

*Д. В. МАЛАНЯК*, студент, ЗГІА, Запоріжжя;

*Т. М. НЕСТЕРЕНКО*, канд. техн. наук, доц., ЗГІА, Запоріжжя;

*І. Ф. ЧЕРВОНИЙ*, д-р техн. наук, проф., зав. каф., ЗГІА, Запоріжжя

## **ОСОБЛИВОСТІ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ МІДЬВМІСНОЇ СИРОВИНИ**

Гідрометалургійні підприємства набули поширення в районах з жарким кліматом, де є можливість застосовувати устаткування просто неба або в будівлях легкого типу. Переробка сульфідних матеріалів, у тому числі і мідних, зазвичай припускає їх окислення, яке здійснюється за допомогою різних окислювачів і розчинників при підвищених температурах і тиску. В умовах рівноваги система має свій певний окислювальний потенціал, а залежність його від концентрації водневих іонів, що наводиться діаграмою  $\varphi$ -рН, дозволяє визначити стан рівноваги цієї системи, що украй важливе для пошуку реальних умов ефективного проведення процесу вилуговування в потрібному напрямі.

**Ключові слова:** гідрометалургія, автоклав, вилуговування, тиск

**Вступ.** Виробництво міді з рудної сировини у промисловій практиці здійснюється двом методами: пірометалургійним і гідрометалургійним. У загальному об'ємі виробництва міді на долю пірометалургічного способу доводиться близько 90 % світового випуску цього металу. Значно скоротилася кількість руд, що здобувалися, з високим вмістом міді; рентабельний мінімум його при переробці руд складає 0,6...0,8 % Cu; а при переробці відвалів – навіть 0,25...0,3 % Cu. Істотно зросла здобич руд відкритим способом, що визначило накопичення відвалів, що містять значну кількість міді, так у США об'єм кар'єрної здобичі руди досяг майже 90 % загального постачання руді, при цьому на 1 т руди доводиться 2..3 т вскришної породи [1].

Проте в останні десятиліття багато уваги приділено вивченню і розвитку гідрометалургійних способів.

У сировинному балансі розвинених країн істотно зросла роль вторинної сировини, з якої отримують до 35...40% всієї міді [2].

Останні успіхи в інтенсифікації вилуговування сульфідних руд дозволили залучити в переробку сировину у відвалах, відпрацьованих копальнях або нерентабельних родовищах. Основною сировиною в гідрометалургії є окислені руди з невеликим вмістом міді і нерентабельним для витягання вмістом благородних металів. Переробка великих об'ємів сировини і розчинів визначає значні капіталовкладення. Тому гідрометалургійні підприємства набули поширення в районах з жарким кліматом, де є можливість застосовувати устаткування просто неба або в будівлях легкого типу.

У ряді випадків гідрометалургійні прийоми ефективно доповнюють методи флотаційного збагачення, особливо при переробці руд, що містять окислені і сульфідні мінерали.

При флотаційному збагаченні сульфідних руд отримують концентрати. Залежно від типу початкової сировини відомі мідні, мідно-цинкові, мідно-нікелеві, мідно-кобальтові, мідно-свинцево-цинкові концентрати та ін. Зміст в них міді коливається досить в широких межах і в середньому складає 10...25 % [3].

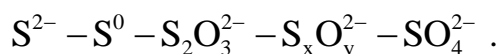
Застосування того або іншого розчинника при гідрометалургійній переробці піритов повинне бути обумовлене як властивостями, так і конкретними можливостями його використання в даних умовах. При використанні сірчаної

кислоти у якості вилугувуючого агенту, необхідне устаткування, стійке до агресивного середовища, що ускладнює і здорожує процес. Лужні і алюмінати розчини не дозволяють достатньо ефективно розкривати сульфідну сировину без попередньої його активації. Прийнятніша в цьому випадку азотна кислота, що володіє сильними окислювальними властивостями, легкістю регенерації, не агресивністю до устаткування з неіржавіючої сталі.

**Метою даних досліджень** було вивчення особливостей гідрометалургійної переробки мідьвмісної сировини.

**Виконання досліджень та обговорення їх результатів.** Переробка сульфідних матеріалів, у тому числі і мідних, зазвичай припускає їх окислення, яке здійснюється за допомогою різних окислювачів і розчинників при підвищених температурах і тиску.

Згідно основним положенням теорії окислення сульфідів, процес в кислих середовищах може йти з утворенням елементарної сірки; в умовах підвищених температур і тиску у присутності сильних окислювачів сульфідна сірка окислюється достатньо глибоко



Якщо окислення сульфідів розглядається як електрохімічний процес, то їх поведінка визначається, перш за все, окислювальним потенціалом розчинника [4]. З цієї точки зору, азотна кислота – перспективний реагент [5-7]. Проте теоретичні передумови азотнокислотної переробки сульфідів взагалі і халькопіритних концентратів зокрема вивчені недостатньо, що обумовлює необхідність всебічного дослідження даної проблеми.

Схема дослідної лабораторної установки для вилугування мідьвмісного концентрату надана на рис. 1.

Лабораторна установка складається з шахтної електричної печі та реактора (склянки) для вилугування. Кварцовий реактор для вилугування мідьвмісної сировини діаметром близько 100 мм розміщений в електропечі шахтного типу. Реактор зверху закритий металевою кришкою з вогнетривкою футеровкою, через яку пропущені вертикальна кварцова трубка, що підводить кисень, кварцова лопатева мішалка і патрубок для завантаження мідьвмісної сировини (рис. 2.1). Нижній кінець трубки, яка підводить у реактор кисень, занурений у водний розчин, що досліджують.

Шахту електропечі після встановлення реактора для вилугування закривають металевою кришкою з вогнетривкою футеровкою. Простір між кришкою і корпусом

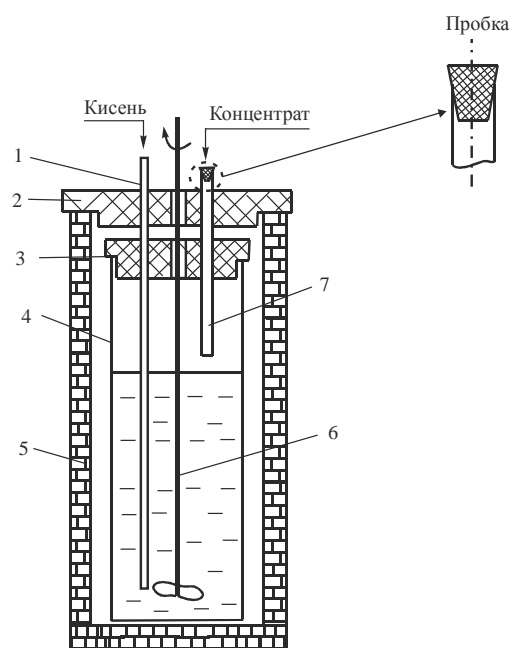


Рис. 1 – Схема лабораторної установки для вилугування мідьвмісного концентрату: 1 – патрубок для подачі кисню; 2 – кришка реактору; 3 – кришка колби; 4 – колба; 5 – корпус реактору; 6 – мішалка; патрубок для додавання концентрату

реактора для вилуговування, кришкою електропечі та її корпусом ущільнюють азбестовим шнуром, приклеєним рідким склом.

Шахтна електропіч оснащена автоматичною системою контролю і регулювання температури.

Визначення концентрації міді в водних розчинах виконували наступним чином.

1. До колби додають 10 мл розчину йодистого калію, підкисленого двома-трьома краплями сірчаної (1:1) кислоти.
2. Додають 10 мл розчину, що досліджується. Залежно від кількості йоду, що виділяється, цей розчин офарблюється в жовтий або коричневий колір.
3. Під час інтенсивного перемішування суміш титрують розчином тіосульфату (20 г/л) до жовтуватого відтінку.
4. Додають розчин крохмалю. Продовжують титрувати до переходу темного забарвлення на молочно-біле.
5. Вміст міді, г/л, визначають за рівнянням:

$$Cu = \frac{1000 \cdot T \cdot V}{A}, \quad T_{Cu/Na_2S_2O_3} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot E_{Cu}}{1000},$$

де  $T$  – титр розчину тіосульфату щодо міді.

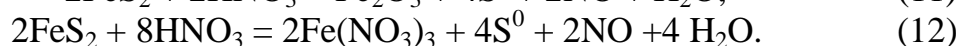
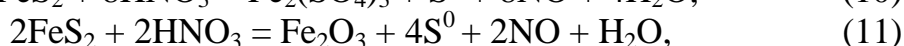
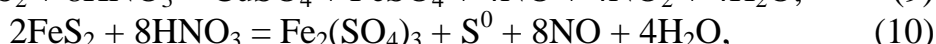
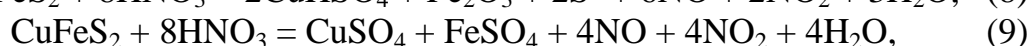
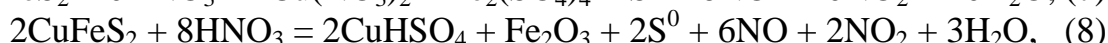
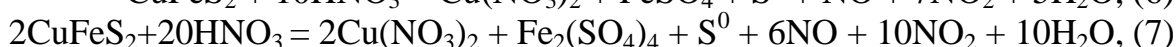
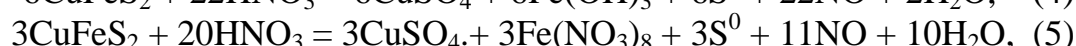
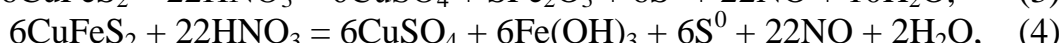
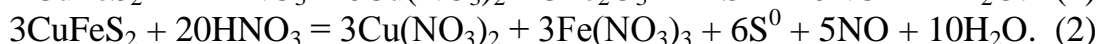
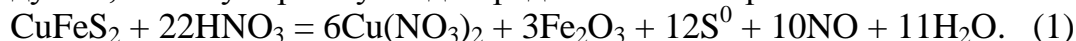
$E_{Cu}$  – грам-еквівалент міді;

$V$  – загальний об'єм тіосульфату, що витрачається на титрування, мл;

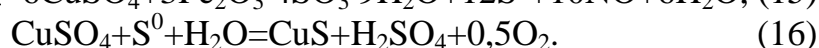
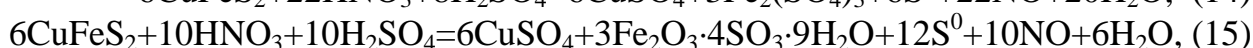
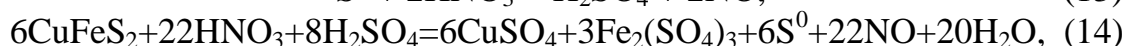
$A$  – об'єм проби, мл.

$N_{Na_2S_2O_3}$  – кількість тіосульфату натрію,

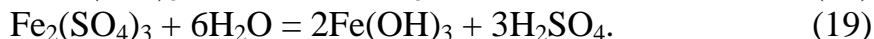
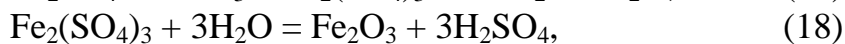
Основні сульфідні містяться в халькопіритних концентратах – халькопірит і пірит. Азотнокисла обробка концентрату включає окислення, відновлення, утворення гідрату і інші процеси за участю названих вище мінералів. Взаємодія їх з азотною кислотою може супроводжуватися утворенням водорозчинних, твердих і газоподібних продуктів, які в сумарному виді представляються рівняннями



Разом з основними протікають вторинні процеси за участю продуктів первинних реакцій взаємодії початкових компонентів системи. Так, елементарна сірка, що виділяється, здатна в азотнокислому середовищі окислюватися до сульфатної, утворюючи сульфати міді і заліза, ярозити, і брати участь в реакції осадження сульфідів міді

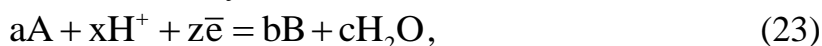


Іони  $\text{Fe}^{+2}$  у присутності  $\text{HNO}_3$  можуть окислюватися до  $\text{Fe}^{+3}$  з утворенням гідрооксидів або оксидів:



Як відомо, в умовах рівноваги система має свій певний окислювальний потенціал, а залежність його від концентрації водневих іонів, що наводиться діаграмою  $\varphi$ -рН, дозволяє визначити стан рівноваги цієї системи, що украй важливе для пошуку реальних умов ефективного проведення процесу вилугування в потрібному напрямі.

При виведенні залежностей  $\varphi$ -рН можливі окислювально-відновні реакції в системі, що вивчається, розглядали в загальному вигляді



а рівняння Нернста – у вигляді

$$\varphi_T = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \cdot \lg \frac{a^0 \cdot A}{a_B} - x \cdot \text{pH}, \quad (24)$$

де

$$\varphi_T = -\frac{\Delta G_T^0}{zF}; \quad (25)$$

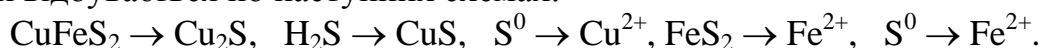
$z$  – число електронів;

$F$  – число Фарадея (96,49 кДж/(В·екв));

$a$  – активність іонів;

$\Delta G_T^0$  – енергія Гиббса.

Аналіз показує, що окислення  $\text{CuFeS}_2$  і  $\text{FeS}_2$  залежно від режиму  $\varphi$ -рН і температури відбувається по наступних схемах:



Як видно, продуктами окислення сульфідів міді і заліза є як  $\text{S}^0$ , так і  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При цьому в кислому середовищі при  $\text{pH} < 2 \dots 3$  залежно від температури і  $\varphi \sim 0,4 \dots 0,77$  В одночасно можуть утворюватися  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$ , а при меншій кислотності –  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що свідчить про можливість розділення міді і заліза в процесах окислення. Підвищення температури до 160 °С збільшує вірогідність утворення  $\text{CuO}$ . При нейтралізації розчинів до  $\text{pH} > 2$  можливе утворення  $\text{Cu}^0$ .

Підвищення температури і тиску (автоклавний спосіб) забезпечує, як показали досліди, швидке розкладання сировини, отримання в основному елементарної сірки, водорозчинної міді і гематиту. Тому автоклавне вилугування закладене в основу гідрометалургійної схеми і досліджений вплив різних чинників на цей переділ.

Розрахунки проведені для процесу, що використовує як хімічний реагент азотну кислоту (25 мас. %); у цьому процесі втрати тепла системи рівноцінно компенсуються тепловими ефектами ( $Q$ ) екзотермічних реакцій вилугування мінералів концентрату азотною кислотою. Значення  $Q$  з розрахунку на 1 кг концентрату обчислювали за формулою [8]

$$Q = -10\Delta H_p^0 \cdot y,$$

де  $H_p^0$  – зміна ентальпії кожної реакції, кДж/моль;

$u$  – г-моль мінералу на 100 г концентрату.

Найбільшим тепловим ефектом володіє реакція, що супроводжується утворенням сульфату міді, оксиду заліза і елементарної сірки. В такому випадку загальний тепловий ефект вилуговування концентрату доцільно розглядати з урахуванням теплових ефектів всіх можливих реакцій в системі.

Результати розрахунків витрати (рис. 2,  $Q_1$ ) і приходу (рис. 2,  $Q_2$ ) тепла в процесі автоклавного азотнокислотного вилуговування халькопиритного концентрату при  $T:Ж=1:4$  показали, що тепла рівновага для реакцій, що протікають з утворенням водорозчинної міді, оксиду заліза і елементарної сірки, встановлюється при температурах 116...122 °С.

Використання кисню в цілях регенерації азотної кислоти, крім того, сприяє підвищенню витягання сірі у вигляді елементарної, залоза у вигляді гематиту і водорозчинної міді. Це досягається зменшенням витрати кислоти для вилуговування халькопирита

**Висновки.** Згідно з експериментальними даними по розробці умов автоклавного азотнокислотного вилуговування мідних концентратів, оптимальним технологічним режимом процесу є наступний: концентрація азотної кислоти 15...20 мас. %,  $Ж:T=3...4$ , витрата кисню на 1 г міді в концентраті 0,65...0,66 г, температура 110...115 °С, тривалість 1,5...2,0 годин, тонина розмелювання сировини  $-63 +40$  мкм. Ці умови дозволяють витягувати в розчин 99,0...99,6 % мідь, 96...97 % заліза у вигляді гематиту і на 77...78 % окисляти сірку сировини до елементарної. Благородні метали при цьому повністю концентруються в кеку, а коефіцієнт використання кислоти без урахування регенерації її з газової фази, що видаляється з автоклава, рівний 0,7...0,8. Робочий тиск в автоклаві не перевищує 1,5 МПа.

**Список літератури:** 1. Мировой рынок меди: добыча руды, производство, потребление, мировые цены на медь [Електронний ресурс] / Режим доступу : <http://www.ereport.ru/articles/commod/copper.htm>. 10.05.2013. 2. Отраслевая структура национальной экономики [Електронний ресурс] / Режим доступу : <http://modern-econ.ru/makro/nac-econom/vosproizvodstvo/otraslevaya.html>. 10.05.2013. 3. Смирнов В.О. Металлургия цветных металлов [Текст] / Часть 2. Збагачення руд кольорових металів. Підручник // В. О. Смирнов, В. М. Брєдїхін, М. О. Маняк, В. І. Пожуєв, І. Ф. Червоний, В. П. Грицай. Під ред. доктора технічних наук, професора Червоного І.Ф. - Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2008. - 322 с. – Библиогр. : с. 319-320. – 300 прим. – ISBN 978-966-8462-05-4 4. Цефт, А. Л. Избранные труды [Текст] : в 2 т. / А. Л. Цефт; [редкол.: А. М. Кунаев (отв. ред.) и др.], АН КазССР, Ин-т металлургии и обогащения. - Алма-Ата : Наука, 1976. - Т. 1 : Гидрометаллургические методы переработки полиметаллического сырья. - Алма-Ата : Наука, 1976. - 332 с. - 900 экз. 5. Цейдлер А. А. Краткий обзор иностранной литературы по металлургии меди [Текст] / А. А. Цейдлер // Цветные металлы. 1974. № 12. С. 69-73. 6. Куперман Н. Г.

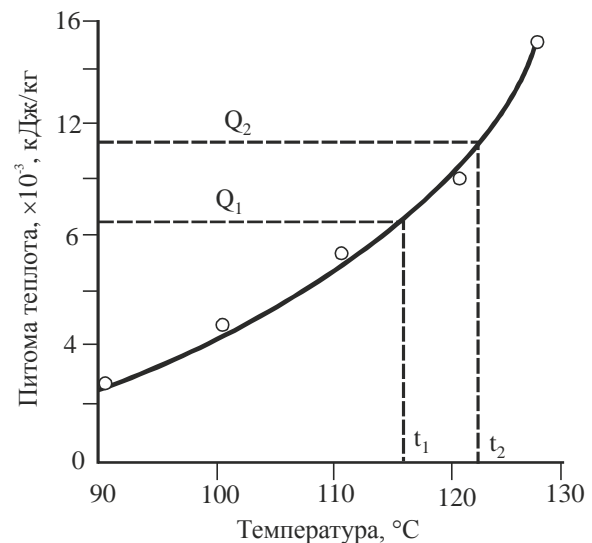


Рис. 2 – Баланс тепла при азотнокислотному автоклавному вилуговуванні мідного концентрату:  $Q_1$  – витрата;  $Q_2$  – прихід тепла

Выщелачивание халькопирита при повышенных температурах и давлениях [Текст] / , А. Н. Гогоршвили // Сообщ. АН ГССР. 1960. Т. 25. № 5. С 553-556. 7. Гуляшинов А. Н. Получение элементарной серы из пиритного концентрата [Текст] / , И. Г. Антропова, Р. В. Павлова, Н. Р. Будаева, А. В. Митылова, К. А. Никифоров // Тез. докл. III Всес. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1986. С. 348. 8. Доброхотов, Г. Н. Основы автоклавной гидрометаллургии [Текст] / Г. Н. Доброхотов, В. В. Доливо-Добровольский, И. А. Масленицкий, Чугаев А. А. Л.: ЛГИ, 1969. - 99 с.

Надійшла до редколегії 20.05.2013

#### УДК 669.334

**Особливості гідрометалургійної переробки мідьвмісної сировини/ Маланяк Д. В., Нестеренко Т. М., Червоний І. Ф.** // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2013. - № 26 (999). – С.135-140 . – Бібліогр.: 8 назв.

Гидрометаллургические предприятия получили распространение в районах с жарким климатом, где есть возможность применять оборудование под открытым небом или в зданиях легкого типа. Переработка сульфидных материалов, в том числе и медных, обычно допускает их окисление, которое осуществляется с помощью разных окислителей и растворителей при повышенных температурах и давлении. В условиях равновесия система имеет свой определенный окислительный потенциал, а зависимость его от концентрации водородных ионов, которая наводится диаграммой  $\varphi$ –рН, позволяет определить состояние равновесия этой системы, что очень важно для поиска реальных условий эффективного проведения процесса выщелачивания в нужном направлении.

**Ключевые слова:** гидрометаллургия, автоклав, выщелачивание, давление

Gidrometalurgiyi enterprises got distribution in districts with a hot climate, where possibility to apply an equipment under the opened sky or in buildings of easy type is. Processing of sulfide materials, including copper, usually assumes their oxidization which is carried out by different oxidants and solvents at the promoted temperatures and pressure. In the conditions of equilibrium the system has the certain oxidizing potential, and dependence of him on the concentration of hydrogen ions of, which is pointed the diagram  $\varphi$ –рН, allows to define the state of equilibrium of this system, that very much is important for the search of the real terms of the effective conducting of process of lixiviating in necessary direction

**Keywords:** hydrometallurgy, autoclave leaching, pressure

#### УДК 536.423+532.528

**Ю. А. ШУРЧКОВА**, д-р техн. наук, с. н. с., ИТТФ НАН Украины, Киев;

**И. А. ДУБОВКИНА**, докторант, канд. техн. наук, ИТТФ НАН Украины, Киев

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА ДИСКРЕТНО-ИМПУЛЬСНОГО ВВОДА ЭНЕРГИИ НА СВОЙСТВА ВОДЫ**

Проведены исследования свойств воды полученной обработкой с применением метода дискретно-импульсного ввода энергии и его влияния на водородный показатель (рН) воды.

**Ключевые слова:** дискретно-импульсный ввод энергии, водные системы, водородный показатель рН.

**Введение.** Вода и водные системы это один из основных сырьевых компонентов, используемых на многих предприятиях различных отраслей промышленности: химической, пищевой, медицинской, перерабатывающей и т.д. Оборудование, которое используется на многих предприятиях в системах водоподготовки морально устарело. Одной из первостепенных задач в современном обществе является улучшение экологической обстановки окружающей среды. В связи с этим возникает целый ряд вопросов связанных с поиском новых нетрадиционных безреагентных методов водоподготовки.