективности по отношению суммарных абсолютных приращений извлекаемых минералов только в концентратах

$$E = \frac{\alpha_1(\varepsilon_1' - \gamma') + \alpha_2(\varepsilon_2'' - \gamma'')}{\alpha_1(1 - \alpha_1) + \alpha_2(1 - \alpha_2)} \quad (20)$$

Формула (20) при $\alpha_1 = \alpha_2$ обращается, как и следовало ожидать, в формулу (16)

Преобразование формулы (16) дает еще одно выражение для эффективности разделения, рассчитанное по абсолютным приращениям извлекаемых минералов в концентратах

$$E = \frac{\alpha_1(1 - \alpha_1)E_1 + \alpha_2(1 - \alpha_2)E_2}{\alpha_1(1 - \alpha_1) + \alpha_2(1 - \alpha_2)} \quad (21)$$

Все выведенные формулы для расчета эффективности разделения полиметаллических руд по различным определяющим признакам представлены двумя группами.

1. Формулы, основанные на расчете общей эффективности по выходам продуктов разделения и извлечения отдельных минералов руды (или группы металлов) в эти продукты. Эти формулы удобны при практических расчетах, когда используются данные каждого отдельного сообщения о результатах опыта (специально рассчитываются лишь содержания минералов в исходной руде).

2. Формулы, выражающие общую эффективность через частные эффективности выделения отдельных минералов (или группы минералов). Здесь необходимы расчеты частных эффективностей, что связано затратой значительного времени.

Таким образом, признаки, используемые при оценке эффективности разделения монометаллических руд, можно с успехом распространить на полиметаллические руды. Расчетные формулы для руд сложного состава, в отличие от формул для простых руд, получают различное выражение в зависимости от используемого признака эффекта разделения

(количества действительно обогащенного материала или приращения извлекаемых минералов) и учитываемых продуктов разделения (все продукты разделения или только концентраты)

Некоторые из выведенных формул для расчета эффективности разделения полиметаллических руд повторяют уже известные формулы или уточняют их и поясняют особенности их применения.

Сравнение различных методов оценки эффективности разделения полиметаллических руд. На примере обогащения пробы медно-цинковой руды значение E вычислено по различным определяющим признакам. Исходные данные, заимствованные из работы К. А. Разумова и М. М. Омелова [5], представляют собой результаты одной серии опытов над пробой руды, содержащей сфалерит в количестве, значительно превышающем халькопирит. При расчетах минерального состава руды и продуктов разделения принималось, что медь представлена халькопиритом, а цинк — цинковой обманкой, содержащей около 55% Zn. Содержание породы определялось по разности. Состав исходной руды по этим расчетам оказался следующим: халькопирит 10,6%, цинковая обманка 31,4% и порода 58%.

Результаты опытов флотации пробы руды, расположенные в порядке возрастания суммарного извлечения меди и цинка в одноименные концентраты, приведены в табл. 1. В первых четырех опытах этой серии при одинаковом примерно извлечении меди в медный концентрат оказалось различным извлечение цинка в цинковый концентрат. В остальных четырех опытах при понижении извлечения меди возрастает извлечение цинка в одноименные концентраты. Значения эффективности разделения испытанной пробы руды по различным определяющим признакам сведены в табл. 2

В приведенном примере хорошо согласуются различные методы оценки эффективности разделения. Максимальные значения E по любому определяющему признаку приходятся

Таблица

Результаты флотации пробы медно-цинковой руды

Выход, %	Медный концентрат						Цинковый концентрат						Хвосты						Выход, %		Содержание, %	
	Содержание, %			Извлечение, %			Вы %	Содержание, %			Извлечение, %			Содержание, %			Извлечение, %			Cu	Zn	
	Cu	Zn	%	Cu	Zn	%		Cu	Zn	%	Cu	Zn	%	Cu	Zn	%	Cu	Zn				
19,4	12,67	20,31	68,2	22,4	38,9	2,04	32,97	22,1	73,0	41,7	0,83	1,93	9,7	4,6	100	3,57	17,56					
18,5	13,46	23,08	69,8	23,4	37,9	2,00	35,10	20,9	72,4	43,6	0,89	1,74	9,3	4,2	100	3,62	18,31					
18,5	14,45	15,45	70,5	17,2	32,2	1,84	40,50	15,6	78,2	49,3	1,07	1,65	13,9	4,6	100	3,80	16,65					
20,9	12,38	12,25	69,9	15,0	38,6	1,78	35,44	18,6	79,9	40,5	0,92	1,88	11,5	5,1	100	3,71	17,07					
28,1	10,59	10,83	79,0	20,6	33,7	1,54	37,68	13,7	75,2	38,2	0,73	1,88	7,3	4,2	100	3,79	16,97					
21,2	12,67	11,30	75,0	14,2	38,5	1,61	35,60	17,2	81,3	40,3	0,70	1,88	7,8	4,5	100	3,60	16,88					
17,0	14,65	11,30	70,7	11,0	38,8	1,75	38,62	19,2	85,7	44,2	0,81	1,30	10,1	3,3	100	3,54	17,49					
13,8	17,72	8,85	67,2	7,1	40,9	1,91	37,70	21,4	89,6	45,3	0,92	1,27	11,4	3,3	100	3,64	17,20					

на одни и те же опыты. В этом отношении, следовательно, все выведенные расчетные формулы равноценны. С другой стороны, различия между крайними значениями эффективности по каждому признаку получаются наибольшими при расчете значений E только по концентратам. Расчет E по всем продуктам флотации при высоком содержании породы в исходном материале дает менее различные от опыта к опыту результаты. Если учесть еще и необходимость в последнем случае довольно громоздких расчетов, определяющих результаты выделения породы в хвосты, то преимущество оценки эффективности разделения только по концентратам становится очевидным. Специальные расчеты сводятся при этом лишь к определению исходных содержаний извлекаемых минералов в руде. Выход и извлечение содержатся в каждой сводке результатов опытов разделения.

Таблица 2

Эффективность разделения пробы медно-цинковой руды

Исходные данные, %					Эффективность разделения, %					
ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	$\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3}{3}$	по количеству действительно обогащенного материала		по относительному приращению извлекаемых минералов		по абсолютному приращению извлекаемых минералов	
					во всех продуктах	в концентратах	во всех продуктах	в концентратах	во всех продуктах	в концентратах
68,2	73,0	68,2	141,2	69,8	48,0	50,9	54,7	52,5	56,5	51,2
69,8	72,4	73,2	142,2	71,8	52,5	54,1	58,7	55,4	61,3	54,2
70,5	78,2	78,9	148,7	75,9	56,9	64,7	63,8	63,0	67,0	64,2
69,9	79,9	64,9	149,8	71,6	49,2	58,8	57,4	57,2	58,3	58,5
79,0	75,2	62,2	154,2	72,2	49,1	59,5	58,3	58,5	58,4	59,4
75,0	81,3	64,7	156,3	73,7	50,3	61,9	60,5	61,2	60,0	61,7
70,7	85,7	72,7	156,4	76,4	56,5	66,3	64,6	63,7	66,7	65,5
67,2	89,6	74,0	156,8	76,9	57,3	68,2	65,4	64,6	67,9	67,4

Табл. 2 позволяет еще показать и значение расчетов эффективности разделения при анализе опытных данных. Последние три опыта использованной серии (см. табл. 1, 2) дали одинаковые суммарные извлечения меди и цинка в одноименные концентраты. Расчет эффективности разделения позволяет выбрать из этих трех опытов лучший, а следовательно, установить и оптимальные условия разделения руды.

ВЫВОДЫ

1. Для оценки общей эффективности разделения полиметаллических руд наибольшего внимания из числа выведенных формул заслуживает формула (20), определяющая эффективность разделения полиметаллических руд по абсолютным приращениям извлекаемых минералов (металлов) в концентраты.

2. Расчет эффективности разделения по относительным приращениям извлекаемых минералов в концентраты [формула (16)] уравнивает долю участия каждой составляющей руды в величине общего показателя и поэтому максимальная эффективность разделения руды, рассчитанная по этому признаку, может не отвечать максимальному количеству металла в полученных концентратах. Такой показатель следует использовать лишь при анализе результатов испытаний проб руды с резко различным содержанием извлекаемых минералов. Расчеты по абсолютным приращениям в этом случае не учтут изменения в результатах обогащения минерала, находящегося в подчиненном количестве.

3. Для бедных и убогих руд расчет эффективности разделения по приращениям извлекаемых минералов во всех продуктах разделения нецелесообразен, так как изменение в составе концентратов и их выходов при этом менее сказывается на значении E . Кроме того, определение эффективности разделения руды по этим признакам связано с дополнительными сложными расчетами по определению извлечения породы в хвосты.

4. Расчет эффективности по действительно обогащенному материалу применительно к полиметаллическим рудам теряет свою определенность, так как состав «необогаченного материала» не только будет отличаться от состава исходной руды, но и от опыта к опыту.

5. Если извлекаемые минералы обладают различной ценностью, в расчетные формулы следует вводить стоимостные коэффициенты. Это удобно при расчете эффективности разделения руды по абсолютным приращениям извлекаемых минералов в концентраты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таггарт А. Справочник по обогащению полезных ископаемых. Т. III. ОНТИ, 1933.
2. Верховский И. М. Основы проектирования и оценки процессов обогащения полезных ископаемых. Углетехиздат, 1949.
3. Люйкен В. Определение максимума технической и экономической эффективности обогатительного процесса. ОНТИ, 1932.
4. Тюренков Н. Г. Единый метод оценки эффективности обогатительных процессов. Metallurgizdat, 1952.
5. Разумов К. А., Ометов М. М. Обогащение медно-цинковых и медных руд месторождений Калатинского комбината. ОНТИ, 1932.
6. Митрофанов С. И., Бененсон В. Д. Влияние количества воздуха в агитационных машинах на скорость флотации и металлургические результаты. Горно-обогатительный журнал, 1937, № 5.
7. Мадель Г. Наске К. Механическое разделение материалов. Госхимиздат, 1940.
8. Осолодков Г. А. О показателе селективности процесса флотации. Цветные металлы, 1950, № 1.